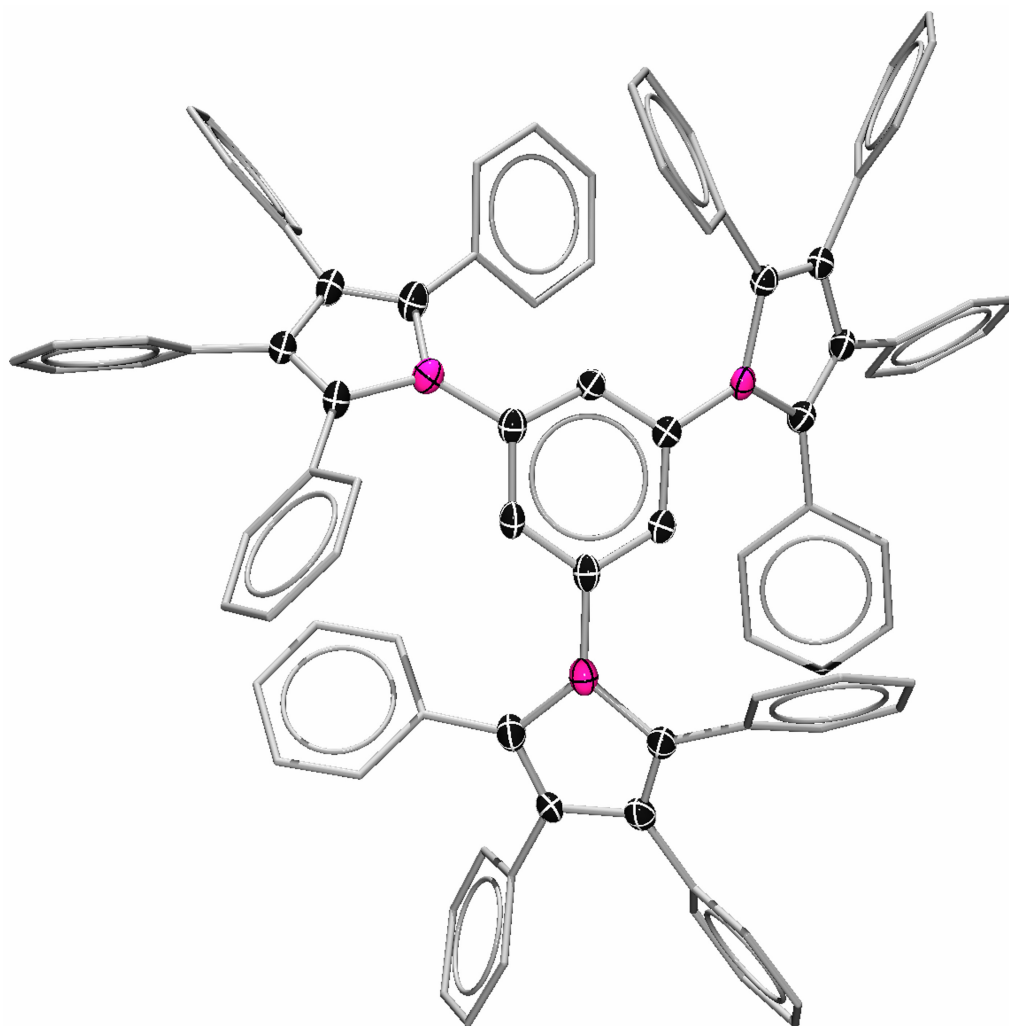


# Darstellung und Charakterisierung von gespannten [n]Metalloarenophanen und Borolen



Dissertation

Thomas Kupfer

Würzburg 2007



# **Darstellung und Charakterisierung von gespannten [n]Metalloarenophanen und Borolen**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrads  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Thomas Kupfer

aus

Willanzheim

Würzburg 2007



Eingereicht am: 23.08.2007

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig  
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfdieter A. Schenk  
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig  
2. Prüfer: Prof. Dr. Wolfdieter A. Schenk  
3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel  
4. Prüfer: Prof. Dr. Wolfgang Malisch  
5. Prüfer: Prof. Dr. Manfred Christl  
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: 29.10.2007

Doktorurkunde ausgehändigt am: 15.11.2007



*Meiner lieben Frau Nicole,  
unseren süßen Kindern Noel-Étienne  
und Louise.*





Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2005 bis Juni 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- H. Braunschweig, C. Burschka, G. K. B. Clentsmith, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4906–4908.
- Bartole-Scott, H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, I. Manners, T. Nguyen, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1266–1273.
- H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217–8220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m3502–m3503.
- H. Braunschweig, G. K. B. Clentsmith, S. Hess, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1274–1277.
- H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1655–1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630–1633.
- H. Braunschweig, N. Buggisch, U. Englert, M. Homberger, T. Kupfer, D. Leusser, M. Lutz, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *125*, 4840–4846.
- H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8893–8906.
- H. Braunschweig, T. Kupfer, *Organometallics* **2007**, *26*, 4634–4638.
- H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2007**, *angenommen*.



## **Mein besonderer Dank gilt:**

Mein aufrichtiger Dank gilt vor allem meinem Doktorvater Herrn *Prof. Dr. Holger Braunschweig*, der es mir ermöglichte, in seinem Arbeitskreis unter perfekten Bedingungen meine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen. Sein bemerkenswertes Vertrauen, seine stete Diskussionsbereitschaft und immerwährende Begeisterung für die Chemie haben mich in besonderem Maße motiviert und gaben damit wichtige Impulse für das Voranschreiten der Arbeit. *Danke Chef.*

Herrn *Dr. Krzysztof Radacki* schulde ich meinen besonderen Dank, der sowohl für chemische, als auch private Angelegenheiten immer ein ausgezeichneter Gesprächspartner war und ist. Alles aufzuzählen, was Du mir für mich getan hast, würde leider den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Vielen Dank für die zeitintensive Betreuung bei der selbstständigen Durchführung von Kristallstrukturanalysen und quantenchemischen Rechnungen, für die anregenden Diskussionen und die erholsamen Tischtennismatches. *Vielen Dank.*

Qing Ye, Eva-Maria Tanzer und Marco Fuß, die mich im Rahmen ihres F-Praktikums zuverlässig und erfolgreich unterstützt haben, schulde ich großen Dank.

Herrn Prof. Ian Manners, Herrn Dr. George Whittell und Herrn Dr. Chris Adams (Bristol/UK) schulde ich großen Dank für die Durchführung der Polymerisationsexperimente und der damit verbundenen Analytik. Ganz besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Dr. George Whittell bedanken, der viel Arbeit in dieses Projekt gesteckt und äußerst geduldig meine Fragen beantwortet hat.

Ein herzliches Dankeschön geht zudem an Herrn Prof. Dr. Martin Bröring, Herrn Dr. Olaf Burghaus, Herrn Prof. Dr. Gernot Frenking sowie Herrn Dr. Israel Fernández (Universität Marburg) für die EPR-spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen zu den Borolen.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Krzysztof Radacki, Herrn Dr. Fabian Seeler und Herrn Dr. Christian Burschka. Ganz besonders muss ich mich hierbei beim „*thf-Terminator*“ Dr. Krzysztof Radacki bedanken, der Jahrhunderte seiner kostbaren Zeit für die Verfeinerung mancher Strukturen geopfert hat. Für den NMR-Service

sowie für die Durchführung der VT-NMR-Experimente möchte ich mich bei Frau M.-L. Schäfer und Herrn Dr. R. Bertermann bedanken. Herrn Dr. M. Büchner und Herrn F. Dadrich danke ich für die zuverlässige Durchführung der Massenspektren; Herrn. C. P. Kneis, Frau L. Michels und Frau S. Timroth für die Elementaranalysen. Weiterhin schulde ich meinen Dank Herrn Prof. Dr. C. Lambert und Herrn Dr. Rainer Stahl für die Durchführung der CV-Studien sowie Frau A.-N. Krause für die Bestimmung der DSC-Spektren. Herrn B. Fertig und Herrn A. Scherzer sei für den schnellen und unkomplizierten G(l)asnachschub herzlich gedankt.

Dr. Holger Bera, Dr. Krzysztof Radacki und Dr. Fabian Seeler danke ich für die kritischen Durchsichten und zuverlässigen Korrekturen dieses überschaubaren Manuskripts. Darüber hinaus möchte ich insbesondere *Dr. Daniela Rais* für die unentwegte Unterstützung bei den Bewerbungen danken; *alles Gute und gute Besserung*.

Den ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die großartige Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft in den letzten Jahren. Allen voran seien an dieser Stelle *Dr. Daniela Rais, Melanie Forster, Katharina Uttinger, Dr. Mario Kraft, Dr. Krzysztof Radacki* und *Dr. Fabian Seeler* genannt, die mich von Anfang an begleitet haben und zu sehr guten Freunden geworden sind.

Ein besonders persönlicher Dank gilt meiner *Mutter* und meinen Großeltern, die mir dieses Studium nicht nur ermöglicht sondern mich auch immer ermutigt und unterstützt haben.

Abschließend möchte ich speziell meiner Frau *Nicole* danken, die meinen Arbeitseifer immer unterstützt und mir den Rücken frei gehalten hat, insbesondere in den letzten Wochen und Monaten bei der Erstellung des Manuskripts. Zusammen mit unserem Sohn *Noel-Étienne* habt ihr mir das Leben neben der Doktorarbeit immer wunderschön gestaltet und ich hoffe wir werden auch weiterhin eine glückliche Zukunft erleben. *Alles Liebe*.

# Inhaltsverzeichnis

## Kapitel 1: Synthese und Reaktivität von [n]Metalloarenophanen

<b>I Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>II Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>37</b>
1 Bis(benzol)vanadium, $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ ( <b>90</b> )	37
1.1 Synthese, Eigenschaften und Charakterisierung von $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ ( <b>144</b> )	38
1.2 Darstellung von gespannten [n]Vanadoarenophanen (n = 1, 2)	41
1.2.1 Darstellung und Struktur von $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BNR}_2]$ ( <b>145</b> : R = SiMe <sub>3</sub> ; <b>146</b> : R = <sup>i</sup> Pr)	41
1.2.2 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ ( <b>149</b> )	46
1.2.3 Synthese und Eigenschaften von $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ ( <b>151</b> )	49
1.2.4 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$ ( <b>153</b> )	51
1.3 Reaktivität der gespannten [n]Vanadoarenophane (n = 1, 2)	53
1.3.1 Umsetzung von $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ ( <b>145</b> ) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$	53
1.3.2 Pt-katalysierte Diborierung von 2-Butin mit $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ ( <b>149</b> )	55
1.3.3 Polymerisationsexperimente	60
1.4 EPR-Spektroskopie	62
2 Dimetallierung von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ( <b>121</b> )	66
3 Bis(benzol)chrom, $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ ( <b>2</b> )	68
3.1 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ ( <b>93</b> )	68
3.2 Reaktivität von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ ( <b>94</b> )	72
3.3 Reaktivität von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ ( <b>102</b> )	74
3.3.1 Katalytische Diborierung von Alkinen mit $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ ( <b>102</b> )	74
3.3.2 Diborierung von Azobenzol mit <b>165</b>	80
3.3.3 Diborierung von Aceton mit <b>165</b>	84
3.3.4 Weitere Reaktivität von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$ ( <b>165</b> )	85
3.3.5 Polymerisationsexperimente	87
3.4 Pd-vermittelte Bis(silylierung) von Propin mit $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$ ( <b>20</b> )	88

4 Trochrocen, $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ( <b>139</b> )	93
4.1 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ( <b>139</b> )	93
4.2 Synthese und Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$ ( <b>186</b> )	96
4.3 Darstellung von gespannten $[\text{n}]$ Trochrocenophanen ( $\text{n} = 1, 2$ )	99
4.3.1 Darstellung, Eigenschaften und Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BNRR}']$ ( <b>187</b> : $\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$ ; <b>188</b> : $\text{R} = \text{SiMe}_3$ , $\text{R}' = \textit{t}^{\text{Bu}}$ )	99
4.3.2 Darstellung, Eigenschaften und Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiRR}']$ ( <b>189</b> : $\text{R} = \text{R}' = \textit{t}^{\text{Pr}}$ ; <b>190</b> : $\text{R} = \text{Me}$ , $\text{R}' = \textit{t}^{\text{Pr}}$ )	102
4.3.3 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ ( <b>191</b> )	105
4.3.4 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{GeMe}_2]$ ( <b>192</b> )	107
4.3.5 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SnMe}_2]$ ( <b>193</b> )	110
4.4 Darstellung von ungespannten 1,1'-Trochrocen-Derivaten	111
4.4.1 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{Cl})\text{N}^{\textit{i}}\text{Pr}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{B}(\text{Cl})\text{N}^{\textit{i}}\text{Pr}_2)]$ ( <b>194</b> )	111
4.4.2 Synthese und Eigenschaften von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{EMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{EMe}_3)]$ ( <b>195</b> : $\text{E} = \text{Si}$ ; <b>196</b> : $\text{E} = \text{Ge}$ ; <b>197</b> : $\text{E} = \text{Sn}$ )	113
4.5 Elektronische Struktur	114
4.6 NMR-Spektroskopie	124
4.7 Reaktivität der $[\text{n}]$ Trochrocenophane ( $\text{n} = 1, 2$ )	127
4.7.1 Reaktivität von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ ( <b>187</b> )	127
4.7.2 Reaktivität von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}^{\textit{i}}\text{Pr}]$ ( <b>190</b> )	127
4.7.3 Reaktivität von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ ( <b>191</b> )	135
5 Bis(benzol)molybdän, $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ ( <b>107</b> )	138
5.1 Synthese und Eigenschaften von $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ ( <b>203</b> )	138
5.2 Darstellung von $[\text{Mo}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{X})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ( <b>204</b> : $\text{X} = \text{Cl}$ ; <b>205</b> : $\text{X} = \text{Br}$ )	139
5.3 Darstellung von $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiCl}^{\textit{i}}\text{Pr}_2)_2]$ ( <b>206</b> )	141
5.4 Umsetzung von $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ ( <b>203</b> ) mit $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$	142
6 $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ( <b>122</b> )	147
6.1 Synthese und Struktur von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$ ( <b>216</b> )	147
6.2 Darstellung von gespannten $[\text{n}]$ Manganoarenophanen ( $\text{n} = 1, 2$ )	150
6.2.1 Umsetzung von <b>216</b> mit $\text{Cl}_2\text{BN}(\textit{t}^{\text{Bu}})(\text{SiMe}_3)$	150
6.2.2 Synthese und Struktur von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ ( <b>218</b> )	152



6.2.3 Darstellung, Eigenschaften und Struktur von $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)SiRR']$ (223: $R = R' = {}^iPr$ ; 224: $R = Me, R' = {}^iPr$ )	156
6.3 NMR-Spektroskopie	159
6.4 Reaktivität von $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)SiMe^iPr]$ (224)	161
7 $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$ (1)	165
7.1 Reaktivität von $[Fe(\eta^5-C_5H_4)_2BN(SiMe_3)_2]$ (34)	165
7.2 Darstellung von Aluminium-substituierten Metallocenen	170
7.3 Einführung einer <i>ansa</i> -Disilen-Brücke in Ferrocen	179
<b>III Zusammenfassung</b>	<b>183</b>
<b>IV Summary</b>	<b>193</b>
<b>V Experimenteller Teil</b>	<b>203</b>
1 Allgemeine Verfahren	203
1.1 Arbeitstechnik und Analytik	203
1.2 Ausgangsverbindungen	204
2 Bis(benzol)vanadium, $[V(\eta^6-C_6H_6)_2]$ (90)	205
3 Dimetallierung von $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$ (121)	210
4 Bis(benzol)chrom, $[Cr(\eta^6-C_6H_6)_2]$ (2)	213
5 Trochrocen, $[Cr(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$ (139)	220
6 Bis(benzol)molybdän, $[Mo(\eta^6-C_6H_6)_2]$ (107)	230
7 $[Mn(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$ (122)	233
8 $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$ (1)	236
9 DFT-Rechnungen	240
<b>VI Literatur</b>	<b>243</b>
 <b>Kapitel 2: Darstellung und Charakterisierung von Borolen</b>	
<b>I Einleitung</b>	<b>259</b>
<b>II Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>273</b>
1 Synthese, Eigenschaften und Reaktivität von $RBC_4Ph_4$ [48: $R = Ph$ ; 61: $R = 4\text{-}^iBu-C_6H_4$ ; 62: $R = (\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_5H_4) = Fc]$	273
2 Synthese und Eigenschaften von $1,4-(C_4Ph_4B)_2-C_6H_4$ (70)	285

3	Synthese und Eigenschaften von 1,3,5-(C <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> B) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>71</b> )	286
4	Synthese, Eigenschaften und Reaktivität von ClBC <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> ( <b>72</b> )	289
5	UV-Vis-Spektroskopie	298
	<b>III Zusammenfassung</b>	<b>301</b>
	<b>IV Summary</b>	<b>307</b>
	<b>V Experimenteller Teil</b>	<b>313</b>
1	Allgemeine Verfahren	313
1.1	Arbeitstechnik und Analytik	313
1.2	Ausgangsverbindungen	314
2	Darstellung von RBC <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> [ <b>48</b> : R = Ph; <b>61</b> : R = 4- <sup>t</sup> Bu-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ; <b>62</b> : R = Fc]	314
3	Darstellung von 1,4-(C <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> B) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>70</b> )	318
4	Darstellung von 1,3,5-(C <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> B) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>71</b> )	318
5	Darstellung und Reaktivität von ClBC <sub>4</sub> Ph <sub>4</sub> ( <b>72</b> )	319
	<b>VI Literatur</b>	<b>323</b>
	<b>Anhang</b>	
	<b>I Kristallstrukturanalysen Kapitel 1</b>	<b>331</b>
	<b>II Kristallstrukturanalysen Kapitel 2</b>	<b>340</b>

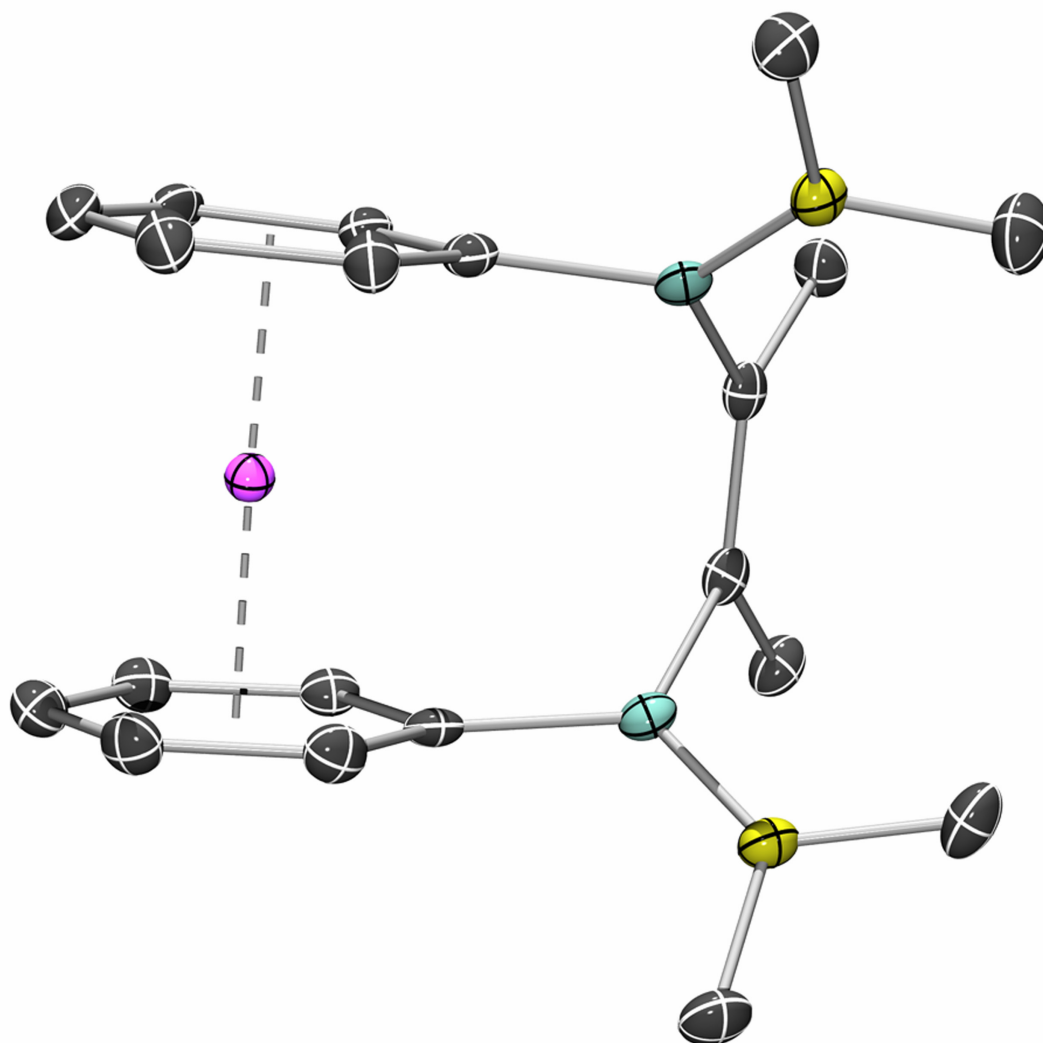
# Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	[M <sup>+</sup> ]	Molekülion
Äq.	Äquivalent	m	Multipllett
Bu	Butyl-	Me	Methyl-
<sup>i</sup> Bu	<i>iso</i> -Butyl-	MO	Molekülorbital
<sup>s</sup> Bu	<i>sec</i> -Butyl-	MS	Massenspektrometrie
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl-	MVS	<i>metal-vapour-synthesis</i>
bzw.	beziehungsweise	<i>m/z</i>	Masse zu Ladung
Cht	Cycloheptatrienyl-, C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> -	NMR	Kernmagnetische Resonanz
Cp	Cyclopentadienyl-, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -	PF	Poly(ferrocen)
CV	Cyclovoltammetrie	PFS	Poly(ferrocenyl)silan
Cy	Cyclohexyl-, C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	Ph	Phenyl-
δ	chemische Verschiebung	pmdta	<i>N,N',N'',N''',N''''</i> -Pentamethyl- diethylentriamin
d	Dublett	<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl-
d, h, min	Tage, Stunden, Minuten	q	Quartett
DFT	Dichtefunktionaltheorie	R	Rest
dme	Dimethoxyethan	ROP	Ringöffnungspolymerisation
DSC	<i>differential-scanning-calorimetry</i>	RT	Raumtemperatur
E	Element	s	Singulett
EI	Elektronen-Ionisation	SAXS	Röntgen-Kleinwinkelstreuung
EPR	Elektronen-Spin-Resonanz	<i>T<sub>g</sub></i>	Glasübergangstemperatur
Et	Ethyl-	thf	Tetrahydrofuran
Fc	Ferrocenyl-	tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen- diamin
Gl.	Gleichung	TMS	Tetramethylsilan
HV	Hochvakuum	VE	Valenzelektronen
IR	Infrarot	<i>vs.</i>	<i>versus</i>
<i>i</i>	<i>ipso</i> -	z.B.	zum Beispiel
<i>J</i>	Kopplungskonstante	z.T.	zum Teil
L	Ligand		
LDA	LiN <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub>		
M	Metall		



# Kapitel 1

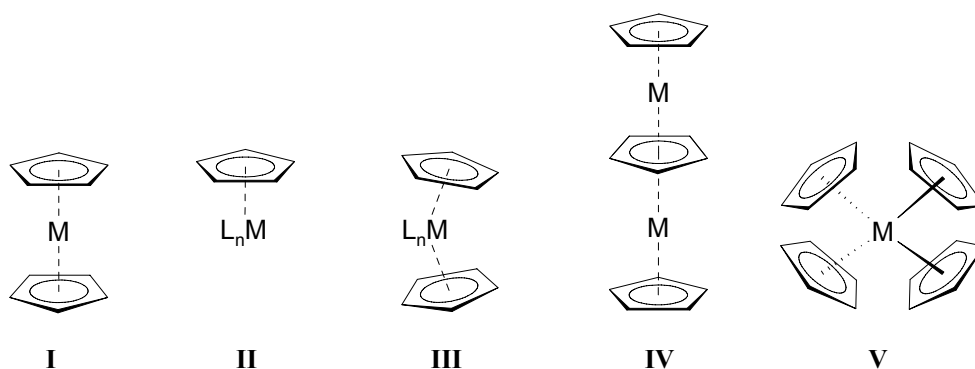
## Synthese und Reaktivität von [n]Metalloarenophanen





## I Einleitung

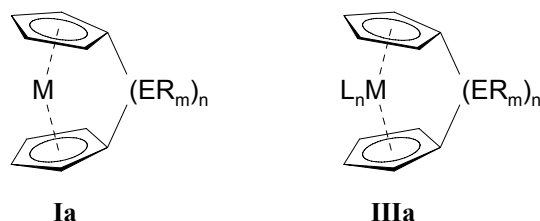
Das Gebiet der metallorganischen Chemie wurde durch die Veröffentlichung des Ferrocens,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  (**I**), durch *T. J. Kealy* und *P. L. Pauson* 1951<sup>[1]</sup> und der Publikation des Bis(benzol)chroms,  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**2**), vier Jahre später durch *E. O. Fischer* und *W. Hafner*<sup>[2-5]</sup> um eine bis dahin unbekannte Verbindungsklasse erweitert. Seitdem wurde eine sehr intensive Forschung auf dem Gebiet der Metallkomplexe der zyklischen  $\pi$ -Perimeter  $\text{C}_n\text{H}_n$  betrieben. Bis heute konnten für nahezu alle d-Metalle<sup>[6-8]</sup> sowie für eine große Anzahl an Hauptgruppenmetallen<sup>[9-11]</sup> analoge Komplexe dargestellt, isoliert und charakterisiert werden. Zu den am besten untersuchten Verbindungen zählen Übergangsmetallkomplexe, die ein oder mehrere  $\eta^5$ -koordinierte Cyclopentadienyl-Liganden (Cp;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ) tragen (Abb. 1).



**Abbildung 1.** Sandwich- (**I**), Halbsandwich- (**II**), gewinkelte Sandwich- (**III**), Mehrfachdeckersandwichkomplexe (**IV**) und Komplexe mit mehreren Cp-Liganden (**V**).

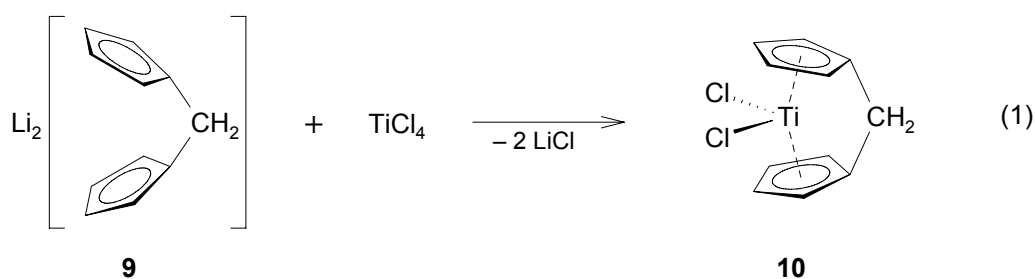
Sandwichkomplexe (**I**),  $[\text{Cp}_2\text{M}]$ , sind durch eine parallele Anordnung der beiden  $\pi$ -gebundenen Cp-Liganden charakterisiert. Dieses Strukturprinzip ist bis heute mit einer ganzen Reihe von Übergangsmetallen realisiert worden, wobei die Eigenschaften und Bindungsverhältnisse in Abhängigkeit des Zentralmetalls einen weiten Bereich überstreichen. Halbsandwichkomplexe (**II**),  $[\text{CpML}_n]$ , werden formal durch Austausch eines Cp-Rings durch einen oder mehrere Donorliganden L, wie beispielsweise CO,  $\text{PR}_3$  oder NO, erhalten. Beispiele für diese Substanzklasse finden sich in der Literatur für zahlreiche Übergangsmetalle, z.B.  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  (**3**)<sup>[12]</sup> oder  $[\text{CpNi}(\text{NO})]$  (**4**).<sup>[13]</sup> Die Ausbildung einer gewinkelten Sandwichstruktur (**III**),  $[\text{Cp}_2\text{ML}_n]$ , ist hingegen eine Domäne der frühen Übergangsmetalle der Gruppen 3 bis 5. Die energetisch ungünstige Abwinkelung der  $\text{Cp}_2\text{M}$ -Einheit wird hierbei durch den Energiegewinn bei der Ausbildung von zusätzlichen M–L-Bindungen (L = Cl, CO, H, etc.) ermöglicht. Von besonderem Interesse sind vor allem Komplexe der Gruppe 4, welche eine

überaus hohe Aktivität als Polymerisationskatalysatoren in der Olefin-Polymerisation aufweisen und mittlerweile als so genannte „*single-site*“ Katalysatorsysteme breite industrielle Anwendung finden. Verbindungen des Strukturtyps **I** und **III** mit jeweils zwei  $\eta^5$ -koordinierten Cp-Liganden werden im Allgemeinen auch als Metallocene bezeichnet. Mehrfachdeckersandwichkomplexe (**IV**), bei denen mehrere Metallzentren über  $\pi$ -gebundene Liganden miteinander verknüpft sind, konnten bisher hauptsächlich mit substituierten Cp-Ringen, größeren Ringsystemen sowie Heterozyklen dargestellt werden. Der kationische Komplex  $[\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$  (**5**)<sup>[14]</sup> ist der bisher einzige Vertreter dieser Klasse mit unsubstituierten Cp-Ringen. Verbindungen mit einer größeren Anzahl an koordinierten Cp-Liganden (**V**) leiten sich hauptsächlich von den frühen Übergangsmetallen sowie von den Lanthanoiden und Actinoiden ab, beispielsweise  $[\text{Cp}_4\text{Ti}]$  (**6**),<sup>[15;16]</sup>  $[\text{Cp}_4\text{Zr}]$  (**7**)<sup>[17]</sup> und  $[\text{Cp}_4\text{U}]$  (**8**).<sup>[18]</sup> In Abhängigkeit vom Ionenradius des Zentralmetalls kann der Bindungsmodus für einen (**7**) bzw. zwei (**6**) der Cp-Ringe zwischen einer  $\eta^5$ -Koordination und einer  $\eta^1$ -Koordination variieren. Die Verknüpfung der beiden Cp-Liganden in **I** und **III** über  $n$  Brückenatome liefert die Verbindungsklasse der *ansa*-Metallocene oder  $[n]$ Metallocenophane (Abb. 2).



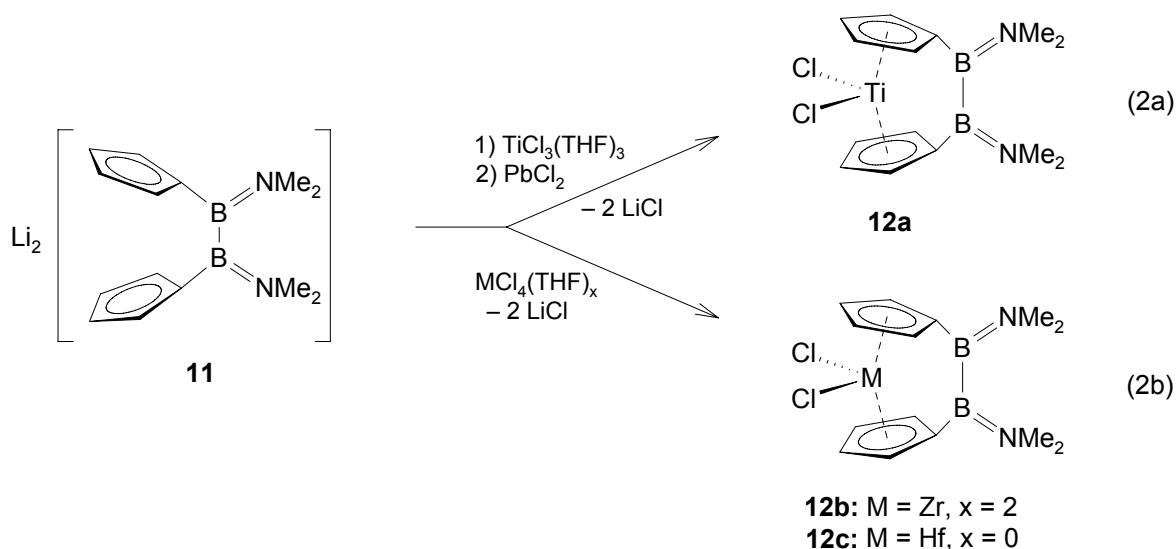
**Abbildung 2.** Gespannte (**Ia**) bzw. ungespannte (**IIIa**) *ansa*-Komplexe.

Aus der Verbrückung der gewinkelten Metallocene (**III**) resultiert kaum eine Veränderung der Komplex-Geometrie, weshalb man auch von ungespannten *ansa*-Metallocenen bzw. Metallocenophanen spricht. Das erste *ansa*-Titanocen (**9**), welches über ein Kohlenstoffatom verbrückt ist, wurde 1970 von *T. J. Katz* durch Umsetzung von  $\text{Li}_2[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$  (**10**) mit  $\text{TiCl}_4$  dargestellt (Gl. 1).<sup>[19]</sup>





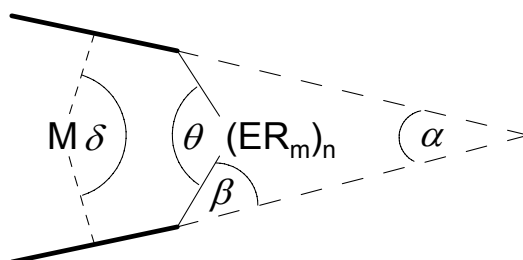
Seither wurde eine große Anzahl verschiedener Derivate synthetisiert und auf ihre Aktivität in Bezug auf die Olefin-Polymerisation hin untersucht. Weiterhin wird der Einfluss der Katalysatorstruktur auf die Polymereigenschaften wie Molgewicht, Molgewichtsverteilung und Taktizität intensiv erforscht.<sup>[20-22]</sup> In diesem Zusammenhang gelang es der Arbeitsgruppe von *H. Braunschweig* kürzlich, die ersten [2]Borametalocenophane (**12a–c**) von Metallen der Gruppe 4 herzustellen (Gl. 2a und 2b). Es hat sich gezeigt, dass diese Komplexe eine besonders hohe Aktivität bei der Polymerisation von Ethen aufweisen.<sup>[23]</sup>



Durch Ersatz eines Cp-Rings beispielsweise durch eine Amidofunktion wird die Verbindungskategorie der *constrained-geometry-complexes* (cgc) zugänglich. Diese zeichnen sich durch eine erhöhte Aktivität des Metallzentrums, bessere Variationsmöglichkeiten der Liganden sowie eine hohe Stabilität unter Polymerisationsbedingungen aus.<sup>[24]</sup> 1990 publizierten *J. E. Bercaw* und *P. Shapiro* mit dem Scandiumkomplex  $[\{\text{Sc}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-(C}_5\text{Me}_4\text{)SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu)H}\}_2]$  (**14**) die erste Verbindung dieser Metallocenklasse, mit dem Ziel neuartige *single-component*-Katalysatoren zu entwickeln.<sup>[25]</sup> Es hat sich gezeigt, dass **14** eine gute Aktivität in der Polymerisation von 1-Propen, 1-Buten und 1-Penten aufweist. Seither wurden viele verschiedene Metallocene dieses Strukturtyps dargestellt und auf ihre Polymerisationsaktivität hin untersucht.<sup>[26-29]</sup>

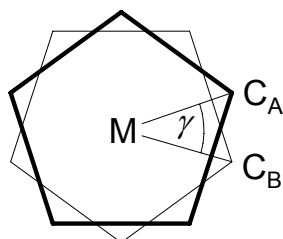
Die Chemie der gespannten *ansa*-Metallocene bzw. [n]Metalocenophane (**1a**) hat besonders in den letzten 15 Jahren aufgrund ihrer bemerkenswerten Struktur- und Bindungseigenschaften sowie ihrer Reaktivität (*siehe unten*) großes Interesse geweckt. Aufgrund der Verbrückung sind die Cp-Ringe nicht mehr parallel zueinander angeordnet, sondern nehmen eine zueinander geneigte Anordnung ein. Die hieraus resultierende Molekülspannung führte in der Vergangenheit

zu der Annahme, dass die Verbindungsklasse der gespannten Metallocenophane nicht darstellbar sei.<sup>[30]</sup> Die Abweichung von der idealen Geometrie und damit ein Maß für die Molekülspannung wird durch verschiedene Parameter beschrieben (Abb. 3). Der tilt-angle  $\alpha$ , der Deformationswinkel  $\delta$ , der Öffnungswinkel  $\theta$  sowie der Winkel  $\beta$  sind abhängig vom Abstand des Zentralmetalls zu den Cp-Centroiden und damit vom Kovalenzradius des Zentralmetalls sowie der Anzahl und den Kovalenzradien der Brückenatome.



**Abbildung 3.** Geometrieparameter gespannter [n]Metallocenophane.

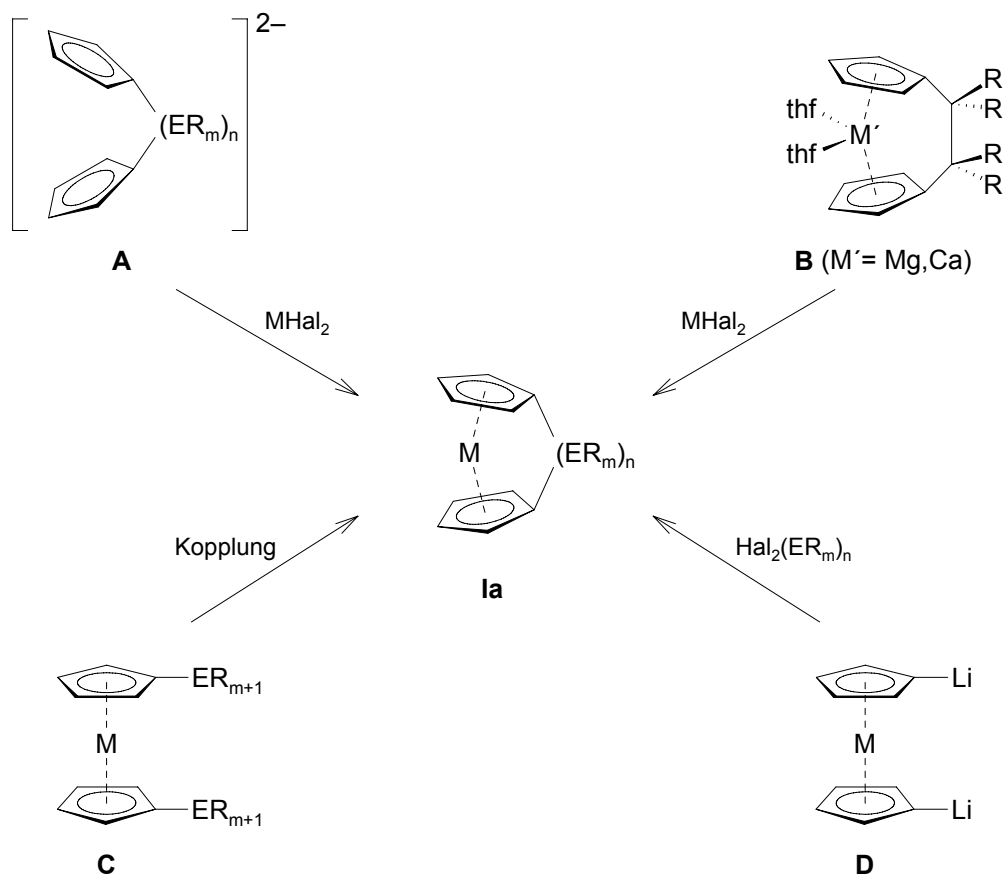
Ein weiterer Parameter, der hauptsächlich bei der Beschreibung von [n]Metallocenophanen mit mehreren Brückenatomen sowie [n.n]Metallocenophanen (zwei durch je n Brückenatome verknüpfte Metalloceneinheiten) wichtig wird, ist der Torsionswinkel  $\gamma$  (Abb. 4).



**Abbildung 4.** Definition des Torsionswinkel  $\gamma$  in [n]Metallocenophanen ( $n \geq 2$ ).

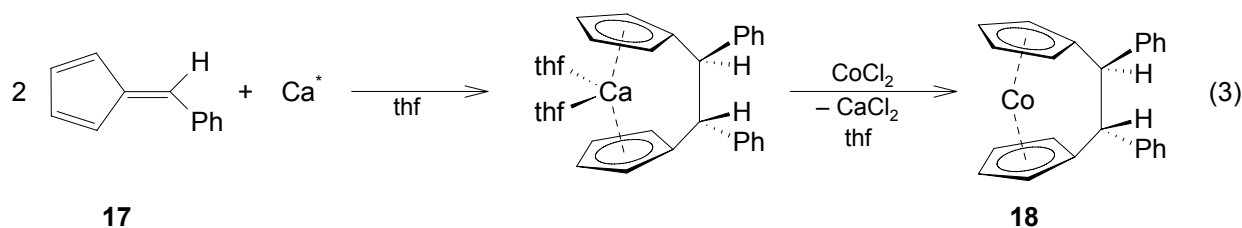
In den letzten 50 Jahren wurde eine Reihe verschiedener Darstellungsmethoden zur Synthese von gespannten [n]Metallocenophanen entwickelt (Schema 1). Der Anwendungsbereich der Methoden A–C ist hierbei auf Cyclopentadienyl-substituierte Systeme mit fast ausschließlich zweiatomigen Brücken begrenzt. Infolgedessen ist die Anzahl an [n]Metallocenophanen, die nach diesen Methoden isoliert wurden, vergleichsweise gering. Die Umsetzung einer dimetallierten Ligandenvorstufe mit einem Metalldihalogenid (A, vgl. Synthese der ungespannten Metallocenophane) erwies sich vor allem zur Darstellung von [2]Sila- ( $M = \text{Ru}$ ,<sup>[31]</sup>  $\text{Co}$ ,<sup>[32]</sup>  $\text{Ni}$ <sup>[32]</sup>) und [2]Carbametallocenophanen ( $M = \text{Ru}$ <sup>[33]</sup>) als erfolgreich. Kürzlich ist es zudem gelungen, ein [2]Boraferrocenophan,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**15**), welches ursprünglich auf eine andere Weise dargestellt wurde (**D**), durch Reaktion von **11** mit  $\text{FeCl}_2$  in thf zu

synthetisieren.<sup>[34]</sup> Der Einbau einer einatomigen Brücke in einen *ansa*-Komplex mit Hilfe dieser Methode konnte hingegen nur in einem Fall, der Darstellung des [1]Silachromocenophans  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\text{SiMe}_2]$  (**16**), bewerkstelligt werden.<sup>[35]</sup> Die Tendenz zur Bildung von oligomeren und polymeren Nebenprodukten verhinderte bisher die Etablierung dieser Herangehensweise für die Darstellung von gespannten *ansa*-Komplexen.

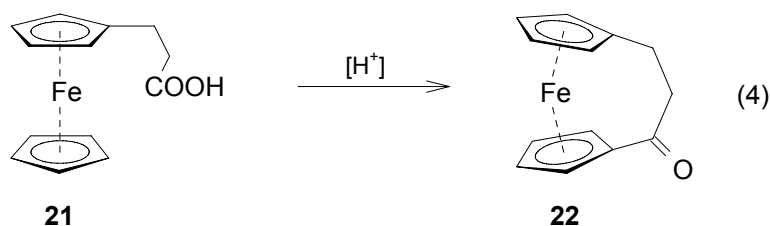


**Schema 1.** Methoden zur Darstellung von gespannten  $[n]$ Metalocenophanen (**Ia**).

Eine sehr spezielle Möglichkeit zur Synthese von gespannten *ansa*-Komplexen (**B**) bietet die reduktive Dimerisierung von Fulvenen (**17**) mit Rieke Magnesium oder Rieke Calcium und anschließender Transmetallierungsreaktion mit Metalldichloriden. Obwohl diese Methode ausschließlich zur Synthese von einigen wenigen [2]Carbametalocenophanen geeignet ist, konnten hierdurch erstmalig gespannte *ansa*-Komplexe des Kobaltocens isoliert werden (Gl. 3).<sup>[36;37]</sup>

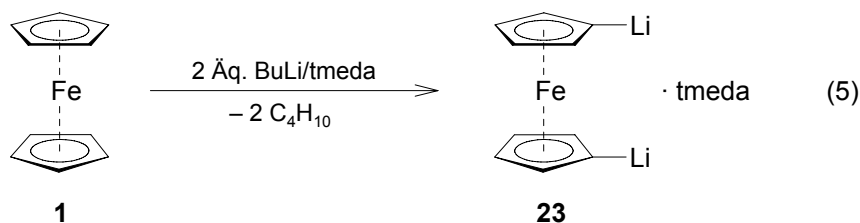


Eine weitere Methode (C) erfordert die Verfügbarkeit von ungespannten, 1,1'-disubstituierten Vorstufen, deren Substituenten eine Ringschlussreaktion unter Bildung des entsprechenden *ansa*-Komplexes eingehen können. Eine derartige Verknüpfung wurde beispielsweise unter reduktiven Bedingungen oder durch Ringschlussmetathese (RCM, *ring-closing metathesis*) erreicht. Auf diese Weise wurde das [2]Stannaferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}_2\text{Me}_4]$  (**19**),<sup>[38]</sup> das [2]Silachromoarenophan  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**20**)<sup>[39]</sup> sowie verschiedene [n]Nickelocenophane ( $n = 4, 6$ )<sup>[40]</sup> erstmalig erfolgreich erhalten. Auf einem ähnlichen Weg konnte zudem der erste *ansa*-Komplex überhaupt, das [3]Carbaferrocenophan **22**, kurz nach der Entdeckung des Ferrocens mittels einer säure-katalysierten Zyklisierung der  $\beta$ -Ferrocenylpropionsäure **21** dargestellt werden (Gl. 4).<sup>[41]</sup>

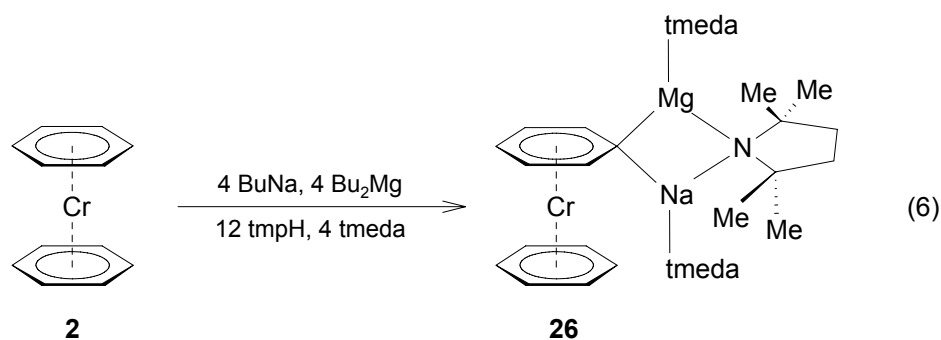


Die mit Abstand erfolgreichste Methode zur Synthese von gespannten [n]Metalloocenophanen besteht aus der Umsetzung von dimetallierten Metalloceenvorstufen mit Elementdihalogeniden (D). Dieser Ansatz bietet im Vergleich zu A–C gleich mehrere Vorteile. Zum einen ist diese Methode nicht auf Cyclopentadienyl-substituierte Systeme beschränkt, sondern ermöglicht auch die Darstellung von *ansa*-Komplexen mit  $\eta^6$ -koordinierten Benzolliganden ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) sowie  $\eta^7$ -koordinierten Cycloheptatrienyl-Liganden (Cht,  $\text{C}_7\text{H}_7$ ). Zum anderen ist eine deutlich größere Auswahl an Brückenelementen realisierbar. Es hat sich zudem gezeigt, dass diese Reaktionen größtenteils hochselektiv und unter milden Bedingungen ablaufen. Eine Voraussetzung für den Zugang zu gespannten [n]Metalloocenophanen nach dieser Methode ist die Verfügbarkeit von gut definierten und selektiv 1,1'-dimetallierten Sandwichkomplexen. Durch Einsatz von Alkylolithium-Basen in Gegenwart koordinierender Amine wie *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (tmeda) oder *N,N',N'',N''',N''''*-Pentamethyldiethylentriamin (pmdta) gelang die zweifache Deprotonierung der homoleptischen Sandwichverbindungen  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$

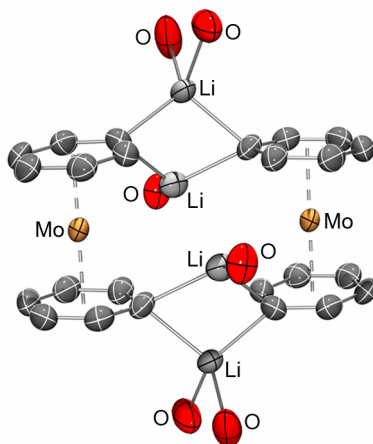
( $M = \text{Fe}$ ,<sup>[42;43]</sup>  $\text{Ru}$ <sup>[44;45]</sup>),  $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  ( $M = \text{V}$ <sup>[46;47]</sup>,  $\text{Cr}$ <sup>[48]</sup>) sowie der heteroleptischen Komplexe  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  ( $M = \text{Ti}$ ,<sup>[49]</sup>  $\text{V}$ <sup>[50]</sup>). Seit der Veröffentlichung der selektiven Dimetallierung von Ferrocen 1967 durch *M. D. Rausch* (Gl. 5)<sup>[43]</sup> hat sich die Verwendung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2] \cdot (\text{tmeda})$  (**23**) als Ausgangsverbindung zur Darstellung von substituierten Ferrocenen etabliert.



Abgesehen von **23** wurden die hochreaktiven dilithiierten Sandwichkomplexe in den meisten Fällen jedoch weder isoliert noch eingehend charakterisiert. Insbesondere die Aufklärung der Konstitution im Festkörper hat sich als äußerst schwierig erwiesen, obwohl gerade die strukturellen Parameter dieser Verbindungsklasse von großem Interesse sind. Tatsächlich sind bisher kaum strukturelle Daten von dilithiierten Sandwichverbindungen verfügbar; eine Ausnahme stellen hierbei die dilithiierten Ferrocen-Derivate  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2] \cdot (\text{pmdta})$  (**24**)<sup>[51]</sup> und  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]_3 \cdot (\text{tmeda})_2$  (**25**)<sup>[52]</sup> dar. Erst in den letzten 5 Jahren konnten tiefere Einblicke in die grundlegenden Struktur motive erhalten werden. Vor kurzem berichteten *Mulvey* und Mitarbeiter über die selektive Tetrametallierung von Ferrocen und seiner höheren Homologen,<sup>[53;54]</sup> die synergistische Monodeprotonierung von Bis(benzol)chrom<sup>[55]</sup> und die selektive Dimetallierung von Ferrocen<sup>[56]</sup> durch Einsatz gemischter Alkalimetall-Magnesium-Amid-Basen. Die hieraus resultierenden Spezies weisen allesamt sowohl in Lösung, als auch im Festkörper eine eher komplexe Struktur auf. In Gleichung 6 ist die selektive Monometallierung von Bis(benzol)chrom unter Bildung von  $[\{\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{NaMg}(\text{tmp})_2(\text{tmeda})]$  (**26**) (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) als repräsentatives Beispiel gezeigt.<sup>[55]</sup>

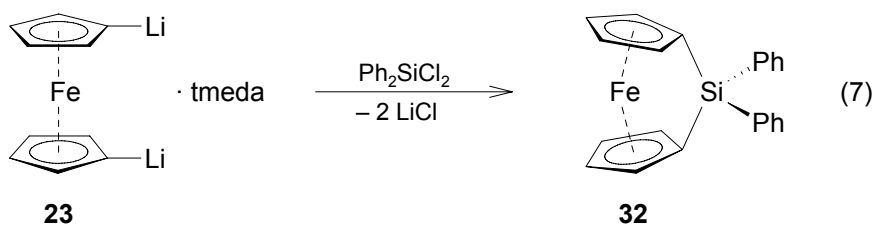


Eine selektive Monometallierung von Ferrocen wurde analog durch die Umsetzung mit einer Mischung aus Li(tmp), tmeda und  $\text{Bu}_2\text{Zn}$  unter Bildung von  $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}_2\text{Zn}(\text{tmeda})]$  (**27**) ermöglicht.<sup>[57]</sup> Desweiteren konnte die selektive Dimetallierung von Ferrocen zu  $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}_3\text{Mn}_2\text{Li}_2(\text{tmeda})_2]$  (**28**) durch Verwendung von gemischten Alkalimetall-Mangan-Amid-Basen bewerkstelligt werden.<sup>[58]</sup> Diese bemerkenswerte Reaktion lieferte erstmalig einen direkten Zugang für die Verknüpfung eines Mangan(II)-Zentrums mit einem aromatischen System. Ein verwandtes Ferrocen-Derivat konnte von *Wagner* et al. durch eine Transmetallierungsreaktion von **23** mit  $\text{FeCl}_2$  dargestellt werden, wobei ein fünfkerniger Fe(II)-Cluster,  $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}_3\text{Fe}_2\text{Li}_2(\text{tmeda})_2]$  (**29**), mit zwei verbrückenden Eisenzentren erhalten wurde.<sup>[59]</sup> Zudem wurde Pentafluorophenylkupfer,  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Cu}]_4$ , erfolgreich zur Synthese von selektiv mono- und dimetallierten Ferrocenylkupfer-Komplexen mittels Zinn-Kupfer-Austausch eingesetzt.<sup>[60]</sup> Kürzlich gelang der Arbeitsgruppe um *H. Braunschweig* die selektive Dilithiierung von Bis(benzol)molybdän,  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**30**), sowie die Aufklärung der Kristallstruktur des thf-Addukts,  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]_2 \cdot (\text{thf})_6$  (**31**; Abb. 5).<sup>[61]</sup>

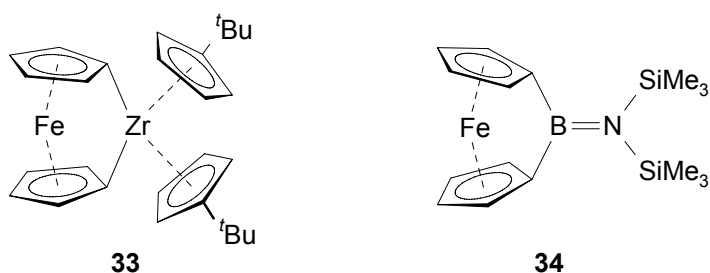


**Abbildung 5.** Festkörperstruktur von  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]_2 \cdot (\text{thf})_6$  (**31**). Nur die Sauerstoffatome der koordinierten thf-Moleküle sind gezeigt.

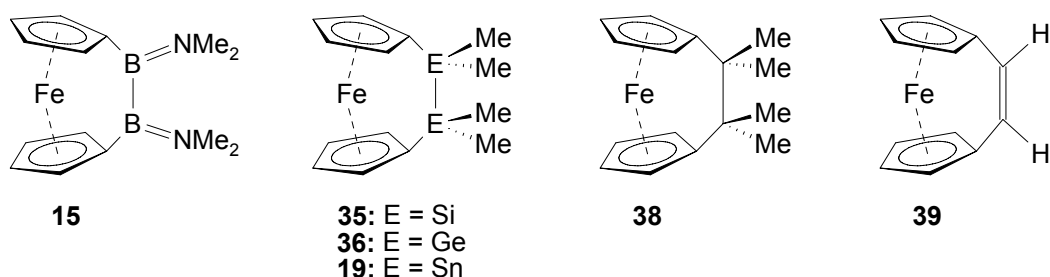
Aufgrund der außergewöhnlichen Stabilität, der kommerziellen Verfügbarkeit und der einfachen Dimetallierung von Ferrocen ist vor allem die Klasse der gespannten  $[n]$ Ferrocenophane eingehend untersucht worden. Dem allgemeinen Ansatz **D** folgend, gelang *A. G. Osborne* und Mitarbeitern 1975 erstmalig die Darstellung eines stark gespannten  $[1]$ Ferrocenophans.<sup>[62]</sup> Durch Umsetzung von **23** mit  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  konnte *via* Salzeliminierung das  $[1]$ Silaferrocenophan **32** hergestellt und charakterisiert werden (Gl. 7). Der mittels Kristallstrukturanalyse bestimmte tilt-angle  $\alpha = 19.2^\circ$  belegt das Vorhandensein von signifikanter Ringspannung.<sup>[63]</sup>



Seitdem sind eine Vielzahl von [1]Ferrocenophanen hauptsächlich durch Umsetzung von **23** mit den entsprechenden Elementdihalogeniden dargestellt worden. Auf diesem Wege ist es gelungen, gespannte *ansa*-Ferrocene mit einer Reihe unterschiedlicher Brückenatome (B,<sup>[64;65]</sup> Al,<sup>[66;67]</sup> Ga,<sup>[67;68]</sup> Si,<sup>[69-73]</sup> Ge,<sup>[74-76]</sup> Sn,<sup>[77-80]</sup> P,<sup>[81-86]</sup> As,<sup>[81-84]</sup> S,<sup>[87-89]</sup> Se,<sup>[89]</sup> Ti,<sup>[90]</sup> Zr,<sup>[90]</sup> Hf<sup>[90]</sup>) darzustellen. Der tilt-angle  $\alpha$  überstreicht einen weiten Bereich, wobei das Zirkonium-verbrückte [1]Ferrocenophan **33** mit  $\alpha = 6.0^\circ$  den kleinsten Wert,<sup>[90]</sup> und das [1]Boraferrocenophan **34** mit  $\alpha = 32.4^\circ$  den größten Wert aufweist (Abb. 6; Tab. 1).<sup>[64;65]</sup> Die von *H. Braunschweig* in Zusammenarbeit mit *I. Manners* publizierten Bor-verbrückten Ferrocenophane sind bisher die einzigen Beispiele mit einem Element der zweiten Periode als Brückenatom.



**Abbildung 6.** Das am wenigsten gespannte (**33**) bzw. am stärksten gespannte [1]Ferrocenophan (**34**).



**Abbildung 7.** Ausgewählte [2]Ferrocenophane.

Der großen Anzahl an [1]Ferrocenophanen stehen eher wenige Beispiele an Ferrocenophanen mit zwei Brückenatomen gegenüber. Bisher konnten nur [2]Ferrocenophane mit B,<sup>[34;91]</sup> C,<sup>[92-96]</sup> Si,<sup>[71;97]</sup> Ge,<sup>[98]</sup> Sn<sup>[38]</sup> und P<sup>[99;100]</sup> als Brückenelemente realisiert werden. Während die

Darstellung der [2]Ferrocenophane **15**, **35**, **36** und  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{P}_2]$  (**37**;  $P = \text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4 = \text{Chlorphosphazen}$ ; Abb. 7) in Analogie zur Synthese der [1]Ferrocenophane durch Umsetzung der Elementdihalogenide mit **23** gelang, wurden das [2]Carbaferrocenophan **38** sowie das [2]Stannaferrocenophan **19** (Abb. 7) mittels alternativer Ansätze erhalten (*siehe oben*). In jüngster Zeit konnten zwei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander erfolgreich das ungesättigte [2]Carbaferrocenophan **39** isolieren (Abb. 7).<sup>[101;102]</sup> Neben diesen homonuklearen, zweiatomigen Brücken sind zudem zahlreiche Derivate mit unsymmetrischen C–Si-, C–Ge-, C–Sn-, C–P- sowie C–S-Brücken in der Literatur beschrieben.<sup>[103;104]</sup> Allen Komplexen ist eine deutliche Abwinkelung der Cp-Liganden gemein; der tilt-angle umfasst hierbei einen Bereich von  $\alpha = 0.7^\circ$  (**19**) bis  $\alpha = 23.2^\circ$  (**39**) (Tab. 1).

**Tabelle 1.** tilt-angle  $\alpha$  [°] in ausgewählten [n]Metalloccenophanen  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{ER}_m)_n]$  ( $n = 1, 2$ ).

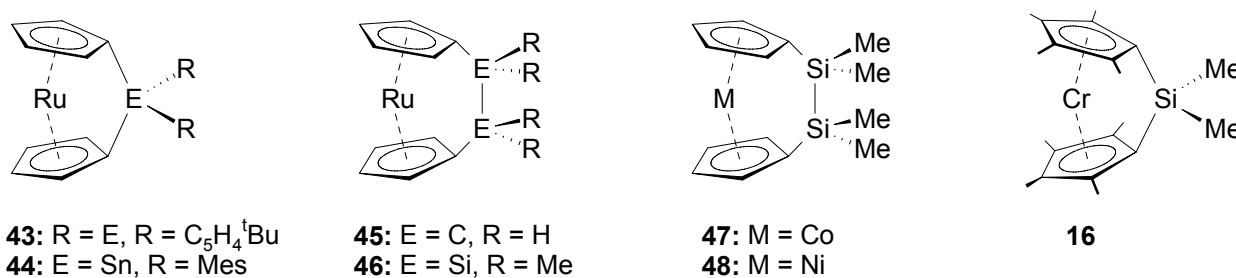
M	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	R	$\alpha$ [°]	Lit.	M	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	R	$\alpha$ [°]	Lit.
Fe	B	–	NA <sub>2</sub> <sup>a</sup>	32.4	[65]	Fe	Sn	Sn	Me	0.7	[38]
Fe	Al	–	Pytsi <sup>b</sup>	14.9	[66]	Fe	P	P	P <sup>d</sup>	5	[99]
Fe	Ga	–	Pytsi <sup>b</sup>	15.7	[68]	Fe	CH <sub>2</sub>	Si	Me	11.8	[103]
Fe	Si	–	Ph	19.2	[63]	Fe	CH <sub>2</sub>	Ge	Me	11.0	[104]
Fe	Ge	–	Me	19.0	[75]	Fe	CH <sub>2</sub>	Sn	<sup>t</sup> Bu	6.6	[104]
Fe	Sn	–	<sup>t</sup> Bu	14.1	[77]	Fe	CH <sub>2</sub>	P	Ph	14.8	[103]
Fe	P	–	Ph	26.9	[105]	Fe	CH <sub>2</sub>	S	–	18.5	[103]
Fe	As	–	Ph	22.9	[84]	Ru	Sn	–	Mes	20.9	[45]
Fe	S	–	–	31.1	[88]	Ru	Zr	–	Cp <sup>c</sup>	10.4	[45]
Fe	Se	–	–	26.4	[89]	Ru	C	C	H	29.6	[95]
Fe	Zr	–	Cp <sup>c</sup>	6.0	[90]	Ru	Si	Si	Me	7.8	[31]
Fe	B	B	NMe <sub>2</sub>	12.8	[34]	Cr	Si	–	Me	32.7	[35]
Fe	C	C	Me	23.2	[93]	Cr <sup>+</sup>	C	C	Me	36.9	[106]
Fe	Si	Si	Me	4.2	[71]	Co <sup>+</sup>	C	C	Me	29.5	[36]
Fe	Ge	Ge	Me	3.9	[98]	Ni	Si	Si	Me	9.4	[32]

A = SiMe<sub>3</sub>. <sup>b</sup> Pytsi = C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N). <sup>c</sup> Cp<sup>c</sup> = ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}^t\text{Bu}$ ). <sup>d</sup> P = P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>.

[n]Ferrocenophane mit einer größeren Anzahl an Brückenatomen ( $n \geq 3$ ) sind bis heute ebenfalls zahlreich in der Literatur beschrieben, wobei diverse Strategien zur Synthese angewendet wurden. So lieferte beispielsweise die Umsetzung von **23** mit elementarem Schwefel das [3]Thiaferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{S}_3]$  (**40**).<sup>[107]</sup> Im Laufe der Untersuchungen zur Synthese von Zinn-substituierten Ferrocenen konnten *Herberhold* et al. 1995 neben dem [2]Stanna-



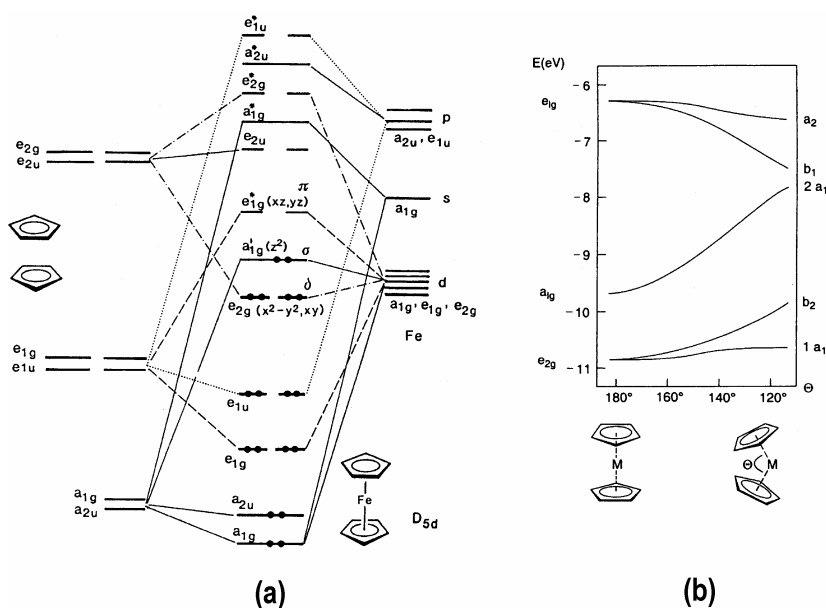
ferrocenophan **19** auch das analoge [3]Stanna-Derivat,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}_3\text{Me}_6]$  (**41**), erfolgreich isolieren.<sup>[38]</sup> Neben den Systemen mit homonuklearen, n-atomigen Brücken sind zudem auch Beispiele mit unterschiedlichen Brückenelementen bekannt. Erst kürzlich berichteten z.B. *B. Wrackmeyer* und Mitarbeiter über die Darstellung eines [3]Ferrocenophans,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{NSiMe}_3)_2\text{B}(\text{NEt})_2]$  (**42**), bei dem die beiden Cp-Ringe über eine 1,3,2-Diazabora-Brücke miteinander verknüpft sind.<sup>[108]</sup> Aufgrund der größeren Anzahl an Brückenatomen weisen diese Komplexe nur noch eine sehr geringe Neigung der Cp-Ringe zueinander auf.



**Abbildung 8.** Ausgewählte [n]Metallophenane.

Der Zugang zu analogen [n]Metallophenanen mit einem anderen Zentralmetall als Eisen ist hingegen stark eingeschränkt. Dies liegt zum einen daran, dass für die meisten anderen Metallocene (ausgenommen Ruthenocen) bisher keine Dimetallierung erreicht werden konnte. Zum anderen besitzt Ferrocen mit 18 Valenzelektronen eine besonders stabile Elektronenkonfiguration und weist zudem den kleinsten Ring-Ring-Abstand aller Metallocene auf. Nichtsdestotrotz konnten vor allem in den letzten 10 Jahren einige Erfolge auf diesem Gebiet verzeichnet werden, wobei zur Synthese dieser Komplexe die unterschiedlichsten Synthesestrategien verfolgt wurden (**A–D**; siehe oben). Am besten untersucht sind hierbei die gespannten [1]- und [2]Ruthenocenophane **43–46**.<sup>[31;33;45]</sup> Kobalt als Zentralmetall konnte bisher nur in einigen wenigen [2]Carba- (z.B. **18**)<sup>[36;37]</sup> und [2]Silakobaltocenophanen (**47**)<sup>[32]</sup> verwirklicht werden. Analog zur Darstellung von **47** ist es *H. Braunschweig* und Mitarbeitern erstmalig gelungen, ein gespanntes *ansa*-Nickelocen (**48**) erfolgreich zu isolieren,<sup>[32]</sup> welches im Vergleich zu den kürzlich publizierten [4]Nickelocenophanen<sup>[40]</sup> eine deutlich größere Molekülspannung aufweist. Zu erwähnen sind im diesen Zusammenhang noch das stark gespannte [1]Silachromocenophan **16**<sup>[35]</sup> und das [2]Chromocenophan  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{C}_2\text{Me}_4][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (**49**),<sup>[106]</sup> die bis heute einzigen Beispiele für *ansa*-Chromocene ohne zusätzliche stabilisierende Donorliganden (Abb. 8). Aufgrund der größeren Ring-Ring-Abstände besitzen diese *ansa*-Metallocene allesamt eine signifikante Molekülspannung (Tab. 1).

Die Folgen einer Verbrückung der beiden  $\pi$ -gebundenen Cp-Liganden auf die elektronische Struktur von gespannten [n]Metalloenophanen wurden eingehend untersucht. Theoretische Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die energetische Lage der Molekülorbitale in Metalloenen bei Abwinklung der beiden Cp-Ringe signifikant verändert.<sup>[65;109-111]</sup> Demnach erfahren die Folgeorbitale aus den  $e_{2g}$ - und  $a_{1g}$ -Funktionen ( $1a_1$ ,  $b_2$  und  $2a_1$ ) eine energetische Anhebung, die aus dem unbesetzten  $e_{1g}$ -Satz ( $b_1$  und  $a_2$ ) eine energetische Absenkung. Die Symmetrierniedrigung bewirkt zudem eine Aufhebung der Orbitalentartungen. Somit ist eine Abwinkelung für Ferrocen-Derivate energetisch ungünstig. Da das  $2a_1$ -Orbital doppelt besetzt ist (HOMO), resultiert insgesamt eine Destabilisierung des Systems im Vergleich zu der parallelen  $D_{5d}$ -symmetrischen Stammverbindung (Abb. 9). Der Übergang von einem ungespannten Metalloen zu einem gewinkelten [n]Metalloenophan ist, wie aus dem Korrelationsdiagramm ersichtlich, zusätzlich mit einer Verkleinerung des HOMO–LUMO-Abstands verbunden.



**Abbildung 9.** Schematische Darstellungen: (a) MO-Diagramm von Ferrocen mit  $D_{5d}$ -Symmetrie. (b) Verhalten der Molekülorbitale in Abhängigkeit des tilt-angle  $\alpha$ .

Diese Ergebnisse werden durch spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen untermauert. Im Einklang mit dem Verlust der Orbitalentartung zeigen die Photoelektronenspektren gespannter *ansa*-Ferrocene im Vergleich zu Ferrocen deutlich verbreiterte Banden für die Ionisierungen der sechs Metall-d-Elektronen.<sup>[110;112-115]</sup> Im Gegensatz zu den eindeutig zuordenbaren  $a_{1g}$ - und  $e_{2g}$ -Ionisierungen im PE-Spektrum von Ferrocen können diese Signale nicht mehr befriedigend aufgelöst werden. Der Schwerpunkt dieser Banden scheint außerdem nicht signifikant von der Gegenwart an Ringspannung abzuhängen, sondern vielmehr von dem

Substitutionsmuster und den elektronischen Eigenschaften der Cp-Liganden. Die Oxidierbarkeit des Eisenzentrums in gespannten [n]Ferrocenophanen wird somit durch die Abwinkelung der Cp-Ringe kaum beeinflusst. Elektrochemische Untersuchungen an substituierten Ferrocen-Derivaten stützen diesen Befund. So resultiert aus der Verbrückung ein anodischer Shift von nur 56 mV bei Vergleich der Redoxpotentiale von 1,1'-Dimethylferrocen,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2]$  (**50**), (vgl.  $E_{1/2} = 0.397$  V gegen Kalomel-Pseudoreferenz-Elektrode) mit dem [2]Carbaferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4]$  (**51**;  $\alpha = 21.6^\circ$ ).<sup>[47]</sup> Auch der Vergleich der Redoxpotentiale des stark gespannten [1]Silaferrocenophans  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]$  (**52**) mit dem von Ferrocen demonstriert die fehlende Korrelation des Redoxpotentials mit dem Ausmaß der Abwinkelung; trotz drastischer Unterschiede in der Geometrie wird ein identisches Redoxpotential erhalten.<sup>[116;117]</sup>

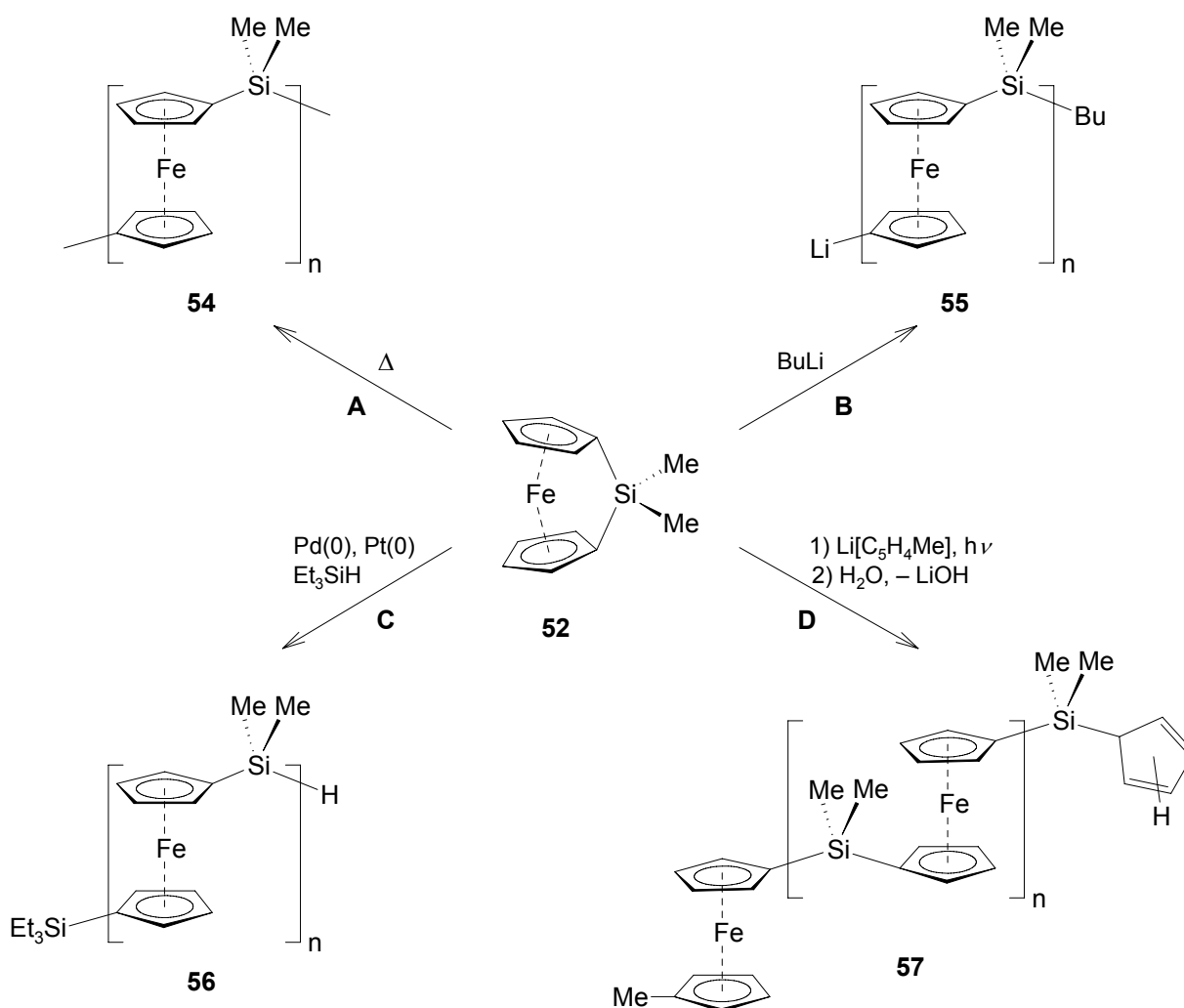
Als ebenfalls äußerst aufschlussreich haben sich UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen erwiesen. Vor allem die Lage und die Intensität der langwelligsten Anregung in substituierten Ferrocenen (Ferrocen:  $\lambda_{\text{max}} = 440$  nm) wurde hierbei als eine Sonde für eventuelle Veränderungen in der elektronischen Struktur diskutiert. So wurde beispielsweise bei einer Auswahl an [n]Ferrocenophanen eine deutliche Rotverschiebung dieser Bande in Abhängigkeit von der Molekülspannung gefunden. Diese Rotverschiebung äußert sich in einer signifikanten Farbvertiefung innerhalb der Reihe Ferrocen (orange), **52** (tiefrot) und  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{S}]$  (**53**; violett). Die Autoren begründeten diese Beobachtung auf der Basis von *Extended-Hückel* MO-Rechnungen ausschließlich mit der Verkleinerung des HOMO–LUMO-Abstands, welcher im Rahmen der untersuchten Systeme eine deutliche Abhängigkeit vom tilt-angle  $\alpha$  zeigte.<sup>[118]</sup> Wie sich jedoch herausgestellt hat, muss neben dem tilt-angle  $\alpha$  auch der elektronische Einfluss der verbrückenden Einheit berücksichtigt werden. So zeigen die [1]Boraferrocenophane aufgrund der Beteiligung des B–N- $\pi$ -Systems an den Grenzorbitalen eine geringere Rotverschiebung als das weniger stark gespannte **53**. Somit wird der theoretisch vorhergesagte Trend zur Annäherung der HOMO–LUMO-Niveaus bei Abwinkelung der Cp-Ringe zwar experimentell bestätigt, inwieweit jedoch eine direkte Korrelation mit dem tilt-angle  $\alpha$  vorliegt, bleibt fraglich.<sup>[65]</sup>

Ein weiterer interessanter Aspekt, der sich aus der Verbrückung der Cp-Liganden in [n]Ferrocenophanen ergibt, ist der relativ kurze Abstand des Eisenzentrums zum Brückenelement. Die Fragestellung, ob eine direkte bindende Wechselwirkung zwischen diesen Atomen möglich ist, wurde kontrovers diskutiert. Einen experimentellen Ansatz hierfür bietet die Mössbauer-Spektroskopie an gespannten *ansa*-Ferrocenen und insbesondere die Untersuchung

der Quadrupolaufspaltungen.<sup>[119-121]</sup> Es hat sich gezeigt, dass dieser Wert für gespannte [1]Ferrocenophane mit Brückenelementen wie Si, Ge oder P deutlich kleiner ist als der in Ferrocen oder den ähnlich gespannten [2]Carbaferrocenophanen. Dies wurde mit einer Wechselwirkung des Fe-Zentrums mit den freien d-Orbitalen der Si-, Ge- und P-Brücke erklärt. Im Gegensatz hierzu besitzen die [2]Carbaferrocenophane keine d-Orbitale geeigneter Energie zur Aufnahme von Elektronendichte vom Metall und sind deshalb nicht in der Lage, eine bindende Wechselwirkung einzugehen. Die Ergebnisse theoretischer Rechnungen sowie die genaue Analyse der Bindungslängen lassen jedoch vermuten, dass diese Wechselwirkung entweder außerordentlich schwach oder nicht existent ist.

Am deutlichsten manifestieren sich die Auswirkungen der Verbrückung in einer gesteigerten Reaktivität der gespannten *ansa*-Komplexe. Die Ringspannung in diesen Systemen ermöglichte die Entwicklung zahlreicher außergewöhnlicher Reaktionspfade in Abhängigkeit von der Art des(r) Brückenelements(e). Das Paradebeispiel hierfür ist die Verwendung von gespannten [n]Ferrocenophanen als Monomere in der ringöffnenden Polymerisation (ROP) zur Darstellung Übergangsmetall-haltiger Polymere.<sup>[122-125]</sup> Die ROP von [n]Metallocenophanen wurde von *I. Manners* und seinen Mitarbeitern entwickelt und 1992 erstmalig erfolgreich bei der thermisch induzierten Polymerisation des [1]Silaferrocenophans **52** demonstriert (A; Schema 2).<sup>[126]</sup> Bis zu diesem Zeitpunkt wurden metallhaltige Polymere fast ausschließlich über Kondensationsreaktionen (*step-growth*) synthetisiert. Die so erhaltenen Polymere wiesen jedoch, von einigen wenigen Ausnahmen abgesehen,<sup>[127-130]</sup> meist entweder geringe Molgewichte oder schlechte Löslichkeiten auf und waren strukturell häufig schwer zu charakterisieren.<sup>[30,131]</sup> Die Darstellung von Polymeren *via* ROP (*chain-growth*) stellt indes nicht so hohe Anforderungen an die Reinheit der Monomere bzw. an die Reaktionsbedingungen und verläuft deshalb mit geringerer Gefahr eines Kettenabbruchs.<sup>[132]</sup> Die auf diesem Weg erhaltenen Poly(ferrocenylsilane) (**54**; PFS) sind löslich in thf und thermisch sehr robust (> 350 °C). *Gel-Permeation-Chromatographie* (GPC) deutet auf ein hohes mittleres Molekulargewicht von  $M_w = 5.2 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  (Gewichtsmittel) und von  $M_n = 3.4 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  (Zahlenmittel) hin. Die Molekülspannung wurde mittels *differential-scanning-calorimetry* (DSC) auf etwa  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt.<sup>[126]</sup> Durch systematische Variation der Substituenten am Silicium kann das Erscheinungsbild des Polymers entscheidend beeinflusst werden. Während die PFS **54** als ein filmbildendes, thermoplastisches Polymer ( $T_g = 33 \text{ °C}$ ) anfallen, bilden die Hexyl-substituierten PFS  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2]_n$  (**58**) ein elastoplastisches Polymer ( $T_g = -26 \text{ °C}$ ).<sup>[70]</sup> Die Fähigkeit zur ROP unter thermischen Bedingungen ist allen stark gespannten

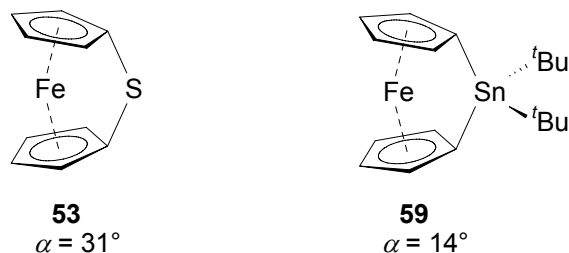
[n]Metallocenophanen gemein. So konnten auf diesem Weg neben unzähligen hochmolekularen Poly(ferrocenylsilanen)<sup>[71;72;126]</sup> ebenfalls Poly(ferrocenylgermane),<sup>[75;98]</sup> Poly(ferrocenylstannane),<sup>[77-79]</sup> Poly(ferrocenylphosphane),<sup>[85;86]</sup> Poly(ferrocenylphosphinsulfide),<sup>[85]</sup> Poly(ferrocenylsulfide),<sup>[88;89]</sup> Poly(ferrocenylethylene),<sup>[95;95;96]</sup> Poly(ruthenocenylethylene)<sup>[33]</sup> sowie Poly(ruthenocenylstannane)<sup>[45]</sup> aus den entsprechenden [1]- bzw. [2]Metallocenophanen erhalten werden. Überraschend hingegen ist, dass die thermische ROP der am stärksten gespannten [1]Boraferrocenophane lediglich relativ niedermolekulare Polyferrocenylborane liefert, was auf den sterischen Anspruch der Aminoliganden zurückzuführen ist.<sup>[65]</sup>



**Schema 2.** Thermisch (A), anionisch (B), Übergangsmetall- (C) und photolytisch-induzierte ROP (D) von **52**.

Wie aus den Versuchen zur thermischen ROP hervorgeht, ist die Reaktivität der [n]Ferrocenophane nicht nur von der Molekülspannung abhängig, sondern ebenfalls von der Stärke der  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-E}$ -Bindung. So ist das [2]Silaferrocenophan **35**<sup>[71]</sup> in Bezug auf die thermische ROP inert, wohingegen das weniger gespannte [2]Germaferrocenophan **36** relativ leicht

polymerisiert werden kann.<sup>[98]</sup> Ähnlich verhält es sich bei Vergleich des [1]Thiaferrocenophan (**53**) mit dem [1]Stannaferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}^t\text{Bu}_2]$  (**59**, Abb. 10). Während das stark gespannte **53** trotz der hohen Molekülspannung (ca.  $130 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) überaus stabil ist,<sup>[88;89]</sup> neigt das weniger gespannte **59** bereits bei Raumtemperatur in Lösung zur Polymerisation (Molekülspannung ca.  $35 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[77]</sup>

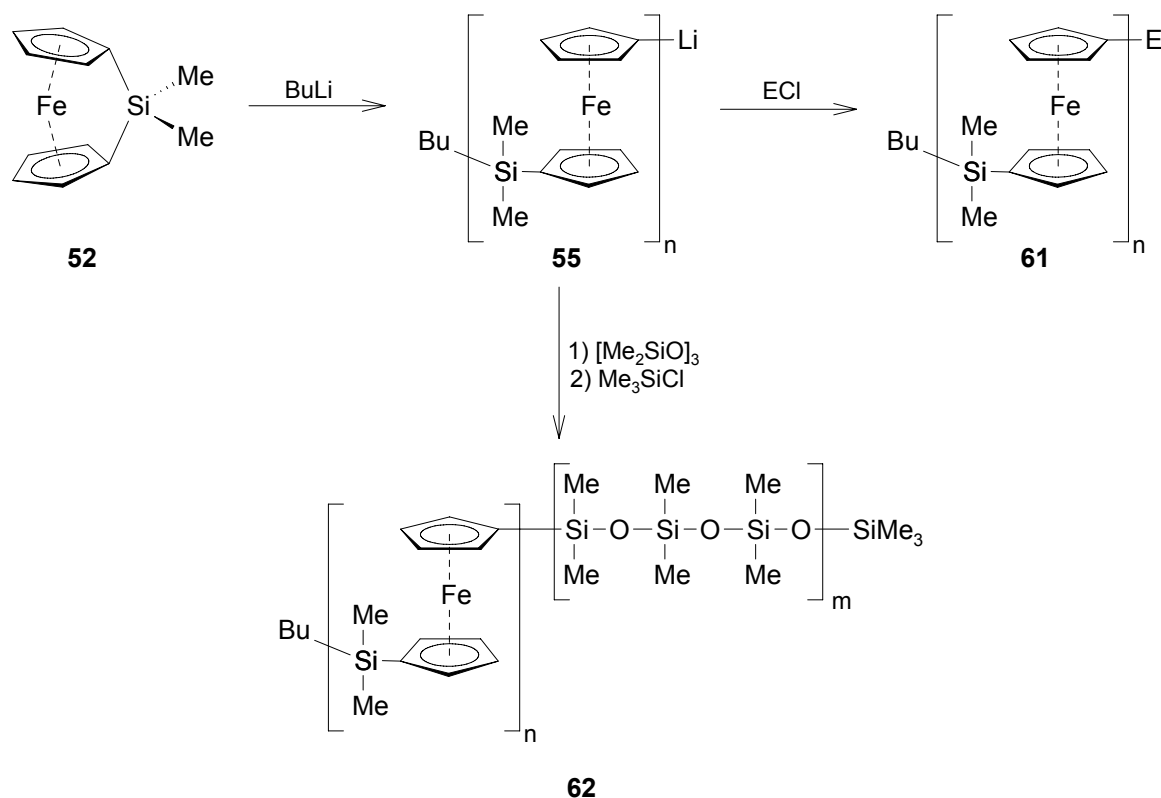


**Abbildung 10.** [1]Thiaferrocenophan **53** und [1]Stannaferrocenophan **59**.

Aufgrund einer alternierenden Anordnung der Ferroceneinheiten innerhalb der Polyferrocene (PF) herrscht großes Interesse an deren elektrochemischen Eigenschaften. CV-Studien an verschiedenen PF deuten auf Wechselwirkungen zwischen den Eisenzentren untereinander hin.<sup>[70;77;126;133;134]</sup> Zwar sind die hochmolekularen PF in unbehandelter Form nicht leitend, können jedoch in vereinzelt Fällen durch partielle Oxidation mit elementarem  $\text{I}_2$  Leitfähigkeiten im Halbleiterbereich erreichen.<sup>[133;135]</sup>

Die thermische ROP weist jedoch auch bestimmte Nachteile auf. Zum einen kommen nur thermisch stabile [n]Metallocenophane als Monomere in Frage. Zum anderen ist kaum eine Kontrolle der Molgewichtsverteilung möglich. Die von *I. Manners* entwickelte und erstmalig 1994 erfolgreich angewandte anionisch induzierte „living“-ROP umgeht diese Nachteile (**B**; Schema 2).<sup>[122-124]</sup> Einleitende Studien zur Reaktivität von **52** gegenüber dem anionischen Initiator Ferrocenyllithium ( $\text{FcLi}$ ;  $\text{Fc} = [\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$ ) belegten die Fähigkeit von gespannten [n]Ferrocenophanen, unter Ringöffnung Oligomere zu bilden. So lieferte die Umsetzung von **52** mit einer äquimolaren Menge  $\text{FcLi}$  Oligomere (**60**) mit einer Kettenlänge von 2–8 Wiederholungseinheiten.<sup>[136]</sup> Kurze Zeit später konnte zudem gezeigt werden, dass durch gezielten Einsatz sehr geringer Mengen an Initiator die Bildung von hochmolekularen PFS (**55**) möglich war, wobei sich als Initiator vor allem  $\text{BuLi}$  bewährt hat.<sup>[137;138]</sup> Im Gegensatz zur thermisch induzierten ROP wird die anionisch induzierte ROP üblicherweise bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{thf}$  durchgeführt. Hierdurch wurden sowohl Polymere mit kontrollierten Molgewichten und einer engen Molgewichtsverteilung (Polydispersionsindex  $\text{PDI} = M_w/M_n < 1.3$ ), als auch Endgruppen-

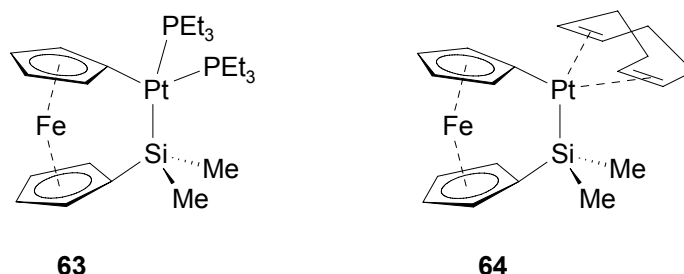
funktionalisierte Polymere (**61**) durch Quenchen der Reaktionsmischung mit Elektrophilen zugänglich.<sup>[138]</sup> Diese Technik ermöglichte zudem erstmalig die Darstellung von gut definierten Block-Copolymeren (**62**) unter kontrollierten Bedingungen (Schema 3).<sup>[138]</sup> Mittels anionisch induzierter ROP ist es bereits mehrfach gelungen, hochmolekulare Poly(ferrocenylsilane)<sup>[137;138]</sup> und Poly(ferrocenylgermane)<sup>[98]</sup> zu synthetisieren. Der große Nachteil an diesem Ansatz ist jedoch die extreme Reinheitsanforderung an die verwendeten Monomere und Lösemittel.



**Schema 3.** Darstellung von Endgruppen-funktionalisierten PFS (**61**) und Block-Copolymeren (**62**) durch anionisch induzierte ROP.

Die mit den großen Reinheitsanforderungen verbundenen Probleme konnten durch Entwicklung der 1995 erstmalig vorgestellten Übergangsmetall-katalysierten ROP von  $[\text{n}]$ Ferrocenophanen vermieden werden.<sup>[139]</sup> Unter Verwendung von  $\text{Pd}(0)$ - und  $\text{Pt}(0)$ -Katalysatoren ist es beispielsweise *M. Tanaka* und seinen Mitarbeitern gelungen, hochmolekulare PFS ( $M_n \sim 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur zu erhalten.<sup>[140]</sup> Eine gute Kontrolle des Molekulargewichts im Bereich von  $M_n = 10^3$  bis  $10^5 \text{ g mol}^{-1}$  ist zudem durch Polymerisation in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{SiH}$  möglich, was zur Bildung von Polymeren des Typs **56** führt (C; Schema 2).<sup>[141]</sup> Der Einsatz von Polysiloxanen mit Si-H-Gruppen als Substituenten anstelle von  $\text{Et}_3\text{SiH}$  erlaubt auch hier die Darstellung von Pfropf- und Block-Copolymeren unter milden Bedingungen.<sup>[142]</sup> Der Mechanismus der Übergangsmetall-katalysierten ROP von  $[\text{n}]$ Ferrocenophanen wurde in den

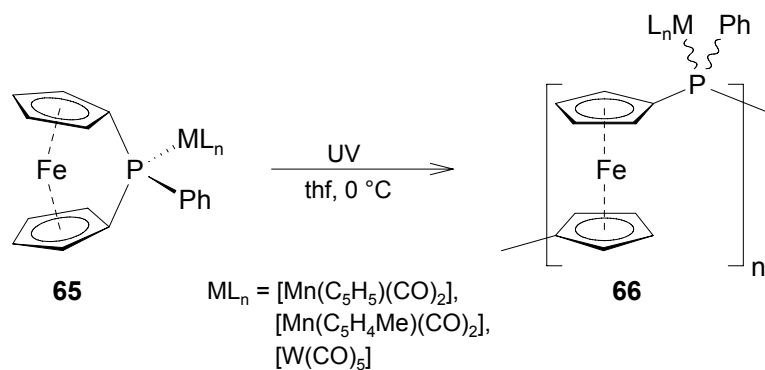
letzten Jahren detailliert untersucht.<sup>[141]</sup> Einen Hinweis auf den vermuteten ersten Schritt, der Insertion des Pt-Fragments in die gespannte  $C_{ipso}$ -Si-Bindung, lieferte die Isolierung der [2]Ferrocenophane  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{Pt}(1,5\text{-COD})]$  (**63**; COD = 1,5-Cyclooctadien) und  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**64**; Abb. 11; siehe unten).<sup>[143-145]</sup>



**Abbildung 11.** [2]Platinasiliferrocenophane **63** und **64**.

Im Jahr 2000 berichtete *K. Miyoshi* über eine neuartige Variante, die photolytisch-induzierte ROP. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, dass die relativ schwache Fe–Cp-Bindung durch UV-Bestrahlung noch zusätzlich geschwächt werden kann. Durch Photolyse der gespannten [1]Ferrocenophane  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{P}(\text{Ph})\text{X}]$  (**65**; X =  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_5]$  oder  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2]$ ) in polaren Lösemitteln wurden erstmalig gut definierte Polymere (**66**) mit metallorganischen Funktionalitäten in der Seitenkette zugänglich (Schema 4).<sup>[146]</sup> Dieser Ansatz konnte in den letzten Jahren erfolgreich auf die Polymerisation von [1]Siliferrocenophanen übertragen werden. So resultiert die Umsetzung von **52** mit einem anionischen Initiator wie  $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]$  unter UV-Bestrahlung in einer photolytisch-induzierten „living“-ROP unter Bildung von hochmolekularen PFS **57 (D)**; Schema 2).<sup>[147]</sup> Erste Erfolge in der Aufklärung des Mechanismus dieser Polymerisation wurden kürzlich durch stöchiometrische Reaktion von **52** mit  $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]$  erhalten. Hierbei konnte das Ringöffnungsprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}_2)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$  (**67**) isoliert und vollständig charakterisiert werden. Einen weniger weit verbreiteten Zugang zur Darstellung von metallorganischen Polymeren bietet die kationisch induzierte ROP. Mit Hilfe von starken Elektrophilen wie z.B. ROTf (R = H, Me,  $\text{Bu}_3\text{Sn}$ ; OTf =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) konnten das Zinn-verbrückte [1]Ferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SnMe}_2]$  (**68**) sowie das heteronuklear-verbrückte [2]Ferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{C}(\text{H}_2)\text{S}]$  (**69**) erfolgreich einer ROP unterzogen werden.<sup>[80;148]</sup> Die Darstellung von Poly(ferrocenylper-sulfiden)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{S}_2]_n$  (**70**) ausgehend vom ungespannten [3]Thiaferrocenophan **40** durch Abstraktion eines Schwefelatoms mit  $\text{PBU}_3$  ist hingegen lediglich von historischem Interesse.<sup>[149]</sup>





**Schema 4.** ROP von [1]Phosphaferrocenophanen unter UV-Bestrahlung.

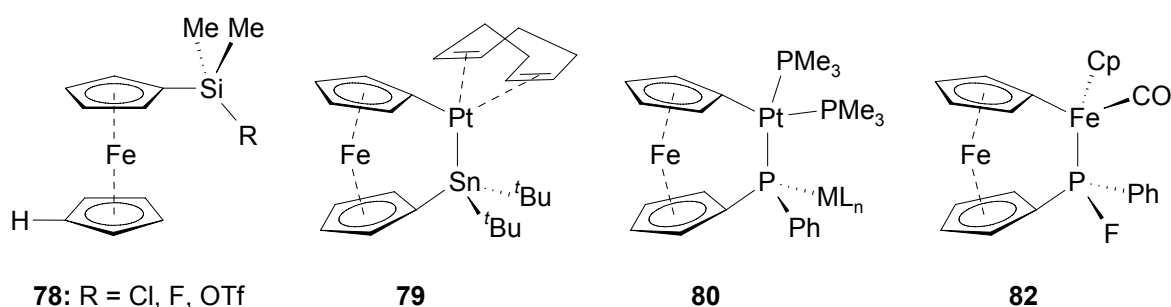
Durch Röntgenstrukturanalyse des Penta(ferrocenylsilans) **60** ( $x = 4$ ) konnte erstmalig ein Einblick in die Konformation der PFS im Festkörper gewonnen werden. Das Oligomer bildet eine lineare Kette, wobei die Ferroceneinheiten eine trans planare „Zig-Zag“-Konformation einnehmen.<sup>[136]</sup> Theoretische Rechnungen (*molecular-mechanics*) kommen zu dem gleichen Ergebnis.<sup>[72;150]</sup> Das Interesse an metallorganischen Polymeren ist aufgrund der potentiell interessanten optischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften in den letzten Jahren stark gestiegen. Es hat sich herausgestellt, dass die durch ROP von [n]Ferrocenophanen erhaltenen, hochmolekularen Homopolymere sehr interessante physikalische Eigenschaften aufweisen.<sup>[123;151-154]</sup> Ein Einsatz beispielsweise in LED's oder TFT's,<sup>[155]</sup> im Rahmen der supramolekularen Chemie,<sup>[156]</sup> als *etch-resists*<sup>[157;158]</sup> oder als Precursor für Eisen-haltige Keramiken ist möglich.<sup>[159;160]</sup> Die ROP von gespannten Metallocenophanen bietet einen guten Zugangsweg für derartige Polymere und ermöglicht es zudem, die Eigenschaften der Polymere auf der molekularen Ebene der Monomere zu steuern.

Wie bereits im Rahmen der Synthese von Polymeren durch ROP eindrucksvoll demonstriert wurde, zeigen gespannte [n]Ferrocenophane aufgrund der Ringspannung eine ausgeprägte Reaktivität. Direkt verbunden hiermit ist eine Schwächung der M–Cp-Bindung, der C<sub>ipso</sub>–E-Bindung sowie in [2]Metallocenophanen der E–E-Bindung. Besonders bemerkenswert sind Reaktionen, die mit einer Spaltung der M–Cp-Bindung einhergehen, da diese Bindung in den entsprechenden ungespannten Derivaten als äußerst stabil angesehen wird. *H. Braunschweig* konnte in einer Reihe von präzedenzlosen Reaktionen zeigen, dass diese Spaltung auch unter milden Bedingungen möglich ist. So lieferte die Umsetzung der stark gespannten [1]Boraferrocenophane **71** und **72** mit Übergangsmetallcarbonylkomplexen die homo- und heterodinuklearen Komplexe **73** und **74** (Schema 5).<sup>[65]</sup>



das am stärksten gespannte Derivat dieser Versuchsreihe (**45**) wurde hingegen in keinem Fall erreicht (Schema 6).<sup>[162]</sup>

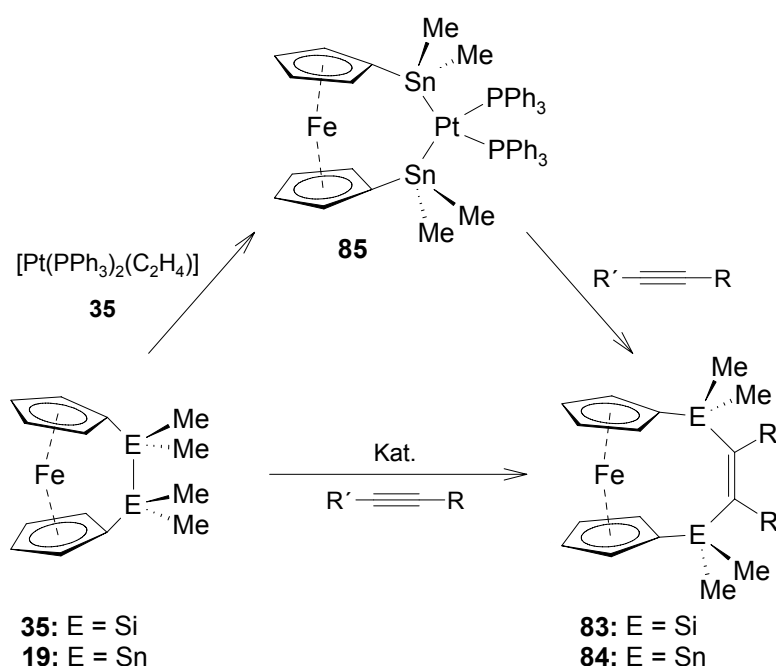
Die erhöhte Reaktivität der  $C_{ipso}$ -E-Bindung, die beispielsweise die anionisch induzierte ROP von gespannten [n]Metallophenanen ermöglicht, wurde mit einer Reihe von stöchiometrischen Umsetzungen belegt. So führt die Protonolyse von gespannten [1]Silaferrocenophanen mit HCl, HOTf oder HBF<sub>4</sub> zu einer Ringöffnungsreaktion unter Bildung von ungespannten einfachsubstituierten Ferrocenderivaten (**78**; Abb. 12).<sup>[163]</sup> Die  $C_{ipso}$ -E-Bindung in stark gespannten [1]Ferrocenophanen ist zudem außergewöhnlich reaktiv gegenüber niedervalenten Übergangsmetallkomplexen. Umsetzung von **52** oder **65** mit [Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (R = Me, Et)<sup>[143;144;164]</sup> bzw. von **52** oder **59** mit [Pt(COD)<sub>2</sub>]<sup>[78;145]</sup> führt in einer oxidativen Additionsreaktion zur Insertion des Pt(0)-Zentrums in die  $C_{ipso}$ -E-Bindung (Abb. 12). Im Gegensatz zur Protonolyse bleibt die Ringstruktur der eingesetzten *ansa*-Komplexe auch nach der oxidativen Addition vollständig erhalten. Wie zu erwarten, zeigen die gebildeten Spezies **63**, **64**, **79** und **80** im Vergleich zu den entsprechenden Ausgangsverbindungen jedoch einen deutlich kleineren tilt-angle  $\alpha$ . Eine ähnliche Reaktivität beobachteten Miyoshi et al. bei UV-Bestrahlung des kationischen *ansa*-Komplexes [Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P(Ph)(Fp)][PF<sub>6</sub>] (**81**; Fp = [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>]). Photolyse von **81** lieferte in einer bemerkenswerten intramolekularen Reaktion unter Abspaltung von CO und F<sup>-</sup>-Abstraktion vom PF<sub>6</sub>-Gegenion das [2]Ferrocenophan **82** (Abb. 12).<sup>[165]</sup>



**Abbildung 12.** Ausgewählte Reaktivität der  $C_{ipso}$ -E-Bindung in [n]Ferrocenophanen.

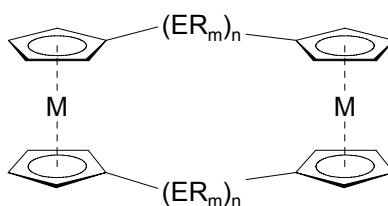
Mit der Übergangsmetall-vermittelten Funktionalisierung von Alkinen durch [2]Ferrocenophane konnte die gesteigerte Reaktivität der E-E-Bindung demonstriert werden (Schema 7). Bereits 1992 berichtete *I. Manners* über die homogen-katalysierte Bis(silylierung) einer Reihe von Alkinen durch **35** in Gegenwart von [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. Aufgrund der geringen Ringspannung von **35** läuft die Insertion der Alkine jedoch erst bei Temperaturen über 100 °C ab.<sup>[166]</sup> *Herberhold* und Mitarbeiter konnten zeigen, dass die analoge Reaktion mit der entsprechenden Zinnverbindung

**19** und  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  als Katalysator nicht funktioniert, wohl aber unter Verwendung katalytischer Mengen an  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ . Die bis(stannylierten) Produkte **84** konnten zudem über eine zweistufige Synthesesequenz erhalten werden. Umsetzung von **19** mit  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  liefert durch oxidative Addition der Sn–Sn-Bindung an das Pt(0)-Zentrum das Insertionsprodukt **85**, welches mit Alkinen zu **84** umgesetzt werden kann. Da die Sn–Sn-Bindung deutlich labiler ist als die Si–Si-Bindung, laufen sowohl die Platininsertionsreaktion, als auch die katalytische Bis(stannylierung) der Alkine schon bei RT ab.<sup>[167]</sup>



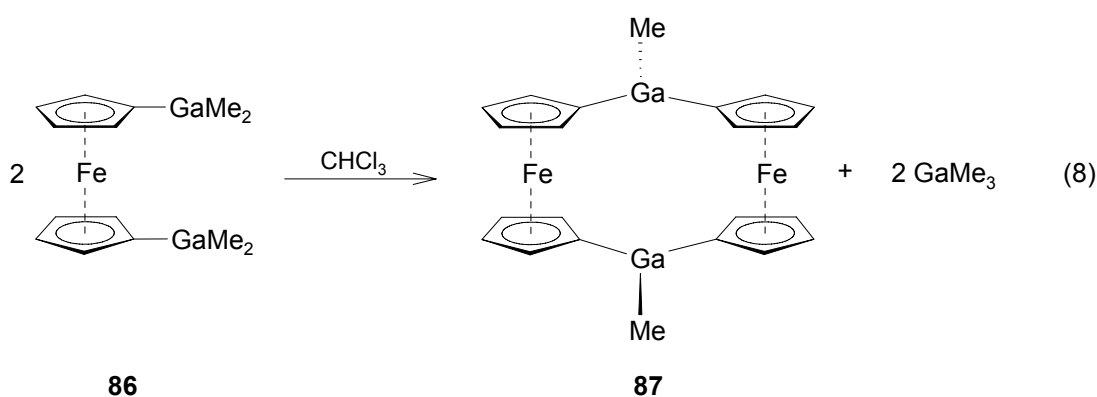
**Schema 7.** Übergangsmetall-katalysierte Bis(silylierung) von [2]Ferrocenophanen.

Den [n]Metallophenanen eng verwandt sind die sogenannten [n.n]Metallophenane. Diese sind durch die Verbrückung zweier Metallophenaneinheiten durch jeweils n Brückenatome charakterisiert (Abb. 13) und stellen somit formal das ungespannte Dimer der entsprechenden [n]Metallophenane dar.



**Abbildung 13.** Allgemeine Darstellung von [n.n]Metallophenanen.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe derartiger Verbindungen mit  $n = 0-4$  dargestellt und charakterisiert. So ist es beispielsweise gelungen, durch Lösen von 1,1'-Bis(dimethylgallyl)-ferrocen (**86**) in Chloroform, das [1.1]Digallaferrocenophan **87** zu isolieren (Gl. 8).<sup>[168]</sup> **87** ist eines der wenigen Beispiele, in denen Gallium eine verbrückende Stellung zwischen mehreren Ferrocenylresten einnimmt.<sup>[169;170]</sup> Durch die Arbeiten von *J. C. Smart* sind bis heute die [0.0]Metallophenane von fast allen Übergangsmetallen der ersten Reihe bekannt.<sup>[171]</sup> Analoge [1.1]Metallophenane, hauptsächlich [1.1]Ferrocenophane, sind mit verschiedenen Brückenelementen ( $B^-$ ,<sup>[172]</sup> Ga,<sup>[173]</sup> In,<sup>[173]</sup> C,<sup>[174]</sup> Si,<sup>[116;175]</sup> Sn,<sup>[176]</sup> Pb,<sup>[177]</sup> P<sup>[178;179]</sup>) realisiert worden.



Die Synthesestrategien sind hierbei vielfältig, wobei bisher keine allgemeingültige und effiziente Methode entwickelt werden konnte. So wurden einige [1.1]Ferrocenophane als Nebenprodukt der ROP des entsprechenden Monomers in geringen Ausbeuten isoliert ( $< 32\%$ ; Si, P, Sn). Noch geringere Ausbeuten lieferten größtenteils die Umsetzungen von **23** mit geeigneten Elementdihalogeniden ( $< 5\%$ ; Sn, Pb, P); eine Ausnahme hierfür bildet die Synthese des Gallium- bzw. des Indium-verbrückten Derivats (18% bzw. 58%). Zusätzlich wurden vereinzelt noch mehrstufige Synthesen entwickelt ( $B^-$ , C, Ga, Si, P), die jedoch speziell auf einen bestimmten Verbindungstyp zugeschnitten und deshalb nicht breit anwendbar sind. Die Komplexe dieser Verbindungsklasse sind vor allem als Modellsubstanzen für die entsprechenden metallorganischen Polymere von großem Interesse. Bisherige Studien haben sich hauptsächlich auf die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften konzentriert. Im Einklang mit dem Vorhandensein von zwei miteinander kommunizierenden Eisenzentren zeigen [1.1]Ferrocenophane typischerweise zwei vollkommen reversible Oxidationspotentiale im CV-Spektrum, welche in Abhängigkeit des Brückenelements mehr oder weniger stark separiert aufgefunden werden. Das Ausmaß der Separierung ( $\Delta E_{1/2}$ ) dient hierbei als eine Sonde für die Stärke der vorherrschenden Wechselwirkung (Tab. 2). Demnach ist in dem [1.1]Ferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiCl}_2]_2$  (**88**) die am stärksten ausgeprägte Fe-Fe-Wechselwirkung zu erwarten.<sup>[175]</sup>

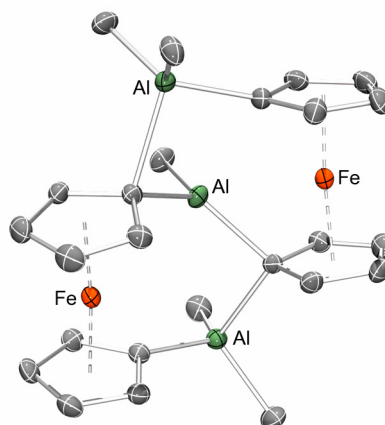
Analoge [n.n]Metallocenophane mit  $n > 1$  sind hingegen bisher nur mit Eisen als Zentralmetall und mit Kohlenstoffbrücken beschrieben.

**Tabelle 2.**  $\Delta E_{1/2}$  [mV] in ausgewählten [1.1]Ferrocenophanen  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ERR}']_2$ .

E	B <sup>-</sup>	Ga	Ga	In	C	Si	Si	Sn	Pb	P
R	Me	Ar <sup>a</sup>	Me	Ar <sup>a</sup>	H	Cl	Me	tBu	Ph	Ph
R'	Me	–	Pyr <sup>b</sup>	–	H	Cl	Me	tBu	Ph	Ph
$\Delta E_{1/2}$ [mV]	270	300	200	270	200	350	250	270	279	n. b. <sup>c</sup>
Lit.	[172]	[173]	[168]	[173]	[174]	[175]	[116]	[176]	[177]	–

Ar<sup>a</sup> = 2-(Me<sub>2</sub>-NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. <sup>b</sup> Pyr = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. <sup>c</sup> nicht bestimmt.

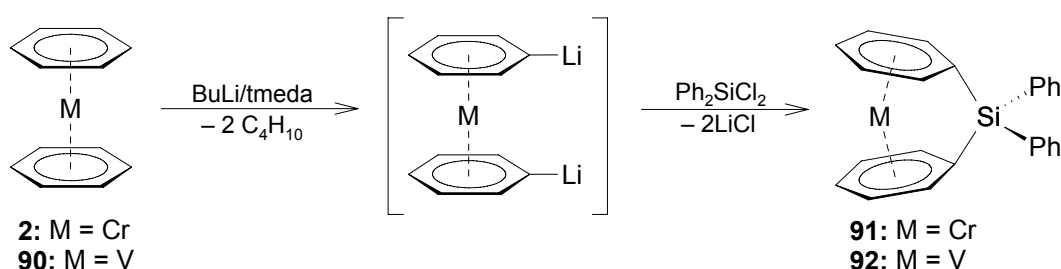
Aluminium-substituierte Metallocene sind in der Literatur bisher kaum beschrieben, insbesondere in Form von [n]Metallocenophanen und [n.n]Metallocenophanen. Mit Ausnahme von zwei bekannten Beispielen Aluminium-verbrückter [1]Ferrocenophane zeichnen sich die wenigen Ferrocenylalane durch die Koordination zweier Aluminiumatome an das gleiche Cp-Kohlenstoffatom aus.<sup>[180-182]</sup> Kürzlich ist es *H. Braunschweig* und seinen Mitarbeitern gelungen, dimere und trimere Ferrocenophane darzustellen, welche verbrückende Aluminiumatome besitzen. So führte die Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen (**23**) mit Me<sub>2</sub>AlCl unter AlMe<sub>3</sub>-Eliminierung zu dem Ferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2]_2\text{Al}_3\text{Me}_5$  (**89**), welches eine eher ungewöhnliche Festkörperstruktur aufweist (Abb. 14).<sup>[183]</sup>



**Abbildung 14.** Festkörperstruktur von **89**.

Zu den Metallocenen verwandte Verbindungen sind die Bis(aren)metall-Komplexe, dessen bekanntester Vertreter das Bis(benzol)chrom (**2**) ist. Obwohl diese Verbindungsklasse schon seit langem bekannt ist, wurde diesem Gebiet im Vergleich zu den Metallocenen weit weniger

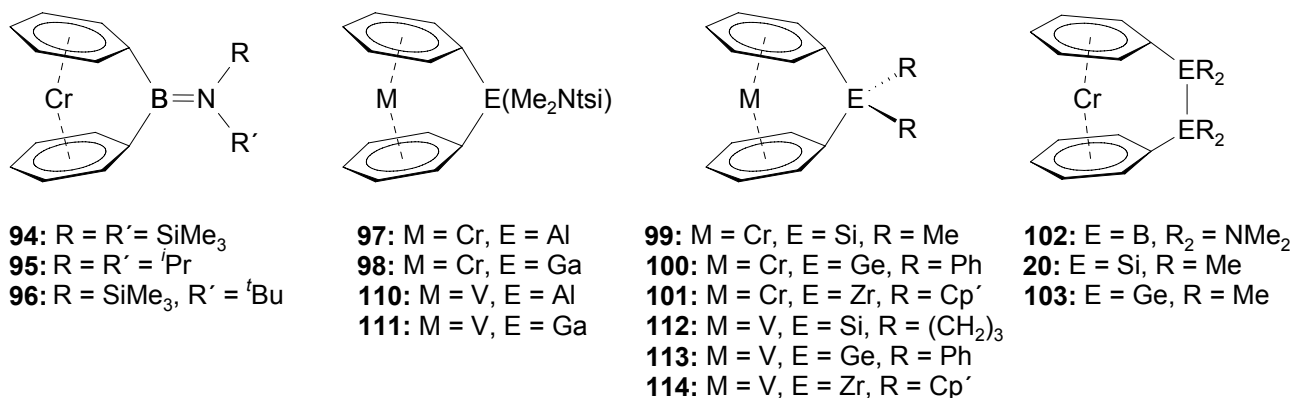
Beachtung geschenkt. Den [n]Metallocenophanen entsprechende [n]Metalloarenophane konnten erst in den letzten 15 Jahren dargestellt und charakterisiert werden. Vorangetrieben wurde die Forschung auf diesem Gebiet vor allem durch die Arbeitsgruppe um *C. Elschenbroich*. Er konnte beispielsweise erstmalig die Silicium-verbrückten *ansa*-Komplexe von Bis(benzol)chrom (**91**) und Bis(benzol)vanadium (**92**) durch sukzessive Umsetzung von **2** bzw. Bis(benzol)vanadium,  $[V(\eta^6-C_6H_6)_2]$  (**90**), mit BuLi/tmeda und  $Cl_2SiPh_2$  darstellen (Schema 12).<sup>[47]</sup> In Analogie zu den *ansa*-Metallocenen resultiert durch die Verbrückung der beiden Benzolringe eine signifikante Molekülspannung in diesen Systemen. Der mittels Kristallstrukturanalyse bestimmte tilt-angle  $\alpha = 14.4^\circ$  belegt den gespannten Charakter von **91**.



**Schema 12.** Strategie zur Darstellung der gespannten [n]Metalloarenophane **91** und **92**.

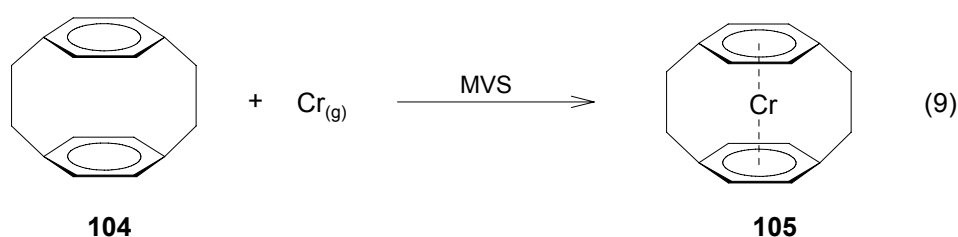
Die selektive Dimetallierung von Bis(benzol)chrom konnte bereits 1968 durch Umsetzung von **2** mit einem Überschuss an BuLi in Gegenwart von tmeda (jeweils 5–6 Äq.) erreicht und mit Hilfe von Abfangexperimenten belegt werden.<sup>[48]</sup> Im Gegensatz zu **23** wurde die genaue Zusammensetzung und Struktur dieser hochreaktiven Spezies bis heute jedoch nicht bestimmt. Erst seit einigen Jahren scheint sich die Isolierung von  $[Cr(\eta^6-C_6H_5Li)_2] \cdot (tmeda)$  (**93**) für die selektive Synthese von substituierten Bis(benzol)chrom-Derivaten zu etablieren. Durch Umsetzung von **93** mit geeigneten Elementdihalogeniden wurde die Darstellung weiterer gespannter [1]Chromoarenophane (**94–101**) mit diversen Brückenelementen (B,<sup>[184]</sup> Al,<sup>[67]</sup> Ga,<sup>[67]</sup> Si,<sup>[185-187]</sup> Ge,<sup>[188]</sup> Zr<sup>[189]</sup>) ermöglicht, darunter auch zweikernige und spirozyklische Spezies. Die Anzahl entsprechender [2]Metalloarenophane ist dagegen auf Komplexe mit B,<sup>[184]</sup> Si<sup>[39]</sup> und Ge<sup>[188]</sup> in verbrückender Position limitiert (**102–104**; Abb. 15). Im Vergleich zu den ausgiebig untersuchten [n]Ferrocenophanen sind strukturelle Daten bisher nur von einigen wenigen Derivaten erhältlich (Tab. 3), wobei die größte Ringdeformation in der von *H. Braunschweig* und Mitarbeitern isolierten Bor-verbrückten Verbindung **96** beobachtet wurde ( $\alpha = 26.6^\circ$ ).<sup>[184]</sup> Das einzige strukturell charakterisierte [2]Chromoarenophan (**102**) ist, wie zu erwarten, weit weniger stark gespannt als die Verbindungen mit nur einem Brückenatom, zeigt jedoch immer noch eine deutliche Abwinkelung der beiden Benzolringe zueinander ( $\alpha = 10.1^\circ$ ).<sup>[184]</sup> Aufgrund

des geringeren Ring–Ring-Abstands in Bis(benzol)chrom (322 pm; vgl. Ferrocen: 335 pm) sind die in gespannten [n]Chromoarenophanen gefundenen Neigungswinkel  $\alpha$  stets kleiner als die in vergleichbaren [n]Ferrocenophanen.



**Abbildung 15.** Ausgewählte gespannte [n]Metalloarenophane **94–104** (M = Cr) und **106–110** (M = V).

Ein alternativer Zugangsweg zur Darstellung von verbrückten Bis(benzol)chrom-Komplexen bietet die Co-Kondensation von Metaldampf und Ligand. Mit Hilfe dieser Methode konnte *C. Elschenbroich* 1978 den Paracyclophanchrom-Komplex **105** synthetisieren (Gl. 9).<sup>[190]</sup> Durch Kombination von MVS-Techniken mit normalen nasschemischen Methoden (reduktive Kopplung) konnten zudem das Silicium-verbrückte Analogon zu **105**, [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**106**; Abb. 17),<sup>[39]</sup> sowie die [2]Chromoarenophane **20**<sup>[39]</sup> und **103**<sup>[188]</sup> in geringen Ausbeuten isoliert werden.



Zusätzlich zu **92** wurden einige weitere Beispiele Vanadium basierter [n]Metalloarenophane beschrieben, die durch sukzessive Umsetzung von Bis(benzol)vanadium mit BuLi/tmeda und den entsprechenden Elementdihalogeniden erhalten werden konnten. [1]Vanadoarenophane (**110–114**) sind bisher nur mit Al,<sup>[67]</sup> Ga,<sup>[67]</sup> Si,<sup>[185;186]</sup> Ge<sup>[188]</sup> und Zr<sup>[189]</sup> in verbrückender Position realisiert worden (Abb. 15), wobei die Anzahl an strukturell charakterisierten Verbindungen relativ gering ist. Im Gegensatz hierzu sind [2]Vanadoarenophane bislang gänzlich unbekannt. Analog zu den oben besprochenen Chromverbindungen zeigen die



[1]Vanadoarenophane ebenfalls eine signifikante Ringdeformation. Aufgrund des verlängerten Ring–Ring-Abstands in Bis(benzol)vanadium (332 pm) ist diese jedoch deutlich stärker ausgeprägt (Tab. 3). Die zweikernige Verbindung **115** weist mit einem tilt-angle  $\alpha = 20.2^\circ$  bis heute die größte Abwinkelung in der Reihe der Vanadium-basierten *ansa*-Komplexe auf (Abb. 16).<sup>[185]</sup>

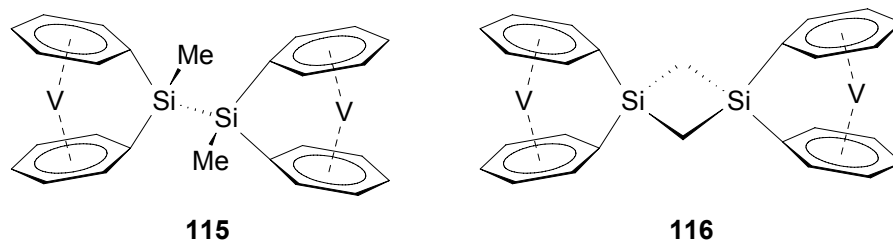


Abbildung 16. Zweikernige [1]Silavanadoarenophane **115** und **116**.

EPR-Spektroskopie an diesen radikalischen Vanadium- $d^5$ -Systemen zeigte, dass die Verbückung der beiden Benzolringe mit einer Erhöhung der Metall-Ligand-Spindelokalisierung verbunden ist.<sup>[47;188;189]</sup> Eher überraschend ist hingegen, dass die EPR-spektroskopischen Untersuchungen von **115** und dem zweikernigen, spirozyklischen Derivat **116** trotz der großen V–V-Separierung auf eine signifikante Metall–Metall-Wechselwirkung hindeuten.<sup>[185;186]</sup>

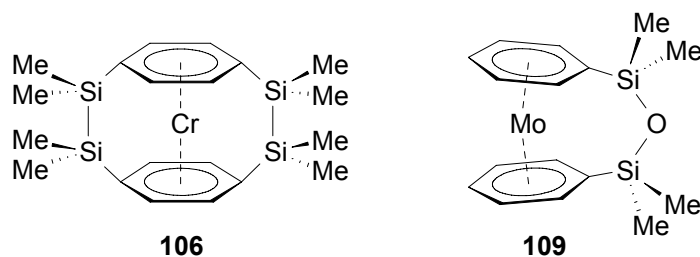
Tabelle 3. tilt-angle  $\alpha$  [°] in ausgewählten [n]Metalloarenophanen  $[M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2(\text{ER}_m)_n]$  (M = Cr, V; n = 1, 2).

M	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	R	$\alpha$ [°]	Lit.	M	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	R	$\alpha$ [°]	Lit.
Cr	B	–	N <sup>t</sup> BuA <sup>a</sup>	26.6	[184]	Cr	B	B	NMe <sub>2</sub>	10.1	[184]
Cr	Al	–	Me <sub>2</sub> Ntsi <sup>b</sup>	11.8	[67]	V	Al	–	Me <sub>2</sub> Ntsi <sup>b</sup>	14.7	[67]
Cr	Ga	–	Me <sub>2</sub> Ntsi <sup>b</sup>	13.2	[67]	V	Ga	–	Me <sub>2</sub> Ntsi <sup>b</sup>	15.6	[67]
Cr	Si	–	Ph	14.4	[47]	V	Si	–	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	19.9	[186]
Cr	Ge	–	Ph	14.4	[188]	V	Zr	–	Cp <sup>c</sup>	3.7	[189]

A = SiMe<sub>3</sub>. <sup>b</sup> Me<sub>2</sub>Ntsi = C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SiMe<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>). <sup>c</sup> Cp<sup>′</sup> = ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>–</sup>Bu).

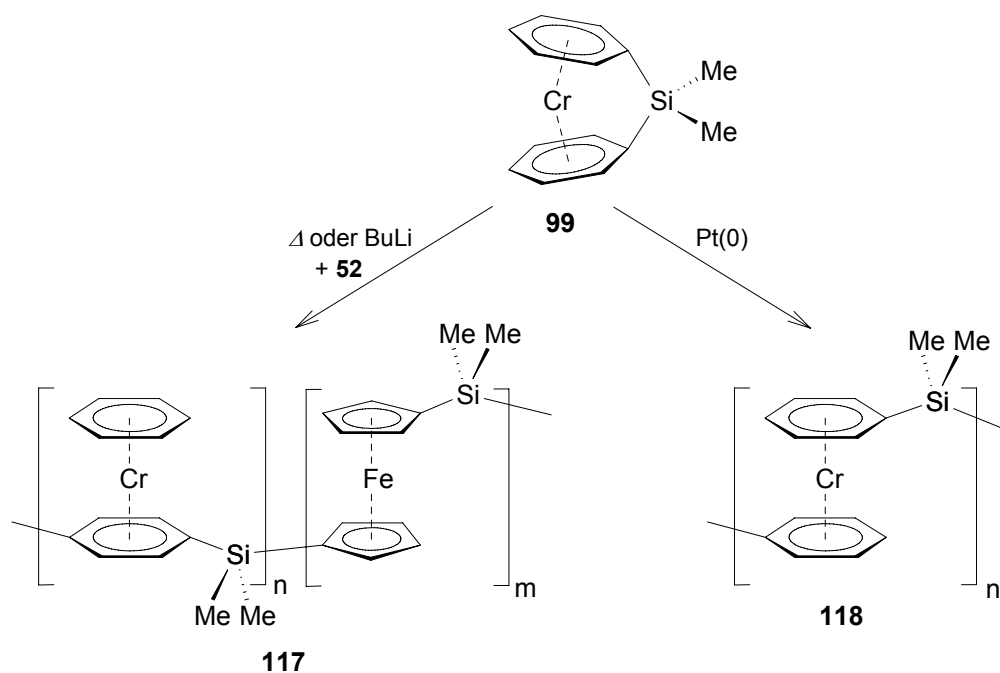
Zu den genannten verbrückten Bis(benzol)chrom-Komplexen analoge Bis(benzol)molybdän-Komplexe sind nicht bekannt. Dies ist sicherlich auf die erhöhte Empfindlichkeit von Bis(benzol)molybdän,  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**107**), gegenüber Bis(benzol)chrom zurückzuführen. In der Literatur findet sich bisher lediglich eine Publikation, die sich mit der Dimetallierung und Funktionalisierung von **107** beschäftigt. Green et al. berichten hierbei auch über die Darstellung eines über drei Atome verbrückten Derivats (**109**), welches als Nebenprodukt der Reaktion von

$[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**108**) mit  $\text{Cl}_2\text{SiMe}_2$  und anschließender Hydrolyse in geringen Ausbeuten erhalten werden konnte (Abb. 17). Die angegebene Konstitution im Festkörper ist zwar durch eine Kristallstruktur bestimmt worden, jedoch werden von den Autoren keine weiteren Daten wie Bindungslängen, Winkel oder der tilt-angle  $\alpha$  angegeben. Aufgrund der dreiatomigen Brücke ist jedoch zu erwarten, dass **109** nicht als gespannte Verbindung angesehen werden kann.<sup>[191]</sup>



**Abbildung 17.** Paracyclophanchrom-Komplex **106** und das [3]Molybdoarenophan **109**.

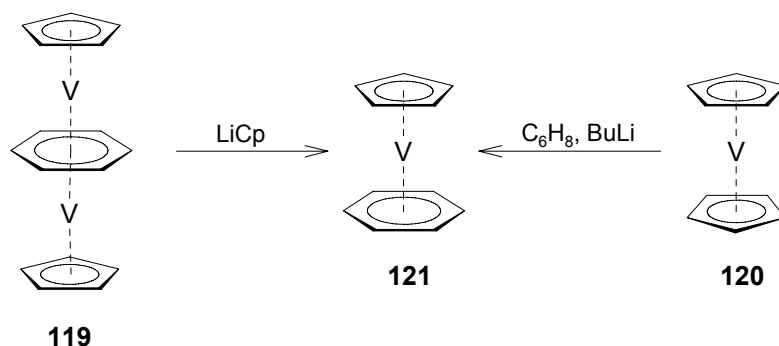
Die Reaktivität der gespannten Bis(aren)metall-Komplexe wurde bisher kaum untersucht. Vereinzelt Studien haben sich hierbei hauptsächlich auf das Polymerisationsverhalten konzentriert. Alle Versuche zur thermisch induzierten ROP scheiterten jedoch an der thermischen Labilität der Monomere. So resultierte das Erhitzen der gespannten *ansa*-Komplexe **94** und **102** lediglich in der Zersetzung der Monomere unter Bildung eines Chromspiegels und nicht zur Darstellung von Homopolymeren.<sup>[184]</sup>



**Schema 13.** Darstellung der Homo- (**117**) und Co-Polymere (**118**) durch ROP von **99**.

Auch die anionisch induzierte ROP blieb erfolglos.<sup>[192]</sup> *I. Manners* und seinen Mitarbeitern gelang jedoch *via* thermischer bzw. anionisch induzierter ROP die Darstellung eines Co-Polymers (**117**) ausgehend von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}_2]$  (**99**) und  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]$  (**52**).<sup>[187]</sup> Durch Übergangsmetall-katalysierte ROP von **99** konnte vor kurzem erstmalig ein Homopolymer (**118**) synthetisiert werden, welches aus sich wiederholenden Bis(benzol)chrom-Einheiten aufgebaut ist (Schema 13).<sup>[193]</sup>

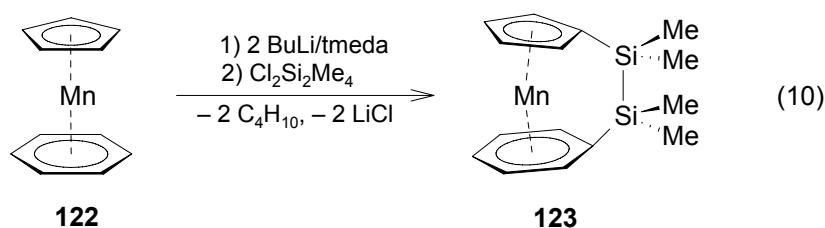
Die heteroleptischen M(I)-Sandwichkomplexe  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  können als eine Art Bindeglied zwischen den Bis(benzol)metall-Komplexen mit einem M(0)-Zentrum und den Metallocenen mit einem M(II)-Zentrum angesehen werden. Die paramagnetische Vanadium-basierte Verbindung,  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**), ist sowohl durch Umsetzung des Tripledecker-Komplexes **119** mit LiCp, als auch durch reduktiven Ringaustausch in Vanadocen,  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  (**120**), in relativ guten Ausbeuten zugänglich (Schema 14).<sup>[194]</sup> In der Literatur finden sich kaum Untersuchungen zur Reaktivität; lediglich die Bildung des Anions durch Reduktion mit elementarem Lithium ist beschrieben.<sup>[194]</sup> Aufgrund des relativ großen Ring–Ring-Abstands (361 pm) im Vergleich zu Ferrocen (332 pm) sollte eine Verbrückung der beiden Ringe zu extrem stark gespannten Systemen führen, welche ideal für die ROP geeignet wären. Die hieraus abgeleiteten paramagnetischen Polymere lassen sehr interessante elektronische und magnetische Eigenschaften erwarten.



**Schema 14.** Alternative Synthesestrategien zur Darstellung von  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**).

Über die Darstellung des analogen unsymmetrischen Komplexes  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**122**) wurde bereits 1966 von *E. O. Fischer* und *S. Breitschaft* berichtet.<sup>[195]</sup> Zwar war diese Verbindung bereits Gegenstand mehrerer spektroskopischer<sup>[196-200]</sup> und theoretischer Studien,<sup>[201-205]</sup> ihre Reaktivität wurde jedoch noch nicht im Detail untersucht, was wahrscheinlich auf die äußerst geringe Ausbeute bei der Synthese (2–4%) zurückzuführen ist. Es

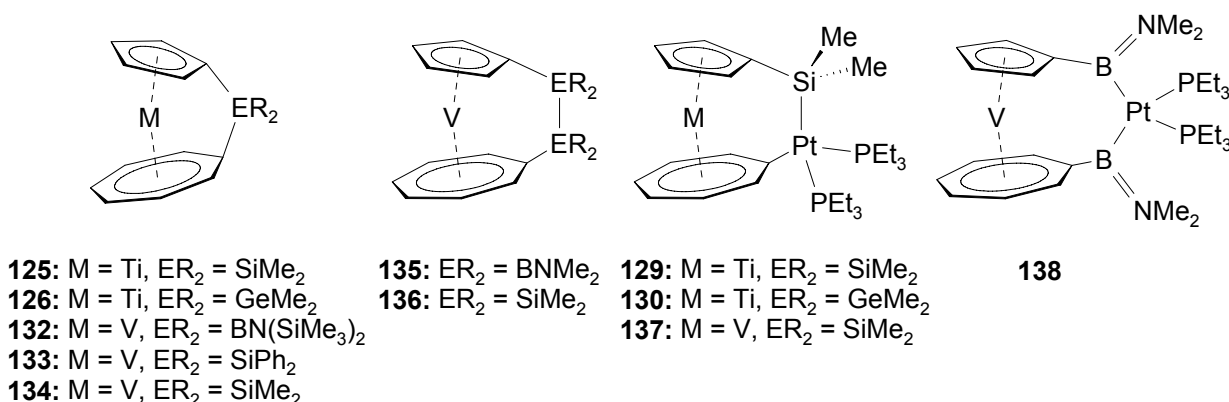
sollte jedoch erwähnt werden, dass einige frühere Untersuchungen die Möglichkeit nahe legen, **122** durch Reaktion mit BuLi in Gegenwart von tmeda zu deprotonieren.<sup>[206-208]</sup> Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde jedoch nicht charakterisiert, sondern *in situ* mit verschiedenen Elementhalogeniden umgesetzt. Die so erhaltenen Abfangprodukte lassen auf die Bildung eines intermediären, dimetallierten Metallocens schließen. Die Konstitution der Abfangprodukte konnte jedoch lediglich aus NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet werden. Außerdem wurden in mehreren Fällen wegen der unvollständigen Metallierung der Ausgangsverbindung nicht aufzutrennende Produktgemische erhalten.<sup>[207]</sup> Unter den bisher charakterisierten Verbindungen befinden sich einige 1,1'-disubstituierte Verbindungen sowie ein Beispiel für ein [2]Silamanganoarenophan,  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**123**).<sup>[207;208]</sup> Die Synthese von **123** verläuft in sehr schlechten Ausbeuten über die sukzessive Umsetzung von **122** mit BuLi/tmeda und  $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  (Gl. 10). Bisher konnten weder die Strukturen der 1,1'-disubstituierten Komplexe noch von **123** durch Röntgenstrukturanalysen verifiziert werden. Aufgrund der zweiatomigen Brücke ist bei **123** jedoch nur eine geringe Molekülspannung zu erwarten.



Während bei den heteroleptischen Sandwichkomplexen des Typs  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  keine strukturell gesicherten *ansa*-Verbindungen bekannt sind, wurde vor allem in den letzten Jahren eine Reihe von verbrückten  $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{M}(\eta^7\text{-Tropylium})$ -Komplexen beschrieben. Diese Verbindungsklasse ist isoelektronisch zu den Bis(benzol)metall-Komplexen und besitzt dementsprechend formal ein  $\text{M}(0)$ -Übergangsmetallzentrum. Üblicherweise werden diese Komplexe als Trocicen ( $\text{M} = \text{Ti}$ ), Trovacen ( $\text{M} = \text{V}$ ) und Trochrocen ( $\text{M} = \text{Cr}$ ) bezeichnet, die entsprechenden *ansa*-Derivate als [n]Troti-, [n]Trova- und [n]Trochrocenophane. Somit weisen diese eine  $d^4$ -,  $d^5$ - bzw.  $d^6$ -Konfiguration auf. Die selektive Dimetallierung von Trocicen,  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**124**), wurde bereits 1991 durch *M. D. Rausch* publiziert und durch NMR-spektroskopische Experimente sowie Abfangexperimente belegt.<sup>[49]</sup> 2004 berichteten *M. Tamm* et al. über die Darstellung und vollständige Charakterisierung des ersten stark gespannten *ansa*-Komplexes,  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$  (**125**).<sup>[209]</sup> Kurze Zeit später konnte auch die analoge Germanium-Verbindung,  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{GeMe}_2]$  (**126**), erfolgreich isoliert werden (Abb. 18).<sup>[210]</sup> Sowohl experimentelle, als auch theoretische Untersuchungen



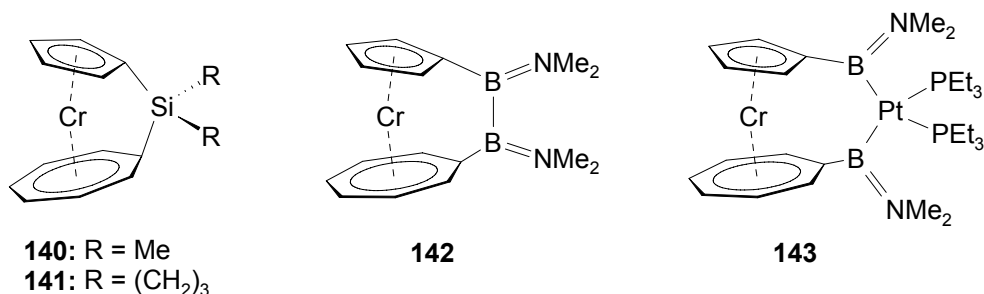
Analoge [n]Trovacenophane wurden auf einem analogen Syntheseweg ausgehend von Trovacen,  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**131**), erhalten. Vor allem die Arbeitsgruppen um *C. Elschenbroich* und *H. Braunschweig* waren in diesem Gebiet in den letzten Jahren aktiv. Bisher konnten [1]Trovacenophane (**132–134**) und [2]Trovacenophane (**135** und **136**) mit  $\text{B}^{[211]}$  und  $\text{Si}^{[50;214]}$  als verbrückendes Element realisiert werden (Abb. 17). Kristallstrukturanalysen belegen das Vorhandensein von signifikanter Ringspannung. Analog zu den [1]Troticenophanen zeigen insbesondere die Winkel  $\beta$  der Cht–E-Einheiten außergewöhnlich große Werte (Tab. 4). EPR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten den bei den verbrückten Bis(benzol)vanadium-Komplexen beobachteten Trend, dass ein zunehmender tilt-angle  $\alpha$  mit einer Zunahme der Metall-Ligand-Spindelokalisierung einhergeht (*siehe oben*). Die Ringspannung des [1]Silatrovacenophans **134** konnte erneut für eine regioselektive Insertion eines niedervalenten Pt(0)-Zentrums in die gespannte  $\text{C}^{\text{ht}}\text{C}^{\text{ipso}}\text{-Si}$ -Bindung unter Bildung von **137** genutzt werden.<sup>[214]</sup> Durch eine Pt-vermittelte Aktivierung der B–B-Bindung von **135** ist zudem die Isolierung des [3]Diboraplatinatrovacenophans **138** gelungen (Abb. 18).<sup>[211]</sup> Das Polymerisationsverhalten dieser Systeme wurde bislang nicht untersucht.



**Abbildung 18.** Bisher bekannte [n]Troticenophane und [n]Trovacenophane (n = 1–3).

Alle Versuche, die entsprechenden [n]Trochrocenophane darzustellen, scheiterten bisher an der selektiven Dimetallierung der beiden Ringe. Durch eine zweistufige Umsetzung von Trochrocen,  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**139**), mit einem *t*BuLi/tmeda-Gemisch und den entsprechenden Elementhalogeniden konnten *Braunschweig* et al. kürzlich verschiedene gespannte [1]- und [2]Trochrocenophane (**140–142**) (Abb. 19) erhalten.<sup>[212;213]</sup> Wie aus den Kristallstrukturanalysen hervorgeht, besitzen diese Verbindungen ebenfalls eine signifikante Ringspannung (Tab. 4). Erste Versuche zur Reaktivität zeigten, dass die Umsetzung von Verbindung **142** mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ , wie bei **135**, zur Insertion in die Bor–Bor-Bindung führt.<sup>[213]</sup> Das Produkt der oxidativen

Addition (**143**) konnte analog zu dem [3]Platinadiboratrovacenophane **138** isoliert und strukturell charakterisiert werden (Abb. 19). Über das Polymerisationsverhalten ist bislang noch nichts bekannt.



**Abbildung 19.** Bisher bekannte [n]Trochrocenophane **140–143**.

Ziel dieses Abschnitts ist die Darstellung und Charakterisierung von gespannten [n]Metalloarenophanen. Hierbei werden die homoleptischen Sandwichkomplexe [Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (**1**), [V( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] (**93**), [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] (**2**), [Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] (**107**) sowie die heteroleptischen Systeme [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)] (**139**) und [Mn( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] (**122**) als Ausgangsverbindungen dienen. Von besonderem Interesse ist zudem die Optimierung von bereits bekannten bzw. die Entwicklung neuer Synthesestrategien für die selektiven Dimetallierung dieser Verbindungen sowie die Isolierung und strukturelle Charakterisierung der hieraus resultierenden hochreaktiven Komplexe. Durch Umsetzung mit geeigneten Elementdihalogeniden soll eine Reihe an gespannten *ansa*-Komplexen mit verschiedenen Brückenelementen dargestellt werden. Von besonderem Interesse ist das Ausmaß der Moleküldeformation und somit die Größenordnung der Ringspannung in diesen Systemen, die unter Verwendung von spektroskopischen und kristallographischen Methoden bestimmt werden sollen. Die Auswirkungen einer Verbrückung werden mit Hilfe von optischer Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen eingehend untersucht. Ein weiterer Schwerpunkt stellen die Untersuchungen zur Reaktivität der gespannten [n]Metalloarenophane gegenüber niedervalenten Übergangsmetallkomplexen besonders im Hinblick auf die Funktionalisierung von ungesättigten organischen Substraten wie z.B. von Alkinen dar. Des Weiteren soll die vorhandene Ringspannung zur Darstellung von Übergangsmetall-haltigen Polymeren durch ROP ausgenutzt werden, wobei diese Experimente in Zusammenarbeit mit *I. Manners* erfolgen werden.





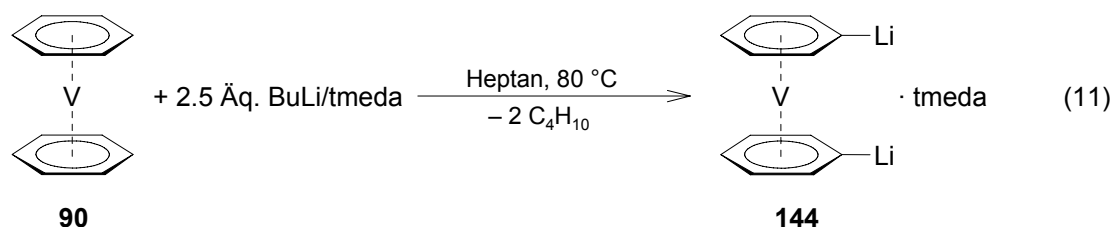
## II Ergebnisse und Diskussion

### 1 Bis(benzol)vanadium, $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**90**)

Den zahlreich beschriebenen gespannten  $[\text{n}]$ Ferrocenophanen stehen bisher nur wenige Beispiele entsprechender  $[\text{n}]$ Vanadoarenophane gegenüber (*siehe oben*). Die Ursache hierfür liegt zum einen in der schlechteren Zugänglichkeit des Vorläufermoleküls,  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**90**), begründet. Zum anderen wird in der Literatur keine detaillierte Vorschrift zur selektiven Dimetallierung von **90** beschrieben. Alle bislang bekannten *ansa*-Komplexe wurden durch sukzessive Umsetzung von **90** mit einem Überschuss an BuLi/tmeda in Cyclohexan und anschließender Umsetzung mit den geeigneten Elementdihalogeniden erhalten. Hierbei wurde die hochreaktive, dilithiierte Zwischenstufe weder isoliert noch eingehend charakterisiert. Um eine gezielte Synthese von gespannten  $[\text{n}]$ Vanadoarenophanen bzw. von  $[\text{n}]$ Metallocenophanen im Allgemeinen zu ermöglichen, hat sich jedoch die Verwendung von gut definierten Vorläuferverbindungen als essentiell erwiesen. Nur so können unerwünschte Nebenreaktionen wie beispielsweise Zweifachsubstitution, Oligomerisierung oder Polymerisation weitestgehend unterdrückt, und die Bildung einer gekippten, thermodynamisch nicht bevorzugten Sandwichstruktur bewerkstelligt werden. Des Weiteren ist Bis(benzol)vanadium mit einer  $d^5$ -Elektronenkonfiguration und dementsprechend einem ungepaarten Elektron paramagnetisch, wodurch die Reaktionskontrolle und die Charakterisierung der gebildeten Produkte signifikant erschwert wird. Mittels paramagnetischer NMR-Spektroskopie können zwar die Protonen der Brückenliganden als breite Resonanzen beobachtet werden, die aufschlussreicheren Signale der  $\eta^6$ -gebundenen Benzolringe werden üblicherweise jedoch nicht detektiert. Aufgrund des relativ ähnlichen Ring–Ring-Abstands von **90** (332 pm) und Ferrocen (335 pm) zeigen die bisher bekannten  $[\text{n}]$ Vanadoarenophane eine ähnlich große Ringdeformation wie die entsprechenden  $[\text{n}]$ Ferrocenophane und sollten demnach ebenfalls eine ausgeprägte Reaktivität zeigen. Obwohl die Reaktivität in der Literatur kaum untersucht wurde, ist eine Anwendung als Monomere zur Darstellung von Übergangsmetall-haltigen Polymeren *via* ROP nahe liegend. Gerade durch das Vorhandensein von ungepaarten Elektronen sind Vanadium-basierte Polymere von besonderem Interesse, da viel versprechende elektronische und vor allem magnetische Eigenschaften zu erwarten sind. Die ROP von gespannten  $[\text{n}]$ Vanadoarenophanen könnte erstmalig den Zugang zu Übergangsmetall-haltigen, paramagnetischen Polymeren ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, die selektive Dimetallierung von Bis(benzol)vanadium (**90**) zu optimieren und die gezielte Synthese von stark gespannten *ansa*-Komplexen durch Umsetzung des dilithiierten

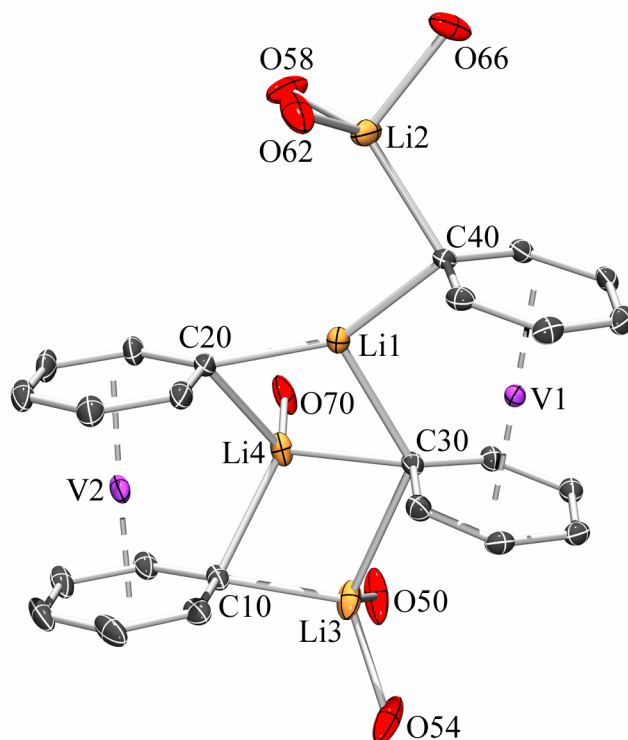
Sandwichkomplexes mit Elementdihalogeniden zu etablieren. Die Eignung dieser Verbindungs-  
klasse zur weiteren Funktionalisierung und Darstellung von Polymeren soll durch  
Reaktivitätsstudien und Polymerisationsexperimente untersucht werden.

### 1.1 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[V(\eta^6-C_6H_5Li)_2] \cdot (tmeda)$ (**144**)



Die Darstellung des Dilithiosalzes  $[V(\eta^6-C_6H_5Li)_2] \cdot (tmeda)$  (**144**) gelingt durch Umsetzung von Bis(benzol)vanadium (**90**) mit 2.5 Äquivalenten BuLi und tmeda in Heptan bei 80 °C über einen Zeitraum von 16 h (Gl. 11). Im Laufe der Reaktion ist ein Farbwechsel der Reaktionslösung von rot nach braun sowie die Bildung eines rot-braunen Feststoffs beobachtbar. **144** kann durch Filtration und Waschen mit Pentan in Form eines braunen Pulvers mit sehr guten Ausbeuten von 85% analytisch rein isoliert werden. Die luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung erweist sich als pyrophor, ist jedoch thermisch stabil und kann unter einer Argonatmosphäre unbegrenzt bei RT gelagert werden. **144** zeigt, wie zu erwarten, eine schlechte Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln wie Hexan, Toluol oder Ether, kann jedoch in thf unter Bildung einer tiefschwarzen Lösung gut umkristallisiert werden. Die Formulierung als  $[V(\eta^6-C_6H_5Li)_2] \cdot (tmeda)$ , d.h. die Koordination von einem Molekül tmeda pro  $[V(\eta^6-C_6H_5Li)_2]$ -Einheit, wird sowohl durch eine Elementaranalyse, als auch durch Abfangexperimente mit D<sub>2</sub>O und Me<sub>3</sub>SiCl belegt. Die Selektivität der Dimetallierung wird weiterhin durch die Bestimmung der Molekülstruktur von **144** im Kristall bestätigt (Abb. 20). Geeignete Einkristalle können durch Umkristallisation aus einer gesättigten thf-Lösung bei -80 °C erhalten werden. **144** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  in Form des thf-Addukts  $[V(\eta^6-C_6H_5Li)_2]_2 \cdot (thf)_7$  (**144**·thf); d.h. Lösen von **144** in thf führt zu einem Austausch des koordinierten tmeda-Liganden durch den stärkeren Donor thf. Die Festkörperstruktur besteht aus zwei, in 1,1'-Position deprotonierten Bis(benzol)vanadium-Fragmenten, welche über zwei verbrückende (Li1 und Li4), ein halbverbrückendes (Li3) sowie ein endständiges Lithiumatom (Li2) verknüpft sind. Die ungesättigten Lithiumzentren werden durch die Koordination der deprotonierten C<sub>ipso</sub>-Atome der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Einheiten und der thf-Sauerstoffatome stabilisiert. Aufgrund der starken Fehlordnung der thf-Moleküle erfordert die Strukturverfeinerung die Verwendung einer Kombination aus

*constraints* und *restraints*, weshalb die strukturellen Parameter dieser Fragmente von der folgenden Diskussion ausgeschlossen werden.



**Abbildung 20.** Molekülstruktur von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]_2 \cdot (\text{thf})_7$  (**144**·thf). Nur die Sauerstoffatome der koordinierten thf-Moleküle sind dargestellt. Im Kristallgitter eingebaute thf-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–Li2 3.0987(69), Li1–Li4 2.4031(68), Li3–Li4 2.5107(80), Li1–C20 2.1061(54), Li1–C30 2.2599(53), Li1–C40 2.1406(52), Li2–C40 2.1563(57), Li3–C10 2.1635(56), Li3–C30 2.4450(63), Li4–C10 2.1986(59), Li4–C20 2.2362(58), Li4–C30 2.2551(55), V2–X<sub>Ph1</sub> 1.668, V2–X<sub>Ph2</sub> 1.667, V1–X<sub>Ph3</sub> 1.672, V1–X<sub>Ph4</sub> 1.667, C20–Li1–C30 111.11(23), C20–Li1–C40 148.65(27), C30–Li1–C40 98.54(21), C10–Li3–C30 100.70(22), C10–Li4–C20 96.95(21), C10–Li4–C30 105.82(25), C20–Li4–C30 106.62(22), C10–Li4–O70 122.42(25), C20–Li4–O70 111.32(27), C30–Li4–O70 111.91(24), X<sub>Ph1</sub>–V2–X<sub>Ph2</sub> 177.8, X<sub>Ph3</sub>–V1–X<sub>Ph4</sub> 179.1 (X<sub>Ph1</sub> = Schwerpunkt C10–C15, X<sub>Ph2</sub> = Schwerpunkt C20–C25, X<sub>Ph3</sub> = Schwerpunkt C30–C35, X<sub>Ph4</sub> = Schwerpunkt C40–C45).

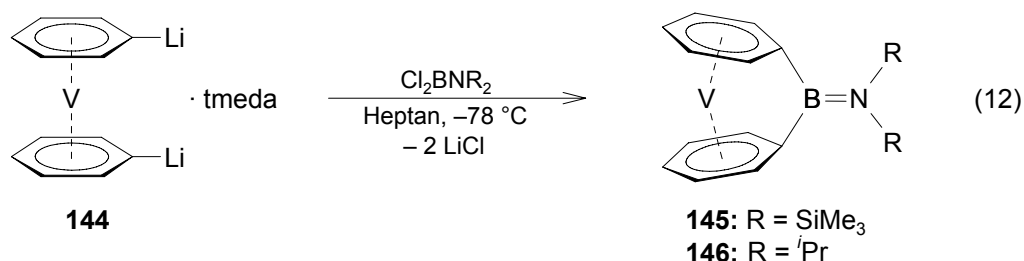
Es können vier unterschiedliche Lithiumumgebungen unterschieden werden: 1) Das halbverbrückende Lithiumatom Li3 wird in einer stark verzerrt tetraedrischen Geometrie aufgefunden. Eine Stabilisierung wird durch die Koordination zu zwei *C<sub>ipso</sub>*-Atomen zweier unterschiedlicher C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringe und zu zwei thf-Sauerstoffatomen erreicht. Der Li...C-Abstand Li3...C30 [2.4450(63) Å] ist hierbei deutlich länger als die anderen Li–C-Bindungen (*siehe unten*), jedoch signifikant kürzer als der vergleichbare Li2...C20-Kontakt [4.250 Å]. Ähnliche Stabilisierungseffekte wurden auch in der Kristallstruktur von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]_3 \cdot (\text{tmeda})_2$  (**25**) gefunden. Den Autoren zufolge dient diese Wechselwirkung zur Vervollständigung der

tetraedrischen Koordinationssphäre des ungesättigten Lithiumzentrums durch Ausbildung einer  $\eta^1$ -Bindung mit dem anionischen Kohlenstoffatom oder durch eine agostische Li...C–H-Wechselwirkung.<sup>[52]</sup> Aufgrund des relativ kurzen Li...C30-Abstands kann auch hier davon ausgegangen werden, dass eine derartige stabilisierende Wechselwirkung existiert. Das Fehlen von Wasserstoffatomen an C30 lässt eine Stabilisierung durch eine zusätzliche  $\eta^1$ -Bindung vermuten. 2) Beide Bis(benzol)vanadium-Fragmente fungieren über ihre deprotonierten  $C_{ipso}$ -Atome als zweizählige Liganden für jeweils ein verbrückendes Lithiumatom (Li1: C30 und C40; Li4: C10 und C20) und stabilisieren weiterhin das jeweils andere verbrückende Lithiumatom durch Ausbildung einer Bindung mit den innenständigen  $C_{ipso}$ -Atomen (Li1–C20; Li4–C30). Wie für eine Vierfachkoordination zu erwarten, befindet sich Li4 in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, wobei die vierte Koordinationsstelle durch ein zusätzliches thf-Sauerstoffatom besetzt wird. 3) Im Gegensatz hierzu verbleibt das ungesättigte Lithiumatom Li1 dreifach koordiniert und nimmt eine verzerrt trigonal-planare Anordnung ein ( $\Sigma = 358.2^\circ$ ). 4) Das endständige Lithiumzentrum Li2 ist vierfach koordiniert und geht Bindungen zu drei thf-Sauerstoffatomen sowie zu einem  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatom eines  $C_6H_5$ -Rings ein. Sowohl die Li–C-Bindungslängen [2.1061(54)–2.2599(53) Å],<sup>[51;52]</sup> als auch die Li–O-Abstände [1.9582(69)–2.0070(59) Å]<sup>[215-217]</sup> liegen innerhalb des erwarteten Bereichs. In Übereinstimmung mit den Bindungsverhältnissen in verwandten dilithiierten Sandwichkomplexen unterscheiden sich die Li...Li-Abstände der verbrückenden bzw. halbverbrückenden Lithiumzentren Li1, Li3 und Li4 [Li1...Li4 = 2.4031(68) und Li3...Li4 = 2.5107(80) Å] deutlich von dem zum terminalen Lithiumatom Li2 [Li1...Li2 = 3.0987(69) Å]. Die Abstände der beiden ersten Kontakte sind relativ kurz und vergleichbar zu den in Cyclohexyllithium gefundenen Werten.<sup>[218]</sup> Somit kann eine direkte Li–Li-Wechselwirkung diskutiert werden, wobei frühere Untersuchungen an Alkylolithium-Verbindungen<sup>[219;220]</sup> und an **25**<sup>[52]</sup> jedoch daraufhin deuten, dass eine derartige Stabilisierung eher schwach ausgeprägt ist. Wie erwartet, entsprechen die strukturellen Parameter der beiden Bis(benzol)vanadium-Fragmente dem ungespannten Charakter einer 1,1'-disubstituierten Sandwichverbindung. Die V–CH-Bindungslängen werden in einem engen Bereich zwischen 2.1716(32) und 2.1989(27) Å beobachtet. Auffällig sind die im Vergleich hierzu verlängerten V– $C_{ipso}$ -Abstände [zwischen 2.2355(25) und 2.2482(25) Å], was auf den anionischen Charakter der deprotonierten Kohlenstoffatome zurückzuführen ist. Die aromatischen Ringe zeigen mit einem tilt-angle  $\alpha = 0.7^\circ$  bzw.  $2.2^\circ$  erwartungsgemäß eine nahezu parallele Ausrichtung. Dieser Befund wird zusätzlich durch die lineare Anordnung der  $C_6H_5$ -Schwerpunkte mit den Vanadiumzentren unterstrichen ( $\delta = 179.1^\circ$  bzw.  $177.8^\circ$ ).

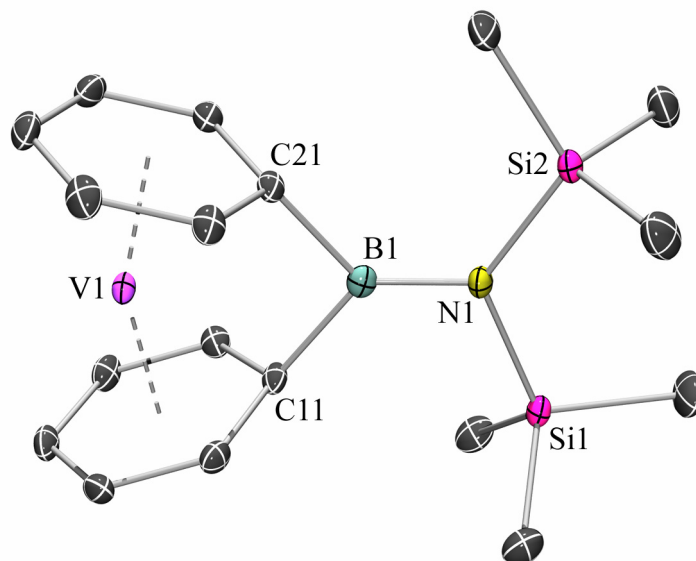
## 1.2 Darstellung von gespannten [n]Vanadoarenophanen ( $n = 1, 2$ )

Die selektive Dimetallierung von Bis(benzol)vanadium (**90**) mit BuLi in Gegenwart von tmeda unter Bildung des Basenstabilisierten 1:1-Addukts **144** ermöglicht die gezielte Synthese von gespannten [n]Vanadoarenophanen über den Weg einer Salzeliminierungsreaktion mit geeigneten Elementdihalogeniden. Von besonderem Interesse sind hierbei Bor- sowie Silicium-haltige Derivate, die aufgrund der Ringspannung eine ausgeprägte Folgereaktivität erwarten lassen.

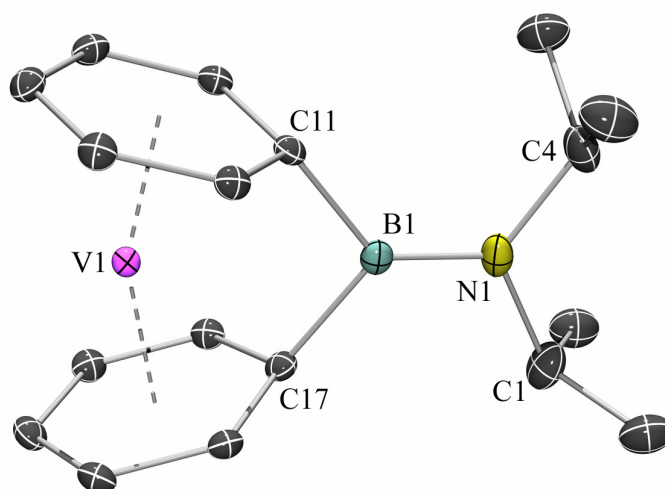
### 1.2.1 Darstellung und Struktur von $[V(\eta^6-C_6H_5)_2BNR_2]$ (**145**: $R = SiMe_3$ ; **146**: $R = ^iPr$ )



Umsetzung einer Suspension von  $[V(\eta^6-C_6H_5Li)_2] \cdot (tmeda)$  in Heptan mit einem Äquivalent  $Cl_2BN(SiMe_3)_2$  bzw.  $Cl_2BN^iPr_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  führt nach Erwärmen auf RT zu einer tiefroten, fast schwarzen Reaktionslösung und zur Bildung eines farblosen LiCl-Niederschlags. Durch Umkristallisation aus Hexan werden die Bor-verbrückten [1]Vanadoarenophane **145** bzw. **146** analysenrein als tiefrote, fast schwarze Feststoffe mit Ausbeuten von 75% bzw. 67% erhalten. Die stark gespannten Verbindungen erweisen sich als äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, zeigen unter einer Argonatmosphäre jedoch keine Anzeichen von Zersetzung. Die Charakterisierung gelingt eindeutig mittels Massenspektrometrie und EPR-Spektroskopie (*siehe unten*). Beide Komplexe sind im Vergleich zu den entsprechenden Bis(benzol)chrom-Derivaten thermisch außergewöhnlich stabil. Dementsprechend können die Molekülpeaks bei  $m/z = 376$  (**145**) bzw. 316 (**146**) mit hoher Intensität in den Massenspektren detektiert werden, wobei im Falle von **145** das Signal bei  $m/z = 376$  sogar den Basispeak darstellt. Das Vorliegen von gespannten Systemen kann durch Kristallstrukturanalysen von **145** und **146** bestätigt werden (Abb. 21 und 22). Geeignete Einkristalle werden durch langsame Kristallisation aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Beide Verbindungen zeigen zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei die strukturellen Parameter jedoch relativ ähnlich sind. Der Einfachheit halber wird deshalb in der folgenden Diskussion jeweils nur ein Molekül diskutiert.



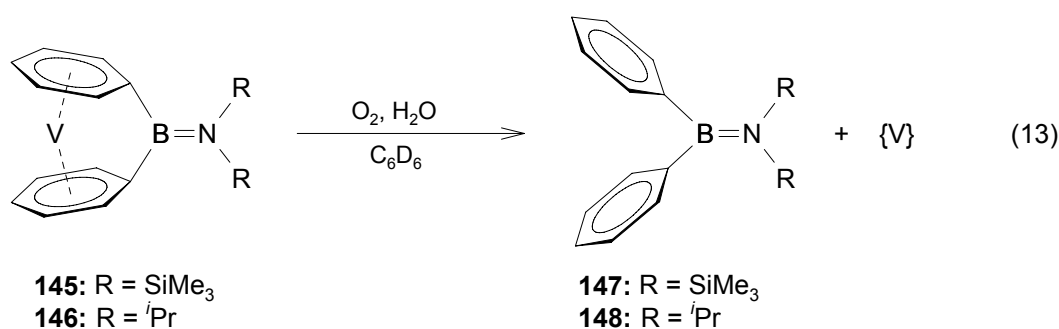
**Abbildung 21.** Molekülstruktur von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**145**). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1–C11 2.1373(19), V1–C12 2.1643(20), V1–C13 2.2307(19), V1–C14 2.2563(19), V1–C15 2.2373(20), V1–C16 2.1738(19), V1–C21 2.1390(19), V1–C22 2.1709(20), V1–C23 2.2334(20), V1–C24 2.2474(20), V1–C25 2.2278(20), V1–C26 2.1718(20), C11–B1 1.6177(28), C21–B1 1.6077(28), B1–N1 1.3982(27), V1–X<sub>Ph1</sub> 1.679, V1–X<sub>Ph2</sub> 1.676, C11–B1–C21 98.91(15), C11–B1–N1 129.08(18), C21–B1–N1 131.98(18), X<sub>Ph1</sub>–V1–X<sub>Ph2</sub> 155.6,  $\alpha = 31.12(7)$  (X<sub>Ph1</sub> = Schwerpunkt C11–C16, X<sub>Ph2</sub> = Schwerpunkt C21–C26).



**Abbildung 22.** Molekülstruktur von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}^i\text{Pr}_2]$  (**146**). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1–C11 2.1408(18), V1–C12 2.1677(18), V1–C13 2.2150(18), V1–C14 2.2442(18), V1–C15 2.2373(19), V1–C16 2.1797(18), V1–C17 2.1336(17), V1–C18 2.1708(18), V1–C19 2.2320(18), V1–C20 2.2437(18), V1–C21 2.2343(18), V1–C22 2.1721(18), C11–B1 1.6057(27), C17–B1 1.6040(27), B1–N1 1.3779(26), V1–X<sub>Ph1</sub> 1.674, V1–X<sub>Ph2</sub> 1.674, C11–B1–C17 101.46(14), C11–B1–N1 131.60(18), C17–B1–N1 126.81(17), X<sub>Ph1</sub>–V1–X<sub>Ph2</sub> 156.9,  $\alpha = 29.44(6)$  (X<sub>Ph1</sub> = Schwerpunkt C11–C16, X<sub>Ph2</sub> = Schwerpunkt C17–C22).

Der Einbau der kleinen Bor-Brücke in **145** und **146** führt erwartungsgemäß zu einer erheblichen Abwinkelung der beiden aromatischen  $\pi$ -Liganden im Vergleich zu der coplanaren Anordnung, wie sie bei den ungespannten Verbindungen **90** und **144** auftritt. Die Ringspannung in diesen Systemen wird durch den tilt-angle  $\alpha = 31.12(7)^\circ$  in **145** bzw.  $\alpha = 29.44(6)^\circ$  in **146** hervorgehoben. Aufgrund des kleinen Kovalenzradius des Boratoms sind diese Werte signifikant größer als die der analogen [1]Silavanadoarenophane ( $\alpha = 19\text{--}20^\circ$ ).<sup>[47;185;186]</sup> Der im Vergleich zur analogen Chrom-basierten Verbindung **96** ( $\alpha = 26.6^\circ$ ) größere tilt-angle ist hingegen auf den längeren Ring-Ring-Abstand in **90** zurückzuführen.<sup>[184]</sup> Da Ferrocen (335 pm) einen ähnlichen Ring-Ring-Abstand besitzt wie **90** (332 pm), ist es nicht verwunderlich, dass **145** und **146** ähnliche Neigungswinkel aufweisen wie das [1]Boraferrocenophan **34** ( $\alpha = 32.4^\circ$ ).<sup>[65]</sup> Eine direkte Folge der starken Abwinkelung der Benzolringe ist zudem eine deutliche Verkleinerung des Deformationswinkels  $\delta = 155.6^\circ$  in **145** bzw.  $\delta = 156.9^\circ$  in **146** im Vergleich zu  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{ZrCp}'_2]$  (**147**;  $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{-}^t\text{Bu}$ ;  $\delta = 176.3^\circ$ )<sup>[189]</sup> und Bis(benzol)vanadium ( $\delta = 180^\circ$ ).<sup>[221]</sup> Die V-C-Abstände zu den Benzolliganden sind ebenfalls erheblich von der Abwinkelung betroffen. Während der mittlere V-C-Abstand in **145** (2.199 Å) und **146** (2.197 Å) im Vergleich zu **90** kaum einer Veränderung unterworfen ist, kann eine signifikante Verkürzung der V- $C_{\text{ipso}}$ -Bindungen [2.1336(17)–2.1408(18) Å] im Vergleich zu den V- $C_{\text{para}}$ -Bindungen [2.2437(18)–2.2563(19) Å] beobachtet werden. Dennoch sind alle  $\pi$ -gebundenen Liganden nahezu planar und können durch eine reguläre  $\eta^6$ -Koordination beschrieben werden. Die Molekülspannung kommt zudem in der geometrischen Umgebung der Boratome zum Ausdruck. Obwohl die B-N-Bindungslängen [**145**: 1.3982(27) Å; **146**: 1.3779(26) Å] sowie die trigonalplanare Koordinationssphäre der Boratome [**145**:  $\Sigma = 360^\circ$ ; **146**:  $\Sigma = 360^\circ$ ] in Übereinstimmung mit der Formulierung als B-N-Doppelbindung sind, zeigen die  $C_{\text{ipso}}\text{-B-}C_{\text{ipso}}$ -Winkel  $\theta = 98.91(15)^\circ$  (**145**) bzw.  $101.46(14)^\circ$  (**146**) eine deutliche Abweichung vom idealen Winkel von  $120^\circ$  für ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes Borzentrum. Folglich sind die  $C_{\text{ipso}}\text{-B-N}$ -Winkel signifikant auf  $129.08(18)^\circ$  und  $131.98(18)^\circ$  in **145** bzw. auf  $126.81(17)^\circ$  und  $131.60(18)^\circ$  in **146** aufgeweitet. Die beiden aromatischen Ringe stehen aufgrund des starren Molekülgerüsts, welches aus der einatomigen Brücke resultiert, jeweils nahezu ekliptisch zueinander (**145**:  $X_{\text{Ph1}}\text{-C11-C21-X}_{\text{Ph2}} = 0.8^\circ$ ; **146**:  $X_{\text{Ph1}}\text{-C11-C17-X}_{\text{Ph2}} = -0.3^\circ$ ). Alle hier diskutierten strukturellen Parameter belegen, dass **145** und **146** die am stärksten gespannten, bisher bekannten [n]Metalloarenophane sind.

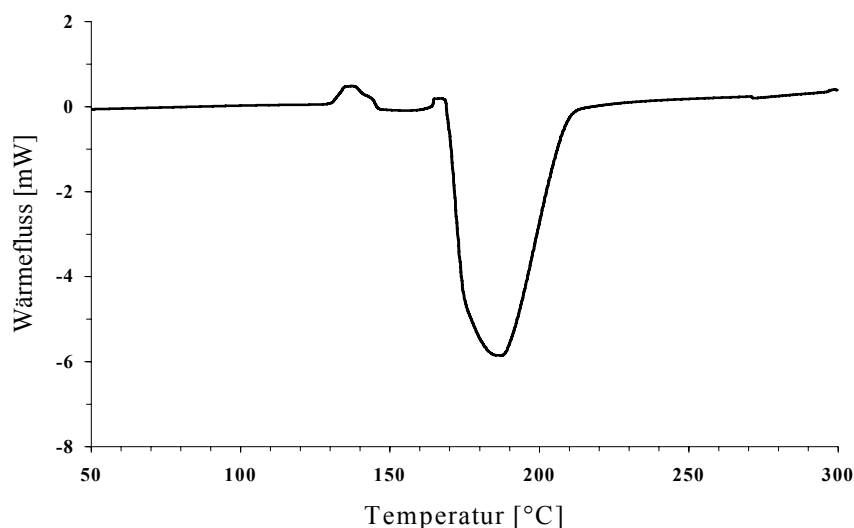
Die Charakterisierung von **145** und **146**, und verbrückten Bis(benzol)vanadium-Derivaten im Allgemeinen, ist zudem durch eine kontrollierte Zersetzung der paramagnetischen Komplexe zu diamagnetischen Zersetzungsprodukten möglich. So führt die Umsetzung von **145** und **146** mit nicht getrocknetem  $C_6D_6$  an Luft zur Bildung eines schwarzen Feststoffs, der mittels Zentrifugation abgetrennt werden kann. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der verbleibenden farblosen Lösung deutet auf das Vorliegen der freien Liganden  $Ph_2BNR_2$  (**147**:  $R = SiMe_3$ ; **148**:  $R = ^iPr$ ) hin (Gl. 13). Die Integration der Signale in den  $^1H$ -NMR-Spektren belegt das Vorhandensein von jeweils zwei Phenylgruppen, die nicht an ein Metall koordiniert sind (**147**:  $\delta = 7.21\text{--}7.54$ ; **148**:  $\delta = 7.06\text{--}7.24$ ). In den  $^{11}B$ -NMR-Spektren werden Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 56.6$  (**147**) bzw.  $42.5$  (**148**) beobachtet, welche im erwarteten Bereich für Diarylaminoborane liegen.<sup>[222]</sup> Die genaue Natur des Vanadium-haltigen Zersetzungsprodukts konnte bislang nicht aufgeklärt werden.



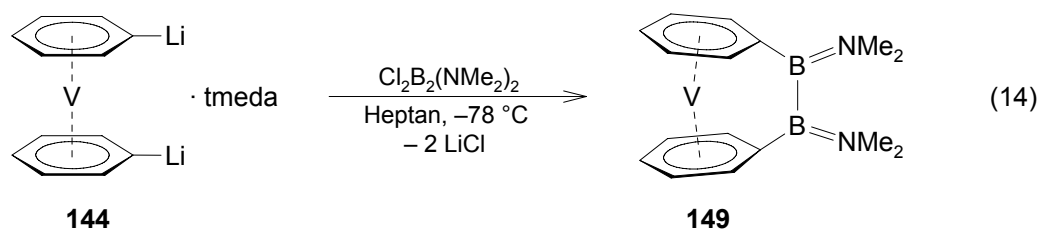
Eine Möglichkeit die Ringspannung in verbrückten [n]Metallophenanen abzuschätzen und gleichzeitig die Fähigkeit zur thermisch induzierten ROP zu untersuchen, ist die Durchführung von DSC-Experimenten (*differential-scanning-calorimetry*). Abbildung 23 zeigt das Thermogramm der DSC-Messung von **145**. Bei ca.  $131\text{ }^\circ\text{C}$  (onset) kann ein endothermer Vorgang beobachtet werden, der entweder auf einen Schmelzprozess von **145** oder einen Phasenübergang zurückzuführen ist. Sukzessives Erhöhen der Temperatur führt zur Detektion einer ausgeprägten Exotherme bei  $169\text{ }^\circ\text{C}$  (onset), die ihr Maximum bei ca.  $183\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht. Dieser Peak wird ebenfalls bei DSC-Messungen an gespannten Ferrocenophanen beobachtet und kann auf die bei der Polymerisation abgegebene Reaktionswärme zurückgeführt werden.<sup>[65;89;126]</sup> Die Messung bestätigt die zuvor erwähnte hohe thermische Stabilität der [1]Boravanadoarenophane, da im gesamten Temperaturbereich keine Hinweise auf einen endothermen Zersetzungsprozess beobachtet werden können. Dieser Befund ist äußerst überraschend, da die analogen Bis(benzol)chrom-Komplexe trotz geringerer Molekülspannung durch Erhitzen zu einem Chromspiegel zersetzt werden.<sup>[184]</sup> Somit kann davon ausgegangen werden, dass die



Vanadium–Benzol-Bindung deutlich stärker ist, als die entsprechende Chrom–Benzol-Bindung. Durch Integration des exothermen Signals ist es bei entsprechender Kalibrierung des Geräts möglich, die bei der Polymerisation abgegebene Energie zu quantifizieren. Für **145** ergibt sich dementsprechend ein Wert von  $92 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Wie aufgrund der ähnlichen Ringdeformation zu erwarten ist, zeigt das analoge Bor-verbrückte *ansa*-Ferrocenophan **34** fast identische DSC-Parameter. So wird ein exothermer ROP-Prozess bei ca.  $190\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet und die Integration des Signals liefert eine Polymerisationsenthalpie von  $95 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[65]</sup> Diese Befunde belegen, dass **145** ein ungewöhnlich stark gespanntes System ist, das zur Darstellung von Übergangsmetall-haltigen Polymeren durch thermisch induzierte ROP geeignet sein sollte (*siehe unten*).

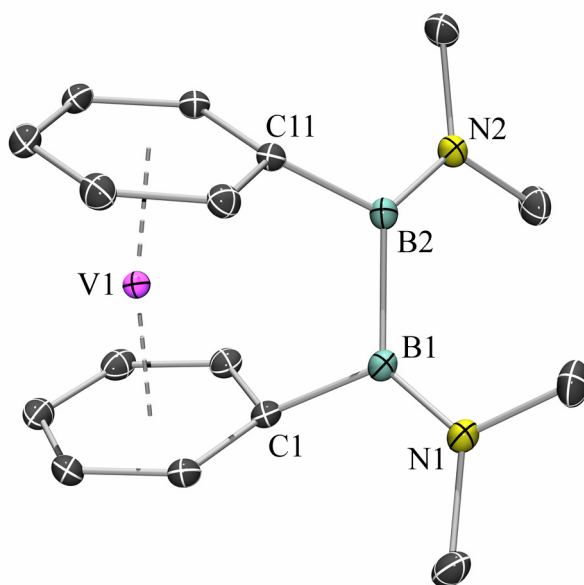


**Abbildung 23.** DSC-Thermogramm von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**145**).

1.2.2 Synthese, Eigenschaften und Struktur von  $[V(\eta^6-C_6H_5)_2B_2(NMe_2)_2]$  (**149**)

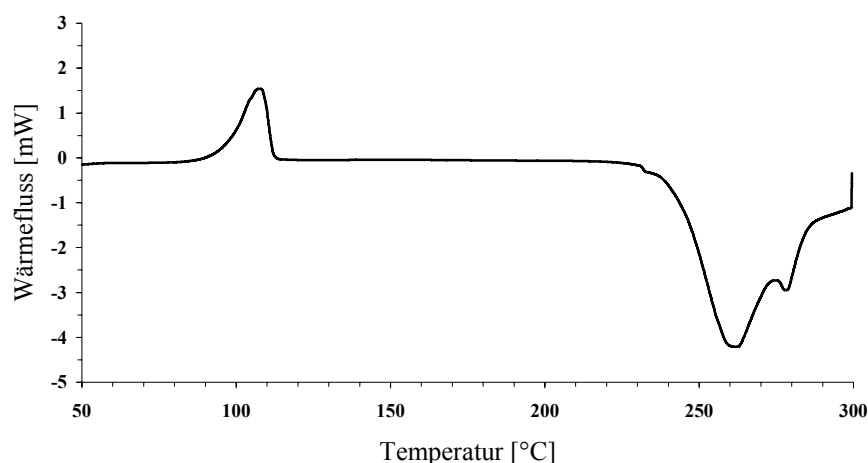
Durch Umsetzung einer Suspension von  $[V(\eta^6-C_6H_5Li)_2] \cdot (tmeda)$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in Heptan mit  $Cl_2B_2(NMe_2)_2$  über einen Zeitraum von 24 h gelingt die Darstellung des gespannten [2]Boravanadoarenophans  $[V(\eta^6-C_6H_5)_2B_2(NMe_2)_2]$  (**149**; Gl. 14). Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung und Extraktion mit Pentan liefert eine tiefschwarze Lösung. Nach Abtrennen von unlöslichem LiCl und anschließender Kristallisation bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  kann  $[V(\eta^6-C_6H_5)_2B_2(NMe_2)_2]$  (**149**) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs mit einer Ausbeute von 43% analytisch rein isoliert werden. Höhere Ausbeuten können aufgrund der außergewöhnlich guten Löslichkeit von **149** in allen gängigen Lösemitteln, auch in auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühltem Pentan, nicht erhalten werden. Unter einer Argonatmosphäre kann **149** ohne erkennbare Zersetzung unbegrenzt aufbewahrt werden, erweist sich jedoch als stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Charakterisierung von **149** erfolgt durch Massenspektrometrie, kontrollierter Zersetzung und EPR-Spektroskopie (*siehe unten*). Analog zu den [1]Boraderivaten zeigt das Massenspektrum von **149** den Molekülpeak bei  $m/z = 315$  mit hoher Intensität. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass **149** thermisch ebenfalls bemerkenswert stabil ist. Kontrollierte Zersetzung in  $C_6D_6$  an Luft resultiert erneut in der Bildung eines Vanadium-haltigen Niederschlags und des diamagnetischen freien Liganden  $Ph_2B_2(NMe_2)_2$  (**150**). Das  $^1H$ -NMR-Spektrum der farblosen Lösung belegt das Vorhandensein von zwei unkoordinierten Benzolringen ( $\delta = 7.20\text{--}7.39$ ). Die Resonanzen der Boratome im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 48.8$ ) liegen im erwarteten Bereich für ein solches Diarylamino-diboran(4).<sup>[222]</sup> Die NMR-spektroskopischen Daten der Zersetzungsprodukte unterstützen demnach die vorgeschlagene Konstitution von **149** als [2]Boravanadoarenophan. Aus einer gesättigten Lösung von **149** in Heptan werden geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 24). Der Einbau der Diboran-Brücke führt erneut zu einer deutlichen Abweichung von der idealen coplanaren Anordnung der beiden aromatischen Ringe im Vergleich zu  $[V(\eta^6-C_6H_6)_2]$ ,<sup>[221]</sup> welche jedoch erwartungsgemäß weniger stark ausgeprägt ist als in **145** und **146**. Beide Ringe sind nahezu planar und können als  $\eta^6$ -koordiniert beschrieben werden. Die oben genannte Abweichung hat eine moderate Ringspannung des Moleküls zur

Folge, die durch einen Kippwinkel  $\alpha = 14.40(5)^\circ$  zum Ausdruck kommt. Dieser Wert ist aufgrund der größeren zweiatomigen Brücke erwartungsgemäß signifikant kleiner als in den [1]Bora-Komplexen [ $\alpha = 31.12(7)^\circ$  bzw.  $29.44(6)^\circ$ ]. Aufgrund des größeren Ring–Ring-Abstands im Vergleich zu Bis(benzol)chrom (322 pm) fällt die Moleküldeformation im analogen [2]Borachromoarenophan **102** ( $\alpha = 10.1^\circ$ ) geringer aus.<sup>[184]</sup> Interessanterweise ist der Neigungswinkel in **149** trotz eines kleineren Ring–Ring-Abstands (vgl. Ferrocen: 335pm) ebenfalls größer als im entsprechenden [2]Boraferrocenophan **15** ( $\alpha = 12.8^\circ$ ).<sup>[34]</sup> Dies kann durch die gesteigerte Flexibilität der zweiatomigen B–B-Brücke erklärt werden. Wie aus dem Winkel C1–B1–B2–C11 von  $50.12(11)^\circ$  ersichtlich ist, führt diese Flexibilität zu einer Verdrillung der zweiatomigen Brücke. Der entsprechende Winkel in **15** beträgt lediglich  $-42.27^\circ$ , womit der geringere Neigungswinkel im Vergleich zu **149** nachvollziehbar wird. Im Gegensatz zu **145** und **146** weicht zudem die Lage der beiden Benzolliganden zueinander signifikant von einer ekliptischen Anordnung ab und es wird ein Torsionswinkel  $X_{\text{Ph1}}\text{–C1–C11–}X_{\text{Ph2}}$  von  $23.4^\circ$  beobachtet.



**Abbildung 24.** Molekülstruktur von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**149**). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: V1–C1 2.1715(10), V1–C2 2.1629(10), V1–C3 2.2205(11), V1–C4 2.2287(11), V1–C5 2.2194(10), V1–C6 2.1992(11), V1–C11 2.1758(9), V1–C12 2.2042(10), V1–C13 2.2214(10), V1–C14 2.2297(10), V1–C15 2.2185(11), V1–C16 2.1635(10), C1–B1 1.5870(16), C11–B2 1.5863(15), B1–B2 1.7175(17), B1–N1 1.4033(15), B2–N2 1.4045(15), V1– $X_{\text{Ph1}}$  1.676, V1– $X_{\text{Ph2}}$  1.678, C1–B1–B2 108.58(9), C11–B2–B1 107.96(8),  $X_{\text{Ph1}}\text{–V1–}X_{\text{Ph2}}$  169.5, C1–B1–B2–C11 50.12(11),  $X_{\text{Ph1}}\text{–C1–C11–}X_{\text{Ph2}}$  23.4,  $\alpha = 14.40(5)$  ( $X_{\text{Ph1}}$  = Schwerpunkt C1–C6,  $X_{\text{Ph2}}$  = Schwerpunkt C11–C16).

Die moderate Ringspannung wird zudem durch den Winkel  $\delta = 169.5^\circ$  verdeutlicht, der größer ist als in **145** und **146**, jedoch immer noch signifikant von der idealen linearen Anordnung abweicht, wie sie bei der ungespannten Stammverbindung und **144** auftritt. Gleichermäßen kann eine weit weniger verzerrte Geometrie der Boratome in **149** im Vergleich zu den analogen [1]Bora-Derivaten beobachtet werden. Beide Boratome sind trigonal-planar koordiniert [B1:  $\Sigma = 359^\circ$ ; B2:  $\Sigma = 359^\circ$ ] und die einzelnen Bindungswinkel (zwischen  $107.96(8)^\circ$  und  $128.48(10)^\circ$ ) weichen weniger stark von einer idealen  $sp^2$ -Hybridisierung ab. Die V–C-Abstände werden in einem deutlich engeren Bereich aufgefunden als in **145** bzw. **146**, wobei die V–C<sub>ipso</sub>-Bindungen [2.1715(10) und 2.1758(9) Å] bzw. V–C<sub>para</sub>-Bindungen [2.2287(11) und 2.2297(10) Å] nur noch eine geringe Abweichung von der mittleren Bindungslänge [2.201 Å] aufweisen. Analog zu **145** kann **149** als die in der Reihe der bislang bekannten [2]Metalloarenophane am stärksten gespannte Verbindung angesehen werden.

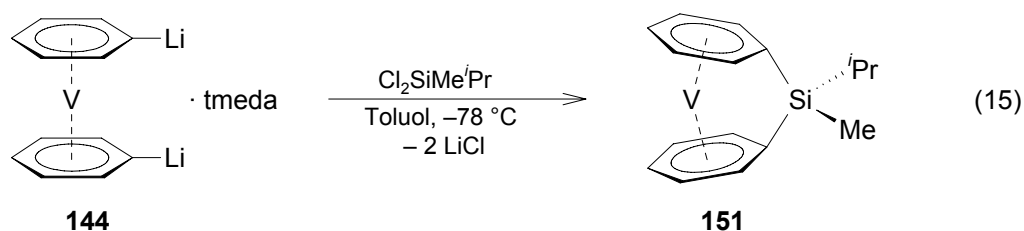


**Abbildung 25.** DSC-Thermogramm von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**149**).

Mit Hilfe von DSC-Experimenten kann das thermische Verhalten von **149** untersucht und die vorhandene Ringspannung abgeschätzt werden (Abb. 25). Bei einer Temperatur von 96 °C (onset) wird ein endothermer Vorgang detektiert, der auf den Schmelzprozess von **149** zurückgeführt werden kann. Weiteres Erhitzen liefert einen exothermen ROP-Prozess bei 242 °C (onset), dessen Maximum bei 262 °C erreicht wird. Die Integration dieses Signals ergibt eine Polymerisationsenthalpie von  $69 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieses Experiment belegt erneut die hohe thermische Stabilität von **149**, und gespannten [n]Vanadoarenophanen im Allgemeinen; es werden keine Anzeichen für einen Zersetzungsprozess beobachtet. Im Vergleich zu den DSC-Experimenten an **145** benötigt die thermische ROP von **149** erwartungsgemäß deutlich höhere Temperaturen und zeigt eine kleinere Reaktionsenthalpie. In Anbetracht der geringeren Molekülspannung in **149**

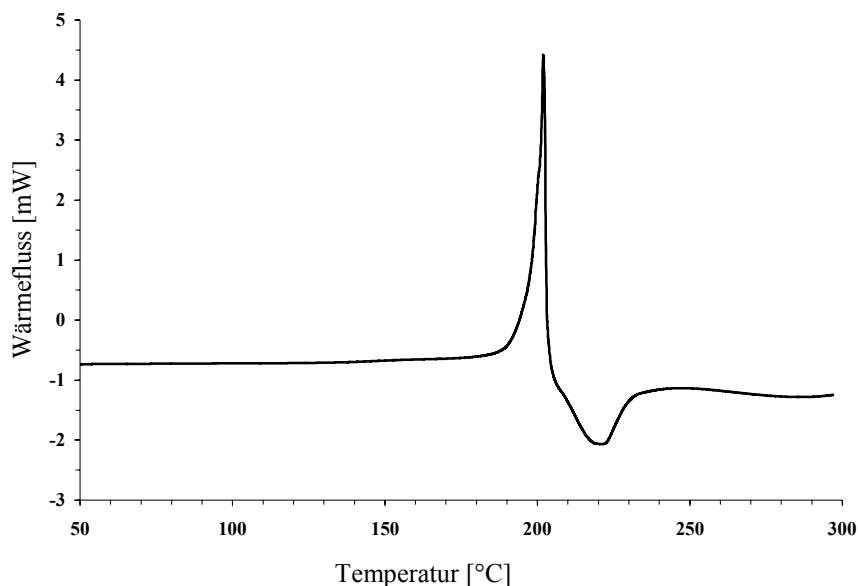
aufgrund der zweiatomigen Brücke sind diese Befunde jedoch nicht unerwartet. Vergleichbare Reaktionswärmen wurden im Rahmen von DSC-Studien an den gespannten [1]Silanferrocenophanen ( $70\text{--}80\text{ kJ mol}^{-1}$ ) gefunden,<sup>[126]</sup> welche zudem im Vergleich zu **149** ähnliche Neigungswinkel ( $\alpha = 16\text{--}20^\circ$ ) aufweisen. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass beide Verbindungsklassen ein vergleichbares Maß an Molekülspannung besitzen und somit **149** als Monomer in der ROP geeignet sein könnte.

### 1.2.3 Synthese und Eigenschaften von $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ (**151**)



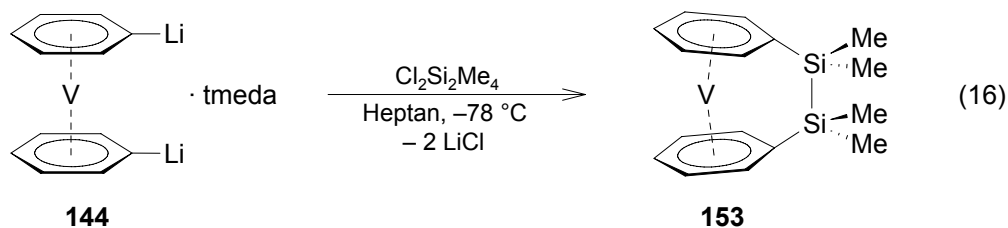
Die Darstellung des Silicium-verbrückten Bis(benzol)vanadium-Derivats **151** gelingt durch Umsetzung einer Suspension von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol mit einer äquimolaren Menge an  $\text{Cl}_2\text{SiMe}^i\text{Pr}$  (Gl. 15). Das Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT ist mit einem Farbumschlag der Lösung nach tiefrot sowie der Bildung eines weißen Niederschlags verbunden. Nach Aufarbeitung kann  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**151**) in Form eines mikrokristallinen, rot-goldenen Feststoffs analysenrein mit einer Ausbeute von 61% isoliert werden. Die Löslichkeit von **151** in aliphatischen Solventien ist im Vergleich zu den vorher beschriebenen Verbindungen vergleichsweise gering. In polareren Lösemitteln wie Toluol oder thf ist **151** jedoch gut löslich. Wie zu erwarten zeichnet sich **151** durch eine ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit aus. Eine eindeutige Charakterisierung gelingt mit Hilfe von Massenspektrometrie, kontrollierter Zersetzung und EPR-Spektroskopie (*siehe unten*). Neben dem Molekülpeak bei  $m/z = 291$  kann im Massenspektrum von **151** auch ein nachvollziehbares Fragmentierungsmuster detektiert werden. Die vorgeschlagene Konstitution als [1]Silavanadoarenophan wird zudem durch NMR-Spektroskopie der diamagnetischen Zersetzungsprodukte unterstützt. Umsetzung von **151** mit nicht getrocknetem  $\text{C}_6\text{D}_6$  an Luft ist mit der Bildung des freien Ligandens  $\text{Ph}_2\text{SiMe}^i\text{Pr}$  (**152**) und eines schwarzen Feststoffs verbunden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Signale im aromatischen Bereich ( $\delta = 7.18\text{--}7.26$  und  $7.51\text{--}7.56$ ), die eindeutig auf das Vorhandensein von zwei nicht koordinierten Phenylgruppen schließen lassen, sowie Signale für je eine  $^i\text{Pr}$ - und eine Me-Gruppe. Durch Kristallisation von **151** aus Heptan, Toluol, thf oder Mischungen dieser

Lösemittel bei verschiedenen Temperaturen werden keine Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten.

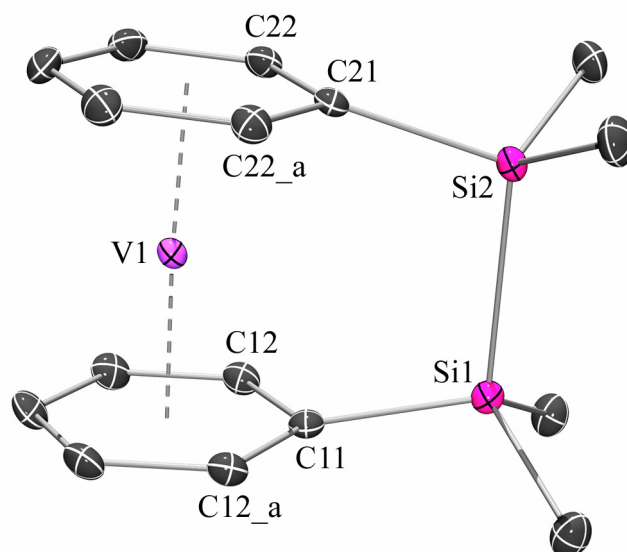


**Abbildung 26.** DSC-Thermogramm von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^t\text{Pr}]$  (**151**).

Im Thermogramm der DSC-Messung von **151** kann bei 199 °C (onset) der endotherme Schmelzprozess verfolgt werden (Abb. 26). Weiteres Erhöhen der Temperatur führt zu einem fließenden Übergang dieses Signals bei 204 °C (onset) in eine ROP-Exotherme mit einem Maximum bei ca. 220 °C, welche im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von **145** und **149** weniger stark ausgeprägt ist. Die Integration liefert eine Polymerisationsenthalpie von  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Mehrere Beispiele von [1]Silavanadoarenophanen sind bislang in der Literatur bekannt und es hat sich gezeigt, dass bei diesen Systemen ein tilt-angle  $\alpha = \text{ca. } 20^\circ$  zu erwarten ist. Somit wird eine gute Korrelation der ROP-Temperatur mit dem Grad an Molekülspannung erhalten, wobei **151** (204 °C;  $\alpha = \text{ca. } 20^\circ$ ) eine Mittelstellung zwischen den [1]Bora- (169 °C;  $\alpha = 31^\circ$ ) und den [2]Bora-Derivaten (242 °C;  $\alpha = 14^\circ$ ) einnimmt. Trotz einer vergleichbaren Moleküldeformation ( $\alpha = 16\text{--}20^\circ$ ) zeigen jedoch die analogen [1]Silaferrrocenophane deutlich höhere Polymerisationsenthalpien ( $70\text{--}80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[126]</sup> Wie aus der DSC-Messung ersichtlich wird, finden der Schmelz- und der Polymerisationsprozess ungefähr im selben Temperaturbereich statt. Daraus resultierend führt die Integration des Signals vermutlich zur Berechnung einer geringeren Polymerisationswärme als aus der Ringspannung von **151** erwartet werden kann.

1.2.4 Synthese, Eigenschaften und Struktur von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**153**)

Die Umsetzung einer Suspension von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  bei  $-78\text{ °C}$  in Heptan mit einer Lösung von  $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  in Heptan führt nach Erwärmen auf RT zu einer tiefschwarzen Lösung und der Bildung eines feinen, cremefarbenen Niederschlags von LiCl (Gl. 16). Abtrennen der unlöslichen Bestandteile durch Filtration und Lagerung bei  $-60\text{ °C}$  liefert  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**153**) analytisch rein in Form von tiefschwarzen Kristallen mit einer Ausbeute von 72%. **153** ist in allen gängigen organischen Lösemitteln gut löslich und erweist sich als äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Eine eindeutige Identifizierung gelingt mit Hilfe von Massenspektrometrie, EPR-Spektroskopie und Analyse der diamagnetischen Zersetzungsprodukte. Durch kontrollierte Zersetzung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  an Luft wird erneut der freie Ligand  $\text{Ph}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  (**154**) sowie ein schwarzer Rückstand erhalten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des farblosen Überstands werden ein Multiplett bei  $\delta = 7.21\text{--}7.36$ , welches das Vorhandensein von nicht koordinierten Benzolringen untermauert, sowie ein Singulett bei  $\delta = 0.41$  für die Me-Gruppen mit einem relativen Integrationsverhältnis von 10:12 detektiert. Das Massenspektrum belegt letztendlich die vermutete Zusammensetzung von **153**, wobei der Molekülpeak bei  $m/z = 321$  mit einer Intensität von 100% als Basispeak beobachtet wird. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden durch Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung von **153** in Heptan bei  $-30\text{ °C}$  erhalten (Abb. 27). Wie aufgrund der großen zweiatomigen Si-Si-Brücke erwartet werden kann, zeigt **153** nur eine geringe Deformation der Molekülgeometrie im Vergleich zu  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**90**).<sup>[221]</sup> Der Neigungswinkel  $\alpha$  zwischen den Ebenen der beiden  $\pi$ -gebundenen Liganden beträgt nur  $4.38(11)^\circ$ , womit **153** nicht mehr als ein gespannter *ansa*-Komplex betrachtet werden kann. Der tilt-angle  $\alpha$  wird demgemäß in einem vergleichbaren Bereich aufgefunden wie bei dem analogen [2]Ferrocenophan **35** ( $\alpha = 4.19^\circ$ )<sup>[71]</sup> bzw. [2]Trovacenophan **136** ( $\alpha = 3.80^\circ$ ).<sup>[50]</sup> Der ungespannte Charakter von **153** wird zudem durch den Winkel  $\delta = 176.8^\circ$  unterstrichen, der im Vergleich zu den gespannten [1]- und [2]Boravanadoarenophanen deutlich aufgeweitet ist, und annähernd in die lineare Anordnung der ungespannten Stammverbindung übergeht.



**Abbildung 27.** Molekülstruktur von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**153**). Symmetrie-verwandte Atompositionen sind mit *\_a* gekennzeichnet ( $x, -y+3/2, z$ ). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1–C11 2.1995(21), V1–C12 2.1961(15), V1–C13 2.2088(15), V1–C14 2.2091(23), V1–C21 2.1979(22), V1–C22 2.1902(15), V1–C23 2.2033(15), V1–C24 2.2117(23), C11–Si1 1.8852(22), C21–Si2 1.8924(23), Si1–Si2 2.3422(8), V1–X<sub>Ph1</sub> 1.681, V1–X<sub>Ph2</sub> 1.676, C11–Si1–Si2 103.81(7), C21–Si2–Si1 103.36(7), X<sub>Ph1</sub>–V1–X<sub>Ph2</sub> 176.8, C11–Si1–Si2–C21 0.00, X<sub>Ph1</sub>–C11–C21–X<sub>Ph2</sub> 0.00,  $\alpha = 4.38(11)$  (X<sub>Ph1</sub> = Schwerpunkt C11–C14, X<sub>Ph2</sub> = Schwerpunkt C21–C24).

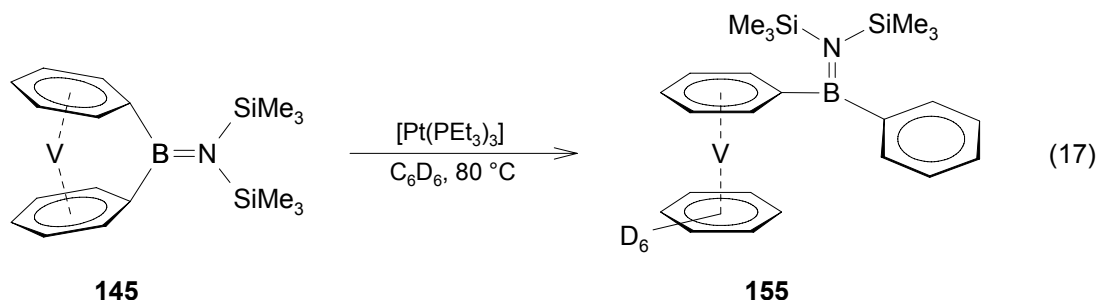
Dementsprechend werden auch keine Unterschiede mehr in den Längen der V–C<sub>ipso</sub>-Bindungen [2.1995(21) und 2.1979(22) Å] im Vergleich zu den V–C<sub>para</sub>-Bindungen [2.2091(23) und 2.2117(23) Å] beobachtet. Die Abwesenheit von signifikanter Ringspannung manifestiert sich ebenfalls in der Geometrie der Siliciumatome, welche eine nahezu perfekt tetraedrische Umgebung aufweisen. Die größten Abweichungen treten hierbei für die C<sub>ipso</sub>-Si-Si-Winkel [C11–Si1–Si2 = 103.81(7)° und C21–Si2–Si1 = 103.36(7)°] zu Tage. Im Gegensatz zu der zweiatomigen Brücke in den Diboran-verbrückten *ansa*-Komplexen **15**,<sup>[34]</sup> **102**<sup>[184]</sup> und **149** wird in **153** keine Verdrillung der zweiatomigen Brücke beobachtet, sondern vielmehr eine lineare Anordnung [vgl. C11–Si1–Si2–C21 = 0.00°]. Eine direkte Konsequenz hiervon ist, dass die beiden Benzolringe in **153** perfekt ekliptisch zueinander stehen, und nicht wie bei den [2]Bora-Derivaten gestaffelt [vgl. auch X<sub>Ph1</sub>–C11–C21–X<sub>Ph2</sub> = 0.00°]. Dieses unterschiedliche Verhalten kann sowohl auf die unterschiedlichen Kovalenzradien von Bor und Silicium, als auch auf deren bevorzugten Hybridisierungszustand (sp<sup>2</sup> vs. sp<sup>3</sup>) zurückgeführt werden. Die geringe Molekülspannung in **153** deutet daraufhin, dass eine thermisch induzierte ROP, wenn überhaupt, erst bei sehr hohen Temperaturen möglich ist.



### 1.3 Reaktivität der gespannten $[n]$ Vanadoarenophane ( $n = 1, 2$ )

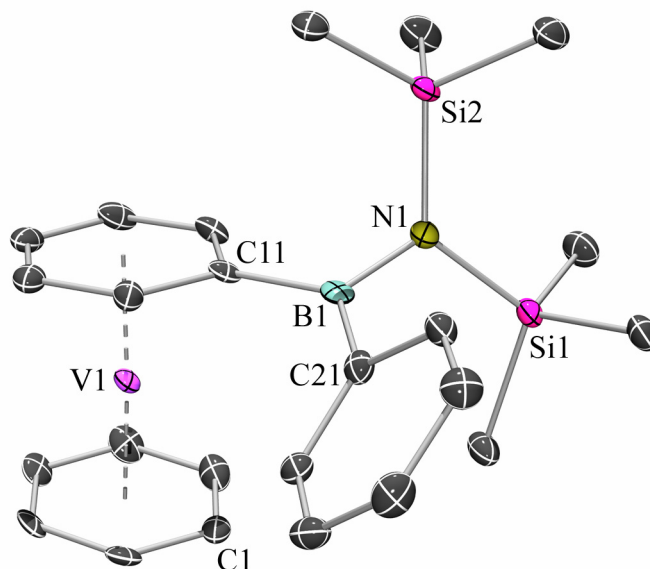
#### 1.3.1 Umsetzung von $[V(\eta^6-C_6H_5)_2BN(SiMe_3)_2]$ (**145**) mit $[Pt(PEt_3)_3]$

Silicium-verbrückte [1]Ferrocenophane und [1]Metalloarenophane gehen Insertionsreaktionen mit Pt(0)-Verbindungen wie  $[Pt(COD)_2]$ <sup>[145]</sup> oder  $[Pt(PEt_3)_3]$ <sup>[143;144]</sup> ein und polymerisieren in Gegenwart von katalytischen Mengen an Karstedt's Katalysator oder  $PtCl_2$ .<sup>[123]</sup> Trotz einer signifikant größeren Molekülspannung erwiesen sich die analogen Bor-verbrückten *ansa*-Komplexe (z.B. **34**) in bisherigen Experimenten als inert gegenüber einer oxidativen Addition der gespannten  $C_{ipso}$ -B-Bindung an ein niedervalentes Übergangsmetallzentrum.<sup>[65]</sup> Diese Beobachtung ist vermutlich auf die thermodynamisch bemerkenswert hohe Stabilität der B-C-Bindung zurückzuführen. Das [1]Boravanadoarenophan **145** repräsentiert eines der am stärksten gespannten *ansa*-Systeme überhaupt, weshalb die Reaktivität dieser Verbindungsklasse gegenüber Pt(0)-Komplexen erneut untersucht wird.



Die Umsetzung von  $[V(\eta^6-C_6H_5)_2BN(SiMe_3)_2]$  (**145**) mit einem Äquivalent  $[Pt(PEt_3)_3]$  in  $C_6D_6$  bei  $80^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 3 d ist mit einer Farbintensivierung der tiefroten Reaktionslösung nach schwarz begleitet. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, Extraktion des Rückstands mit Pentan und Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  liefert  $[(\eta^6-C_6D_6)V(\eta^6-C_6H_5B(Ph)N(SiMe_3)_2)]$  (**155**) analysenrein in Form von tiefschwarzen Kristallen in quantitativer Ausbeute. Das Massenspektrum der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung zeigt einen Molekülpeak bei  $m/z = 460$  sowie einen Basispeak bei  $m/z = 376$  ( $M^+ - 84$  bzw.  $M^+ - C_6D_6$ ), d.h. mit dem gleichen Molekulargewicht wie die Ausgangssubstanz (**145**). Das Ergebnis einer Elementaranalyse steht gleichermaßen mit einer Zusammensetzung von **155** als **145**+ $C_6D_6$  in Einklang. Des Weiteren können keine Anzeichen für einen Einbau des Platinfragments gefunden werden. Somit ist klar, dass keine Insertion des Pt(0)-Zentrums in die gespannte  $C_{ipso}$ -B-Bindung von **145** stattgefunden haben kann. Die Konstitution von **155** ist sowohl aus diesen Daten, als auch aus den Ergebnissen der EPR-spektroskopischen

Untersuchung (*siehe unten*) nicht eindeutig ersichtlich und konnte erst durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abb. 28). Geeignete Einkristalle werden durch Umkristallisation von **155** aus Pentan bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.



**Abbildung 28.** Molekülstruktur von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{D}_6)\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$  (**155**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1–C1 2.2138(34), V1–C2 2.2019(37), V1–C3 2.1878(34), V1–C4 2.1964(35), V1–C5 2.1881(39), V1–C6 2.1952(38), V1–C11 2.2205(34), V1–C12 2.2055(37), V1–C13 2.2127(37), V1–C14 2.1944(36), V1–C15 2.1909(40), V1–C16 2.1933(36), C11–B1 1.5491(54), C21–B1 1.5776(56), B1–N1 1.4698(49), V1–X<sub>Ph1</sub> 1.682, V1–X<sub>Ph2</sub> 1.681, C11–B1–C21 121.01(31), C11–B1–N1 119.18(34), C21–B1–N1 119.40(32), X<sub>Ph1</sub>–V1–X<sub>Ph2</sub> 175.0, C12–C11–B1–N1  $-160.45(32)$ ,  $\alpha = 5.64(13)$  (X<sub>Ph1</sub> = Schwerpunkt C1–C6, X<sub>Ph2</sub> = Schwerpunkt C11–C16).

Die Bildung von **155** aus **145** in Gegenwart von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  kann demnach durch eine Ringöffnungsreaktion beschrieben werden, bei der ein  $\eta^6$ -gebundener Benzolring in **145** vom Metallzentrum abgespalten und die freie Koordinationsstelle von einem Lösemittelmolekül ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) besetzt wird. Die thermodynamische Triebkraft für diese bemerkenswerte Reaktion ist hierbei durch den Abbau von Molekülspannung beim Übergang von **145** zu **155** gegeben. Offensichtlich scheint die gespannte  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-B}$ -Bindung in **145** thermodynamisch zu stabil zu sein, um direkt funktionalisiert werden zu können, und das System weicht zum Abbau an Molekülspannung auf einen anderen Reaktionspfad (Ringöffnung) aus. Die geometrischen Parameter sind in vollkommener Übereinstimmung mit dem ungespannten Charakter von **155**. Die V–C-Bindungslängen liegen alle in einem engen Bereich  $[2.1878(34)\text{--}2.2205(34)\text{ \AA}]$ , der auch in den ungespannten Systemen **144** und Bis(benzol)vanadium<sup>[221]</sup> beobachtet wird. Der Neigungswinkel  $\alpha = 5.64(13)^\circ$  ist im Vergleich zur gespannten Ausgangsverbindung **145**

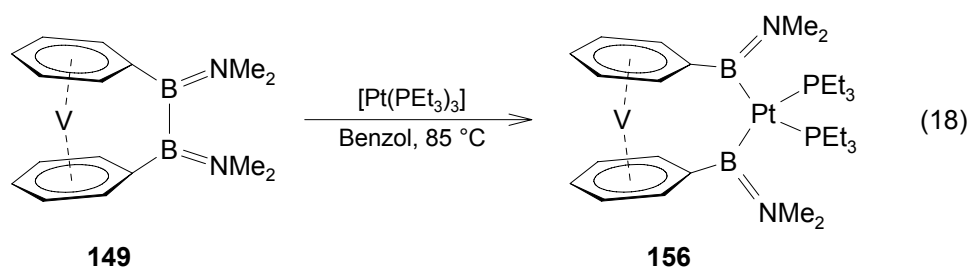
[31.12(7)°] deutlich kleiner, wohingegen der Winkel  $\delta = 175.0^\circ$  entsprechend stark aufgeweitet ist (**145**: 155.6°). Dass trotz dem Fehlen einer *ansa*-Brücke eine geringe Abwinkelung der beiden aromatischen Liganden aufgefunden wird, ist nicht auf das Vorhandensein von Ringspannung, sondern auf den sterischen Anspruch der Bor-gebundenen Liganden zurückzuführen. Die geometrische Umgebung des Boratoms in **155** kann im Gegensatz zu der verzerrten Geometrie in **145** als nahezu ideal trigonal-planar beschrieben werden; alle vom Boratom eingeschlossenen Winkel [119.18(34)–121.01(31)°] deuten auf eine reguläre  $sp^2$ -Hybridisierung hin. Demnach liegen auch die C–B- [1.5491(54) und 1.5776(56) Å] sowie die B–N-Bindungslängen [1.4698(49) Å] im erwarteten Bereich.

Weiterführende Experimente haben gezeigt, dass die Umsetzung von **145** zu **155** nach Gleichung 17 erwartungsgemäß auch in Gegenwart von katalytischen Mengen an  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  bewerkstelligt werden kann. In einem typischen Experiment wird **145** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 80 °C innerhalb von 7 d mit 3 mol%  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  quantitativ zu dem Ringöffnungsprodukt **155** umgesetzt. Kontrollexperimente in Abwesenheit des Katalysators führen zu keiner Reaktion und es wird lediglich analysenreine Ausgangsverbindung (**145**) mit quantitativer Ausbeute zurück-erhalten. Die Durchführung der Reaktion mit katalytischen Mengen an  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  in Heptan führt über einen Zeitraum von 7 d zu einer tiefschwarzen Lösung, die jedoch eine deutlich höhere Viskosität aufweist als die bei der Umsetzung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Das Rohprodukt kann hierbei erneut mit Pentan extrahiert werden, wobei sich jedoch das durch Kristallisation bei –30 °C erhaltene schwarze Pulver nach Isolierung als unlöslich in allen gängigen Lösemitteln erweist. Diese Befunde deuten darauf hin, dass es sich bei dem isolierten Produkt um ein Polymer handelt, welches durch eine Übergangsmetall-induzierte ROP gebildet wurde (*siehe unten*).

### 1.3.2 Pt-katalysierte Diborierung von 2-Butin mit $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**149**)

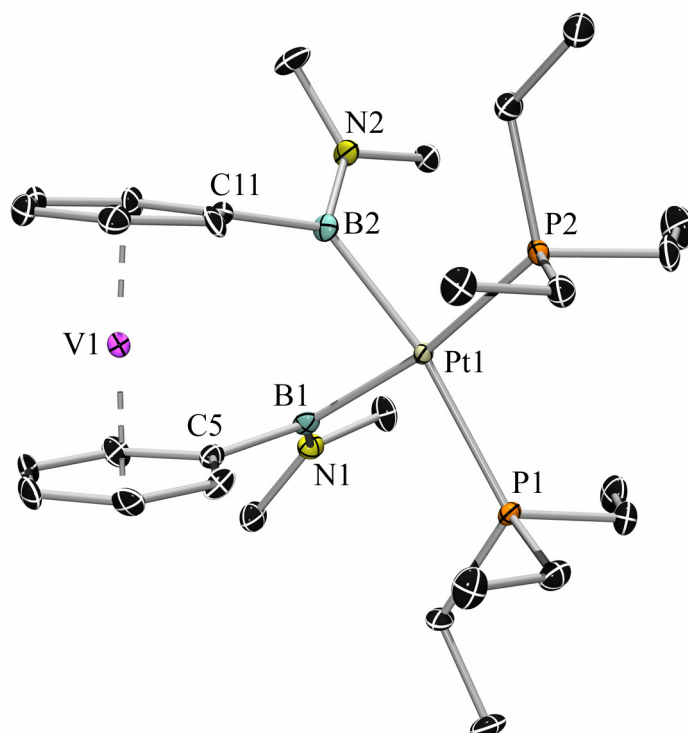
B–B-Bindungen gehen bereitwillig oxidative Additionen mit einer Vielzahl von niedervalenten Übergangsmetallkomplexen unter Bildung von Bis(boryl)-Komplexen  $[\text{M}(\text{BR}_2)_2]$  ein.<sup>[223-226]</sup> Daher wurden Diborane(4) bereits sehr erfolgreich zur Übergangsmetall-katalysierten Diborierung von Alkenen und Alkinen eingesetzt.<sup>[227;228]</sup> Kürzlich berichteten *H. Braunschweig* und Mitarbeiter über die Aktivierung der B–B-Bindung in dem gespannten [2]Boratrochrocenophan **142**. Die Umsetzung mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  resultiert hierbei in der Insertion des Pt(0)-Fragments in diese Bindung unter Bildung des [3]Platinadibora-Derivats **143**.<sup>[213]</sup> Es ist

deshalb zu erwarten, dass die [2]Borametalloarenophane aufgrund der Ringspannung als Diboran(4)-Vorläufer in der Diborierung von Alkinen dienen können.



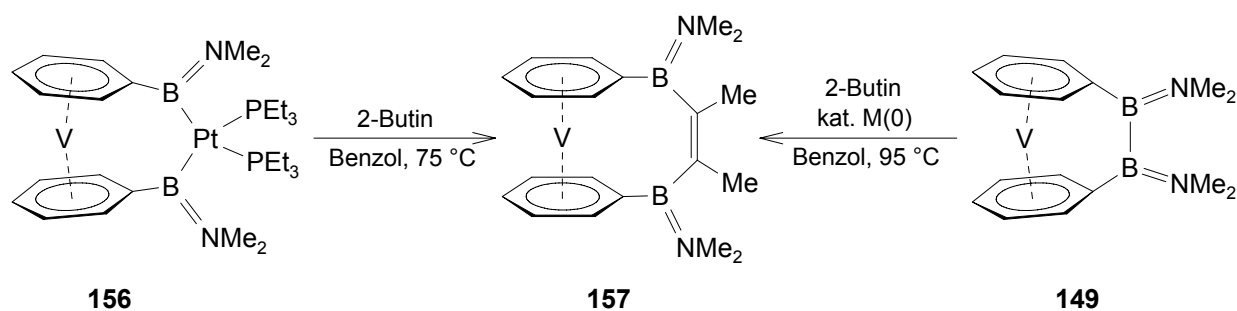
Die Reaktion von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**149**) mit einem Äquivalent  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  bei 85 °C in Benzol führt innerhalb von 2 d zur Bildung einer tiefroten Lösung (Gl 18). Kristallisation des Rohproduktes aus Heptan liefert  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**156**) als schwarze, unter dem Mikroskop dunkelrot glänzende Kristalle mit einer Ausbeute von 87%. **156** ist gut löslich in allen gängigen organischen Lösemitteln und erweist sich erwartungsgemäß als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Im Gegensatz zu den anderen [n]Vanadoarenophanen ist **156** thermisch deutlich labiler, wie dem Massenspektrum und der DSC-Messung entnommen werden kann. Das Thermogramm zeigt neben dem endothermen Schmelzvorgang bei 193 °C (onset) einen zusätzlichen endothermen Prozess bei einer Temperatur von ca. 240 °C, der auf einen Zersetzungsprozess zurückgeführt werden kann. Das Massenspektrum lässt vermuten, dass **156** nicht ohne Zersetzung ionisiert werden kann, da ausschließlich unidentifizierbare Zersetzungsprodukte detektiert werden. Eine eindeutige Charakterisierung von **156** gelingt jedoch durch Elementaranalyse, EPR-Spektroskopie (*siehe unten*) und Röntgenstrukturanalyse (Abb. 29). Geeignete Einkristalle werden hierbei durch Kristallisation aus Heptan bei -30 °C erhalten. Die thermodynamische Triebkraft dieser Reaktion ist neben der Ausbildung von zwei stabilen Pt-B-Bindungen durch die Verringerung der Molekülspannung beim Übergang von **149** zu **156** gegeben. Dementsprechend ist die Insertion des  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragments in die gespannte B-B-Bindung mit einer Verkleinerung des Kippwinkels  $\alpha = 6.15(44)^\circ$  sowie einer Aufweitung des Deformationswinkels  $\delta = 175.2^\circ$  im Vergleich zu den in **149** [ $\alpha = 14.40(5)^\circ$  bzw.  $\delta = 169.5^\circ$ ] gefundenen Werten verbunden. Somit nehmen die beiden carbozyklischen Liganden entsprechend dem ungespannten Charakter von **156** eine nahezu parallele Anordnung zueinander ein und die V-C-Abstände [2.1775(70)–2.2030(75) Å] zeigen demnach vergleichbare Bindungslängen (vgl. **144** und **155**). Im Gegensatz zu **149** ( $\gamma = 23.4^\circ$ ) stehen die  $\eta^6$ -gebundenen Benzolringe annähernd ekliptisch zueinander, wie aus dem Torsionswinkel  $X_{\text{Ph1}}\text{-C5-C11-X}_{\text{Ph2}}$  von  $-8.6^\circ$  hervorgeht. Die geringe

Moleküldeformation manifestiert sich zudem in der trigonal-planaren Geometrie der Borzentren (B1:  $\Sigma = 360^\circ$ ; B2:  $\Sigma = 360^\circ$ ), die eine nahezu reguläre  $sp^2$ -Hybridisierung der Boratome vermuten lässt. Das Pt-Zentrum befindet sich in einer verzerrt quadratisch-planaren Umgebung, wobei die Pt-B- [Pt-B1 = 2.1241(86) Å; Pt1-B2 = 2.1225(69) Å] und Pt-P-Abstände [Pt1-P1 = 2.3441(15) Å, Pt1-P2 = 2.3310(18) Å] sowie die B1-Pt1-B2- [76.76(30)°] und P1-Pt1-P2-Bindungswinkel [97.67(7)°] alle im erwarteten Bereich liegen.<sup>[223;229-232]</sup>



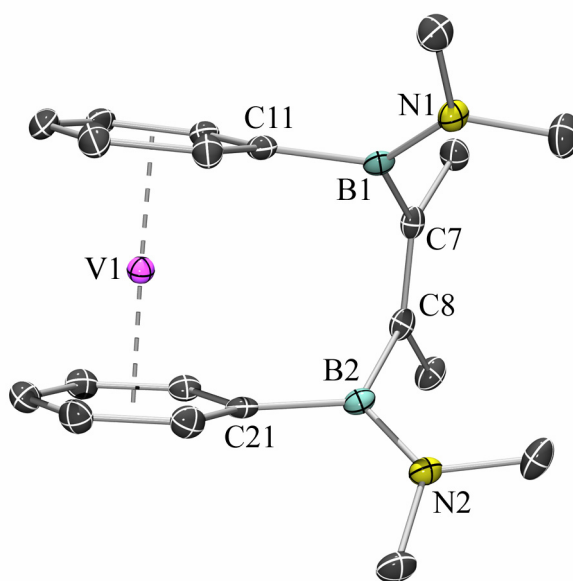
**Abbildung 29.** Molekülstruktur von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**156**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1-C5 2.1925(72), V1-C6 2.1756(76), V1-C7 2.1891(78), V1-C8 2.2011(78), V1-C9 2.1936(68), V1-C10 2.1784(66), V1-C11 2.1929(73), V1-C12 2.1775(70), V1-C13 2.1895(68), V1-C14 2.2030(75), V1-C15 2.1990(75), V1-C16 2.1826(70), C5-B1 1.570(13), C11-B2 1.608(10), B1-N1 1.428(11), B2-N2 1.409(10), Pt1-B1 2.1241(86), Pt1-B2 2.1225(69), Pt1-P1 2.3441(15), Pt1-P2 2.3310(18), V1-X<sub>Ph1</sub> 1.661, V1-X<sub>Ph2</sub> 1.665, C5-B1-Pt1 117.70(51), C11-B2-Pt1 121.62(51), B1-Pt1-B2 76.76(30), P1-Pt1-P2 97.67(7), X<sub>Ph1</sub>-V1-X<sub>Ph2</sub> 175.2, X<sub>Ph1</sub>-C5-C11-X<sub>Ph2</sub> -8.6,  $\alpha = 6.15(44)$  (X<sub>Ph1</sub> = Schwerpunkt C5-C10, X<sub>Ph2</sub> = Schwerpunkt C11-C16).

Um die vermutete Eignung des [2]Boravanadoarenophans **149** zur Platin-vermittelten Alkininsertion in die B-B-Bindung zu bestätigen, wird das Insertionsprodukt **156** mit einem zehnfachen Überschuss 2-Butin in Benzol bei 75 °C über einen Zeitraum von 24 h umgesetzt (Schema 16). Aufarbeitung und Kristallisation aus Hexan liefert das *ansa*-Bis(boryl)alken **157**,  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$ , analytisch rein in Form schwarzer Kristalle mit einer Ausbeute von 63%.



**Schema 16.** Diborierung von 2-Butin unter Bildung des *ansa*-Bis(boryl)alkens **157**.

Die eindeutige Charakterisierung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung erfolgt mittels EPR-Spektroskopie (*siehe unten*) und Massenspektrometrie. **157** erweist sich als thermisch und gegen Ionisierung bemerkenswert stabil, weshalb im entsprechenden Massenspektrum der Molekülpeak bei  $m/z = 369$  mit einer Intensität von 100% als Basispeak detektiert werden kann. Die Insertion der Alkin-Einheit wird zudem durch die Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall belegt (Abb. 30).



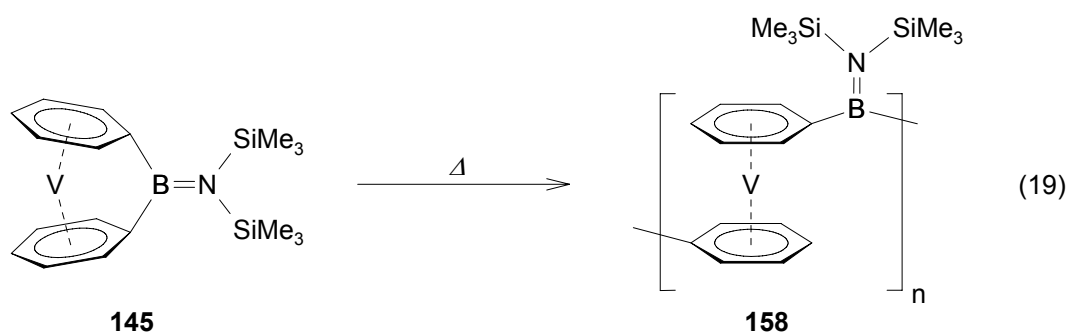
**Abbildung 30.** Molekülstruktur von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**157**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1–C11 2.2063(23), V1–C12 2.1879(22), V1–C13 2.1912(23), V1–C14 2.2067(23), V1–C15 2.2008(23), V1–C16 2.1791(24), V1–C21 2.1976(22), V1–C22 2.1729(25), V1–C23 2.1903(26), V1–C24 2.2098(23), V1–C25 2.2021(23), V1–C26 2.1764(22), C11–B1 1.5722(31), C21–B2 1.5805(34), B1–N1 1.3934(32), B2–N2 1.4030(31), B1–C7 1.5874(34), B2–C8 1.5877(34), C7–C8 1.3445(34), V1–X<sub>Ph1</sub> 1.672, V1–X<sub>Ph2</sub> 1.666, C11–B1–C7 118.25(21), C21–B2–C8 119.81(19), B1–C7–C8 121.71(21), B2–C8–C7 122.01(20), C5–C7–C8 123.28(17), C6–C8–C7 122.70(21), X<sub>Ph1</sub>–V1–X<sub>Ph2</sub> 177.7, B1–C7–C8–C6 179.20(20), B1–C7–C8–B2 –2.41(34), C5–C7–C8–B2 177.51(22), C5–C7–C8–C6 –0.82(29), X<sub>Ph1</sub>–C11–C21–X<sub>Ph2</sub> –0.4,  $\alpha = 3.40(13)$  (X<sub>Ph1</sub> = Schwerpunkt C11–C16, X<sub>Ph2</sub> = Schwerpunkt C21–C26).

Die Methylgruppen der Bis(boryl)alken-Einheit sind mit Torsionswinkeln von  $B1-C7-C8-B2 = -2.41(3)^\circ$ ,  $C11-B1-C7-C8 = -73.39(28)^\circ$  und  $C21-B2-C8-C7 = 79.25(29)^\circ$  in *cis*-Stellung angeordnet. Die Alken-Einheit selbst weist eine nahezu perfekte planare Umgebung auf, wie aus den Torsionswinkeln  $B1-C7-C8-B2 = -2.41(34)^\circ$ ,  $B1-C7-C8-C6 = 179.20(20)^\circ$ ,  $C5-C7-C8-B2 = 177.51(22)^\circ$  und  $C5-C7-C8-C6 = -0.82(29)^\circ$  hervorgeht. Die Bindungswinkel liegen zudem in einem sehr engen Bereich  $[115.01(20)-123.28(21)^\circ]$  und bestätigen somit die erwartete  $sp^2$ -Hybridisierung der Alken-Kohlenstoffatome C7 und C8. Weitere relevante Strukturdaten umfassen die B-C-Bindungslängen  $[1.5722(31)-1.5877(34) \text{ \AA}]$  sowie den C-C-Abstand  $[1.3445(34) \text{ \AA}]$ , die im normalen Bereich für B-C-Einfach- bzw. C-C-Doppelbindungen liegen. Während in **156** noch eine geringe Molekülspannung vorhanden ist, führt der Einbau der B-C=C-B-Brücke zu einer parallelen Anordnung der carbozyklischen Liganden in **157**. Folglich wird ein verkleinerter tilt-angle  $\alpha = 3.40(13)^\circ$  sowie ein größerer Deformationswinkel  $\delta = 177.7^\circ$  beobachtet. Diese Parameter sind vergleichbar mit den in **144** und **155** gefundenen Werten und belegen dementsprechend den ungespannten Charakter von **157**. Die Abwesenheit von Molekülspannung im Vergleich zu dem [2]Bora-Derivat **149** manifestiert sich zudem deutlich in der regulär trigonal-planaren Umgebung der Boratome ( $B1: \Sigma = 360^\circ$ ;  $B2: \Sigma = 360^\circ$ ) und den angeglichenen V-C-Bindungslängen  $[2.1729(25)-2.2098(23) \text{ \AA}]$ .

Um eine katalytische Diborierung zu erreichen, wird in nachfolgenden Experimenten das [2]Boravanadoarenophan **149** mit 2-Butin in Gegenwart katalytischer Mengen  $[Pt(PEt_3)_3]$  oder Pd/C umgesetzt. Typischerweise wird hierbei ein verschließbares *J. Young*-NMR-Rohr mit dem *ansa*-Komplex, einem zehnfachen Überschuss 2-Butin und 5 mol%  $[Pt(PEt_3)_3]$  oder 6 mol% Pd/C befüllt und in Benzol auf  $95^\circ\text{C}$  erhitzt (Schema 16). Die Reaktionszeiten wurden jeweils in Analogie zu den Umsetzungen der entsprechenden Chrom-basierten Verbindung **102** ausgewählt (*siehe unten*) und sind abhängig von den Bedingungen (homogene oder heterogene Katalyse). Es hat sich gezeigt, dass nach 5 d für  $[Pt(PEt_3)_3]$  bzw. 14 d für Pd/C quantitativer Umsatz erreicht werden kann. Nach Aufarbeitung wird **157** in sehr guten Ausbeuten von 90% bzw. 93% analysenrein erhalten. Es sollte erwähnt werden, dass das [2]Boravanadoarenophan **149** in Kontrollexperimenten ohne M(0)-Katalysator unter ansonsten identischen Bedingungen nicht mit 2-Butin reagiert. Somit ist eine Diborierung von 2-Butin sowohl unter stöchiometrischen Bedingungen mit **156**, als auch unter homogen- sowie heterogen-katalysierten Bedingungen mit dem stärker gespannten **149** möglich.

## 1.3.3 Polymerisationsexperimente

Da das DSC-Thermogramm von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**145**) auf einen exothermen ROP-Prozess bei ca. 169 °C hindeutet, werden Untersuchungen zum thermisch induzierten Polymerisationsverhalten angestellt. Die Polymerisationsexperimente wurden hierbei im Rahmen einer Kooperation mit *I. Manners* in Bristol/UK durchgeführt.

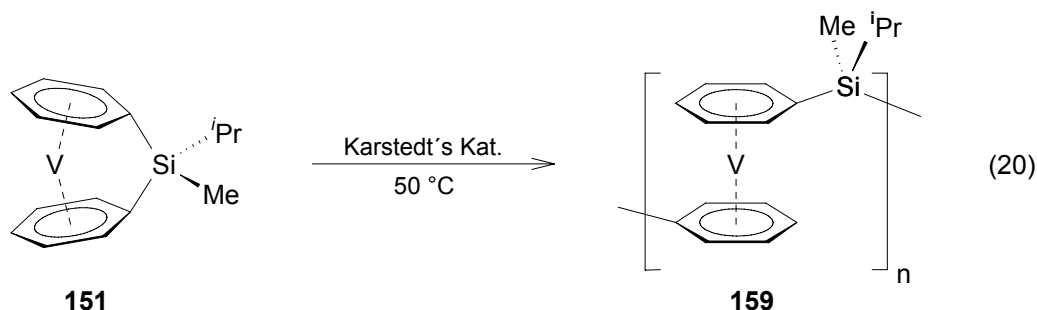


Das Erhitzen von **145** auf 169 °C in einer abgeschmolzenen Ampulle über einen Zeitraum von 6 h führt unter Schütteln zu einem immobilisierten schwarzen Feststoff (Gl. 19). Extraktion mit thf und Ausfällen mit Hexan liefert das Oligomer  $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\}\text{V}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]_n$  **158** in Form eines schwarzen Pulvers mit sehr geringen Ausbeuten. Die Löslichkeit von **158** ist in allen gängigen organischen Lösemitteln relativ gering. Die Charakterisierung von **158** erfolgt mittels EPR-Spektroskopie und Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS). Das EPR-Spektrum der äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung zeigt jedoch lediglich ein Signal mit sehr geringer Intensität, welches auf Spuren eines zu **155** analogen Ringöffnungsprodukt hindeutet. Aus der Untersuchung einer Lösung von **158** mit Hilfe von SAXS kann die hydrodynamische Größe  $R_g = 2.18(30)$  nm der Partikel extrahiert werden, welche durch Kalibrierung mit einem Polystyrol-Standard ein Molekulargewicht von  $M_n = 4.3 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  ergibt. Somit führt die thermisch induzierte ROP des stark gespannten [1]Boravanadoarenophans **145** zu einer oligomeren Verbindung mit einer Kettenlänge von ca. 14 Wiederholungseinheiten. Im Gegensatz hierzu scheitern alle vergleichbaren Experimente zur ROP des analogen [2]Boravanadoarenophans **149** und führen demnach nicht zur Bildung von Polymeren.

Polymerisationsexperimente mit der Silicium-verbrückten Verbindung  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**151**) konzentrieren sich hingegen auf die Übergangsmetall-katalysierte ROP. Wie in der Einleitung diskutiert wurde, erlaubt diese Methode eine deutlich bessere Kontrolle der Polymerisation bei mildereren Bedingungen und wird demnach im Allgemeinen einer thermisch induzierten ROP vorgezogen. Die Übergangsmetall-katalysierte ROP mit Pt(0)-Komplexen wie



beispielsweise Karstedt's Katalysator erweist sich vor allem bei Silicium- und Germanium-verbrückten [n]Metalloacenophanen und [n]Metalloarenophanen als erfolgreich in der Darstellung von Polymeren.<sup>[139-141]</sup>

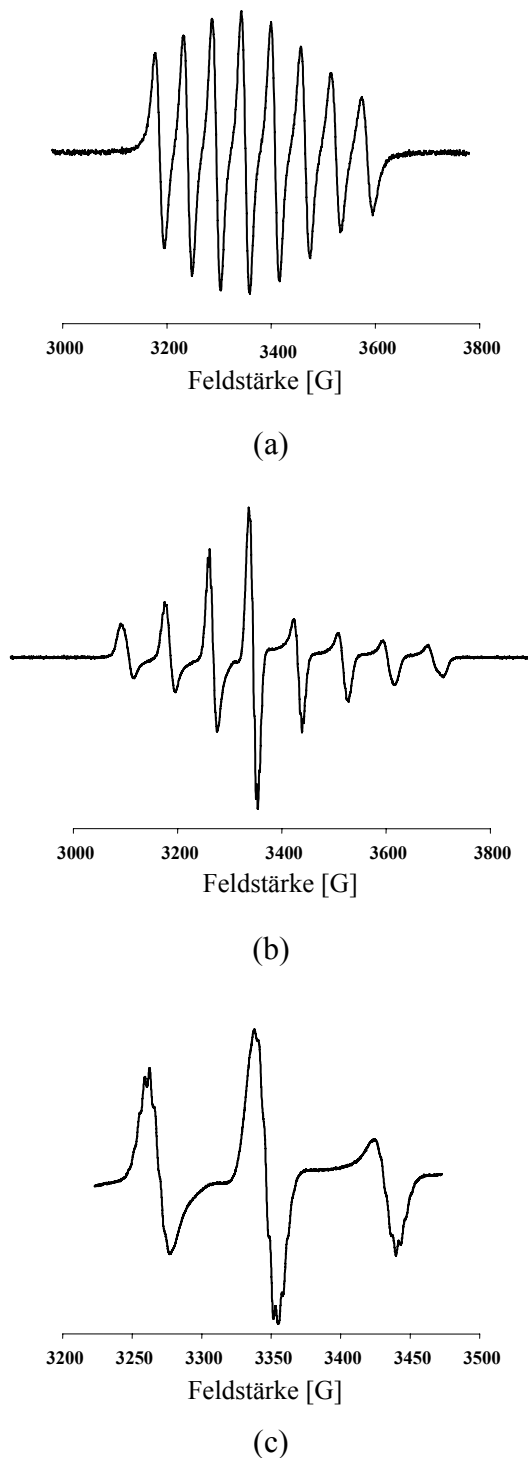


Die Umsetzung von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**151**) mit 5 mol% Karstedt's Katalysator bei 50 °C in Toluol ist innerhalb von 18 h mit einer Farbänderung der Reaktionslösung von tiefgelb nach orange verbunden (Gl. 20). Entfernen aller flüchtigen Bestandteile liefert eine Mischung aus dunkelgelben und orangefarbenen Feststoffen. Nach Extraktion mit thf und Ausfällen in Hexan wird das Polymer  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}^i\text{Pr})]_n$  **159** als blass-braunes Pulver mit geringen Ausbeuten erhalten. **159** erweist sich als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und zeigt eine mäßige Löslichkeit in thf. Die EPR-spektroskopischen Daten sind im Einklang mit der vorgeschlagenen Zusammensetzung von **159**. In Übereinstimmung mit der Gegenwart von mehreren kommunizierenden Vanadiumzentren kann lediglich ein breites Signal detektiert werden, wobei aufgrund dessen Linienbreite keine V-Kopplungen beobachtet werden können. Analoge Befunde wurden von *C. Elschenbroich* bei der Untersuchung von zweikernigen Vanadium-Komplexen beschrieben.<sup>[233;234]</sup> Lösungen von **159** in thf enthalten laut SAXS-Experimenten Partikel mit einer hydrodynamischen Größe  $R_g = 4.41(23)$  nm, was in etwa einem Molekulargewicht des Polymers von  $M_n = 1.6 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$  entspricht. Die Übergangsmetall-vermittelte ROP von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**151**) resultiert demnach in der Bildung eines Polymers mit einer Kettenlänge von ca. 53 Wiederholungseinheiten. Es ist hierbei anzumerken, dass **159** das bislang erste gut definierte und paramagnetische metallorganische Polymer ist, welches zumindest ein moderates Molekulargewicht aufweist.

### 1.4 EPR-Spektroskopie

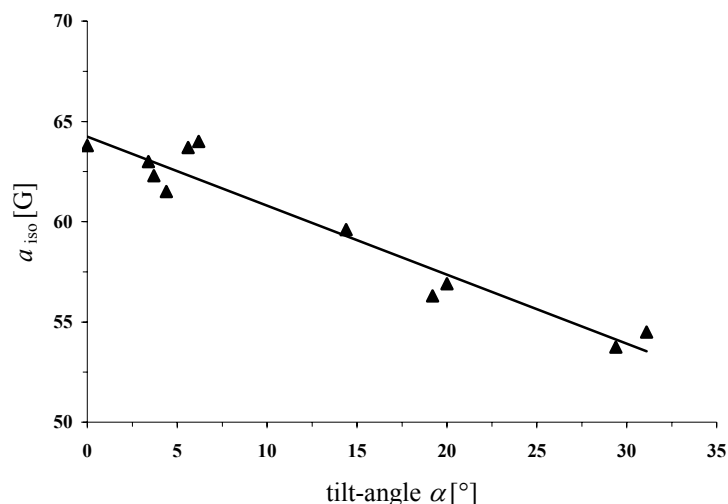
Die Durchführung von EPR-spektroskopischen Experimenten hat sich als unverzichtbares Werkzeug in der Charakterisierung von V(0)-d<sup>5</sup>-Sandwichkomplexen erwiesen. Hierdurch können Informationen zur elektronischen sowie, aus der Analyse der erhaltenen Parameter und insbesondere des *g*-Tensors und der Hyperfeinkopplungskonstante *a*, zur geometrischen Struktur der untersuchten Verbindungen erhalten werden. Somit kann analog zur NMR-Spektroskopie an diamagnetischen *ansa*-Komplexen mittels EPR-Spektroskopie an paramagnetischen [n]Metalloarenophanen auf den Grad der Moleküldeformation geschlossen werden. Dies erweist sich vor allem dann als hilfreich, wenn keine kristallographischen Daten verfügbar sind. Insbesondere die Arbeitsgruppe um C. Elschenbroich hat sich intensiv mit den EPR-spektroskopischen Eigenschaften von verbrückten Bis(benzol)vanadium- und Trovacen-Derivaten beschäftigt.<sup>[47;50;185;186;188;189]</sup> Wie in der Einleitung am Beispiel von Ferrocen diskutiert wurde (Abb. 8), ist der Übergang von einem axial-symmetrischen, unsubstituierten Sandwichkomplex zu einem gewinkelten, rhombisch-symmetrischen *ansa*-Komplex mit tiefgreifenden Veränderungen der elektronischen Struktur verbunden. So besitzt das axial-symmetrische Bis(benzol)vanadium die Grenzorbitalsequenz  $e_{2g}^4 a_{1g}^1 e_{1g}^{*0}$ , wobei das SOMO  $a_{1g}$  hauptsächlich Metall-zentriert ( $d_{z^2}$ ) und nicht bindend ist. Da die Ligand- $\pi$ -Orbitale in der Knotenebene des M( $d_{z^2}$ )-Orbitals liegen, ist die Metal-Ligand-Überlappung nahezu Null. Die Abwinkelung der aromatischen Liganden führt zur Aufhebung der  $e_{2g}$ - und  $e_{1g}$ -Orbitalentartung und es resultiert eine neue Grenzorbitalsequenz ( $1a_1 b_2 2a_1 b_1 a_2$ ). Das SOMO  $2a_1$  besitzt jetzt eine geeignete Symmetrie zur Wechselwirkung mit dem  $1a_1$ -Orbital, welches aus den  $e_{2g}$ -Orbitalen hervorgeht und somit einen gewissen Anteil an Ligandcharakter besitzt ( $\delta$ -Bindung). Die Wechselwirkung des Metall-zentrierten  $2a_1$  mit  $1a_1$  führt dazu, dass das SOMO  $2a_1$  in Abhängigkeit der Moleküldeformation ebenfalls partiellen Ligandcharakter erhält. Somit ist eine gesteigerte Metall-Ligand-Spindelokalisierung zu erwarten, welche einen signifikanten Einfluss auf die Spindichte des Zentralatoms hat und folglich mit einer Verminderung der Hyperfeinkopplungskonstante verbunden ist.<sup>[47]</sup> Die Auswertung der EPR-spektroskopischen Daten in der Reihe bisher bekannter [n]Vanadoarenophane bestätigt die Ergebnisse der theoretischen Überlegungen. Die Hyperfeinkopplungskonstante  $a_{iso}$  nimmt beim Übergang vom ungespannten Bis(benzol)vanadium ( $a_{iso} = 64$  G) bis hin zum stark gespannten [1]Silavanadoarenophan **92** ( $a = 19.2^\circ$ ;  $a_{iso} = 56$  G) signifikant ab. Mit Hilfe der EPR-spektroskopischen Untersuchung der in dieser Arbeit dargestellten Bis(benzol)vanadium-Derivate wird versucht, eine Korrelation der gemessenen  $a_{iso}$ -Werte mit der Größe des Neigungswinkel  $\alpha$  abzuleiten, welcher eine deutlich

größere Anzahl an untersuchten Systemen zu Grunde liegt. Die erhaltenen EPR-Parameter sind zusammen mit literaturbekannten Werten in Tabelle 5 zusammengefasst. Abbildung 31 zeigt die EPR-Spektren von **151** in flüssiger (240 K) und starrer Lösung (110–140 K).



**Abbildung 31.** EPR-Spektren von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**151**) in (a) flüssiger Toluol-Lösung (240 K), (b) starrer Toluol-Lösung (110 K). (c) Der vergrößerte Ausschnitt von (b) zeigt die Protonenhyperfeinkopplungen im EPR-Spektrum von **151**.

Die isotropen EPR-Spektren wurden in flüssiger Lösung in Toluol bei 240 K aufgenommen und sind untereinander alle äußerst ähnlich. Ein gemeinsames Merkmal dieser Spektren ist das Auftreten einer Kopplung  $I = 7/2$  zu einem  $^{51}\text{V}$ -Kern und die Beobachtung von einer Linienverbreiterung aufgrund der Molekülrotation. Die extrahierten Werte für die isotropen  $g$ -Faktoren liegen in einem typischen Bereich [1.985–1.986], der auch von *C. Elschenbroich* bei einer Reihe von verbrückten Bis(benzol)vanadium-Komplexen beobachtet werden konnte.<sup>[47;185;188]</sup> Die Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_{\text{iso}}(^{51}\text{V})$  offenbaren eine gute Korrelation mit den entsprechenden Neigungswinkeln  $\alpha$  (Abb. 32); d.h. je größer die Abwinkelung der carbozyklischen Liganden zueinander ausfällt, desto geringer ist die Hyperfeinkopplungskonstante. Im Gegensatz hierzu können in keinem der isotropen Spektren zusätzliche Kopplungen zu den Wasserstoffatomen der  $\pi$ -gebundenen Liganden detektiert werden.



**Abbildung 32.** Abhängigkeit der Hyperfeinkopplungskonstante  $a_{\text{iso}}$  [G] vom tilt-angle  $\alpha$  [°].

Die anisotropen Spektren wurden in starrer Lösung bei 110–140 K in Toluol aufgenommen und deuten erwartungsgemäß alle auf das Vorliegen von rhombischen Systemen hin, d.h. die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtungen des  $g$ -Tensors und der Hyperfeinkopplungskonstante  $a(^{51}\text{V})$  unterscheiden sich aufgrund der Moleküldeformation bis zu einem gewissen Grad voneinander. Die Spektren stimmen zudem mit dem Vorhandensein eines einfach besetzten  $d_{z^2}$ -Orbitals überein (*siehe oben*), für das  $g_x, g_y < g_z \sim 2.0023$  erwartet werden kann (Tab. 5). Aufgrund der Ringdeformation verlieren die  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale zudem ihre Entartung, wodurch eine Unterscheidung der  $x$ - und der  $y$ -Richtungen der  $g$ -Tensoren sowie der Hyperfeinkopplungskonstanten  $a_x$  und  $a_y$  ermöglicht wird. Eine ähnliche Aufspaltung wurde bei dem Germaniumverbrücktem *ansa*-Komplex **113** beschrieben,<sup>[188]</sup> während diese jedoch beim analogen

[1]Silavanadoarenophan **92**<sup>[47]</sup> nicht mehr aufgelöst werden konnte. Obwohl eine direkte Korrelation der Größe dieser Aufspaltung  $\Delta a = a_x - a_y$  mit der entsprechenden Aufspaltung des  $g$ -Tensors  $\Delta g = g_x - g_y$  sowie mit dem tilt-angle  $\alpha$  zu erwarten ist, können keine Hinweise hierfür erhalten werden. Im anisotropen EPR-Spektrum von **151** kann zusätzlich zu der  $a(^{51}\text{V})$ -Kopplung auch eine Protonenhyperfeinkopplung detektiert werden (Abb. 33). Die Spektrensimulation gelingt unter der Annahme einer Kopplung von  $a(^1\text{H}) = 3.5 \text{ G}$  zu zehn äquivalenten Benzolprotonen. Vergleichbare Protonenkopplungen konnten bislang noch nicht bei Vanadium-basierten *ansa*-Komplexen beobachtet werden. Aufgrund der großen Linienbreiten der EPR-Signale von typischerweise 10–17 G (vgl. **151**: 3 G) in den hier untersuchten Verbindungen gelingt die Auflösung der Protonenhyperfeinkopplung nur bei **151**.

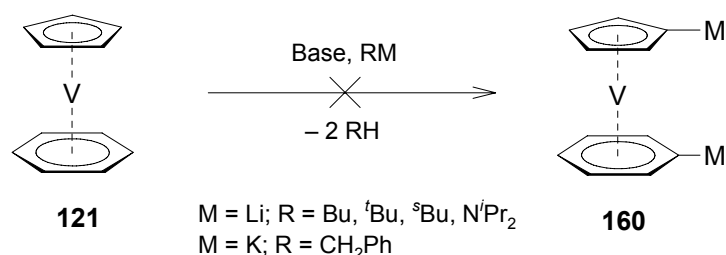
**Tabelle 5.** EPR-Parameter für **90**, **92**, **101**, **145**, **146**, **149**, **151**, **153** und **155–157**.

	<b>145</b>	<b>146</b>	<b>149</b>	<b>151</b>	<b>153</b>	<b>155</b>	<b>156</b>	<b>157</b>	<b>90</b>	<b>92</b>	<b>101</b>
$\alpha$ [°]	31.1	29.4	14.4	<i>n. b.</i> <sup>c</sup>	4.4	5.6	6.2	3.4	0	19.2	3.7
$g_{\text{iso}}$	1.985	1.985	1.986	1.985	1.985	1.985	1.986	1.986	1.986	1.987	1.986
$a_{\text{iso}}$ [G] <sup>a</sup>	54.5	53.75	59.6	56.9	61.5	63.7	64.0	63.0	63.8	56.3	62.3
$g_x$	1.975	1.973	1.976	1.975	1.976	1.976	1.976	1.978	1.978 <sup>d</sup>	1.979 <sup>d</sup>	1.696 <sup>d</sup>
$g_y$	1.977	1.976	1.979	1.977	1.976	1.976	1.980	1.979			
$g_z$	2.001	2.001	1.998	1.999	2.001	2.001	1.998	2.001	2.001 <sup>e</sup>	2.002 <sup>e</sup>	2.022 <sup>e</sup>
$\langle g \rangle$ <sup>b</sup>	1.985	1.983	1.985	1.984	1.984	1.984	1.985	1.986	–	–	–
$a_x$ [G] <sup>a</sup>	87.5	89.3	89.0	89.0	91.0	95.8	93.5	95.5	92.5 <sup>f</sup>	85.0 <sup>f</sup>	93.4 <sup>f</sup>
$a_y$ [G] <sup>a</sup>	74.0	74.3	86.0	83.0	91.0	88.0	88.0	88.7			
$a_z$ [G] <sup>a</sup>	1.5	1.5	1.0	–3.0	1.0	1.5	0.5	1.0	0.6 <sup>g</sup>	0 <sup>g</sup>	0 <sup>g</sup>
$\langle a \rangle$ <sup>a,b</sup>	54.3	55.0	58.7	56.3	61.0	61.8	60.7	61.7	–	–	–
$T$ [K]	140	110	130	110	110	110	140	110	130	130	130
Lit.	–	–	–	–	–	–	–	–	[47]	[47]	[189]

<sup>a</sup> Jeweils  $a(^{51}\text{V})$ . <sup>b</sup> Mittelwert. <sup>c</sup> n. b. = nicht bestimmt. <sup>d</sup>  $g_{\parallel}$ . <sup>e</sup>  $g_{\perp}$ . <sup>f</sup>  $a_{\parallel}$ . <sup>g</sup>  $a_{\perp}$ .

2 Dimetallierung von  $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$  (**121**)

Der heteroleptische Sandwichkomplex  $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$  (**121**) kann in exzellenten Ausbeuten von 80% aus Vanadocen,  $[V(\eta^5-C_5H_5)_2]$  (**120**), und 1,3-Cyclohexadien erhalten werden (Schema 17).<sup>[194]</sup> Bisher sind neben der einfach methylierten Verbindung  $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_5Me)]$  keine weiteren Derivate beschrieben.<sup>[194]</sup> Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass  $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$  mit zwei ungepaarten Elektronen ( $\mu_B = 2.86$ ) paramagnetisch ist,<sup>[235;236]</sup> wodurch die Reaktionskontrolle und die Charakterisierung neuartiger Verbindungen erheblich erschwert wird. Die hiervon abgeleiteten, bisher unbekannt *ansa*-Komplexe sollten aufgrund des großen intramolekularen Ring–Ring-Abstands (361 pm) eine enorme Molekülspannung aufweisen. Somit ist diese Verbindungsklasse im Hinblick auf die Verwendung als Monomere in der ROP zur Darstellung Übergangsmetall-haltiger, paramagnetischer Polymere sehr interessant. Versuche mittels Deprotonierung eine Vorstufe für weitere Derivatisierungsreaktionen von **121** darzustellen, sind bisher nicht bekannt. Vor diesem Hintergrund wird zunächst an der Entwicklung einer solchen, zweifach deprotonierten Vorstufe gearbeitet.



**Schema 17.** Versuche zur Deprotonierung von **121** zu Derivaten von **160**.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse aller durchgeführten Versuche zur selektiven Zweifachmetallierung von **121** zusammengefasst (Schema 17). Die Reaktionskontrolle erfolgt in allen Fällen durch Abfangreaktionen mit D<sub>2</sub>O oder Me<sub>3</sub>SiCl und massenspektroskopische Untersuchung der erhaltenen Produkte. Eine selektive Dimetallierung ist in allen Fällen gescheitert, wobei entweder eine unvollständige Umsetzung, keine Umsetzung oder Zersetzung beobachtet werden kann. Die besten Ergebnisse werden bei der Umsetzung von **121** mit <sup>t</sup>BuLi in Gegenwart von tmeda erhalten. Sowohl die stöchiometrische Reaktion mit 2 Äquivalenten <sup>t</sup>BuLi/tmeda, als auch die Umsetzung mit einem Überschuss (5 Äq.) bei RT bzw. 60 °C liefert nach Aufarbeitung ein rostbraunes, pyrophores Pulver in reproduzierbaren Ausbeuten.

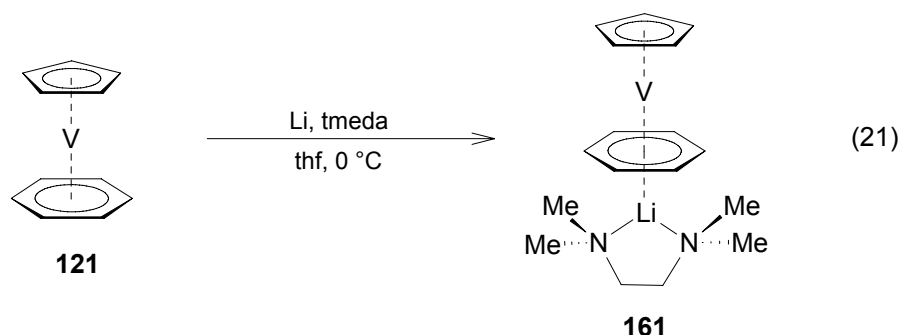
Durch anschließende Abfangreaktionen mit D<sub>2</sub>O können dunkelbraune Feststoffe mittels Kristallisation aus Pentan isoliert werden. Im Massenspektrum werden neben der Ausgangsverbindung **121** bei  $m/z = 194$  auch Signale der einfach ( $m/z = 195$ ) bzw. der zweifach deuterierten Verbindung ( $m/z = 196$ ) in unterschiedlichen Verhältnissen detektiert. Somit kann eine Dimetallierung von **121** im Prinzip erreicht werden, die selektive und vollständige Reaktion ist vermutlich jedoch nicht möglich.

**Tabelle 6.** Versuche zur selektiven Dimetallierung von  $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$  (**121**).

Base	Hilfsbase	Aq.	Lösemittel	Temperatur	Ergebnis
BuLi	–	2–5	Hexan	0–65 °C	keine Reaktion
	tmeda	2–5	Hexan	0–65 °C	keine Reaktion
	KO <sup>t</sup> Bu	2	Toluol	–78 °C	Zersetzung
<sup>3</sup> BuLi	–	2	thf	–78 °C	keine Reaktion
<sup>4</sup> BuLi	tmeda	2–5	Hexan	0–60 °C	unvollständige Reaktion
	tmeda	2–5	Et <sub>2</sub> O, thf	0 °C–RT	Zersetzung
	tmeda	3	Heptan	Ultraschall	unvollständige Reaktion
KCH <sub>2</sub> Ph	–	2	thf	0–70 °C	Zersetzung
LDA <sup>a</sup>	–	2	thf	–78–70 °C	keine Reaktion

<sup>a</sup> LDA = LiN<sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>.

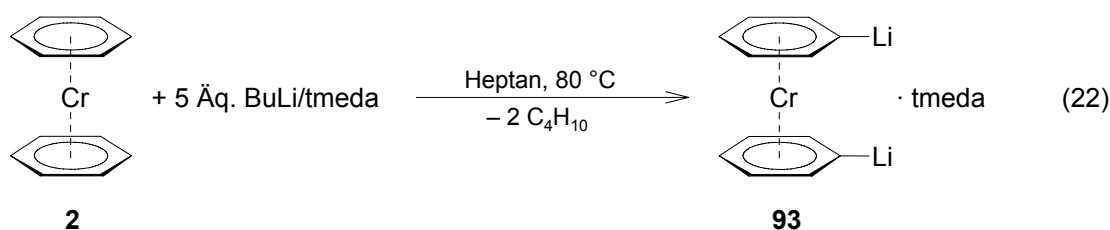
Die Ursache für das Scheitern dieser Experimente ist bislang noch unklar. Vermutlich spielt hierbei die leichte Reduzierbarkeit von **121** eine Rolle. Wie gezeigt werden konnte, wird durch Umsetzung von **121** mit Lithium das Anion  $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)][Li\cdot(tmeda)]$  (**161**) in sehr guten Ausbeuten erhalten (Gl. 21).<sup>[194]</sup> Es besteht somit die Möglichkeit, dass unter den gewählten Bedingungen die Reduktion von **121** gegenüber der Deprotonierung bevorzugt abläuft und dementsprechend häufig keine Reaktion bzw. Zersetzung beobachtet wird.



### 3 Bis(benzol)chrom, $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**2**)

Ähnlich zu den analogen  $[\text{n}]$ Vanadoarenophanen ist die Chemie gespannter *ansa*-Komplexe des Bis(benzol)chroms nur sporadisch untersucht worden. Obwohl die selektive Dimetallierung von **2** bereits 1968 von *C. Elschenbroich* beschrieben wurde,<sup>[48]</sup> ist eine Anwendung des isolierten Dilithiosalzes **93** zur gezielten Synthese von  $[\text{n}]$ Chromoarenophanen erst im Laufe der letzten Jahre erfolgt.<sup>[47;67;185-189]</sup> Vorher wurde diese hochreaktive Spezies größtenteils *in situ* durch Umsetzung mit einer variablen Menge an BuLi und tmeda (2.5–5 Äq.) in Cyclohexan generiert und sukzessive mit geeigneten Elementdihalogenen umgesetzt. Dementsprechend wurde das Metallierungsprodukt noch nicht eingehend untersucht und es sind bislang keine strukturellen Parameter erhältlich. Nichtsdestotrotz konnten eine Reihe unterschiedlicher Brückenelemente realisiert werden, wobei sich die vereinzeln Untersuchungen der Reaktivität dieser  $[\text{n}]$ Chromoarenophane auf die ROP konzentriert haben.<sup>[187;193]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit werden die Bedingungen der Dilithierung von **2** optimiert und die resultierende Spezies **93** strukturell charakterisiert. Im Vordergrund stehen zudem das Verhalten von bereits bekannten *ansa*-Derivaten gegenüber niedervalenten Übergangsmetallkomplexen und die Fragestellung, inwieweit die Molekülspannung in diesen Systemen zur weiteren Funktionalisierung ausgenutzt werden kann.

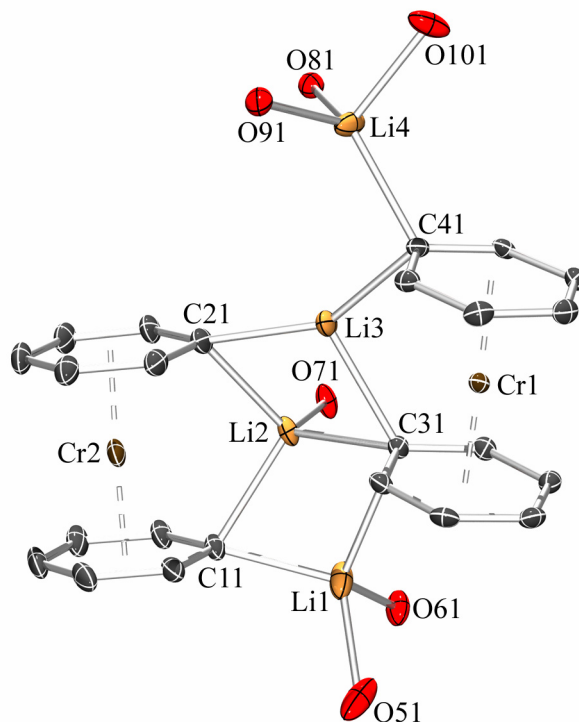
#### 3.1 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2] \cdot (\text{tmeda})$ (**93**)



Als optimale Strategie zur Darstellung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2] \cdot (\text{tmeda})$  (**93**) erweist sich die Umsetzung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**2**) mit einem Überschuss an BuLi und tmeda (5 Äq.) in Heptan bei 80 °C über einen Zeitraum von 16 h. Die Reaktion ist von einem Farbwechsel der Reaktionslösung von grün-braun nach rot und der Bildung eines braunen Feststoffs gegen Ende der Reaktion begleitet. Filtration und Waschen mit Pentan liefert **93** analysenrein in Form eines rot-braunen Pulvers mit Ausbeuten von bis zu 90%. **93** erweist sich als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, ist jedoch thermisch stabil und kann unter einer Schutzgasatmosphäre ohne Zersetzung unbegrenzt aufbewahrt werden. Die Löslichkeit des



Dianions ist in unpolaren Lösemitteln wie Hexan, Toluol oder auch Et<sub>2</sub>O erwartungsgemäß sehr gering, in dem stärker koordinierenden thf jedoch relativ gut. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **93** in [D<sub>8</sub>]thf belegt die vorgeschlagene Zusammensetzung und weist auf die Gegenwart eines koordinierenden tmeda-Moleküls pro [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li)<sub>2</sub>]-Einheit hin. In Übereinstimmung mit dem Vorliegen eines 1,1'-disubstituierten Komplexes werden die Protonen der  $\pi$ -gebundenen Benzolringe in Form von drei deutlich separierten Multipletts ( $\delta$ = 3.86, 4.01 und 4.24) im Verhältnis von 4:4:2 detektiert. Des Weiteren zeigen die CH-Einheiten der aromatischen Ringe im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum drei Signale für die *ortho*-, *meta*- bzw. *para*-Kohlenstoffatome (zwischen  $\delta$ = 72.27–85.36), während ein breites, tieffeldverschobenes Signal ( $\delta$ = 103.91) eindeutig den Lithium-gebundenen C<sub>ipso</sub>-Kohlenstoffen zugeordnet werden kann. Die Resonanz der Lithiumatome im <sup>7</sup>Li-NMR-Spektrum von **93** ( $\delta$ = 2.7) liegt im erwarteten Bereich für eine solche Verbindung. Die Umkristallisation von [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li)<sub>2</sub>](tmeda) (**93**) aus einer gesättigten thf-Lösung liefert rote Kristalle, deren NMR-spektroskopische Untersuchung auf eine Formulierung als [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li)<sub>2</sub>](thf)<sub>3</sub>, **93**(thf)<sub>3</sub>, hindeutet. Analog zu den Beobachtungen bei der analogen Vanadium-basierten Verbindung **144** führt das Lösen von **93** in thf zu einem Austausch des tmeda-Liganden durch mehrere thf-Moleküle. Wie erwartet sind die NMR-spektroskopischen Daten in [D<sub>8</sub>]thf vergleichbar mit denen des tmeda-Addukts **93**. So werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **93**(thf)<sub>3</sub> erneut drei Multipletts für die aromatischen Benzolliganden beobachtet ( $\delta$ = 3.86, 4.02 und 4.25) sowie zwei Signale für die drei koordinierten thf-Moleküle ( $\delta$ = 1.77 und 3.62). Sowohl die <sup>13</sup>C-NMR-Daten, als auch die <sup>7</sup>Li-NMR-Parameter ( $\delta$ = 2.56) stehen im Einklang mit einer 1,1'-Disubstitution und erweisen sich als nahezu identisch mit denen von **93**. Die Konstitution von **93**(thf)<sub>3</sub> im Festkörper bestätigt die Selektivität der Zweifachmetallierung. **93** kristallisiert isostrukturell zu der analogen Vanadium-Verbindung (**144**·thf) in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  in Form des thf-Addukts [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li)<sub>2</sub>](thf)<sub>7</sub>, **144**·thf (Abb. 33). Die Festkörperstruktur besteht aus zwei, in 1,1'-Position deprotonierten Bis(benzol)chrom-Fragmenten, welche über zwei verbrückende (Li2 und Li3), ein halbverbrückendes (Li1) sowie ein endständiges Lithiumatom (Li4) verknüpft sind. Die ungesättigten Lithiumzentren werden durch die Koordination der deprotonierten C<sub>ipso</sub>-Atome der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Einheiten und der thf-Sauerstoffatome stabilisiert. Die stark fehlgeordneten thf-Moleküle erfordern eine Kombination aus *constraints* und *restraints* im Rahmen der Strukturverfeinerung, weshalb die strukturellen Parameter dieser Fragmente von der folgenden Diskussion ausgeschlossen werden.



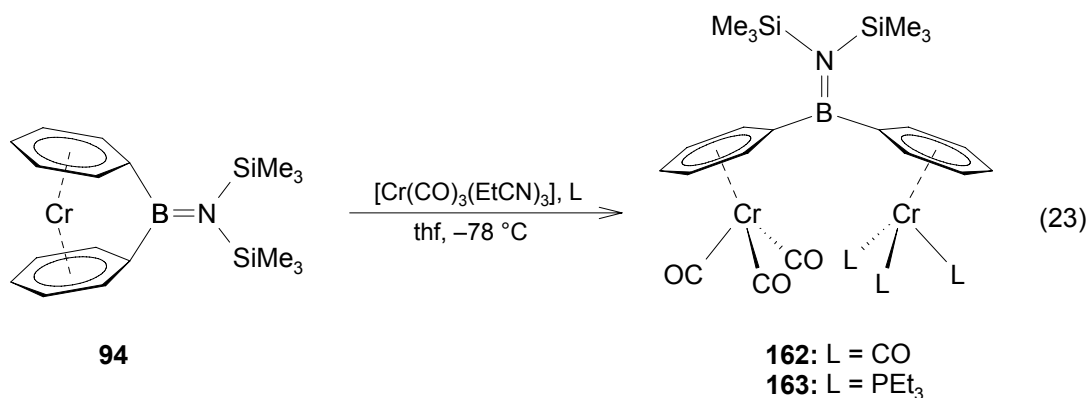
**Abbildung 33.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]_2 \cdot (\text{thf})_7$  (**93**·thf) Nur die Sauerstoffatome der koordinierten thf-Moleküle sind dargestellt. Im Kristallgitter eingebaute thf-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–Li2 2.510(11), Li2–Li3 2.3928(86), Li3–Li4 3.0617(88), Li1–C11 2.1509(76), Li1–C31 2.4570(82), Li2–C11 2.1838(70), Li2–C21 2.2172(74), Li2–C31 2.2771(67), Li3–C21 2.1310(67), Li3–C31 2.2141(68), Li3–C41 2.1178(66), Li4–C41 2.1593(68), Cr2–X<sub>Ph1</sub> 1.621, Cr2–X<sub>Ph2</sub> 1.622, Cr1–X<sub>Ph3</sub> 1.619, Cr1–X<sub>Ph4</sub> 1.618, C11–Li1–C31 100.90(31), C11–Li2–C21 96.27(26), C11–Li2–C31 105.79(29), C21–Li2–C41 106.29(27), C11–Li2–O71 118.34(41), C21–Li2–O71 118.62(58), C31–Li2–O71 109.93(36), C21–Li3–C31 111.70(29), C21–Li3–C41 148.56(35), C31–Li3–C41 98.01(26), X<sub>Ph1</sub>–Cr2–X<sub>Ph2</sub> 177.8, X<sub>Ph3</sub>–Cr1–X<sub>Ph4</sub> 178.2 (X<sub>Ph1</sub> = Schwerpunkt C11–C16, X<sub>Ph2</sub> = Schwerpunkt C21–C26, X<sub>Ph3</sub> = Schwerpunkt C31–C36, X<sub>Ph4</sub> = Schwerpunkt C41–C46).

Die strukturellen Parameter von **93**·thf liegen erwartungsgemäß in einem sehr ähnlichen Bereich wie die von **144**·thf. Wiederum können vier verschiedene Lithiumumgebungen unterschieden werden: 1) Das halbverbrückende Lithiumatom Li1 wird erneut in einer stark verzerrt tetraedrischen Geometrie aufgefunden. Eine Stabilisierung wird durch die Koordination zu zwei  $C_{ipso}$ -Atomen zweier unterschiedlicher  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ringe und zu zwei thf-Sauerstoffatomen erreicht. Der Li...C-Abstand Li3...C30 [2.4570(82) Å] ist hierbei deutlich länger als die anderen Li–C-Bindungen (*siehe unten*), ist jedoch signifikant kürzer als der vergleichbare Li2...C20-Kontakt [4.217 Å]. Somit liegt der Li3...C30-Abstand in einem ähnlichen Bereich wie der in **144**·thf [2.4450(63) Å], weshalb vergleichbare Stabilisierungseffekte, wie sie in der Kristallstruktur von **144**·thf diskutiert wurden, zu erwarten sind. Die Wechselwirkung kann somit als eine zusätzliche  $\eta^1$ -Bindung mit dem anionischen Kohlenstoffatom beschrieben

werden. 2) Beide Bis(benzol)chrom-Fragmente fungieren über ihre deprotonierten  $C_{ipso}$ -Atome als zweizählige Liganden für jeweils ein verbrückendes Lithiumatom (Li2: C11 und C21; Li3: C31 und C41) und stabilisieren weiterhin das jeweils andere verbrückende Lithiumatom durch Ausbildung einer Bindung mit den innenständigen  $C_{ipso}$ -Atomen (Li1–C31; Li4–C21). Aufgrund der Vierfachkoordination befindet sich Li2 in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, wobei die vierte Koordinationsstelle durch ein zusätzliches thf-Sauerstoffatom besetzt wird. 3) Im Gegensatz hierzu verbleibt das ungesättigte Lithiumatom Li3, analog zu dem Lithiumatom Li1 in der entsprechenden Vanadium-basierten Verbindung, dreifach koordiniert und nimmt eine verzerrt trigonal-planare Anordnung ein ( $\Sigma = 358.2^\circ$ ). 4) Das endständige Lithiumzentrum Li4 geht Bindungen zu drei thf-Sauerstoffatomen sowie zu einem  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatom eines  $C_6H_5$ -Rings ein und befindet sich demnach in einer tetraedrischen Umgebung. Sowohl die Li–C-Bindungslängen [2.1178(66)–2.2771(67) Å], als auch die Li–O-Abstände [1.8972(76)–2.081(11) Å] liegen innerhalb des Bereichs, der auch in **144**·thf angetroffen wird. In Übereinstimmung mit den dort diskutierten Bindungsverhältnissen unterscheiden sich die Li...Li-Abstände der verbrückenden bzw. halbverbrückenden Lithiumzentren Li1, Li2 und Li3 [Li1...Li2 = 2.510(11) und Li2...Li3 = 2.3928(86) Å] deutlich von dem zum terminalen Lithiumatom Li4 [Li3...Li4 = 3.0617(88) Å]. Eine eventuell resultierende, stabilisierende Li–Li-Wechselwirkung muss jedoch erneut als eher schwach eingestuft werden (*siehe oben*). Der ungespannte Charakter von **93**·thf wird durch die strukturellen Parameter der beiden Bis(benzol)chrom-Fragmente verdeutlicht. Die Cr–CH-Bindungslängen werden in einem engen Bereich zwischen 2.1281(33) und 2.1577(39) Å beobachtet. Das Auftreten von im Vergleich hierzu signifikant verlängerten V– $C_{ipso}$ -Abständen [zwischen 2.2257(31) und 2.2317(36) Å] konnte schon bei **144**·thf beobachtet werden und wurde auf den anionischen Charakter der  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatome zurückgeführt. Die aromatischen Ringe stehen nahezu parallel zueinander, wie aus den Neigungswinkeln  $\alpha$  von  $1.1^\circ$  bzw.  $2.7^\circ$  ersichtlich ist und durch die lineare Anordnung der  $C_6H_5$ -Schwerpunkte mit den Chromzentren zusätzlich unterstrichen wird ( $\delta = 177.8^\circ$  bzw.  $178.2^\circ$ ). Erwartungsgemäß unterscheiden sich diese Winkel nur marginal von denen in **144**·thf gefundenen Werten.

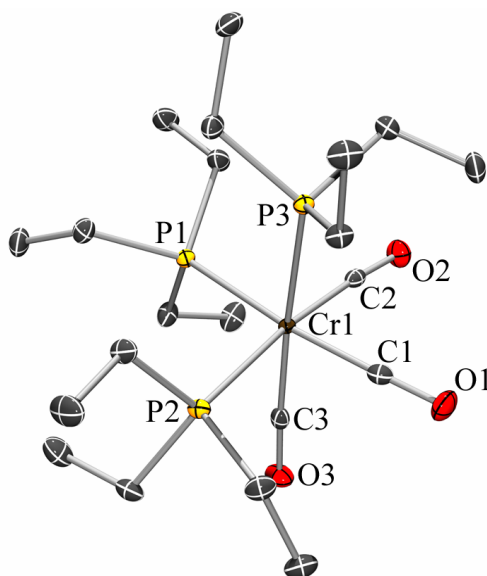
### 3.2 Reaktivität von $[Cr(\eta^6-C_6H_5)_2BN(SiMe_3)_2]$ (**94**)

Das Bor-verbückte [1]Chromoarenophan **94**,  $[Cr(\eta^6-C_6H_5)_2BN(SiMe_3)_2]$ , wird in Anlehnung an die literaturbekannte Synthesevorschrift durch Umsetzung von **93** mit einem Äquivalent  $Cl_2BN(SiMe_3)_2$  in Hexan in guten Ausbeuten erhalten.<sup>[184]</sup> Wie aus der Kristallstrukturanalyse hervorgeht, weist diese Verbindung mit einem Neigungswinkel  $\alpha = 26.6^\circ$  erwartungsgemäß eine signifikante Molekülspannung auf, weshalb eine ausgeprägte Reaktivität zu erwarten ist. Die analogen [1]Boraferrocenophane reagieren z.B. bei Umsetzung mit Übergangsmetallcarbonylen unter Fe–Cp-Bindungsspaltung zu den zweikernigen Komplexen **73** und **74**.<sup>[65]</sup> Das entsprechende [1]Boravanadoarenophan **145** hingegen geht in Gegenwart eines Pt(0)-Katalysators eine stöchiometrische Ringöffnungsreaktion unter Spaltung der V–Benzol-Bindung ein. Im folgenden Abschnitt wird die Reaktivität von **94** gegenüber Übergangsmetallcarbonylkomplexen bzw.  $[Pt(PEt_3)_3]$  untersucht. Wie sich jedoch zeigt, kann diese Reaktivität nicht ohne weiteres auf das gespannte [1]Chromoarenophan **94** übertragen werden. Versuche einer stöchiometrischen Ringöffnungsreaktion durch Umsetzung von  $[Cr(\eta^6-C_6H_5)_2BN(SiMe_3)_2]$  (**94**) mit  $[Co_2(CO)_8]$ ,  $[Fe_2(CO)_9]$  und  $[Cr(CO)_3(EtCN)_3]$  in Benzol bzw. thf bei  $-78^\circ C$  oder RT schlagen fehl. In allen Fällen wird nach Zugabe der Carbonylverbindung umgehend die Bildung eines schwarzen Feststoffs beobachtet. Der Feststoff kann durch Zentrifugation abgetrennt werden und die NMR-spektroskopische Untersuchung des farblosen Überstands weist lediglich auf Zersetzung hin. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum wird neben einem Signal für die  $Me_3Si$ -Gruppen ein breites Multiplett bei  $\delta = 7.23$ – $7.55$  detektiert, welches auf das Vorliegen von zwei nicht koordinierten Phenylgruppen schließen lässt. Zusammen mit der im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum beobachteten Resonanz ( $\delta = 55.6$ ) muss davon ausgegangen werden, dass die Umsetzung unter den gegebenen Bedingungen mit der Bildung des freien Ligandens **147** einhergeht. Das gleiche Zersetzungsprodukt wird auch bei der kontrollierten Zersetzung des analogen [1]Boravanadoarenophans **145** aufgefunden. Vermutlich ist das Scheitern dieser Versuche auf die Labilität der im Laufe der Reaktion neu gebildeten,  $\eta^6$ -koordinierten Co- oder Fe–Benzol-Spezies bzw. auf die hohe Reaktivität des aus der Ringöffnung resultierenden  $\{Cr(\eta^6-C_6H_5R)\}$ -Fragments zurückzuführen. Da eine  $[Cr(\eta^6-C_6H_5R)(CO)_3]$ -Einheit jedoch stabil sein sollte, wird **94** mit  $[Cr(CO)_3(EtCN)_3]$  in thf unter einer CO-Atmosphäre bzw. in Gegenwart von  $PEt_3$  zur Stabilisierung des intermediär gebildeten  $\{Cr(\eta^6-C_6H_5R)\}$ -Fragments umgesetzt (Gl. 23). Die Rohprodukte beider Reaktionen geben Hinweise auf die Bildung der zweikernigen Komplexe **162** und **163**.



So werden in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren jeweils zwei neue Multipletts für die Protonen der Sechsringe detektiert, deren chemische Verschiebungen eine  $\eta^6$ -Metallkoordination belegen. In Übereinstimmung mit dem Vorhandensein von drei  $\text{PEt}_3$ -Gruppen können im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **163** zudem zwei Multipletts bei  $\delta = 1.09$  und  $1.66$  in einem relativen Verhältnis von 45:10 im Vergleich zu den Protonen der aromatischen Ringe beobachtet werden. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen mit  $\delta = 32.7$  (**162**) bzw.  $\delta = 34.5$  (**163**) liegen am Rande des erwarteten Bereichs für derartige Aminoborane.<sup>[222]</sup> Die Isolierung von **162** bzw. **163** in analysenreiner Form, und dementsprechend eine endgültige Bestätigung der vorgeschlagenen Konstitution ist bislang nicht gelungen. Als Nebenprodukt der Reaktion mit  $\text{PEt}_3$  kann  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_3]$  (**164**) isoliert und strukturell charakterisiert werden. Die Kristallstrukturanalyse von **164** bei einer Temperatur von  $26\text{ }^\circ\text{C}$  ist in der Literatur beschrieben und ergibt ähnliche Zellsowie Strukturparameter wie die bei  $-173\text{ }^\circ\text{C}$  bestimmte Molekülstruktur, weshalb auf eine Diskussion verzichtet wird (Abb. 34).<sup>[237]</sup>

Die Umsetzung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**94**) mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  führt laut NMR-Spektroskopie in den ersten 3 d zu keinerlei Reaktion. Das weitere Erhitzen der Reaktionslösung resultiert in der Bildung eines feinen, schwarzen Feststoffs. Sowohl die  $^1\text{H}$ -, als auch die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten deuten lediglich auf die beginnende Zersetzung von **94** unter Bildung von fein verteiltem Chrom-Metall und dem freien Liganden **147** hin. Dieser Befund bestätigt erneut die deutlich schwächere Cr–Benzol-Bindung in **94** im Vergleich zur V–Benzol-Bindung in **145**. Somit unterscheidet sich die Reaktivität von **94** gegenüber  $\text{Pt}(0)$ -Komplexen und Übergangsmetallcarbonylkomplexen grundlegend von der Reaktivität, die bei den analogen [1]Boravanadoarenophanen und -ferrocenophanen<sup>[65]</sup> beobachtet werden kann.

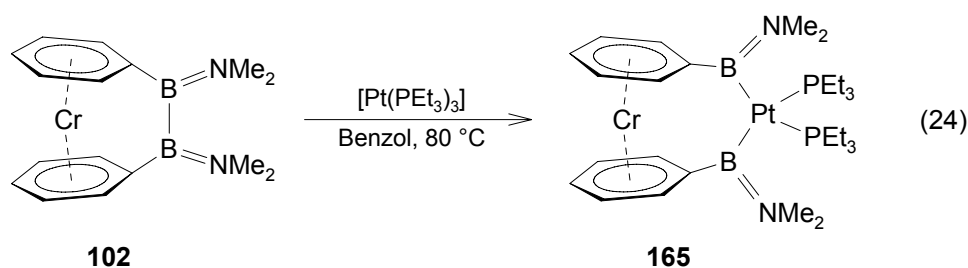


**Abbildung 34.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_3]$  (**164**) bei  $-173\text{ }^\circ\text{C}$ . Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Cr1–C1 1.8324(14), Cr1–C2 1.8390(13), Cr1–C3 1.8320(12), Cr1–P1 2.4278(4), Cr1–P2 2.4195(4), Cr1–P3 2.4101(3).

### 3.3 Reaktivität von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**102**)

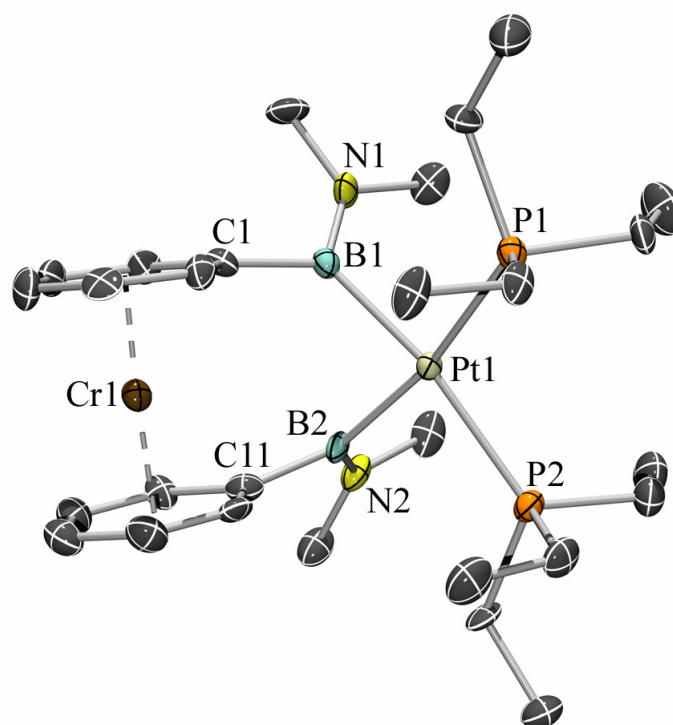
#### 3.3.1 Katalytische Diborierung von Alkinen mit $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**102**)

Die Aktivierung der B–B-Bindung in gespannten [2]Borametalloarenophanen konnte bereits eindrucksvoll im Rahmen der Diborierung von 2-Butin mit  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**149**) demonstriert werden. Erstmals konnte diese außergewöhnliche Reaktivität jedoch bei dem analogen [2]Boraferrocenophan **15** sowie dem [2]Borachromoarenophan **102** beobachtet werden. Der Vorteil dieser Systeme ist mit der Möglichkeit verbunden, die Umsetzungen mittels NMR-Spektroskopie zu verfolgen und demnach die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Die Ausgangsverbindung  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**102**) wird durch Umsetzung einer Suspension von **93** mit  $\text{Br}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$  in Hexan erhalten.<sup>[184]</sup>



Die Umsetzung von **102** mit einem Äquivalent  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  in Benzol bei 80 °C ist mit einer Farbintensivierung der roten Reaktionslösung verbunden. Laut NMR-Spektroskopie ist innerhalb von 24 h ein quantitativer Umsatz zu  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**165**) erreicht. Kristallisation aus Heptan liefert **165** analysenrein in Form eines tiefroten, kristallinen Feststoffs mit einer Ausbeute von 82%. Wie erwartet, erweist sich **165** als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, zeigt bei RT unter einer Argonatmosphäre jedoch keine Anzeichen von Zersetzung. Die Löslichkeit von **165** in aliphatischen Lösemitteln ist mäßig, in polarereren Lösemitteln wie Toluol oder thf hingegen außerordentlich hoch. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Formulierung einer  $C_s$ -symmetrischen Verbindung überein. Demnach führt die oxidative Addition der B–B-Bindung an das Platinzentrum erwartungsgemäß<sup>[213]</sup> zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz ( $\delta = 62.2$ ) gegenüber derjenigen der Ausgangsverbindung **102** ( $\delta = 46.3$ ). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **165** ist ein breites Signal zu erkennen ( $\delta = 11.50$ ), welches die typischen  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten ( $J_{\text{P,Pt}} = 1154.6$  Hz) sowie eine Halbwertsbreite von rund 50 Hz aufweist und im Vergleich zu  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  ( $\delta = 45.72$ ) signifikant abgeschirmt ist. Bedingt durch die Symmetrierniedrigung von  $C_{2v}$  zu  $C_s$  beim Übergang von **102** zu **165** werden die  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Resonanzen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als fünf deutlich getrennte Multipletts ( $\delta = 4.47, 4.52, 4.72, 4.95$  und  $5.14$ ) detektiert, während **102** lediglich zwei Signale ( $\delta = 4.46, 4.69$ ) zeigt. Des Weiteren werden die Bor-gebundenen Methylgruppen bei signifikant tieferem Feld beobachtet ( $\delta = 3.08, 3.31$ ) als die der Ausgangsverbindung ( $\delta = 2.80, 2.84$ ). Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse ermöglichen einen Einblick in die strukturellen Einzelheiten von **165** (Abb. 35). **165** kristallisiert isostrukturell zu **156** in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  und weist dementsprechend vergleichbare Bindungslängen und -winkel auf. Die Verringerung der Molekülspannung durch die Insertion des  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragments in die gespannte B–B-Bindung manifestiert sich erneut in einer Verkleinerung des Neigungswinkels  $\alpha = 4.12(45)^\circ$  sowie einer Aufweitung des Deformationswinkel  $\delta = 176.6^\circ$  im Vergleich zu den in **102** [ $\alpha = 10.1^\circ$  bzw.  $\delta = 170.3^\circ$ ] gefundenen Werten.<sup>[184]</sup> Entsprechend dem ungespannten Charakter von **165** nehmen die beiden  $\pi$ -gebundenen Liganden eine nahezu parallele Anordnung zueinander ein und können durch eine reguläre  $\eta^6$ -Koordination beschrieben werden. Konsequenterweise werden die Cr–C-Abstände [2.1049(69)–2.1653(64) Å] in einem engen Bereich aufgefunden und die Separierung zwischen den Cr– $C_{\text{ipso}}$ - [2.1653(64) und 2.1530(73) Å] und den Cr– $C_{\text{para}}$ -Bindungslängen [2.1408(77) und 2.153(76) Å] ist im Vergleich zu den Beobachtungen beim gespannten [1]Borachromoarenophan **94** kaum mehr zu erkennen.<sup>[184]</sup> Die  $\eta^6$ -gebundenen Benzolringe stehen annähernd ekliptisch zueinander, wie aus dem

Torsionswinkel  $X_{\text{Ph1}}\text{-C1-C11-X}_{\text{Ph2}}$  von  $-7.2^\circ$  hervorgeht. Die geringe Moleküldeformation manifestiert sich zudem in der trigonal-planaren Geometrie der Borzentren (B1:  $\Sigma = 360^\circ$ ; B2:  $\Sigma = 360^\circ$ ), die eine nahezu reguläre  $sp^2$ -Hybridisierung der Boratome vermuten lässt. Das Pt-Zentrum befindet sich wiederum in einer verzerrt quadratisch-planaren Umgebung, wobei die B1-Pt1-B2- [ $76.10(28)^\circ$ ] und P1-Pt1-P2-Bindungswinkel [ $97.47(7)^\circ$ ] sowie die Pt-B- [Pt-B1 =  $2.1077(66)$  Å; Pt-B2 =  $2.1095(74)$  Å] und Pt-P-Abstände [Pt1-P1 =  $2.3325(17)$  Å, Pt1-P2 =  $2.3447(16)$  Å] in einem Bereich liegen, der auch in der Kristallstruktur von **156** diskutiert wurde.

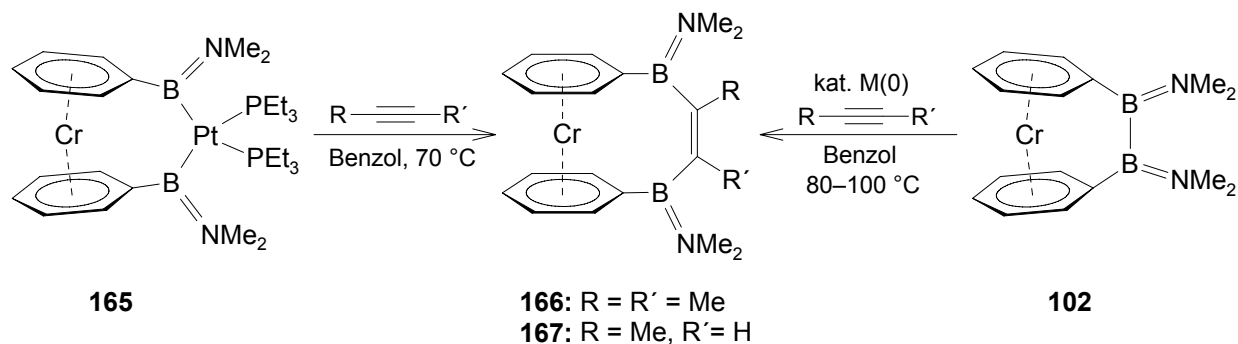


**Abbildung 35.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**165**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1-C1 2.1653(64), Cr1-C2 2.1183(63), Cr1-C3 1.256(72), Cr1-C4 2.1408(77), Cr1-C5 2.1381(65), Cr1-C6 2.1191(65), Cr1-C11 2.1530(73), Cr1-C12 2.1049(69), Cr1-C13 2.1366(73), Cr1-C14 2.153(76), Cr1-C15 2.1315(71), Cr1-C16 2.1132(60), C1-B1 1.5731(95), C11-B2 1.585(12), B1-N1 1.4390(93), B2-N2 1.4204(97), Pt1-B1 2.1077(66), Pt1-B2 2.1095(74), Pt1-P1 2.3325(17), Pt1-P2 2.3447(16), Cr1- $X_{\text{Ph1}}$  1.601, Cr1- $X_{\text{Ph2}}$  1.598, C1-B1-Pt1 123.49(48), C11-B2-Pt1 117.81(50), B1-Pt1-B2 76.10(28), P1-Pt1-P2 97.47(7),  $X_{\text{Ph1}}\text{-Cr1-X}_{\text{Ph2}}$  176.6,  $X_{\text{Ph1}}\text{-C1-C11-X}_{\text{Ph2}}$   $-7.2$ ,  $\alpha = 4.12(45)$  ( $X_{\text{Ph1}}$  = Schwerpunkt C1-C6,  $X_{\text{Ph2}}$  = Schwerpunkt C11-C16).

Durch Umsetzung mit einem Überschuss an 2-Butin oder Propin bei  $70^\circ\text{C}$  in Benzol wird die Eignung von **165** zur Platin-vermittelten Insertion von Alkinen in die B-B-Bindung bestätigt (Schema 18). Die Reaktion kann mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden und erweist sich nach 3 h als quantitativ. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im



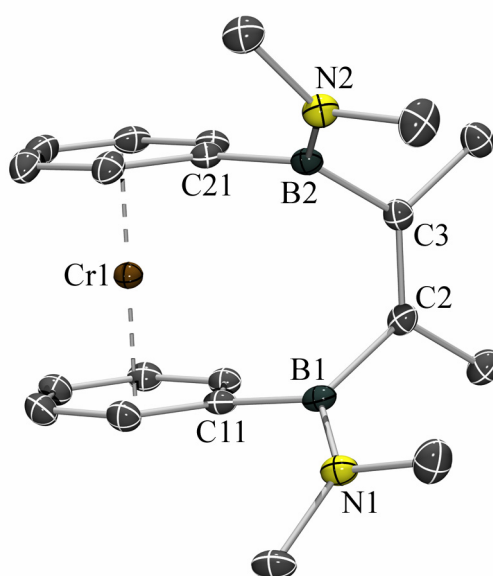
Hochvakuum, Extraktion mit Pentan und Lagerung bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden die Bis(boryl)alkene  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**166**:  $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ ; **167**:  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ) in Form von roten Feststoffen analysenrein mit Ausbeuten von 51% bzw. 57% erhalten. Die Isolierung von **166** und **167** in höheren Ausbeuten wird durch die ähnlichen Löslichkeiten der Produkte und der Platin-haltigen Nebenprodukte erschwert.



**Schema 18.** Diborierung von Alkinen unter Bildung der *ansa*-Bis(boryl)alkene **166** und **167**.

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplexe **166** und **167** weisen eine hohe Löslichkeit in allen gängigen organischen Lösemitteln auf und können bei RT unter einer Argonatmosphäre unbegrenzt aufbewahrt werden.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Lösungen dieser Produkte zeigen die charakteristischen Signale für die Me-Substituenten (**166**; Singulett) bzw. die Me- (**167**: Dublett) und H-Substituenten (**167**; Quartett) der verbrückenden  $\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')$ -Einheit [**166**:  $\delta = 1.96$  (6H); **167**:  $\delta = 2.18$  (3H), 6.48 (1H)]. Bei **167** führt der Einbau des unsymmetrischen Propins zu vier Signalen der Aminomethylgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 2.66, 2.67, 2.70, 2.74$ ), während zwei entsprechende Resonanzen für **166** ( $\delta = 2.65, 2.74$ ) darauf hindeuten, dass diese Komplexe in Lösung  $\text{C}_2$ -symmetrisch sind. Die Protonen der aromatischen Benzolliganden werden als vier (**166**:  $\delta = 4.35, 4.41, 4.45, 4.50$ ) bzw. zwei (**167**:  $\delta = 4.32, 4.42$ ) Multipletts detektiert. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen für **166** ( $\delta = 43.3$ ) und **167** ( $\delta = 41.8, 43.1$ ) entsprechen in etwa denen der Ausgangsverbindung **102** ( $\delta = 46.3$ ), wobei **167** erwartungsgemäß zwei chemisch nichtäquivalente Borkerne aufweist. Aufgrund des Quadrupolmoments der benachbarten Boratome sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die olefinischen Kohlenstoffatome der Brücke stark verbreitert,<sup>[91]</sup> können jedoch zweifelsfrei mittels zweidimensionaler  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Studien mit langweitreichenden Kopplungen identifiziert und zugeordnet werden (**166**:  $\delta = 144.31$ ; **167**:  $\delta = 139.13, 155.63$ ). Der Einbau der 2-Butin-Brücke wird durch die Bestimmung der Molekülstruktur von **166** im Kristall belegt (Abb. 36). Wie erwartet, kristallisiert **166** isostrukturell zu der analogen Vanadium-basierten Verbindung **157** in der

monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , weshalb die strukturellen Parameter beider Verbindungen vergleichbar sind. Während in **165** noch eine geringe Molekülspannung vorhanden ist, führt der Einbau der B–C=C–B-Brücke zu einer parallelen Anordnung der  $\pi$ -gebundenen Liganden in **166**. Folglich wird ein verkleinerter Neigungswinkel  $\alpha = 1.89(9)^\circ$  sowie ein aufgeweiteter Deformationswinkel  $\delta = 178.4^\circ$  beobachtet. Diese Parameter sind erwartungsgemäß vergleichbar mit den in **157** gefundenen Werten [ $\alpha = 3.40(13)^\circ$  bzw.  $\delta = 177.7^\circ$ ] und belegen dementsprechend den ungespannten Charakter von **166**. Analog zu der Molekülstruktur von **157** werden die Methylgruppen der Bis(boryl)alken-Einheit in einer *cis*-Anordnung aufgefunden, wie aus den Torsionswinkeln von  $B1-C2-C3-B2 = -2.15(23)^\circ$ ,  $C11-B1-C2-C3 = 78.28(19)^\circ$  und  $C21-B2-C3-C2 = -72.88(19)^\circ$  hervorgeht.



**Abbildung 36.** Molekülstruktur von  $[Cr(\eta^6-C_6H_5BNMe_2)C(Me)=C(Me)(\eta^6-C_6H_5BNMe_2)]$  (**166**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C11 2.1645(14), Cr1–C12 2.1345(15), Cr1–C13 2.1510(15), Cr1–C14 2.1574(16), Cr1–C15 2.1418(17), Cr1–C16 2.1303(16), Cr1–C21 2.1735(14), Cr1–C22 2.1331(15), Cr1–C23 2.1502(16), Cr1–C24 2.1523(16), Cr1–C25 2.1395(16), Cr1–C26 2.1441(15), C11–B1 1.5796(24), C21–B2 1.5716(21), B1–N1 1.4018(20), B2–N2 1.4004(20), B1–C2 1.5869(22), B2–C3 1.5804(23), C2–C3 1.3520(21), Cr1–X<sub>Ph1</sub> 1.610, Cr1–X<sub>Ph2</sub> 1.615, C11–B1–C2 119.37(13), C21–B2–C3 118.58(13), B1–C2–C3 121.38(13), B2–C3–C2 121.52(13), C1–C2–C3 122.56(14), C4–C3–C2 122.71(14), X<sub>Ph1</sub>–Cr1–X<sub>Ph2</sub> 178.4, B1–C2–C3–C4 178.10(14), B1–C2–C3–B2  $-2.15(23)$ , C1–C2–C3–B2 178.69(13), C1–C2–C3–C4  $-0.96(23)$ , X<sub>Ph1</sub>–C11–C21–X<sub>Ph2</sub>  $-0.5$ ,  $\alpha = 1.89(9)$  (X<sub>Ph1</sub> = Schwerpunkt C11–C16, X<sub>Ph2</sub> = Schwerpunkt C21–C26).

Die gefundenen Werte für die Torsionswinkel  $B1-C2-C3-B2 = -2.15(23)^\circ$ ,  $B1-C2-C3-C4 = 178.10(14)^\circ$ ,  $C1-C2-C3-B2 = 178.69(13)^\circ$  und  $C1-C2-C3-C4 = -0.96(23)^\circ$  deuten auf eine nahezu perfekte, planare Umgebung der Alken-Einheit hin. Die Bindungswinkel liegen zudem in einem sehr engen Bereich [ $118.58(13)$ – $122.71(14)^\circ$ ] und bestätigen somit die

erwartete  $sp^2$ -Hybridisierung der Alken-Kohlenstoffatome C2 und C3. Wiederum liegen die B–C-Bindungslängen [1.5716(21)–1.5869(22) Å] sowie der C–C-Abstand [1.3520(21) Å] im normalen Bereich für B–C-Einfach- bzw. C=C-Doppelbindungen. Die Doppelbindung in **166** erweist sich als relativ unreaktiv gegenüber einer weiteren Funktionalisierung. Die Diborierung von **166** mit einem zusätzlichen Äquivalent **165** zu einer gesättigten, vierfach-borierten Brücke ist nicht möglich. Ebenso wenig gelingt die Übertragung der Borylen-Einheit in  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**168**) oder  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$  (**169**) auf **166** unter Bildung eines Amino- bzw. Metalloborirans. In allen Fällen wird keine Reaktion beobachtet, sondern lediglich die allmähliche Zersetzung der Reaktionspartner.

Weiterführende Experimente belegen, dass eine Übergangsmetall-katalysierte Diborierung von 2-Butin und Propin mit  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**102**) möglich ist, wie sie auch bei der analogen Vanadium-basierten Verbindung **149** erreicht werden konnte. Hierzu werden **102** mit 2-Butin bzw. Propin in Gegenwart katalytischer Mengen  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  oder eines fein verteilten Gruppe-10-Metalls umgesetzt (Tab. 7). In einem typischen Experiment wird demnach ein verschließbares Schlenk-Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn mit dem *ansa*-Komplex, einem zehnfachen Überschuss Alkin und 5 mol%  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  oder 6 mol% frisch hergestelltem Pt-Schwamm befüllt und auf 80–100 °C erwärmt. Der Verlauf der Reaktion kann mittels Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt werden, und die erhaltenen Daten belegen den allmählichen Verbrauch der Ausgangsstoffe sowie die Bildung der Produkte **166** und **167**. Es sollte erwähnt werden, dass die NMR-Spektren keinerlei Hinweise auf lösliche Neben- und Zersetzungsprodukte enthalten. Die Reaktionszeiten sind von den Bedingungen (homogene oder heterogene Katalyse) sowie den organischen Substraten abhängig und betragen 1–2 d für  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  und 4–7 d für Pt-Metall. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Pentan werden die Produkte **166** und **167** analysenrein in sehr guten Ausbeuten bis 95% erhalten. Entsprechende Experimente können gleichermaßen erfolgreich unter Verwendung von kommerziell erhältlicher Pd-Aktivkohle unter ansonsten identischen Bedingungen durchgeführt werden. Mit Reaktionszeiten von 8–16 d erweisen sich diese Umsetzungen jedoch als deutlich langsamer als mit einem Pt(0)-Katalysator. Dennoch werden die Produkte erneut in sehr hohen Ausbeuten und, wie Multikern-NMR-Experimente zeigen, ohne lösliche Nebenprodukte gebildet. Es sollte auch erwähnt werden, dass das [2]Borachromoarenophan **102** ohne Pt oder Pd unter ansonsten identischen Bedingungen nicht mit Propin oder 2-Butin reagiert. Auffällig ist, dass sich Pt im Vergleich zu seinem leichteren Homologen durch eine höhere Reaktivität bei der Borylierung von Propin und 2-Butin auszeichnet.

**Tabelle 7.** Vergleich der Reaktionsbedingungen für die Bildung der *ansa*-Bis(boryl)alkene **166** und **167**.

	stöchiometrisch		katalytisch	
		[Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Pt	Pd
Katalysator		[Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Pt	Pd
<i>ansa</i> -Verbindung <sup>a</sup>	<b>165</b>	<b>102</b>	<b>102</b>	<b>102</b>
mol%-Katalysator	–	5	6	6
mmol Propin	1.7	1.7	1.7	1.7
mmol 2-Butin	1.7	1.7	1.7	1.7
<i>T</i> [°C]	70	80	100	100
<i>t</i> (CH <sub>3</sub> CCH)	3 h	1 d	4 d	8 d
<i>t</i> (CH <sub>3</sub> CCCH <sub>3</sub> )	3 h	2 d	7 d	16 d
Ausbeute <sup>b</sup> [%] (CH <sub>3</sub> CCH)	57	83	92	93
Ausbeute <sup>b</sup> [%] (CH <sub>3</sub> CCCH <sub>3</sub> )	51	80	87	93

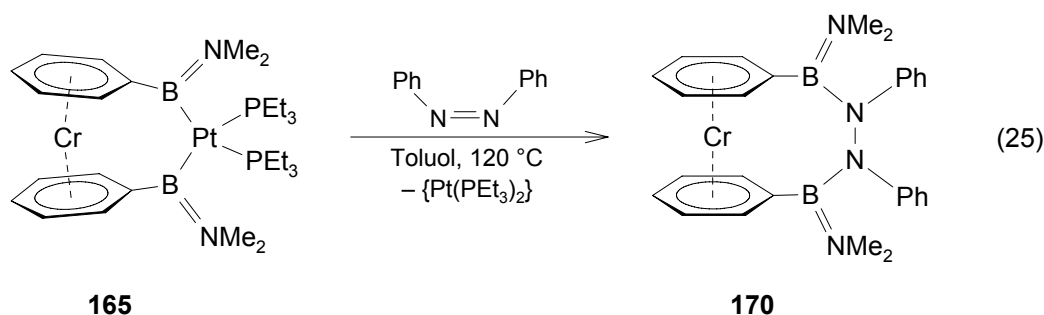
<sup>a</sup> Jeweils 0.17 mmol. <sup>b</sup> Ausbeute nach Aufarbeitung und Isolierung der Produkte.

### 3.3.2 Diborierung von Azobenzol mit [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)] (**165**)

Die Ergebnisse der vorherigen Versuche zur Übergangsmetall-katalysierten Diborierung von Alkinen lassen vermuten, dass auch andere ungesättigte organische Substrate in einer Diborierungsreaktion eingesetzt werden können. Die Funktionalisierung von Diiminen unter Bildung von Bis(boryl)hydrazinen wird in der Literatur vereinzelt beschrieben, wobei als Bor-haltige Ausgangsverbindungen in der Regel hochreaktive Spezies wie z.B. gespannte Ringsysteme oder spezielle Diborane(4) verwendet werden.<sup>[238;239]</sup> In diesen Fällen ist die Verwendung von Katalysatoren aufgrund der hohen Reaktivität der Vorstufen nicht erforderlich. Eine selektive und allgemeingültige Synthesestrategie zur Diborierung von Diiminen, die auch die Verwendung von unreaktiven Diboranen(4) erlaubt, konnte bislang jedoch noch nicht entwickelt werden. Die [2]Borametalloarenophane lassen aufgrund der Ringspannung ebenfalls eine Eignung als Diboran(4)-Vorläufer in der Diborierung von Diiminen vermuten.

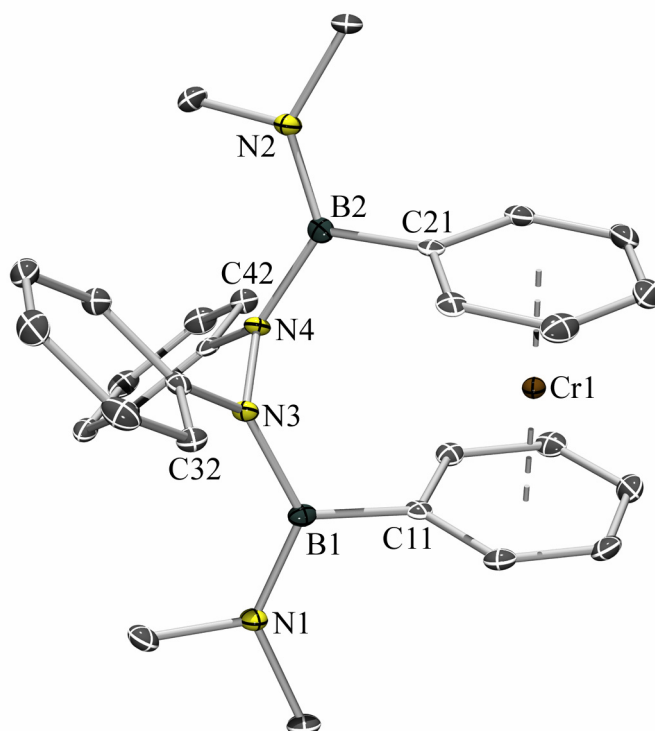
Die Reaktion von [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)] (**165**) mit einem zehnfachen Überschuss an Azobenzol (PhNNPh) in Toluol bei 120 °C führt in einer Diborierungsreaktion zur Bildung des *ansa*-Bis(boryl)hydrazins **170**. Die Umsetzung kann mit Hilfe von <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie verfolgt werden und erweist sich nach einem Zeitraum von 3 d als

quantitativ. Durch Sublimation des Rohproduktes gelingt die vollständige Abtrennung von überschüssigem Azobenzol, und die Kristallisation aus Hexan bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert **170** analytisch rein in Form eines rot-braunen, kristallinen Feststoffs mit einer Ausbeute von 61%. Höhere Ausbeuten können aufgrund der vergleichbaren Löslichkeiten von den Platin-haltigen Nebenprodukten und **170** nicht erhalten werden. Somit werden zur Diborierung von Azobenzol deutlich höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten benötigt als bei den Alkinen, was vermutlich z.T. auf den erhöhten sterischen Anspruch der Phenylsubstituenten zurückzuführen ist. **170** erweist sich erwartungsgemäß als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, ist unter einer Schutzgasatmosphäre jedoch thermisch unbegrenzt stabil.



Die reduktive Eliminierung des  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragments unter Insertion des Diimins in die B-B-Bindung ist mit einem allmählichen Verschwinden des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals der Ausgangsverbindung **165** ( $\delta = 11.50$ ) sowie der Bildung von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  ( $\delta = 45.72$ ) verbunden. In Übereinstimmung mit der Beobachtung eines feinen schwarzen Niederschlags während der Reaktion kann davon ausgegangen werden, dass das reaktive  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragment zu  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  und Pt-Metall dismutiert. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von **170** ( $\delta = 33.8$ ) wird sowohl im Vergleich zu **102** ( $\delta = 46.3$ ), als auch im Vergleich zu **165** ( $\delta = 62.2$ ) bei deutlich höherem Feld detektiert, was der Ersatz einer B-B- bzw. B-Pt-Bindung durch eine zusätzliche B-N-Bindung auch erwarten lässt.<sup>[222]</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten deuten auf das Vorliegen einer  $C_2$ -symmetrischen Spezies in Lösung hin. Dementsprechend werden zwei Signale für die Aminomethylgruppen ( $\delta = 2.45, 2.46$ ) beobachtet, die im Vergleich zu **165** ( $\delta = 3.08, 3.31$ ) einen signifikanten Hochfeldshift aufweisen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der  $\eta^6$ -koordinierten Benzolringe werden mit einem vergleichbaren Aufspaltungsmuster und mit einer ähnlichen chemischen Verschiebung aufgefunden ( $\delta = 4.38, 4.44, 4.54$ ) wie die entsprechenden Signale der Bis(boryl)alkene **166** und **167**, was auf das Vorhandensein von strukturellen Gemeinsamkeiten hindeutet. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden durch Kristallisation aus einer gesättigten Lösung von **170** in Heptan erhalten (Abb. 37). Der Einbau der

B–N–N–B-Brücke resultiert erwartungsgemäß in einem Abbau an Molekülspannung im Vergleich zu **102** bzw. **165**, wie aus der nahezu coplanaren Anordnung der carbozyklischen Liganden abgeleitet werden kann [ $\alpha = 1.98(2)^\circ$  bzw.  $\delta = 178.4^\circ$ ]. Der ungespannte Charakter wird zudem durch die reguläre, trigonal-planare Geometrie der Boratome verdeutlicht [ $119.13(19)$ – $120.74(21)^\circ$ ; B1:  $\Sigma = 360^\circ$ ; B2:  $\Sigma = 360^\circ$ ], welche eine annähernd reguläre  $sp^2$ -Hybridisierung der Boratome belegt.



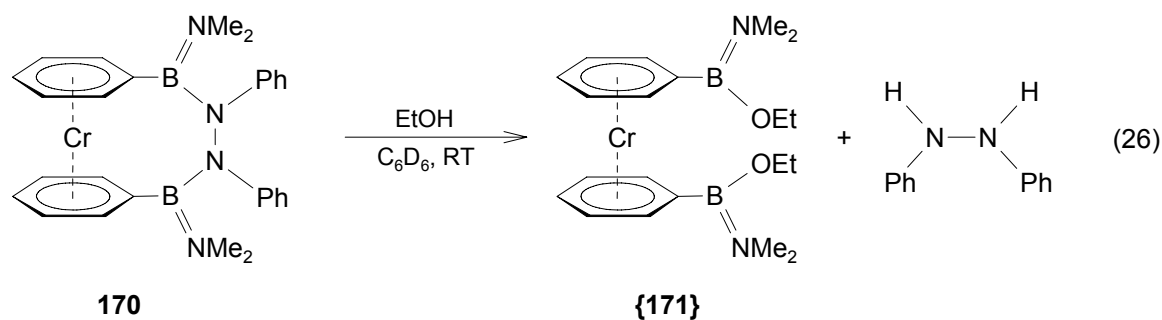
**Abbildung 37.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{-N}(\text{Ph})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**170**). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Cr1–C11 2.1504(22), Cr1–C12 2.1260(22), Cr1–C13 2.1390(23), Cr1–C14 2.1441(23), Cr1–C15 2.1452(22), Cr1–C16 2.1427(22), Cr1–C21 2.1579(22), Cr1–C22 2.1380(22), Cr1–C23 2.1431(23), Cr1–C24 2.1531(23), Cr1–C25 2.1479(23), Cr1–C26 2.1330(22), C11–B1 1.5845(33), C21–B2 1.5826(33), B1–N1 1.4016(31), B2–N2 1.4016(31), B1–N3 1.4714(31), B2–N4 1.4757(31), N3–N4 1.4246(24), Cr1– $X_{\text{Ph1}}$  1.603, Cr1– $X_{\text{Ph2}}$  1.611, C11–B1–N3 119.75(19), C21–B2–N4 119.13(19), B1–N3–N4 117.22(17), B2–N4–N3 116.85(17), C31–N3–N4 114.70(17), C41–N4–N3 114.65(17),  $X_{\text{Ph1}}$ –Cr1– $X_{\text{Ph2}}$  178.4, B1–N3–N4–C41 72.58(24), B1–N3–N4–B2  $-107.02(22)$ , B2–N4–N3–C31 71.94(24), C31–N3–N4–C41  $-108.46(13)$ ,  $X_{\text{Ph1}}$ –C11–C21– $X_{\text{Ph2}}$   $-36.1$ ,  $\alpha = 1.98(2)$  ( $X_{\text{Ph1}}$  = Schwerpunkt C11–C16,  $X_{\text{Ph2}}$  = Schwerpunkt C21–C26).

Die Angleichung der Cr–C-Bindungsabstände [ $2.1260(22)$ – $2.1531(23)$   $\text{\AA}$ ] im Vergleich zu den stärker gespannten Systemen **102**<sup>[184]</sup> und **165** wurde schon vorher als charakteristisches Merkmal von ungespannten [n]Metalloarenophanen diskutiert und kann auch bei **170** beobachtet werden. Die B–N-Bindungslängen der B=NMe<sub>2</sub>-Einheiten [beide 1.4016(31)  $\text{\AA}$ ] stehen im Einklang mit einer Formulierung als B=N-Doppelbindung, wohingegen die deutlich verlängerten

B–N-Abstände zu der Hydrazin-Brücke [1.4714(31) und 1.4757(31) Å] vielmehr in den Bereich einer B–N-Einfachbindung fallen. Aufgrund der längeren N–N-Bindung in **170** im Vergleich zur C=C-Bindung in **166** sowie der größeren Flexibilität der gesättigten Hydrazin-Brücke weicht die Lage der beiden Benzolliganden in **170** deutlich von der ekliptischen Anordnung in **166** ( $\gamma = -0.5^\circ$ ) ab, wie aus dem Torsionwinkel  $X_{\text{Ph1}}\text{-C11-C21-X}_{\text{Ph2}}$   $-36.1^\circ$  hervorgeht. Diese Flexibilität führt zusammen mit dem sterischen Anspruch der beiden Stickstoff-gebundenen Phenylsubstituenten zudem dazu, dass diese Reste nahezu orthogonal zueinander angeordnet sind [B1–N3–N4–C41  $72.58(24)^\circ$ , B1–N3–N4–B2  $-107.02(22)^\circ$ , B2–N4–N3–C31  $71.94(24)^\circ$ , C31–N3–N4–C41  $-108.46(13)^\circ$ ]. Eine weitere Konsequenz der sterischen Überfrachtung zeigt sich in der verzerrt trigonal-planaren Umgebung der Hydrazin-Stickstoffatome N3 und N4; während die B–N–C-Bindungswinkel [128.08(18) und  $128.50(18)^\circ$ ] signifikant aufgeweitet sind, werden die C–N–N- und B–N–N-Bindungswinkel folglich stark gestaucht vorgefunden [114.65(17)– $117.22(17)^\circ$ ].

Weiterführende Experimente zur Übergangsmetall-vermittelten Diborierung von Azobenzol mit [Cr( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**102**) schlagen fehl. Die Umsetzung von **102** mit einem zehnfachen Überschuss Azobenzol in Gegenwart von 10 mol% [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] bzw. 10 mol% Pd/C in [D<sub>8</sub>]Toluol bei 120 °C ist von der Bildung eines schwarzen Feststoffs begleitet. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs zeigt in beiden Fällen den allmählichen Verbrauch der Ausgangsverbindung **102** ( $\delta = 46.3$ ) sowie die Bildung von zwei neuen, breiten Signalen bei  $\delta = 34.2$  und  $48.8$  an. Ein quantitativer Umsatz von **102** wird nach 3 d für [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] bzw. nach 8 d für Pd/C erreicht. Die <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Daten des Rohprodukts lassen jeweils auf die Bildung von geringen Mengen an **170** (<sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 33.8$ ) in einer Mischung mit den Zersetzungsprodukten Bis(benzol)chrom (<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 4.20$ ) sowie dem freien Liganden Ph<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**150**; <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 48.8$ ) als Hauptprodukte schließen. Nach Aufarbeitung können keine Hinweise mehr auf das Vorliegen des Bis(boryl)hydrazins **170** erhalten werden. Vermutlich ist die katalytische Diborierung von Azobenzol zu langsam, um mit der Zersetzung des thermisch äußerst empfindlichen [2]Borachromoarenophans **102** konkurrieren zu können.

Die Umsetzung von **170** mit einem Überschuss an EtOH in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> führt erwartungsgemäß zu einer Ringöffnung unter Bildung von PhHN–NHPH und des ungespannten 1,1'-disubstituierten Bis(benzol)chrom-Derivats **171** (Gl. 26).

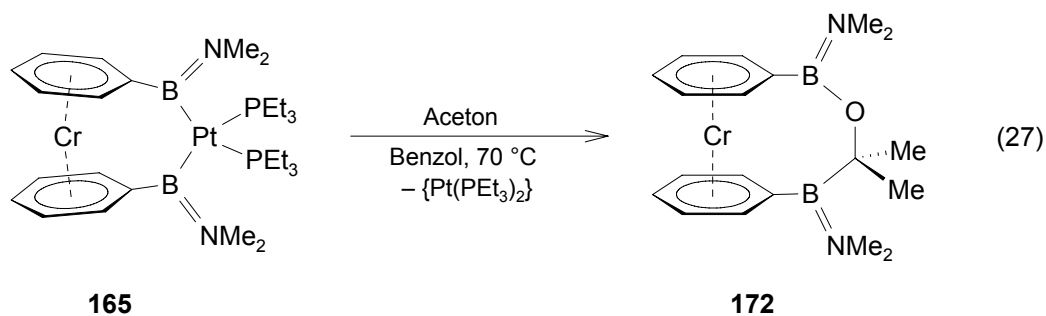


Der Verlauf der Reaktion kann mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist eine Abnahme der Signale von **170** sowie die Entstehung von neuen Resonanzen bei  $\delta = 4.88$  und  $6.65\text{--}7.06$  zu erkennen, die durch Vergleich mit literaturbekannten Daten eindeutig PhHN–NHPH zugeordnet werden können.<sup>[240]</sup> Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt den graduellen Verbrauch der Ausgangsverbindung **170** ( $\delta = 33.8$ ) zusammen mit der Entstehung einer neuen Resonanz bei  $\delta = 17.9$ , deren chemische Verschiebung auf die Bildung von **171** hindeutet. Es stellt sich jedoch heraus, dass **171** keine stabile Spezies ist und deshalb nur in einer geringen konstanten Konzentration gebildet wird. Innerhalb von 19 h ist die Ausgangsverbindung quantitativ umgesetzt und das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 17.9$  verschwindet allmählich. Das Endprodukt enthält laut NMR-Spektroskopie keine Bor-haltige Verbindung und keine Metall-kordinierten Benzolringe mehr, wobei neben PhHN–NHPH lediglich unidentifizierbare Zersetzungsprodukte aufgefunden werden können. Es ist somit davon auszugehen, dass **171** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen instabil ist und sich komplett zersetzt, was auch durch die Bildung eines feinen, grünen Feststoffs im Verlauf der Reaktion verdeutlicht wird.

### 3.3.3 Diborierung von Aceton mit $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$ (**165**)

Carbonylverbindungen stellen eine weitere Klasse von ungesättigten organischen Substraten dar, die für eine Diborierung geeignet sein könnten. Obwohl die Diborierung von Aldehyden<sup>[241]</sup> und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen<sup>[242]</sup> in der Literatur seit geraumer Zeit bekannt ist, sind analoge Reaktionen von einfachen Ketonen bislang unbekannt. Da sich die Verwendung von **165** als aktivierter Diboran(4)-Vorläufer in der Funktionalisierung von Alkinen und Diiminen bewährt hat, wird versucht, diese Reaktivität auf die Diborierung von Ketonen zu übertragen. Die Umsetzung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**165**) mit einem dreifachen Überschuss Aceton in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $70^\circ\text{C}$  führt über einen Zeitraum von 10 d zu einer tiefroten Lösung (Gl. 27).

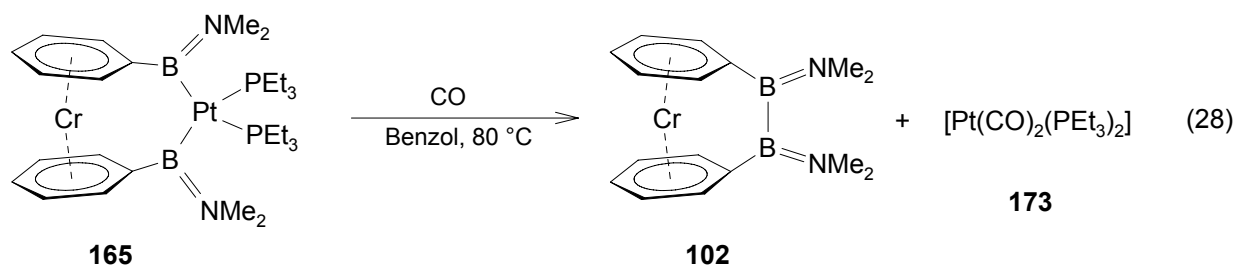




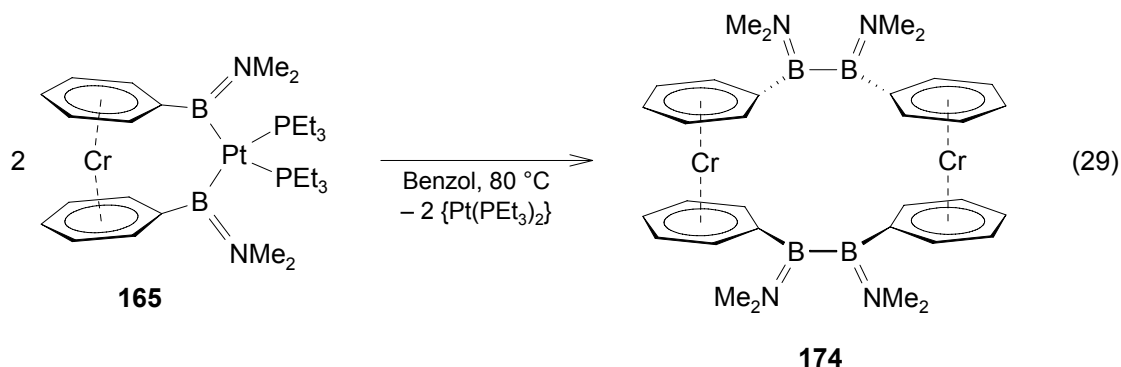
Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ist die Entstehung von zwei neuen Resonanzen ( $\delta = 40.5$  und  $30.3$ ) zu erkennen, welche im Vergleich zur Ausgangsverbindung **165** erwartungsgemäß deutlich hochfeldverschoben sind. Somit liegen diese Signale in einem Bereich, der für eine zusätzliche B–O- ( $\delta = 30.3$ ) bzw. B–C-Bindung ( $\delta = 40.5$ ) im Austausch für jeweils eine B–Pt-Bindung erwartet wird.<sup>[222]</sup> Der Einbau der unsymmetrischen Aceton-Brücke wird zudem durch die Beobachtung von vier chemisch nichtäquivalenten Aminomethylgruppen ( $\delta = 2.71, 2.73, 2.83, 2.85$ ) untermauert, die bei einem signifikant höheren Feld detektiert werden als in **165** ( $\delta = 3.08, 3.31$ ). Die Umsetzung läuft allerdings nicht so selektiv ab wie die entsprechenden Reaktionen mit Alkinen und Diiminen, weshalb die Signale der  $\text{Me}_2\text{CO}$ -Gruppe nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können. Dies kann vermutlich z.T. auf die lange Reaktionszeit zurückgeführt werden. Wie sich gezeigt hat, kann die Reaktion nicht durch Erhöhung der Reaktionstemperatur beschleunigt werden, da ab ca.  $80^\circ\text{C}$  ein alternativer Reaktionspfad an Bedeutung gewinnt und unter diesen Bedingungen keine Diborierung mehr beobachtet werden kann (*siehe unten*). Die Aufarbeitung und Isolierung von **172** gelingt bislang nicht, wobei die NMR-spektroskopischen Daten jedoch eindeutig auf die Bildung des Diborierungsprodukts hindeuten. Die analoge Umsetzung von **165** mit Benzophenon in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $70^\circ\text{C}$  führt aufgrund des sterischen Anspruchs zu keiner Reaktion. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur wird erneut die oben erwähnte Nebenreaktion begünstigt.

### 3.3.4 Weitere Reaktivität von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$ (**165**)

Da sich  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**165**) für die Diborierung von Aceton als geeignet erwiesen hat, wird in weiterführenden Experiment die Möglichkeit einer Funktionalisierung von CO untersucht. Hierzu wird **165** unter einer CO-Atmosphäre bei  $80^\circ\text{C}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  umgesetzt (Gl. 28). Die Multikern-NMR-spektroskopischen Daten zeigen bereits nach ca. 2 h einen selektiven und quantitativen Umsatz von **165** zu einer neuen Verbindung an.



Sowohl die chemische Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz ( $\delta = 46.3$ ), als auch die Signale der Aminomethylgruppen ( $\delta = 2.80, 2.84$ ) bzw. der aromatischen Protonen ( $\delta = 4.46, 4.69$ ) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lassen eindeutig auf das Vorliegen des [2]Chromoarenophans **102** schließen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum geht das Signal der Ausgangsverbindung **165** ( $\delta = 11.50$ ) sauber in eine neue hochfeldverschobene Resonanz bei  $\delta = -8.90$  ( $J_{\text{Pt,P}} = 3230$  Hz) über, die durch Vergleich mit literaturbekannten Daten eindeutig als  $[\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2]$  (**173**) identifiziert werden kann.<sup>[243]</sup> Somit resultiert die Umsetzung von **165** mit CO in der reduktiven Eliminierung des  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragments unter Bildung von **173** und Knüpfung der B–B-Bindung zu **102**.



Um die im Rahmen der Diborierung von Ketonen erwähnten Nebenreaktionen bei erhöhten Reaktionstemperaturen aufzuklären, wird das thermische Verhalten von **165** in Lösung untersucht. Erwärmen einer Lösung von **165** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  auf 80 °C führt zu einem allmählichen Verschwinden der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz von **165** ( $\delta = 62.2$ ) sowie der Entstehung eines neuen Signals bei  $\delta = 41.2$ , welches auf einen B–Pt-Bindungsbruch hindeutet. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt die Bildung von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  ( $\delta = 45.72$ ) an und unterstützt somit diese Vermutung. Die Formulierung als [2.2]Chromoarenophan,  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**174**), ist im Einklang mit dem Vorhandensein einer Platin-freien Verbindung. Das Auftreten von nur einer Bor-Resonanz belegt die symmetrische Umgebung der Boratome und schließt zudem eine Ringöffnungsreaktion unter Beteiligung des Lösemittels aus, die beispielsweise bei der Umsetzung des [1]Boravanadoarenophans **145** mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  beobachtet wurde. In

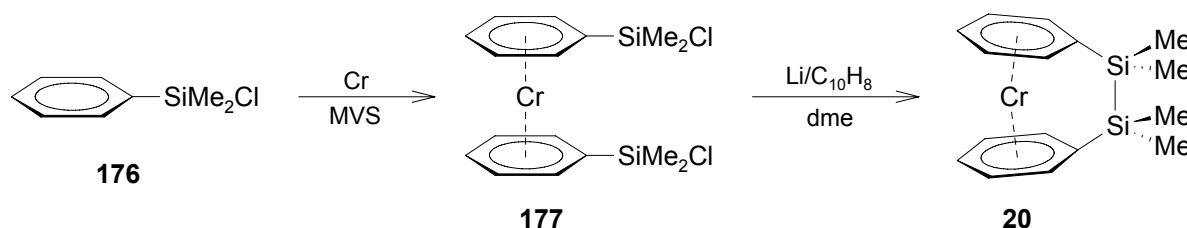
Übereinstimmung mit einer  $C_2$ -symmetrischen Verbindung zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **174** vier Signale für die Protonen der Aminomethylgruppen ( $\delta = 2.59, 2.70, 2.81, 2.96$ ), während sowohl die Ausgangsverbindung **165** ( $\delta = 3.08, 3.31$ ), als auch das [2]Bora-Derivat **102** ( $\delta = 2.80, 2.84$ ) lediglich zwei Signale liefern. Bisher ist es nicht gelungen, **174** von den Platin-haltigen Nebenprodukten abzutrennen und analysenrein zu isolieren. Durch Kristallisation von **174** aus Heptan, Toluol oder Mischungen dieser Lösemittel bei verschiedenen Temperaturen werden keine Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten, weshalb die vorgeschlagene Konstitution von **174** nicht weiter bestätigt werden kann. **174** ist das erste bislang bekannte Beispiel für ein [2.2]Chromoarenophan und für [n.n]Metalloarenophane im Allgemeinen.

### 3.3.5 Polymerisationsexperimente

Einleitende Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**94**) in der Arbeitsgruppe von *H. Braunschweig* deuteten daraufhin, dass **94** potenziell für eine anionisch induzierte ROP mit BuLi geeignet ist, wohingegen Versuche zur thermisch induzierten ROP an der thermischen Labilität von **94** gescheitert sind.<sup>[184]</sup> Eine thermisch induzierte ROP ist auch im Fall des [2]Borachromoarenophans **102** erwartungsgemäß nicht möglich,<sup>[184]</sup> wobei lediglich die Bildung eines Chromspiegels beobachtet werden kann. Die Umsetzung von **102** mit katalytischen Mengen BuLi resultiert ebenfalls nicht in einer ROP, sondern ist von der allmählichen Zersetzung der Ausgangsverbindung begleitet. Durch Reaktion von **102** mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  bzw. **165** als Initiator kann in beiden Fällen keine ROP eingeleitet werden, selbst nach Aktivierung des Katalysators durch Abstraktion eines  $\text{PEt}_3$ -Restes mit  $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$  findet keine Polymerisation statt. Eine andere Strategie zur Darstellung von Chrom-basierten Polymeren bietet zudem die ROMP der Bis(boryl)alkene **166** und **167** durch Übergangsmetall-alkylidenkomplexe. Umsetzung von **166** mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})]$  (**175**;  $\text{Cy} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ) führt jedoch sowohl bei RT, als auch bei erhöhten Reaktionstemperaturen zu keiner Reaktion. Es muss somit davon ausgegangen werden, dass **102** bzw. Diboran-verbrückte *ansa*-Komplexe nicht zur Darstellung von Polymeren geeignet sind.

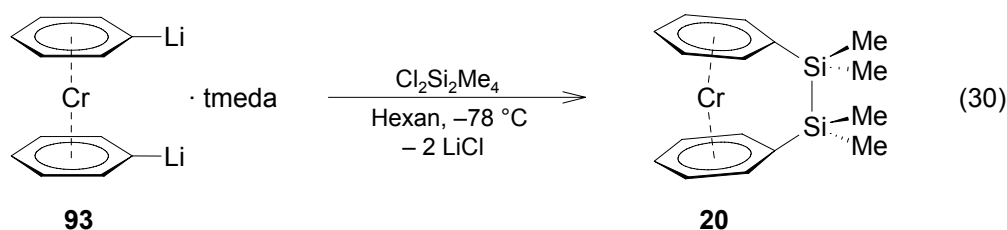
### 3.4 Pd-vermittelte Bis(silylierung) von Propin mit $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**20**)

Die vergleichbare Stabilität einer B–B-Bindung und einer Si–Si-Bindung lässt für das [2]Silachromoarenophan **20** eine analoge Reaktivität wie für  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**102**) vermuten. So ist beispielsweise die oxidative Addition von Si–Si-Bindungen an niedervalente Übergangsmetallkomplexe sowie die katalytische Bis(silylierung) von Alkinen, Dienen und aktivierten Alkenen in der Literatur seit langem etabliert, insbesondere für aktivierte Disilan-Vorstufen.<sup>[244;245]</sup>



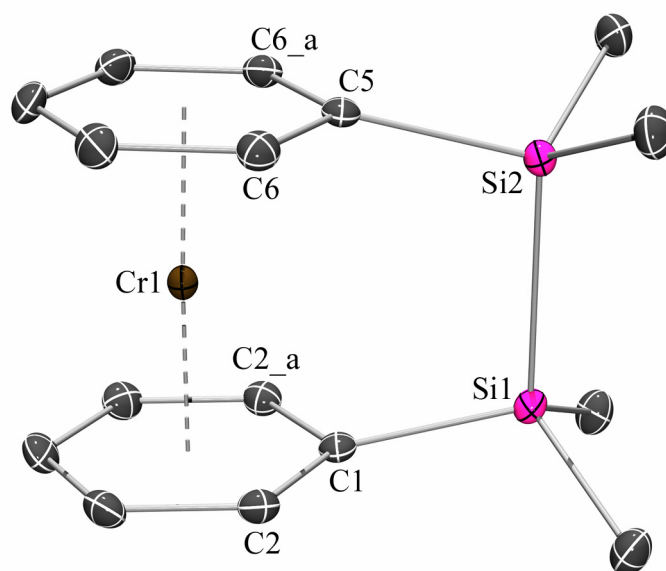
**Schema 19.** Literaturbekannte Darstellung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**20**).

Über die Darstellung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**20**) durch eine Kombination von MVS-Techniken mit einer reduktiven Kopplung wurde erstmalig 1988 von *C. Elschenbroich* berichtet (Schema 19). Mit einer Ausbeute von maximal 15% eignet sich diese Reaktionssequenz jedoch nicht zur Synthese von **20** in einem vernünftigen Maßstab, wodurch nachfolgende Studien zur Reaktivität signifikant erschwert werden.<sup>[39]</sup> Im Folgenden wird aus diesem Grund zuerst eine verbesserte Synthese von **20** durch eine Salzeliminierungsreaktion des Dilithiosalzes **93** mit  $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  vorgestellt.



Die Umsetzung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**93**) mit  $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  bei  $-78\text{ °C}$  in Hexan ist mit einem Farbwechsel der Reaktionslösung von braun nach tiefrot sowie der Bildung eines weißen  $\text{LiCl}$ -Niederschlags verbunden. Aufarbeitung und Kristallisation aus Hexan bei  $-60\text{ °C}$  liefert  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**20**) analysenrein in Form eines orangefarbenen, kristallinen Feststoffs mit einer Ausbeute von 80%. Die Identität der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung wird mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie belegt, wobei die erhaltenen Daten in

exzellenter Übereinstimmung mit den in der Literatur berichteten Werten sind.<sup>[39]</sup> Der Einbau der Disilan-Brücke in **20** wird durch die Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall bestätigt (Abb. 38). **20** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* und erweist sich als isostrukturell zu dem analogen Vanadium-Derivat **153**, was dazu führt, dass die strukturellen Parameter beider Verbindungen vergleichbar sind.

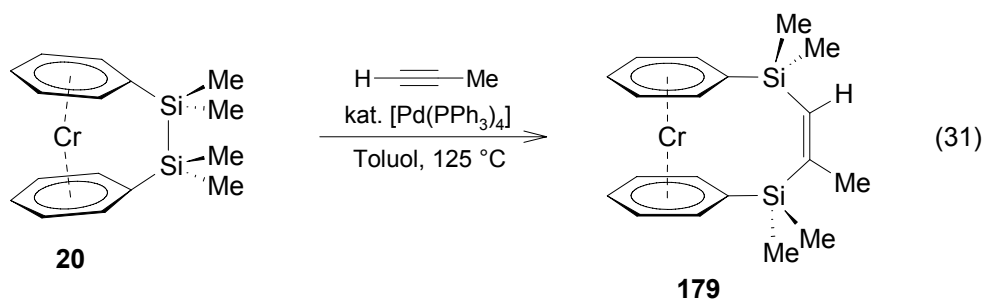


**Abbildung 38.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**20**). Symmetrie-verwandte Atompositionen sind mit *\_a* gekennzeichnet ( $x, -y+1/2, z$ ). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C1 2.1604(21), Cr1–C2 2.1490(15), Cr1–C3 2.1572(15), Cr1–C4 2.1554(22), Cr1–C5 2.1600(21), Cr1–C6 2.1427(15), Cr1–C7 2.1501(15), Cr1–C8 2.1589(23), C1–Si1 1.8874(22), C5–Si2 1.8924(23), Si1–Si2 2.3394(8), Cr1–X<sub>Ph1</sub> 1.622, Cr1–X<sub>Ph2</sub> 1.616, C1–Si1–Si2 102.79(7), C5–Si2–Si1 102.18(7), X<sub>Ph1</sub>–Cr1–X<sub>Ph2</sub> 177.8, C1–Si1–Si2–C5 0.00, X<sub>Ph1</sub>–C1–C5–X<sub>Ph2</sub> 0.00,  $\alpha = 2.78(12)$  (X<sub>Ph1</sub> = Schwerpunkt C1–C4, X<sub>Ph2</sub> = Schwerpunkt C5–C8).

Mit einem Neigungswinkel  $\alpha = 2.78(12)^\circ$  wird die Geometrie von **20** im Vergleich zu Bis(benzol)chrom (**2**) erwartungsgemäß nur geringfügig deformiert vorgefunden.<sup>[221]</sup> Dieser Wert liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei **153** [ $\alpha = 2.38(11)^\circ$ ] und den strukturell vergleichbaren [2]Silaferrocenophanen [ $\alpha = 4.19^\circ$ ]<sup>[71]</sup> und [2]Silatrovacenophanen [ $\alpha = 3.80^\circ$ ],<sup>[50]</sup> ist jedoch aufgrund des kleineren Ring–Ring-Abstands in Bis(benzol)chrom etwas geringer. Des Weiteren deutet der Deformationswinkel  $\delta = 177.8^\circ$  auf eine annähernd lineare Anordnung der Ringmittelpunkte mit dem Chromzentrum hin (vgl. **2**:  $180^\circ$ ).<sup>[221]</sup> Konsequenterweise werden die Cr–C-Abstände in einem engen Bereich aufgefunden [2.1427(15)–2.1604(21) Å] und entsprechen in etwa den in Bis(benzol)chrom gefundenen Bindungslängen [2.135 Å].<sup>[221]</sup> Diese Strukturparameter stehen im Einklang mit der signifikant verkleinerten Molekülspannung in **20** im Vergleich mit dem entsprechenden

[2]Borachromoarenophan **102**,<sup>[184]</sup> was vermutlich auf die längere Si–Si-Bindung zurückzuführen ist. Das Fehlen an Molekülspannung manifestiert sich zudem in der nahezu ideal tetraedrischen Umgebung der Siliciumatome, wobei die größten Abweichungen für die  $C_{ipso}$ –Si–Si-Winkel beobachtet werden [ $C1-Si1-Si2 = 102.79(7)^\circ$ ;  $C5-Si2-Si1 = 102.18(7)^\circ$ ]. Die lineare Anordnung der Disilan-Brücke bedingt wie in **153**, dass die beiden  $\eta^6$ -gebundenen Benzolringe eine ekliptische Anordnung zueinander einnehmen, wie aus den Torsionswinkeln  $C1-Si1-Si2-C5 = 0.00$  bzw.  $X_{Ph1}-C1-C5-X_{Ph2} = 0.00$  hervorgeht.

Im Gegensatz zu der einfachen oxidativen Addition der gespannten B–B-Bindung in  $[Cr(\eta^6-C_6H_5)_2B_2(NMe_2)_2]$  (**102**) an das Pt-Zentrum von  $[Pt(PEt_3)_3]$  stellt sich heraus, dass die Si–Si-Bindung in **20** unter diesen Bedingungen deutlich widerstandsfähiger ist. Dies ist vermutlich zum einen auf die geringere Molekülspannung in **20** [ $\alpha = 2.78(12)^\circ$ ] im Vergleich zu **102** [ $\alpha = 10.1^\circ$ ] zurückzuführen. Zum anderen müssen jedoch auch ungünstigere Grenzorbital-Wechselwirkungen und die relative Stärke der gebildeten Pt–E-Bindungen (E = B, Si) in Betracht gezogen werden. So erweist sich die Umsetzung von **20** mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen wie  $[Pt(PEt_3)_3]$ ,  $[Pt(PCy_3)_2]$ ,  $[Pd(PPh_3)_4]$  oder  $[Pd('BuNC)_2]$  sogar bei stark erhöhten Reaktionstemperaturen als erfolglos, wobei lediglich die Ausgangsverbindungen oder Zersetzungsprodukte beobachtet werden können. Lediglich die Umsetzung von **20** mit  $[Pt(PEt_3)_3]$  in  $C_6D_6$  bei  $80^\circ C$  deutet eine Insertion des  $[Pt(PEt_3)_2]$ -Fragments in die Si–Si-Bindung unter Bildung von  $[Cr(\eta^6-C_6H_5SiMe_2)Pt(PEt_3)_2(\eta^6-C_6H_5SiMe_2)]$  (**178**) an. Die Reaktion ist mit dem allmählichen Verschwinden der  $^{31}P$ -NMR-Resonanz von  $[Pt(PEt_3)_3]$  ( $\delta = 45.72$ ) und der Bildung eines neuen, breiten Signals bei  $\delta = 13.80$  mit den charakteristischen Pt-Satelliten verbunden, welches in dem erwarteten Bereich für eine solche Verbindung liegt. Die Umsetzung stellt jedoch eine Gleichgewichtsreaktion dar, die bei einem Umsatz von etwa 20–30% zum Erliegen kommt und auch durch die Wahl anderer Reaktionsbedingungen nicht vervollständigt werden kann. Die Isolierung des Insertionsprodukts **178** aus der Reaktionsmischung und somit eine eindeutige Bestätigung der vermuteten Struktur gelingt nicht. Aufgrund dieser nicht zufriedenstellenden Ergebnisse haben sich nachfolgende Studien auf katalytische Methoden zur Bis(silylierung) von Alkinen konzentriert, die schon durch *I. Manners* in der Pd-vermittelten Insertion von Alkinen in die Disilan-Brücke des [2]Silaferrocenophans **34** erfolgreich demonstriert werden konnten.<sup>[166]</sup>



Wie aus Gleichung **31** ersichtlich ist, wird eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**20**) in Toluol mit einem Überschuss an Propin in Gegenwart von katalytischen Mengen  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  umgesetzt. Typischerweise wird ein verschließbares Schlenk-Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn mit dem *ansa*-Komplex, einem zehnfachen Überschuss Propin und 5 mol%  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  befüllt und auf 125 °C erwärmt. Der Reaktionsverlauf kann hierbei mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden, und die erhaltenen Daten belegen den allmählichen Verbrauch der Ausgangsverbindung sowie die Bildung des *ansa*-Bis(silyl)alkens **179**. Die Reaktion erweist sich innerhalb von 48 h als quantitativ, wobei keine löslichen Neben- oder Zersetzungsprodukte detektiert werden können. Durch Extraktion des Rohprodukts mit Pentan kann **179** sauber von dem eingesetzten Pd-Katalysator abgetrennt werden, wodurch eine vollständige Rückgewinnung von  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  ermöglicht wird. Kristallisation aus Pentan bei -60 °C liefert den bis(silylierten) *ansa*-Komplex,  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)]$  (**179**) analytisch rein als orangefarbenen Feststoff mit einer Ausbeute von 92%. **179** ist äußerst gut löslich in allen gängigen organischen Lösemitteln und erweist sich erwartungsgemäß als luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Kontrollexperimente belegen, dass **20** in Abwesenheit des Pd-Katalysators keine Reaktion mit Propin eingeht. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Lösung von **179** ist in Übereinstimmung mit einer  $C_s$ -symmetrischen Verbindung und zeigt das charakteristische Aufspaltungsmuster für die Me- (Dublett) und H-Substituenten (Quartett) der verbrückenden Alken-Einheit [ $\delta = 2.12$  (3H), 6.65 (1H)]. Gleichermäßen werden die Silicium-gebundenen Me-Gruppen als zwei deutlich getrennte Signale ( $\delta = 0.33, 0.36$ ) detektiert. Der Einbau des unsymmetrischen Propins führt zu zwei  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Resonanzen für die chemisch nichtäquivalenten Siliciumkernen, deren chemische Verschiebung ( $\delta = -9.9, -5.6$ ) erwartungsgemäß der von **20** ( $\delta = -12.7$ ) entspricht. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen der  $\eta^6$ -koordinierten Benzolringe werden mit einer vergleichbaren chemischen Verschiebung aufgefunden ( $\delta = 4.25, 4.31$ ) wie die entsprechenden Signale der Ausgangsverbindung **20** ( $\delta = 4.37, 4.73$ ), weshalb eine analoge Moleküldeformation vermutet werden kann. Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der ungesättigten Alken-Kohlenstoffatome werden in einer Region aufgefunden ( $\delta = 145.31, 158.42$ ), die ebenfalls bei den analogen Ferrocenophanen

beobachtet wurde.<sup>[166]</sup> Durch Umkristallisation aus Pentan, Heptan oder Toluol werden keine geeigneten Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten. Somit ist eine Übergangsmetall-katalysierte Bis(silylierung) von Alkinen mit dem [2]Silachromoarenophan **20** möglich, es sind im Vergleich zu den entsprechenden Diborierungsreaktionen von **102** jedoch deutlich drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich.



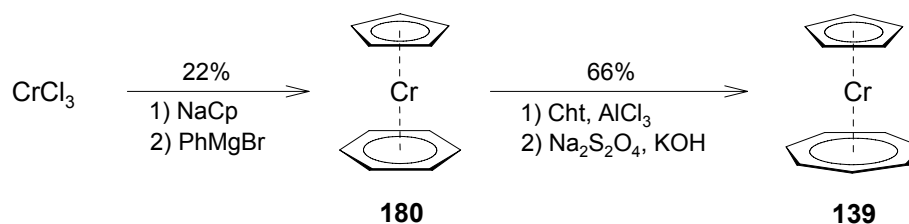
## 4 Trochrocen, $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**139**)

Die selektive Dimetallierung von Trochrocen,  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**139**), wurde erst vor kurzem von *H. Braunschweig* und Mitarbeitern entwickelt und zur gezielten Synthese von  $[\text{n}]$ Trochrocenophanen eingesetzt.<sup>[212;213]</sup> Frühere Experimente zur Darstellung von *ansa*-Komplexen scheiterten an der zweifachen Deprotonierung von Trochrocen mit BuLi in Gegenwart von tmeda.<sup>[246;247]</sup> Erst durch die Verwendung der stärkeren Base <sup>t</sup>BuLi konnte die Funktionalisierung in 1,1'-Position erreicht werden. Ausgehend hiervon wurden die *ansa*-Trochrocenophane **140–142** *via* Salzeliminierungsreaktionen mit den geeigneten Elementdihalogeniden dargestellt. Der Vorteil dieser Systeme gegenüber den analogen Bis(benzol)chrom-Derivaten sind die stärker ionischen Bindungsanteile der Metall–Ligand-Bindungen, die eine gesteigerte thermische Stabilität erwarten lassen. Dementsprechend stellt diese Verbindungsklasse gegebenenfalls bessere Vorstufen für die ROP dar. Über die Reaktivität dieser gespannten *ansa*-Komplexe ist bislang kaum etwas bekannt, sondern wurde erst im Laufe dieser Arbeit im Arbeitskreis von *H. Braunschweig* untersucht. Einleitende Experimente zeigten beispielsweise, dass eine Aktivierung der B–B-Bindung in **142** durch  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ <sup>[213]</sup> sowie eine Übergangsmetall-induzierte ROP von **140** unter Bildung von Oligomeren möglich ist.<sup>[212]</sup> Ziel dieser Arbeit ist zum einen die Synthese und strukturelle Charakterisierung von weiteren gespannten Systemen. Zum anderen stehen Reaktivitätsstudien und die Untersuchung der elektronischen Struktur im Vordergrund.

### 4.1 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**139**)

*E. O. Fischer* und *S. Breitschaft* berichteten erstmalig 1963 über die Darstellung des heteroleptischen Sandwichkomplexes  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**139**) durch eine mehrstufige Synthesesequenz mit einer Gesamtausbeute von maximal 14%.<sup>[195;246;248]</sup> Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Ausbeute nicht immer reproduzierbar ist und üblicherweise in einem Bereich von 0–10% schwankt. Aus diesem Grund wird die ursprünglich publizierte Syntheseroute erneut untersucht. Wie in Schema 20 dargestellt ist, besteht der die Ausbeute bestimmende Schritt in der Bildung des Sandwichkomplexes **180**,  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ , der lediglich in Ausbeuten von höchstens 22% erhalten werden kann. Demnach wird die Darstellung von Trochrocen ohne die Isolierung dieser Zwischenstufe, sondern durch sukzessive Umsetzung des Rohprodukts mit Cycloheptatrien in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  getestet. Die Aufarbeitung liefert **139** in vergleichbaren

Ausbeuten und somit ist die Isolierung von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**181**) für eine erfolgreiche Synthese von **139** nicht erforderlich.

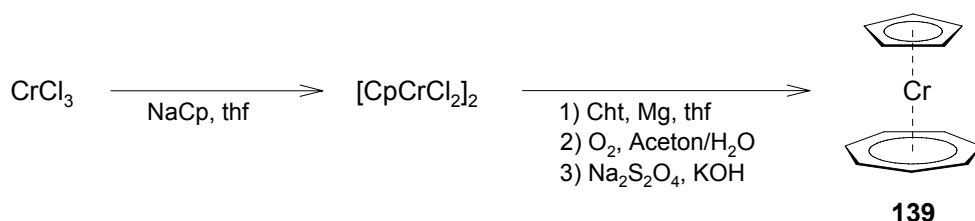


**Schema 20.** Ursprüngliche Sequenz zur Darstellung von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**139**).

Im Rahmen der Aufarbeitung des resultierenden Rohprodukts durch Sublimation wird jedoch immer die Gegenwart eines grünen Nebenprodukts beobachtet, welches mechanisch vom Hauptprodukt abgetrennt werden kann. Die NMR-spektroskopischen Daten dieser Verbindung stehen im Einklang mit einer Formulierung als das einfach substituierte Derivat **181**,  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Aufspaltungsmuster, das für ein selektiv am Cp-Ring substituiertes Trochrocen-Derivat zu erwarten ist. So werden die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen des Cp-Rings in Form von zwei getrennten Multipletts detektiert ( $\delta = 3.75, 4.17$ ), wohingegen die Wasserstoffatome der  $\eta^7$ -gebundenen Cht-Einheit als ein breites Singulett ( $\delta = 5.33$ ) mit einem relativen Verhältnis von 2:2:7 detektiert werden. Wie für einen ungespannten Sandwichkomplex zu erwarten ist, entspricht die chemische Verschiebung dieser Resonanzen denen in **139** gefundenen Werten ( $\delta = 3.66$  bzw.  $5.45$ ).<sup>[246]</sup> Die vorgeschlagene Zusammensetzung wird durch die Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall bestätigt. Geeignete Einkristalle werden hierbei von *M. Lutz* durch Umkristallisation von **181** aus Hexan bei  $-60$  °C erhalten.

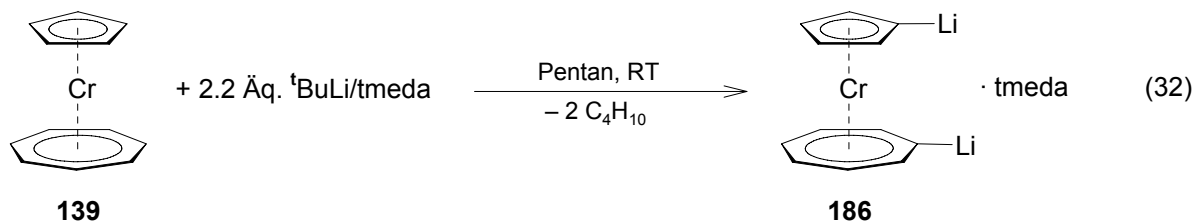
Vermutlich wird **181** im Verlauf der Synthese von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**180**) als Nebenprodukt gebildet. Eine Erklärung hierfür ist durch die Deprotonierung des Cp-Rings und eine sukzessive reduktive Kopplung mit einem Molekül PhMgBr unter Bildung von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**182**) gegeben, welches im darauf folgenden Schritt letztendlich in **181** umgewandelt wird. Zusätzlich muss noch die Bildung von anderen Phenyl-substituierten ein- bzw. zweikernigen Spezies wie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\mu_2, \eta^6, \eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  (**183**) oder  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Ph})]$  (**184**) als potenzielle Nebenprodukte dieser Syntheseroute berücksichtigt werden. Verwandte Biphenylkomplexe werden z.B. auch in der Synthese der analogen Mangan-basierten Verbindung  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**122**) beobachtet und stellen hierbei sogar die Hauptprodukte dar.<sup>[195]</sup> Somit ist die geringe Ausbeute an

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ , und folglich auch an Trochrocen, auf die fehlende Selektivität der ersten Reaktion und demnach auf die Bildung von zahlreichen Nebenprodukten zurückzuführen. Durch den  $\text{AlCl}_3$ -vermittelten Ring–Ring-Austausch im zweiten Reaktionsschritt werden die Biphenyl-haltigen Verbindungen in Trochrocen überführt und können dementsprechend nach Aufarbeitung nicht mehr beobachtet werden. Um die Bildung von Phenyl-substituierten Nebenprodukten zu vermeiden und eine zweckmäßigere Synthese von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**139**) zu entwickeln, wird eine alternative Reaktionssequenz angewendet, welche sich schon bei der Synthese der analogen Titan- und Zirkonium-Sandwichkomplexe,  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**124**:  $\text{M} = \text{Ti}$ ;<sup>[249]</sup> **185**:  $\text{M} = \text{Zr}$ <sup>[250]</sup>), bewährt hat. Demzufolge kann **139** durch Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CrCl}_2]_2$ , welches aus äquimolaren Mengen  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{NaCp}$  *in situ* erhalten wird, mit Magnesium-Spänen und einem Überschuss Cycloheptatrien in thf mit einer Ausbeute von bis zu 40% isoliert werden (Schema 21). Im Gegensatz zu den Synthesen der analogen Ti- bzw. Zr-Komplexe beeinflusst die Anwesenheit von katalytischen Mengen  $\text{FeCl}_3$  diese Reaktion nicht.



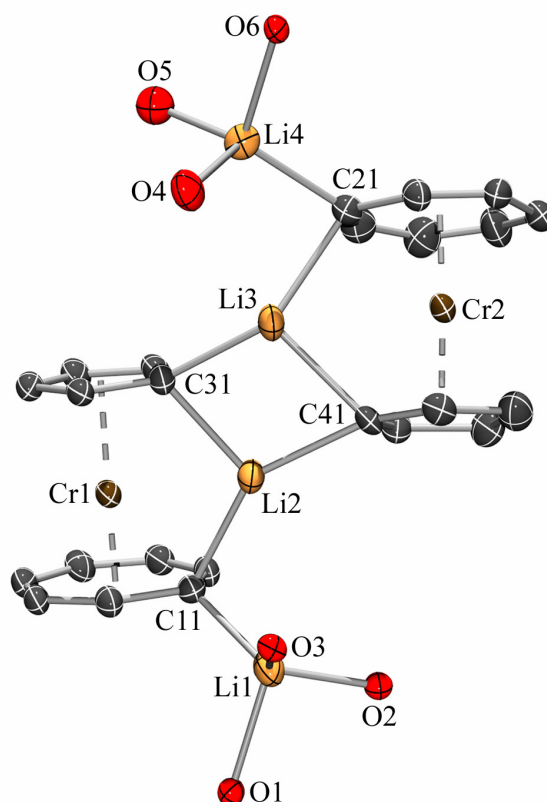
**Schema 21.** Verbesserte Synthese von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**139**).

Wie sich gezeigt hat, ist die direkte Isolierung von **139** mittels Sublimation aus der Reaktionsmischung aufgrund von polymeren, organischen Nebenprodukten außergewöhnlich schwierig und liefert lediglich geringe Ausbeuten an **139** (5–10%). Es erweist sich demnach als vorteilhaft, an dieser Stelle einen Oxidations–Reduktions-Zyklus einzuführen, da auf diese Weise sowohl organische, als auch anorganische Verunreinigungen abgetrennt werden können (Schema 2). Hierbei wird das Rohprodukt in einer siedenden Mischung aus Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  an Luft zu dem entsprechenden wasserlöslichen Kation oxidiert. Durch anschließende Reduktion der grünen Lösung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  unter einer Argonatmosphäre wird eine tiefblaue Trochrocen-Lösung erhalten. Nach Sublimation des äußerst luftempfindlichen Produkts bei  $100\text{ °C}$  und  $10^{-3}$  mbar kann  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**139**) analysenrein in Form dunkelblauer Kristalle isoliert werden. Die eindeutige Identifizierung erfolgt mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse, wobei die erhaltenen Daten in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Werten sind.<sup>[246]</sup>

4.2 Synthese und Struktur von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**)

Die Synthese des Dilithiosalzes  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**) gelingt durch Umsetzung von Trochrocen mit einem Gemisch aus 2.2 Äquivalenten  $^t\text{BuLi/tmeda}$  bei 0 °C in einem inertem Lösemittel wie Pentan oder Heptan (Gl. 32). Im Verlauf der Reaktion ist ein Farbwechsel der Lösung von blau nach braun sowie die Bildung eines grünen Niederschlags zu erkennen. Nach Filtration und Waschen mit Pentan kann  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**) analysenrein als grün-gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 70% isoliert werden. **186** ist erwartungsgemäß außerordentlich empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, kann jedoch unter einer Argonatmosphäre ohne Anzeichen von Zersetzung unbegrenzt bei RT aufbewahrt werden. Die dilithiierte Verbindung erweist sich als unlöslich in aliphatischen und aromatischen Lösemitteln, kann jedoch ohne Probleme aus thf umkristallisiert werden. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **186** stimmen mit der Formulierung einer  $C_s$ -symmetrischen Verbindung in Lösung überein. Im Einklang mit einer selektiven Substitution in 1,1'-Position zeigen die aromatischen Protonen jeweils zwei Signale für den Cp-Ring ( $\delta = 3.51, 3.86$ ) und den Cht-Ring ( $\delta = 5.27, 5.70$ ) mit einer relativen Intensität von 2:2:4:2. Die Integration der tmeda-Signale bestätigt zudem das Vorhandensein eines koordinierten Moleküls tmeda pro  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]$ -Einheit. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum können hingegen lediglich fünf Resonanzen für die CH-Kohlenstoffatome detektiert werden ( $\delta = 78.50\text{--}97.50$ ). Die  $C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome werden im Gegensatz zu der analogen Bis(benzol)chrom-Verbindung **93** bei RT nicht beobachtet, ein Umstand, der wahrscheinlich auf das Quadrupolmoment der Li-Atome zurückzuführen ist.<sup>[91]</sup> Aufgrund der Linienbreite ist im  $^7\text{Li-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal für die beiden chemisch nichtäquivalenten Lithiumatome zu erkennen ( $\delta = 2.4$ ), welches in einem vergleichbaren Bereich aufgefunden wird wie im Fall von **93** ( $\delta = 2.7$ ). Um die Zusammensetzung dieser hochreaktiven Spezies zweifelsfrei zu belegen, wird die Molekülstruktur von **186** im Kristall bestimmt. Umkristallisation von **186** aus einer gesättigten thf-Lösung bei  $-70$  °C liefert braune Kristalle, deren  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung mit einer Formulierung als  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{thf})_3$ , **186** $\cdot(\text{thf})_3$ , im Einklang steht. Die NMR-spektroskopischen Daten in  $[\text{D}_8]\text{thf}$  sind erwartungsgemäß vergleichbar mit denen des tmeda-Addukts **186**. Die

erhaltenen Einkristalle erweisen sich als qualitativ ausreichend für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 39). **186** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  in Form des thf-Addukts  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]_2 \cdot (\text{thf})_8$  (**186**·thf) und zeigt im Kristall eine symmetrische, dimere Struktur. Beide Moleküle sind über zwei verbrückende Lithiumatome (Li2 und Li3) verknüpft, welche durch die Koordination der  $C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome der  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Einheiten sowie von jeweils einem  $C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatom der  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Ringe stabilisiert werden. Im Gegensatz hierzu werden die terminalen Lithiumatome (Li1 und Li4) nur zu einem  $C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoff koordiniert vorgefunden und vervollständigen die Koordinationssphäre durch Ausbildung von jeweils drei Bindungen zu den thf Sauerstoffatomen.

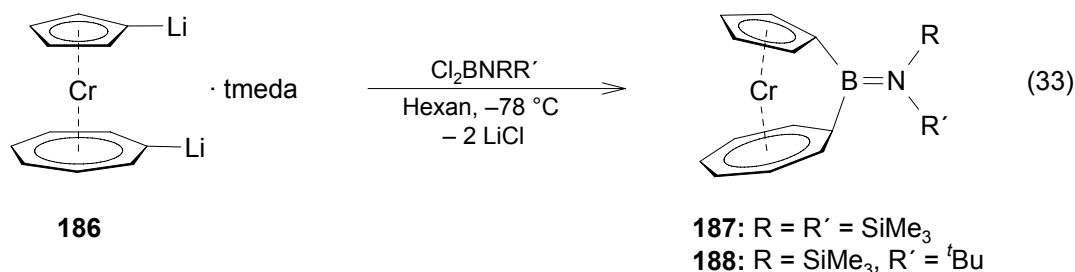


**Abbildung 39.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]_2 \cdot (\text{thf})_8$  (**186**·thf). Nur die Sauerstoffatome der koordinierten thf-Moleküle sind dargestellt. Im Kristallgitter eingebaute thf-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–Li2 3.0242(68), Li2–Li3 2.4164(63), Li3–Li4 2.8475(60), Li1–C11 2.1228(57), Li2–C11 2.1072(47), Li2–C31 2.1790(48), Li2–C41 2.1384(45), Li3–C21 2.1819(50), Li3–C31 2.1345(46), Li3–C41 2.2069(47), Li4–C21 2.1336(45), Cr1– $X_{\text{Cp}}$  1.838, Cr1– $X_{\text{Cht}}$  1.419, Cr2– $X_{\text{Cp}}$  1.777, Cr2– $X_{\text{Cht}}$  1.482, C11–Li2–C31 101.75(18), C11–Li2–C41 142.83(21), C31–Li2–C41 110.86(21), C21–Li3–C31 141.71(25), C21–Li3–C41 97.61(17), C31–Li3–C41 109.94(21),  $X_{\text{Cp}}\text{-Cr1-}X_{\text{Cht}}$  178.0,  $X_{\text{Cp}}\text{-Cr2-}X_{\text{Cht}}$  176.3 ( $X_{\text{Cp}}$  bzw.  $X_{\text{Cht}}$  = Schwerpunkte der  $\text{C}_5\text{H}_4$ - bzw.  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Ringe).

Die Gegenwart der thf-Moleküle resultiert in zwei schwerwiegenden Konsequenzen für dieses System: 1) Obwohl die Kristalle unter dem Mikroskop eine einwandfreie Morphologie zeigen, streuen sie nur bis zu einer Auflösung von ca. 1 Å; 2) Die stark fehlgeordneten thf-Einheiten erfordern eine Kombination aus *constraints* und *restraints* im Rahmen der Strukturverfeinerung, weshalb die strukturellen Parameter dieser Fragmente von der folgenden Diskussion ausgeschlossen werden. In Übereinstimmung mit der Molekülstruktur von Trochrocen<sup>[251]</sup> sind die Cr–CH-Bindungslängen zu den Cp-Ringen [2.1088(36)–2.1839(21) Å] vergleichbar mit denen zu den Cht-Ringen [2.0880(36)–2.1728(24) Å]. Auffällig sind die im Vergleich hierzu deutlich verlängerten Cr–C<sub>ipso</sub>-Abstände sowohl der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Reste [2.2721(22) und 2.2424(21) Å], als auch der C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Reste [2.2538(23) und 2.2325(24) Å], welche bereits bei den Kristallstrukturen der dilithiierten Bis(benzol)metall-Komplexe **93** und **144** beobachtet werden konnten. Die carbozyklischen Ringsubstituenten beider Chromeinheiten sind erwartungsgemäß nahezu parallel zueinander angeordnet, wie aus den Neigungswinkeln  $\alpha = 1.2^\circ$  bzw.  $\alpha = 1.6^\circ$  hervorgeht. Der ungespannte Charakter dieses Strukturmotivs wird zudem durch die Deformationswinkel  $\delta$  verdeutlicht, die auf eine annähernd lineare Anordnung beider Fragmente hindeuten [Cr1:  $\delta = 178.0^\circ$ ; Cr2:  $\delta = 176.3^\circ$ ]. Die vierfach koordinierten Lithiumatome Li1 und Li4 werden in einer tetraedrischen Umgebung aufgefunden, wohingegen die ungesättigten, verbrückenden Li-Zentren Li2 und Li3 durch eine verzerrt trigonal-planare Geometrie charakterisiert sind (Li2:  $\Sigma = 355.4^\circ$ ; Li3:  $\Sigma = 349.3^\circ$ ). Sowohl die Li–C-Abstände [2.1072(47)–2.2069(47) Å],<sup>[51;52]</sup> als auch die Li–O-Bindungslängen [1.8559(42)–2.0173(58) Å] liegen im erwarteten Bereich,<sup>[215-217]</sup> der zudem schon in **93** und **144** aufgefunden wurde. Der Abstand zwischen den beiden verbrückenden Lithiumatomen Li2...Li3 [2.4164(63) Å] unterscheidet sich signifikant von denen zu den terminalen Li-Atomen [Li1...Li2 = 3.0242(68) Å und Li3...Li4 = 2.8475(60) Å]. Die Bindungsverhältnisse sind somit vergleichbar zu denen der verwandten Verbindungen **93** bzw. **144** und deuten trotz des kurzen Li2...Li3-Abstands auf eine eher schwache, stabilisierende Li–Li-Wechselwirkung hin. Die selektive Dimetallierung von Trochrocen (**139**) ermöglicht im Folgenden die gezielte Synthese von gespannten [n]Trochrocenophanen über den Weg einer Salzeliminierungsreaktion mit geeigneten Elementdihalogeniden.

### 4.3 Darstellung von gespannten $[n]$ Trochrocenophanen ( $n = 1, 2$ )

#### 4.3.1 Darstellung, Eigenschaften und Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BNRR}']$ (**187**: $R = R' = \text{SiMe}_3$ ; **188**: $R = \text{SiMe}_3$ , $R' = {}^t\text{Bu}$ )

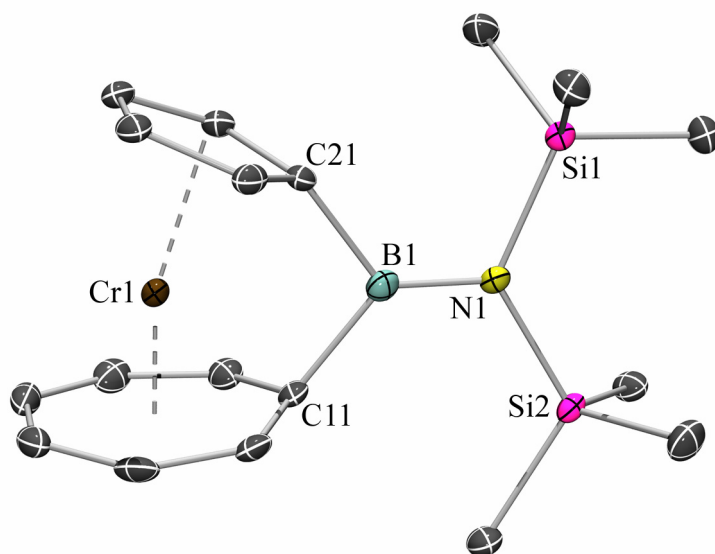


Die Umsetzung von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**) mit einem Äquivalent  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{BN}({}^t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)$  in Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  ist über einen Zeitraum von 24 h mit einer deutlichen Farbintensivierung der braunen Reaktionslösung sowie der Bildung eines cremefarbenen  $\text{LiCl}$ -Niederschlags verbunden (Gl. 33). Umkristallisation des Rohprodukts aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  liefert die [1]Boratrochrocenophane  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BNRR}']$  **187** ( $R = R' = \text{SiMe}_3$ ) und **188** ( $R = \text{SiMe}_3$ ,  $R' = {}^t\text{Bu}$ ) analysenrein in Form von braunen Feststoffen mit Ausbeuten von 63% bzw. 70%. Sowohl **187**, als auch **188** erweisen sich erwartungsgemäß als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, können jedoch unter einer Argonatmosphäre über mehrere Monate ohne erkennbare Zersetzung gelagert werden. Beide Komplexe sind außergewöhnlich gut in allen organischen Lösemitteln löslich. Der Einbau der kleinen Bor-Brücke in **187** und **188** resultiert in einer Aufspaltung der entsprechenden Signale der carbozyklischen Ringprotonen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im Vergleich zur Stammverbindung Trochrocen. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen des Cp-Rings in **187** werden in Form von zwei getrennten Pseudotriplets detektiert ( $\delta = 3.51$  und  $3.55$ ), welche in einem ähnlichen Bereich aufgefunden werden wie in  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  ( $\delta = 3.66$ ).<sup>[246]</sup> Das Vorhandensein von signifikanter Molekülspannung manifestiert sich am deutlichsten in den Signalen der Cycloheptatrienyl-Protonen. Die  $\alpha$ -CH-Gruppen in unmittelbarer Nähe zum verbrückenden Borzentrum zeigen ein charakteristisches Pseudodoublett bei  $\delta = 4.68$ , wohingegen die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen in zwei Multipletts bei  $\delta = 5.51$  und  $5.89$  aufspalten. Die relativ große Separierung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen ( $\Delta\delta = 0.83$  ppm) in Kombination mit einem erheblichen Hochfeldshift der  $\alpha$ -Wasserstoffatome im Vergleich zum entsprechenden Trochrocen-Signal ( $\delta = 5.45$ )<sup>[246]</sup> erweist sich als ein typisches Merkmal für die Anwesenheit von Ringspannung in diesen Systemen und wurde kürzlich ebenfalls bei den analogen  $[n]$ Chromoarenophanen beschrieben.<sup>[184]</sup> Aufgrund

von gehinderter Rotation um die B–N-Doppelbindung werden die SiMe<sub>3</sub>-Gruppen bei RT als zwei getrennte Signale detektiert. Die Rotationsbarriere kann mit Hilfe von VT-NMR-Spektroskopie auf ca. 68 kJ mol<sup>-1</sup> abgeschätzt werden. Wie erwartet sind die Hauptmerkmale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **187** auch im entsprechenden Spektrum von **188** wieder zu beobachten. Das unsymmetrische Substitutionsmuster des Stickstoffatoms in **188** resultiert jedoch in der Bildung eines Gemisches aus zwei Isomeren, welche sich bei RT nicht ineinander umwandeln und dementsprechend zwei unterschiedliche Signalsätze im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bedingen. Folglich werden drei Multipletts für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen des Cp-Rings ( $\delta = 3.51$ , 3.56 und 3.59) mit einem relativen Integrationsverhältnis von 4:2:2 aufgefunden, wohingegen das Aufspaltungsmuster der Cht-Einheit im Vergleich zu **187** nahezu unverändert bleibt. Sowohl die <sup>t</sup>Bu-Gruppen ( $\delta = 1.53$  und 1.82), als auch die SiMe<sub>3</sub>-Gruppen ( $\delta = 0.42$  und 0.73) verursachen zwei deutlich separierte Signale, wobei deren relative Intensitäten auf das Vorliegen einer 1:1-Mischung beider Isomere hindeuten. In Übereinstimmung mit C<sub>s</sub>-Symmetrie in Lösung zeigt **187** fünf <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen für die Cr–CH-Kohlenstoffatome ( $\delta = 74.26$ –101.89), während die Isomere von **188** erwartungsgemäß zehn Signale ( $\delta = 72.53$ –100.49) liefern. In beiden Fällen ist die Beobachtung der C<sub>ipso</sub>-Kohlenstoffatome bei RT nicht möglich, was vermutlich auf das Quadrupolmoment der Boratome zurückzuführen ist.<sup>[91]</sup> Die <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen liegen in einem Bereich (**187**:  $\delta = 49.9$ ; **188**:  $\delta = 46.6$ ), der auch für die analogen [1]Borachromoarenophane und [1]Boraferrocenophane beschrieben wurde.<sup>[65;184]</sup> Die Bestimmung der Molekülstruktur ermöglicht tiefere Einblicke in die strukturellen Eigenschaften von **187** (Abb. 40). Geeignete Einkristalle werden durch langsame Kristallisation von **187** aus Hexan bei –25 °C erhalten. Die Einführung der kleinen *ansa*-Bor-Brücke resultiert in einer grundlegenden Abweichung der carbozyklischen Liganden von der coplanaren Anordnung, wie sie bei der ungespannten Stammverbindung **139** vorgefunden wird.<sup>[251]</sup> Das auffälligste strukturelle Merkmal ist hierbei durch die Abwinkelung der beiden aromatischen Ringeinheiten und dementsprechend durch das Vorhandensein an Molekülspannung gegeben, wie durch den Neigungswinkel  $\alpha = 23.87(12)^\circ$  unterstrichen wird. Aufgrund des kleineren Kovalenzradius des Boratoms ist dieser Wert deutlich größer als in den bislang bekannten [1]Silatrochrocenophanen **140** und **141** ( $\alpha = 15.6^\circ$  bzw.  $16.3^\circ$ ).<sup>[212]</sup> Die entsprechenden Bor-verbrückten Derivate von Ferrocen ( $\alpha = 32.4^\circ$ )<sup>[65]</sup> und Trovacen ( $\alpha = 28.2^\circ$ )<sup>[211]</sup> zeigen hingegen signifikant größere tilt-angle  $\alpha$  als **187**, was vermutlich auf den längeren Ring–Ring-Abstand in diesen Systemen zurückgeführt werden kann [Ferrocen (335 pm), Trovacen (338 pm) und Trochrocen (326 pm)]. Der Vergleich der strukturellen Parameter liefert zudem Hinweise, dass die Cycloheptatrienylhaltigen *ansa*-Systeme auf eine andere Art und Weise dazu in der Lage sind, Molekülspannung



zu absorbieren als beispielsweise die [n]Ferrocenophane. So ist der Neigungswinkel  $\alpha$  im [1]Boratrovacenophan **132** deutlich kleiner,<sup>[211]</sup> als aufgrund des Ring–Ring-Abstands im Vergleich zu Ferrocen erwartet werden kann. Des Weiteren wird in der analogen Bis(benzol)chrom-Spezies **94** ein größerer tilt-angle ( $\alpha = 26.6^\circ$ )<sup>[184]</sup> aufgefunden als in **187**, obwohl der Ring–Ring-Abstand in  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (322 pm) sogar geringfügig kleiner ist als in Trochrocen. Der Einbau einer *ansa*-Brücke in **187** führt zu einer deutlichen Verzerrung der Cht-Einheit von der Planarität, insbesondere am  $\text{C}_{ipso}$ -Kohlenstoffatom [mittlere Abweichung für  $\text{Cp} = 0.0073 \text{ \AA}$  und  $\text{Cht} = 0.0553 \text{ \AA}$ ], wobei die Winkel  $\beta$  zwischen den carbozyklischen Ringebenen und der exozyklischen C–B-Bindung  $\beta_{\text{Cp}} = 29.9^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Cht}} = 43.1^\circ$  betragen. Letzterer erscheint im Vergleich zu dem des Ferrocen-Derivats **34** [ $33.7^\circ$  und  $34.0^\circ$ ]<sup>[65]</sup> deutlich aufgeweitet. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Flexibilität des  $\eta^7$ -koordinierten Cht-Rings im Vergleich zu den Cp- bzw. Benzolliganden der verwandten Eisen- und Chrom-Komplexe **34** und **94** einen partiellen Abbau an Molekülspannung ermöglicht. Die außergewöhnlich gespannte Geometrie, insbesondere der Cht-Einheit, wird konsequenterweise eindrucksvoll durch den sehr kurzen  $\text{Cht-C}_{ipso}\text{-Cr}$ -Abstand von  $2.0694(26) \text{ \AA}$  hervorgehoben.



**Abbildung 40.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**187**). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Cr1–C11 2.0694(26), Cr1–C12 2.1318(28), Cr1–C13 2.1815(29), Cr1–C14 2.1764(29), Cr1–C15 2.1804(29), Cr1–C16 2.1813(29), Cr1–C17 2.1403(28), Cr1–C21 2.1258(27), Cr1–C22 2.1559(27), Cr1–C23 2.2132(27), Cr1–C44 2.2189(27), Cr1–C25 2.1607(28), C11–B1 1.6203(42), C21–B1 1.6286(40), B1–N1 1.3985(39), Cr1– $\text{X}_{\text{Cp}}$  1.808, Cr1– $\text{X}_{\text{Cht}}$  1.409, C11–B1–C21 100.52(22), C11–B1–N1 130.98(25), C21–B1–N1 128.47(26),  $\text{X}_{\text{Cp}}\text{-Cr1-X}_{\text{Cht}}$  162.0,  $\text{X}_{\text{Cht}}\text{-C11-C21-X}_{\text{Cp}}$  1.9,  $\alpha = 23.87(13)$  ( $\text{X}_{\text{Cp}}$  bzw.  $\text{X}_{\text{Cht}}$  = Schwerpunkte des  $\text{C}_5\text{H}_4$ - bzw.  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Rings).

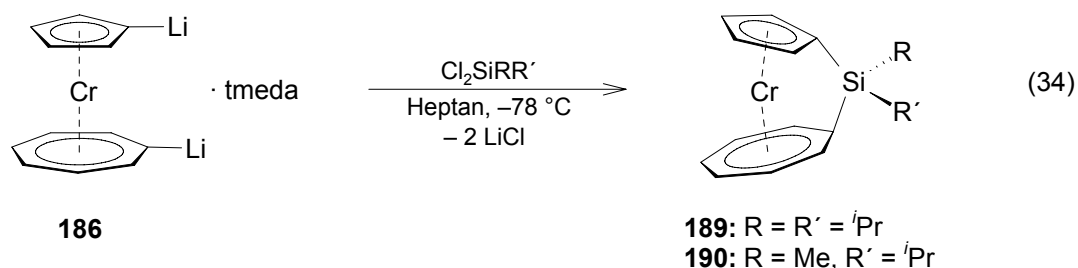
Eine weitere Folge der starken Abwinkelung der  $\pi$ -gebundenen Substituenten in **187** ist die signifikante Verkleinerung des Deformationswinkels  $\delta = 162.0^\circ$  von der idealen, linearen Anordnung, wie sie im ungespannten Trochrocen<sup>[251]</sup> oder in **186** beobachtet wird. Die Geometrie um das verbrückende Boratom unterstreicht den stark gespannten Charakter von **187** zusätzlich. In Analogie zu den Bindungsverhältnissen in den [1]Boravanadoarenophanen **145** und **146** ist der B–N-Bindungsabstand [1.3985(39) Å] sowie die trigonal-planare Umgebung des Borzentrums ( $\Sigma = 359.9^\circ$ ) im Einklang mit einer Formulierung als B=N-Doppelbindung, wobei der  $C_{Cp}$ –B– $C_{Cht}$ -Winkel  $\theta = 100.52(22)^\circ$  deutlich von dem regulären  $120^\circ$ -Winkel für ein  $sp^2$ -hybridisiertes Boratom abweicht. Dementsprechend werden die  $C_{ipso}$ –B–N-Bindungswinkel mit Werten von  $128.47(26)^\circ$  bzw.  $130.98(25)^\circ$  stark aufgeweitet vorgefunden. Obwohl sich sowohl die Cr–C-Bindungslängen zum Cp-Ring [2.1258(27)–2.2189(27) Å], als auch die Cr–CH-Bindungsabstände zur Cht-Einheit [2.1318(28)–2.1815(29) Å] aufgrund des Einbaus einer kleinen *ansa*-Brücke in einem relativ breiten Bereich befinden, kann eine reguläre  $\eta^5$ - bzw.  $\eta^7$ -Koordination der aromatischen Substituenten angenommen werden. Die einatomige Brücke führt erwartungsgemäß zu einer nahezu ekliptischen Anordnung der beiden carbozyklischen Liganden zueinander, wie aus dem Torsionswinkel  $X_{Cht}$ –C11–C21– $X_{Cp}$  von  $1.9^\circ$  hervorgeht.

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Gegenwart von mindestens einer  $SiMe_3$ -Gruppe am Stickstoffsubstituenten eine essentielle Voraussetzung für eine erfolgreiche Darstellung der [1]Boratrochrocenophane darstellt, was vermutlich mit deren elektronischem Einfluss zusammenhängt.<sup>[65]</sup> Die Verwendung von Alkyl-substituierten Aminoboranen wie beispielsweise  $Cl_2BN^iPr_2$  (siehe unten),  $Br_2BNEt_2$  oder  $Br_2BNMe_2$  in der Synthese erweist sich als ungeeignet und die Bildung der entsprechenden *ansa*-Komplexe kann in diesen Fällen nicht beobachtet werden.

#### 4.3.2 Darstellung, Eigenschaften und Struktur von $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)SiRR']$ (**189**: $R = R' = ^iPr$ ; **190**: $R = Me$ , $R' = ^iPr$ )

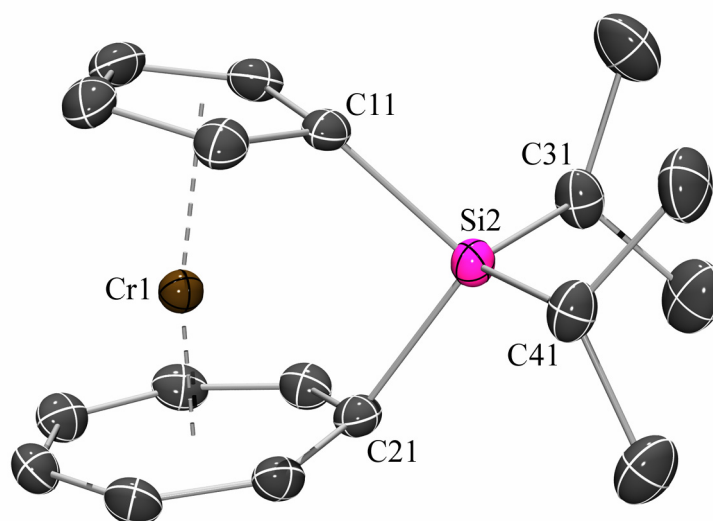
Die Darstellung der Silicium-verbrückten *ansa*-Trochrocene **189** und **190** gelingt durch Reaktion von  $[Cr(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^7-C_7H_6Li)] \cdot (tmeda)$  (**186**) mit einer äquimolaren Menge  $Cl_2Si^iPr_2$  bzw.  $Cl_2SiMe^iPr$  bei  $-78^\circ C$  in Heptan (Gl. 34). Im Verlauf der Reaktion ist hierbei ein Farbumschlag der Reaktionslösung von braun nach tiefblau sowie die Bildung eines  $LiCl$ -Niederschlags zu erkennen. Aufarbeitung und Umkristallisation des Rohprodukts aus Pentan bei  $-30^\circ C$  liefert  $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)SiRR']$  (**189**:  $R = R' = ^iPr$ ; **190**:  $R = Me$ ,  $R' = ^iPr$ ) analysenrein in Form

von tiefblauen Feststoffen mit Ausbeuten von 54% bzw. 67%. Obwohl die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs jeweils eine quantitative Umsetzung andeutet, scheitern alle Versuche, **189** und **190** in höheren Ausbeuten zu isolieren, an den bemerkenswert hohen Löslichkeiten in allen gängigen organischen Lösemitteln. Beide Komplexe können unter einer Schutzgasatmosphäre bei RT unbegrenzt gelagert werden, erweisen sich jedoch erwartungsgemäß als äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich.



Der Einbau der größeren Silicium-Brücke führt zu den erwarteten Veränderungen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **189** und **190** im Vergleich zu den analogen Bor-Derivaten **187** und **188**. Im Einklang mit dem Vorhandensein einer  $C_5$ -symmetrischen Verbindung in Lösung, werden die  $C_5H_4$ -Ringprotonen von **189** in Form von zwei Pseudotripletts beobachtet ( $\delta = 3.69$  und  $3.76$ ), wohingegen die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen der  $C_7H_6$ -Einheit als Pseudodublett bzw. in Form zweier Multipletts detektiert werden ( $\delta = 5.14$ ,  $5.45$  und  $5.93$ ). Obwohl das Aufspaltungsmuster dieser Signale im Wesentlichen dem von **187** entspricht, wird die im Vergleich zu **187** erwartungsgemäß geringere Molekülspannung in **189** durch die kleinere Separierung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen des Cht-Rings ( $\Delta\delta = 0.41$  ppm) sowie den geringeren Hochfeldshift der Ersteren im Vergleich zu dem entsprechenden Signal in  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  veranschaulicht.<sup>[246]</sup> Das unsymmetrische Substitutionsmuster am Siliciumatom in **190** führt zur Bildung eines stereogenen Zentrums, wodurch eine Symmetrierniedrigung in Lösung von  $C_5$ - nach  $C_1$ -Symmetrie resultiert. Demnach zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Multipletts für die Cp-Wasserstoffatome ( $\delta = 3.67$  und  $3.76$ ) sowie zwei Pseudodubletts für die  $\alpha$ -Cht-Protonen ( $\delta = 5.12$  und  $5.15$ ) und zwei breite Multipletts für die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cht-Ringprotonen ( $\delta = 5.46$  bzw.  $5.91$ ). Erneut lässt die Separierung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wasserstoffatome des  $C_7H_6$ -Rings ( $\Delta\delta = 0.44$  ppm) das Vorhandensein von signifikanter Molekülspannung vermuten. Wie erwartet sind in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **189** und **190** fünf bzw. zehn deutlich getrennte Resonanzen für die CH-Kohlenstoffatome der  $\pi$ -gebundenen Liganden zu erkennen (**189:**  $\delta = 78.45\text{--}99.85$ ; **190:**  $\delta = 78.33\text{--}99.94$ ), zusammen mit jeweils zwei hochfeldverschobenen Signalen, welche eindeutig den  $^{\text{Cp}}C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatomen (**189:**  $\delta = 51.67$ ; **190:**  $\delta = 51.39$ ) und den  $^{\text{Cht}}C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatomen (**189:**  $\delta = 60.17$ ;

**190**:  $\delta = 60.10$ ) zugeordnet werden können. Ein Hochfeldshift der  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatome wurde schon früher bei den analogen [n]Ferrocenophanen als ein charakteristisches Merkmal für das Vorhandensein von stark gespannten Systemem diskutiert.<sup>[71;73;110;117]</sup> Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanzen werden im erwarteten Bereich für derartige Verbindungen aufgefunden (**189**:  $\delta = 12.5$ ; **190**:  $\delta = 12.0$ ). Eine vergleichbare chemische Verschiebung wurde beispielsweise auch bei dem Bis(benzol)chrom-Derivat **99** beobachtet ( $\delta = 21.0$ ).<sup>[187]</sup> Um den Einbau einer Silicium-Brücke zu belegen, wird die Molekülstruktur von **189** im Kristall bestimmt (Abb. 41).

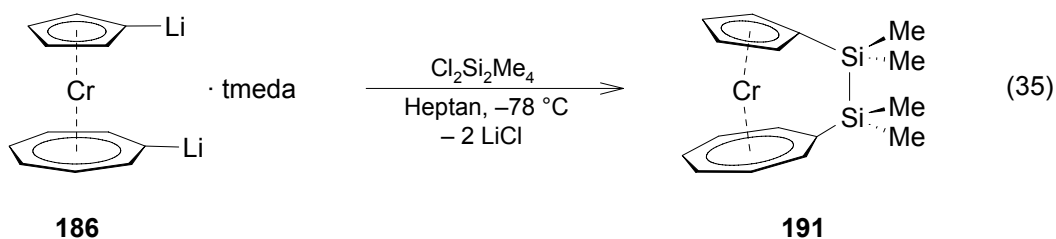


**Abbildung 41.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}'\text{Pr}_2]$  (**189**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C11 2.1576(16), Cr1–C12 2.1683(16), Cr1–C13 2.2139(17), Cr1–C14 2.2224(17), Cr1–C15 2.1809(18), Cr1–C21 2.1139(16), Cr1–C22 2.1476(17), Cr1–C23 2.1745(20), Cr1–C24 2.1825(17), Cr1–C25 2.1843(16), Cr1–C26 2.1784(15), Cr1–C27 2.1452(15), C11–Si2 1.8913(16), C21–Si2 1.9073(17), Cr1– $X_{\text{Cp}}$  1.824, Cr1– $X_{\text{Cht}}$  1.421, C11–Si2–C21 94.14(7), C11–Si2–C31 110.40(8), C11–Si2–C41 111.32(8), C21–Si2–C31 113.06(8), C21–Si2–C41 110.74(8), C31–Si2–C41 115.28(8),  $X_{\text{Cp}}$ –Cr1– $X_{\text{Cht}}$  168.4,  $X_{\text{Cp}}$ –C11–C21– $X_{\text{Cht}}$   $-1.3$ ,  $\alpha = 15.83(9)$  ( $X_{\text{Cp}}$  bzw.  $X_{\text{Cht}}$  = Schwerpunkte des  $\text{C}_5\text{H}_4$ - bzw.  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Rings).

In Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten von **189** in Lösung ist die Einführung einer einatomigen Silicium-Brücke mit einer weniger ausgeprägten Moleküldeformation im Vergleich mit der analogen Bor-Verbindung **187** verbunden. Während die Cr–C-Bindungslängen nicht von der größeren Brücke beeinflusst werden und demnach erneut in einem breiten Bereich aufgefunden werden [2.1139(16)–2.2224(17) Å], manifestiert sich die verringerte Molekülspannung in einem kleineren Neigungswinkel  $\alpha = 15.83(9)^\circ$  sowie einem aufgeweiteten Deformationswinkel  $\delta = 168.4^\circ$  [vgl. **187**:  $\alpha = 23.87(13)^\circ$  bzw.  $\delta = 162.0^\circ$ ]. Diese Parameter liegen erwartungsgemäß in einem sehr ähnlichem Bereich wie bei den analogen

[1]Silatrochrocenophanen **140** und **141** [**140**:  $\alpha = 15.6^\circ$  bzw.  $\delta = 167.5^\circ$ ; **141**:  $\alpha = 16.3^\circ$  bzw.  $\delta = 168.0^\circ$ ].<sup>[212]</sup> Erneut zeigen die entsprechenden Silicium-verbrückten Derivate von Ferrocen ( $\alpha = 19.2^\circ$ )<sup>[63]</sup> bzw. Trovacen ( $\alpha = 17.3^\circ$ )<sup>[50]</sup> eine signifikant höhere Ringspannung und dementsprechend größere tilt-angle  $\alpha$ . Die Abweichung der  $C_7H_6$ -Einheit von der Planarität [mittlere Abweichung für Cp = 0.0036 Å und Cht = 0.0405 Å] ist im Vergleich zu **187** weniger drastisch, was aufgrund der geringeren Molekülspannung zu erwarten ist. Interessanterweise bleiben die entsprechenden Winkel  $\beta_{Cp} = 30.5^\circ$  bzw.  $\beta_{Cht} = 45.1^\circ$  trotzdem nahezu unverändert (vgl. **187**:  $\beta_{Cp} = 29.9^\circ$  bzw.  $\beta_{Cht} = 43.1^\circ$ ), wodurch die Flexibilität der Cht-Einheit, insbesondere in **187**, noch weiter unterstrichen wird. Der gespannte Charakter von **189** spiegelt sich zudem in der verzerrt tetraedrischen Geometrie des Siliciumzentrums wider. Der  $C_{Cp}-Si_2-C_{Cht}$ -Öffnungswinkel  $\theta = 94.14(7)^\circ$  weicht signifikant vom idealen Tetraederwinkel eines  $sp^3$ -hybridisierten Siliciumatoms ab und bedingt als Konsequenz eine Aufweitung des Winkels C31–Si2–C41 auf  $115.28(8)^\circ$  (*scissoring effect*). Vergleichbare Effekte konnten bei den analogen [1]Sila- und [1]Germaferrocenophanen beobachtet werden.<sup>[71;75]</sup>

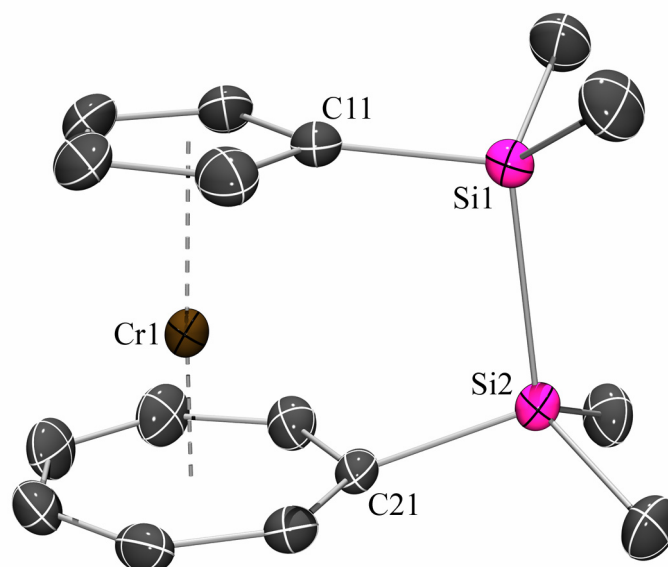
#### 4.3.3 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Si_2Me_4]$ (**191**)



Das [2]Silatrochrocenophan **191** kann durch eine analoge Syntheseroute erhalten werden wie die [1]Sila-Derivate **189** und **190**. Die Umsetzung von  $[Cr(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^7-C_7H_6Li)] \cdot (tmeda)$  (**186**) mit einem Äquivalent  $Cl_2Si_2Me_4$  in Heptan bei  $-78^\circ\text{C}$  resultiert nach Erwärmen auf RT in einer intensiv blau gefärbten Reaktionslösung sowie der Bildung eines weißen Niederschlags. Kristallisation aus Heptan bei  $-60^\circ\text{C}$  liefert  $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Si_2Me_4]$  (**191**) analytisch rein als luft- und feuchtigkeitsempfindlichen blauen Feststoff mit einer Ausbeute von 69%. **191** zeigt eine mäßige Löslichkeit in aliphatischen Lösemitteln, ist jedoch in polareren Solventien wie Benzol oder Toluol sehr gut löslich. Im Vergleich zu den [1]Trochrocenophanen **187–190** führt der Einbau einer Disilan-Brücke in **191** erwartungsgemäß zu einem deutlich weniger stark gespannten Ringsystem, wie aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen der carbozyklischen Liganden in Lösung abgeleitet werden kann. So werden die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen des Cp-Rings ( $\delta = 3.88$  und

4.04) bei tieferem Feld aufgefunden als die entsprechenden Signale von **187–190**. Die für gespannte *ansa*-Komplexe charakteristische Separierung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cht-Ringprotonen kann bei **191** überhaupt nicht mehr detektiert werden. Die  $\alpha$ -Protonen werden vielmehr in Form des charakteristischen Pseudodoublets ( $\delta = 5.89$ ) bei signifikant tieferem Feld beobachtet als die zwei Multipletts der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Wasserstoffatome ( $\delta = 5.55$  und  $5.67$ ), weshalb eine annähernd ungestörte Sandwichstruktur vermutet werden kann. Die zwei Signale der Silicium-gebundenen Methylgruppen ( $\delta = 0.29$  und  $0.62$ ) bestätigen das Vorliegen einer  $C_s$ -symmetrischen Verbindung in Lösung, was zudem aus der Beobachtung von fünf  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen für die CH-Kohlenstoffatome impliziert wird ( $\delta = 78.34\text{--}92.38$ ). Ein weiteres eindeutiges Indiz für das Fehlen an Molekülspannung ist durch die chemische Verschiebung der  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **191** gegeben. Während die entsprechenden Resonanzen bei den gespannten [1]Silatrochrocenophanen deutlich hochfeldverschoben beobachtet wurden, wird sowohl das  $^{13}\text{C}_{ipso}$ -Kohlenstoffatom ( $\delta = 81.41$ ), als auch das  $^{13}\text{C}_{cht}$ -Kohlenstoffatom ( $\delta = 91.39$ ) von **191** im Vergleich hierzu bei erheblich tieferem Feld detektiert. In Übereinstimmung mit zwei chemisch nichtäquivalenten Siliciumatomen zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zwei getrennte Resonanzen bei  $\delta = -14.8$  und  $\delta = 6.9$  für die Disilan-Brücke. Der nahezu ungespannte Charakter von **191** wird durch die Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall bestätigt (Abb. 42). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden durch Umkristallisation von **191** aus einer gesättigten Heptan-Lösung erhalten. Die durch den Einbau der zweiatomigen Silicium-Brücke bedingte, verringerte Molekülspannung von **191** im Vergleich zu **187–190**, manifestiert sich in einem deutlich verkleinertem  $\text{Cp-C-C}$ -Winkel  $\alpha = 2.60(15)^\circ$  sowie einem stark aufgeweiteten Deformationswinkel  $\delta = 177.7^\circ$ . Es wird somit eine nahezu coplanare Anordnung der carbozyklischen Liganden erreicht, weshalb das [2]Silatrochrocenophan **191** als ein ungespanntes System bezeichnet werden muss. Ähnliche Deformationsparameter konnten schon bei den analogen ungespannten Bis(benzol)metall-Derivaten **20** [ $\alpha = 4.38(11)^\circ$ ] und **153** [ $\alpha = 2.78(12)^\circ$ ] sowie dem [2]Silaferrocenophan **35** ( $\alpha = 4.19^\circ$ )<sup>[71]</sup> und dem [2]Silatrovacenophan **136** ( $\alpha = 3.80^\circ$ )<sup>[50]</sup> beobachtet werden, wobei die Werte in etwa den Gang der Ring-Ring-Abstände widerspiegeln. Dementsprechend weichen auch die beiden aromatischen Liganden nur noch geringfügig von der Planarität ab [mittlere Abweichung für Cp =  $0.0039 \text{ \AA}$  und Cht =  $0.0111 \text{ \AA}$ ], wie zudem durch die signifikant verkleinerten Winkel  $\beta_{\text{Cp}} = 4.7^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Cht}} = 18.3^\circ$  verdeutlicht wird (**189**:  $\beta_{\text{Cp}} = 29.8^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Cht}} = 43.8^\circ$ ). Aufgrund der geringen Moleküldeformation zeigen die Cr-C-Bindungen im Gegensatz zu den oben diskutierten Trochrocen-Strukturen ähnlichere Bindungslängen [ $2.1465(20)\text{--}2.1970(23) \text{ \AA}$ ] und die Siliciumkerne nehmen eine nahezu reguläre

tetraedrische Umgebung ein, wobei lediglich die  $C_{ipso}$ -Si-Si-Winkel [ $C11-Si1-Si2 = 104.30(7)^\circ$  bzw.  $C21-Si2-Si1 = 101.76(6)^\circ$ ] eine geringfügige Abweichung von der idealen  $sp^3$ -Hybridisierung andeuten. In Analogie zu der Bindungssituation im [2]Silachromophan **20** stehen die beiden aromatischen  $\pi$ -Liganden annähernd ekliptisch zueinander, wie die Torsionswinkel  $C11-Si1-Si2-C21 = 2.92(9)$  und  $X_{Cp}-C11-C21-X_{Cht} = 2.0$  belegen.

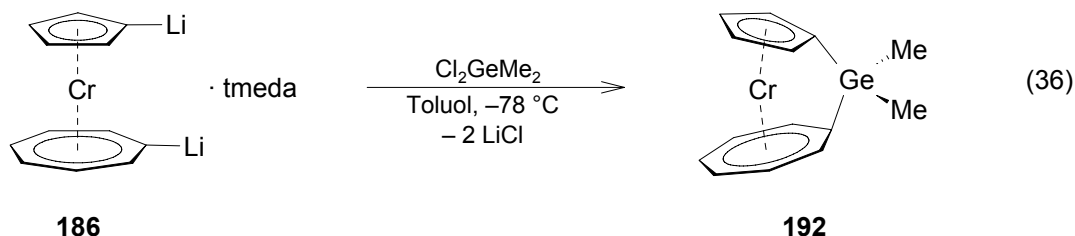


**Abbildung 42.** Molekülstruktur von  $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Si_2Me_4]$  (**191**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C11 2.1970(23), Cr1–C12 2.1900(22), Cr1–C13 2.1906(22), Cr1–C14 2.1814(23), Cr1–C15 2.1835(23), Cr1–C21 2.1750(17), Cr1–C22 2.1465(20), Cr1–C23 2.1606(22), Cr1–C24 2.1573(21), Cr1–C25 2.1661(21), Cr1–C26 2.1681(21), Cr1–C27 2.1548(20), C11–Si1 1.8787(23), C21–Si2 1.9015(22), Si1–Si2 2.3507(8), Cr1– $X_{Cp}$  1.829, Cr1– $X_{Cht}$  1.429, C11–Si1–Si2 104.30(7), C21–Si2–Si1 101.76(6),  $X_{Cp}$ –Cr1– $X_{Cht}$  177.7, C11–Si1–Si2–C21 2.92(9),  $X_{Cp}$ –C11–C21– $X_{Cht}$  2.0,  $\alpha = 2.60(15)$  ( $X_{Cp}$  bzw.  $X_{Cht}$  = Schwerpunkte des  $C_5H_4$ - bzw.  $C_7H_6$ -Rings).

#### 4.3.4 Synthese. Eigenschaften und Struktur von $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)GeMe_2]$ (**192**)

Die Umsetzung einer Suspension von  $[Cr(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^7-C_7H_6Li)] \cdot (tmeda)$  (**186**) mit  $Cl_2GeMe_2$  bei  $-78^\circ C$  in Toluol führt zu einer tiefblauen Reaktionslösung und der Bildung eines LiCl-Niederschlags. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, Extraktion des Rückstands mit Heptan über einen Zeitraum von 24 h und Kristallisation bei  $-30^\circ C$  kann  $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)GeMe_2]$  (**192**) als türkisfarbener Feststoff analysenrein mit einer Ausbeute von 60% isoliert werden. Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Durchführung der Reaktion in einem anderen Lösemittel als Toluol nicht erfolgreich verläuft

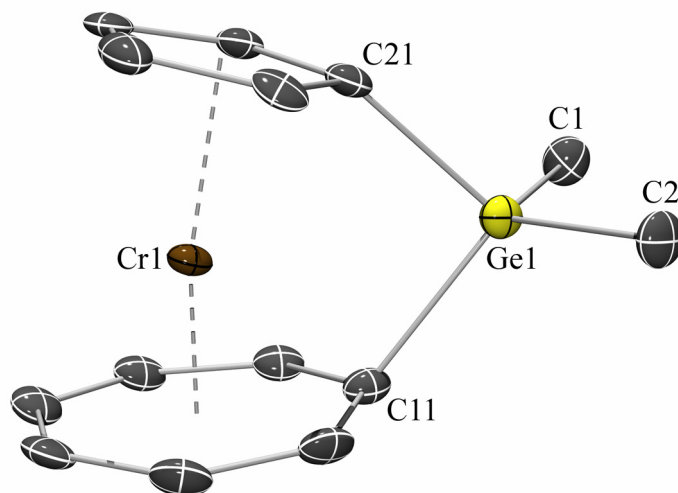
und kein *ansa*-Komplex erhalten werden kann. **192** erweist sich erwartungsgemäß als außergewöhnlich empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, ist jedoch thermisch stabil und kann unter einer Argonatmosphäre über mehrere Monate ohne erkennbare Zersetzung aufbewahrt werden. Die Löslichkeit von **192** in aliphatischen Lösemitteln ist relativ gering, in Toluol jedoch deutlich höher.



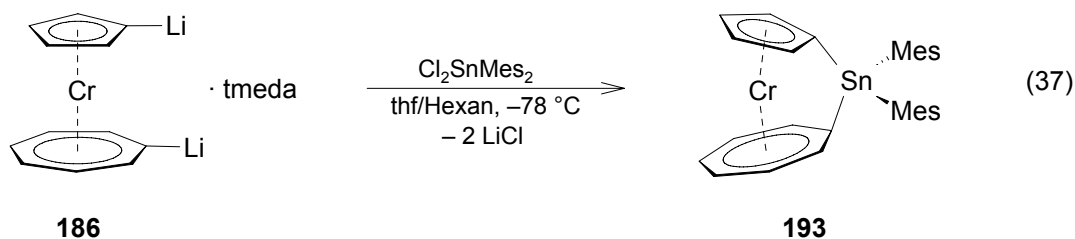
Die Multikern-NMR-spektroskopischen Daten von **192** in Lösung lassen eine signifikante Moleküldeformation vermuten. Zusätzlich zu den zwei Pseudotripletts der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringprotonen ( $\delta = 3.69$  und  $3.78$ ) zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Pseudodublett bei  $\delta = 5.24$  sowie die zwei erwarteten Multipletts der Cht-Wasserstoffatome ( $\delta = 5.69$  und  $5.83$ ). Der gespannte Charakter von **192** manifestiert sich insbesondere in der deutlichen Separierung der Signale für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Protonen der Cht-Einheit ( $\Delta\delta = 0.45$  ppm) und dem deutlichen Hochfeldshift der  $\alpha$ -Protonen im Vergleich zu Trochrocen.<sup>[246]</sup> Die Beobachtung nur eines <sup>1</sup>H-NMR-Signals der Germanium-gebundenen Methylgruppen ( $\delta = 0.69$ ) lässt erwartungsgemäß auf eine C<sub>s</sub>-Symmetrie von **192** in Lösung schließen. Zwei im Vergleich zu den CH-Kohlenstoffatomen ( $\delta = 79.91$ – $102.14$ ) signifikant hochfeldverschobene <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen können eindeutig den C<sub>ipso</sub>-Kohlenstoffatomen des Cp-Rings ( $\delta = 54.49$ ) bzw. des Cht-Rings ( $\delta = 61.35$ ) zugeordnet werden. Die NMR-spektroskopischen Parameter von **192** sind vergleichbar mit denen der analogen [1]Silatrochrocenophane **189** bzw. **190** und deuten daraufhin, dass ähnliche strukturelle Eigenschaften zu erwarten sind. Um die Bildung eines gespannten *ansa*-Komplexes zu belegen, wird eine Kristallstrukturanalyse von **192** durchgeführt (Abb. 43). Die Ähnlichkeit der Kovalenzradien von Germanium und Silicium führt dazu, dass **192** wie erwartet analoge Strukturparameter zeigt wie das Silicium-verbrückte Derivat **189**. Der Neigungswinkel  $\alpha = 15.07(17)^\circ$  sowie der Deformationswinkel  $\delta = 168.3^\circ$  bestätigen die ähnliche Moleküldeformation dieser zwei *ansa*-Komplexe [**189**:  $\alpha = 15.83(9)^\circ$  und  $\delta = 168.4^\circ$ ]. Das entsprechende Germanium-verbrückte [1]Ferrocenophan ( $\alpha = 19.0^\circ$ )<sup>[75]</sup> bzw. [1]Troticenophan ( $\alpha = 22.9^\circ$ )<sup>[210]</sup> sind erneut deutlich stärker gespannt, was größtenteils auf die längeren Ring–Ring-Abstände zurückzuführen ist. Sowohl der breite Bereich der beobachteten Cr–C-Bindungslängen [2.1147(33)–2.2155(33) Å], als auch die signifikante Abweichung des



$\eta^7$ -koordinierten  $C_7H_6$ -Fragments von der Planarität [mittlere Abweichung für  $C_p = 0.0070 \text{ \AA}$  und  $C_{ht} = 0.0376 \text{ \AA}$ ;  $\beta_{C_p} = 29.8^\circ$  bzw.  $\beta_{C_{ht}} = 43.8^\circ$ ] verdeutlichen die in **192** vorhandene Molekülspannung. Analog zu der Molekülstruktur von **189** unterscheidet sich die Geometrie um das verbrückende Germaniumatom signifikant von der idealen tetraedrischen Anordnung. Der  $C_{C_p}\text{-Ge1-C}_{C_{ht}}$ -Öffnungswinkel  $\theta = 90.45(13)^\circ$  zeigt eine erhebliche Diskrepanz von einer regulären  $sp^3$ -Hybridisierung und führt dazu, dass die anderen Winkel dementsprechend stark aufgeweitet vorliegen [110.94(15)–114.46(15)°]. Die beiden aromatischen Substituenten stehen aufgrund der einatomigen Brücke wiederum ekliptisch zueinander, wie aus dem Torsionswinkel  $X_{C_{ht}}\text{-C11-C21-X}_{C_p} = 0.0^\circ$  hervorgeht.



**Abbildung 43.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{GeMe}_2]$  (**192**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C11 2.1147(33), Cr1–C12 2.1395(33), Cr1–C13 2.1806(34), Cr1–C14 2.1729(34), Cr1–C15 2.1651(33), Cr1–C16 2.1742(33), Cr1–C17 2.1489(33), Cr1–C21 2.1698(32), Cr1–C22 2.1609(32), Cr1–C23 2.2155(33), Cr1–C24 2.2093(34), Cr1–C25 2.1678(32), C11–Ge1 1.9939(33), C21–Ge1 1.9711(34), C1–Ge1 1.9433(35), C2–Ge1 1.9445(33), Cr1– $X_{C_p}$  1.820, Cr1– $X_{C_{ht}}$  1.417, C11–Ge1–C21 90.45(13), C11–Ge1–C1 114.46(15), C11–Ge1–C2 114.17(15), C21–Ge1–C1 112.37(15), C21–Ge1–C2 110.94(15), C1–Ge1–C2 112.55(16),  $X_{C_p}\text{-Cr1-X}_{C_{ht}}$  168.3,  $X_{C_{ht}}\text{-C11-C21-X}_{C_p}$  0.0,  $\alpha = 15.07(17)$  ( $X_{C_p}$  bzw.  $X_{C_{ht}}$  = Schwerpunkte des  $C_5H_4$ - bzw.  $C_7H_6$ -Rings).

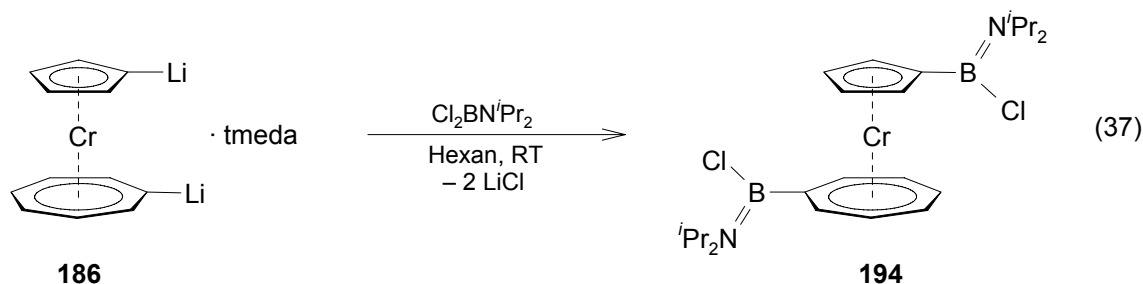
4.3.5 Darstellung und Charakterisierung von  $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)SnMes_2]$  (**193**)

Im Gegensatz zu dem einfachen Zugang zu [1]Trochrocenophanen mit Bor, Silicium und Germanium in verbrückender Position erweist sich die Darstellung des [1]Stanna-Derivats als deutlich komplizierter. Durch Umsetzung von  $[Cr(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^7-C_7H_6Li)] \cdot \text{tmeda}$  (**186**) mit  $\text{Cl}_2\text{SnMes}_2$  unter verschiedenen Reaktionsbedingungen kann typischerweise keine definierte Verbindung isoliert werden (Gl. 37). Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des nach Aufarbeitung erhaltenen Rückstands offenbart in den meisten Fällen eine Reihe breiter Signale, die keiner bestimmten Verbindung zugeordnet werden können. Dies kann vermutlich auf die hohe Labilität der  $C_{aryl}-\text{Sn}$ -Bindung in Kombination mit dem Vorhandensein von signifikanter Molekülspannung zurückgeführt werden. D.h., obwohl die resultierende Spezies weniger stark gespannt sein sollte als die analogen Bor-, Silicium- und Germanium-verbrückten Komplexe, scheint die Isolierung von **193** aufgrund der thermischen Labilität nicht möglich zu sein. So konnte bereits mehrfach gezeigt werden, dass die entsprechenden [1]Stannaferrocenophane in Abhängigkeit der Substituenten am Zinnzentrum schon bei RT zu einer thermisch induzierten ROP neigen.<sup>[77;78]</sup> Mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie kann der gewünschte *ansa*-Komplex **193** jedoch eindeutig in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden. Des Weiteren gelingt im Verlauf der Aufarbeitung die einmalige Isolierung einer geringen Menge an analytisch reinem **193** (ca. 10 mg). Die NMR-spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit einer Formulierung als  $C_5$ -symmetrische Verbindung in Lösung. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das charakteristische Aufspaltungsmuster eines *ansa*-Trochrocen-Derivats, d.h. zwei Pseudotripletts für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen des  $C_5H_4$ -Rings ( $\delta = 3.68$  und  $3.89$ ) sowie zwei Multipletts für die Cht-Ringprotonen ( $\delta = 5.60$  und  $5.67$ ) in einem relativen Verhältnis von 2:2:2:4. Die Beobachtung, dass die  $\alpha$ -Protonen der  $C_7H_6$ -Einheit bei tieferem Feld detektiert werden als die entsprechende Resonanz in  $[Cr(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$ ,<sup>[246]</sup> deutet auf eine vergleichsweise geringe Moleküldeformation in **193** hin. Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale für die  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatome des Cp-Rings ( $\delta = 70.36$ ) sowie des Cht-Rings ( $\delta = 77.43$ ) weisen im Vergleich zu den analogen Resonanzen der gespannten [1]Sila- und [1]Germa-Komplexe einen signifikanten Tieffeldshift

im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum auf und lassen folglich ebenfalls eine verminderte Molekülspannung vermuten.

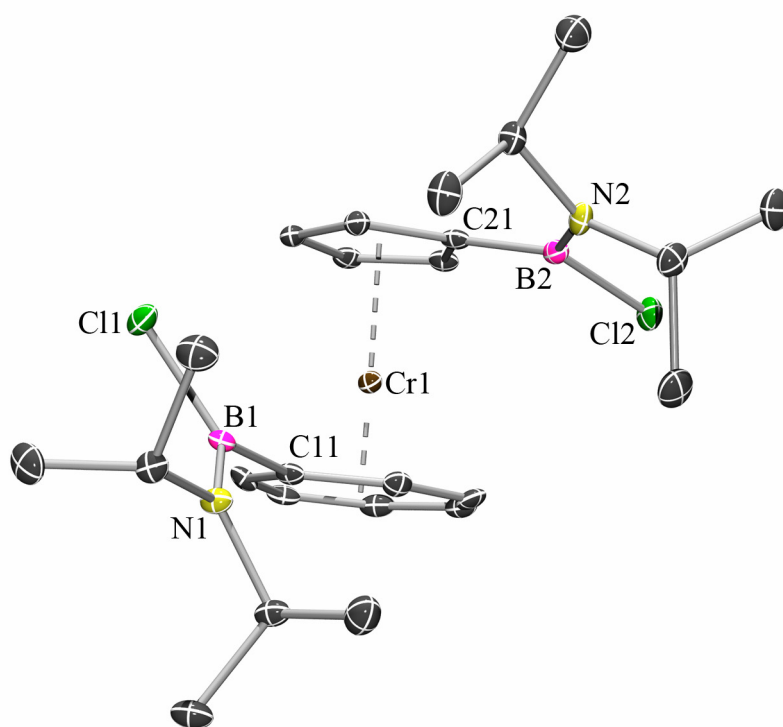
#### 4.4 Darstellung von ungespannten 1,1'-Trochrocen-Derivaten

##### 4.4.1 Synthese und Struktur von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{Cl})\text{N}^i\text{Pr}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{B}(\text{Cl})\text{N}^i\text{Pr}_2)]$ (**194**)



Die Reaktion  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**) mit einem Überschuss  $\text{Cl}_2\text{BN}^i\text{Pr}_2$  in Hexan bei RT führt über einen Zeitraum von 18 h zu einer tiefgrünen Lösung sowie zur Bildung eines weißen  $\text{LiCl}$ -Niederschlags. Nach Kristallisation aus Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kann die 1,1'-disubstituierte Verbindung  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{Cl})\text{N}^i\text{Pr}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{B}(\text{Cl})\text{N}^i\text{Pr}_2)]$  (**194**) analytisch rein in Form eines grünen Feststoffs mit einer Ausbeute von 70% isoliert werden. Die stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung ist erwartungsgemäß thermisch stabil und kann unter einer Schutzgasatmosphäre unbegrenzt gelagert werden. **194** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Aufspaltungsmuster, das die Abwesenheit von Molekülspannung in diesem 1,1'-disubstituierten Komplex eindrucksvoll hervorhebt. So werden die Signale der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wasserstoffatome des Cp-Rings als zwei Pseudotriplets ( $\delta=4.34$  und  $4.44$ ) im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen von Trochrocen<sup>[246]</sup> bzw. den gespannten  $[\text{n}]$ Trochrocenophanen **187–193** bei deutlich tieferem Feld detektiert. Dieses Merkmal wird zudem durch Signale der  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Ringprotonen unterstrichen, die in Form eines Multipletts für die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen ( $\delta=5.79$ ) sowie eines Pseudodoublets ( $\delta=6.01$ ) beobachtet werden, wobei Letzteres eindeutig den  $\alpha$ -Wasserstoffatomen zugeordnet werden kann. Wie bereits vorher ausgiebig diskutiert wurde, eignen sich vor allem die Protonen der  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Einheit in  $\alpha$ -Position zu den Substituenten als eine ausgezeichnete Sonde für das Ausmaß der vorhandenen Ringspannung in substituierten Metallocenen. Demnach lässt das im Vergleich zu Trochrocen ( $\delta=5.45$ )<sup>[246]</sup> signifikant entschirmte Signal der  $\alpha$ - $\text{C}_7\text{H}_6$ -Protonen in **194** ( $\delta=6.01$ ) eine nahezu ungestörte Sandwichgeometrie erwarten. Das Auftreten von vier getrennten Signalen der  $^i\text{Pr}$ -Methylgruppen sowohl im  $^1\text{H}$ -, als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie die Beobachtung von zwei  $^{11}\text{B}$ -NMR-

Resonanzen ( $\delta = 36.6$  und  $39.1$ ) belegt zweifelsfrei das Vorhandensein von zwei chemisch nichtäquivalenten Boratomen und somit den ungespannten Charakter von **194**. Die vorgeschlagene Molekülstruktur von **194** wird mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 44). Geeignete Einkristalle werden durch langsame Kristallisation aus Hexan bei  $-25$  °C erhalten. **194** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, wobei die strukturellen Parameter jedoch relativ ähnlich sind. Der Einfachheit halber wird deshalb in der folgenden Diskussion nur ein Molekül behandelt.

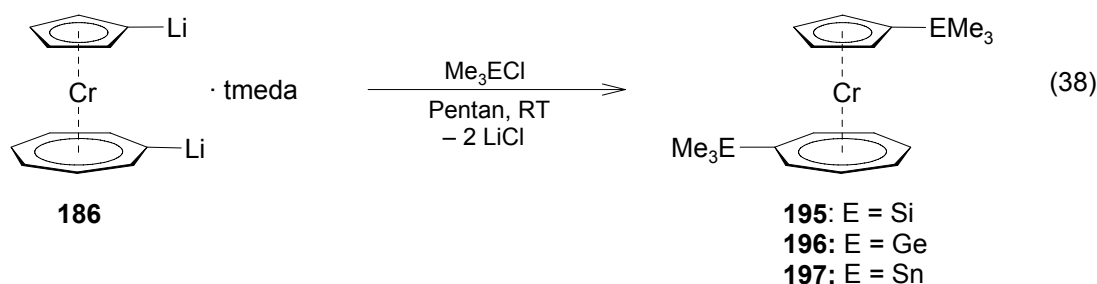


**Abbildung 44.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{Cl})\text{N}^i\text{Pr}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{B}(\text{Cl})\text{N}^i\text{Pr}_2)]$  (**194**). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C11 2.1984(23), Cr1–C12 2.1706(22), Cr1–C13 2.1656(24), Cr1–C14 2.1612(23), Cr1–C15 2.1673(25), Cr1–C16 2.1678(24), Cr1–C17 2.1482(23), Cr1–C21 2.1997(22), Cr1–C22 2.1849(23), Cr1–C23 2.2008(21), Cr1–C24 2.1944(23), Cr1–C25 2.1884(24), C11–B1 1.5763(35), C21–B2 1.5591(34), B1–N1 1.3906(33), B2–N2 1.3978(34), B1–C11 1.8078(27), B2–C12 1.8253(29), Cr1– $X_{\text{Cp}}$  1.831, Cr1– $X_{\text{Cht}}$  1.436, C11–B1–N1 124.37(22), C11–B1–C11 115.60(18), C11–B1–N1 120.02(19), C21–B2–N2 127.29(23), C21–B2–C12 113.71(18), C12–B2–N2 118.99(18),  $X_{\text{Cp}}$ –Cr1– $X_{\text{Cht}}$  178.0, B1–C11–C21–B2 89.9,  $X_{\text{Cht}}$ –C11–C21– $X_{\text{Cp}}$  82.0,  $\alpha = 1.81(13)$  ( $X_{\text{Cp}}$  bzw.  $X_{\text{Cht}}$  = Schwerpunkte des  $\text{C}_5\text{H}_4$ - bzw.  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Rings).

Die strukturellen Parameter von **194** stehen im Einklang mit den erwarteten Merkmalen einer ungespannten Verbindung, wie sie auch in der Kristallstruktur von Trochrocen beobachtet werden.<sup>[251]</sup> Sowohl der Neigungswinkel  $\alpha = 1.89(13)^\circ$ , als auch der Deformationswinkel

$\delta = 178.0^\circ$  deuten dementsprechend ein nahezu ideale coplanare Anordnung der carbozyklischen Liganden an. Des Weiteren erweisen sich die Abstände zwischen dem Chromzentrum und den Ringmittelpunkten [ $\text{Cr1-X}_{\text{Cp}} = 1.831 \text{ \AA}$  bzw.  $\text{Cr1-X}_{\text{Cht}} = 1.436 \text{ \AA}$ ], sowie die Cr-C-Bindungslängen [ $2.1482(23)$ – $2.2008(21) \text{ \AA}$ ] als annähernd identisch mit den in  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  gefundenen Werten [ $\text{Cr1-X}_{\text{Cp}} = 1.831 \text{ \AA}$  bzw.  $\text{Cr1-X}_{\text{Cht}} = 1.436 \text{ \AA}$ ; Cr-C:  $2.147$ – $2.170 \text{ \AA}$ ].<sup>[251]</sup> Erwartungsgemäß werden die beiden Boratome jeweils in einer trigonal-planaren Umgebung aufgefunden [B1:  $\Sigma = 360.0^\circ$ ; B2:  $\Sigma = 360.0^\circ$ ], welche nur geringfügig von der idealen  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung abweicht. Aufgrund von Kristallpackungseffekten nehmen die Borylsubstituenten keine *anti*-Stellung zueinander ein, wie aus den Torsionswinkeln  $\text{B1-C11-C21-B2} = 89.9^\circ$  bzw.  $\text{X}_{\text{Cht}}\text{-C11-C21-X}_{\text{Cp}} = 82.0^\circ$  hervorgeht.

#### 4.4.2 Synthese und Eigenschaften von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{EMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{EMe}_3)]$ (**195**: $E = \text{Si}$ ; **196**: $E = \text{Ge}$ ; **197**: $E = \text{Sn}$ )



Die Darstellung der 1,1'-disubstituierten Trochrocen-Derivate **195**–**197** gelingt analog zur Synthese von **194** durch Umsetzung von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**) mit drei Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  bei RT in Pentan. In allen Fällen ist der Reaktionsverlauf mit einem Farbumschlag der braunen Reaktionslösung nach tiefblau sowie der Bildung eines cremefarbenen Niederschlags verbunden. Aufarbeitung und Kristallisation aus Pentan bei  $-70^\circ\text{C}$  liefert die ungespannten Komplexe  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{EMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{EMe}_3)]$  **195** ( $E = \text{Si}$ ), **196** ( $E = \text{Ge}$ ) und **197** ( $E = \text{Sn}$ ) analytisch rein als intensiv blau-gefärbte Feststoffe mit Ausbeuten von 78%, 86% bzw. 90%. Die Verbindungen **195**–**197** erweisen sich als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und sind bemerkenswert gut löslich in allen gängigen organischen Lösemitteln. Die NMR-spektroskopischen Daten von **195**–**197** in Lösung sind alle sehr ähnlich und zeigen in den  $^1\text{H}$ - und in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die zu erwartenden Signale für  $\text{C}_s$ -symmetrische, 1,1'-disubstituierte Trochrocen-Derivate. Zu den charakteristischen Merkmalen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zählen die Aufspaltung der  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Resonanzen in zwei Pseudotriplets (**195**:  $\delta = 3.74$  und  $3.99$ ; **196**:  $\delta = 3.74$  und  $3.98$ ; **197**:  $\delta = 3.70$  und  $4.02$ ) sowie

der  $C_7H_6$ -Signale in zwei Multipletts (**195**:  $\delta = 5.61$  und  $5.68$ ; **196**:  $\delta = 5.58$  und  $5.63$ ; **197**:  $\delta = 5.51$  und  $5.64$ ). Sowohl die Signale der Cp-Ringe, als auch die der  $\alpha$ -Cht-Ringprotonen werden im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen von Trochrocen<sup>[246]</sup> tieffeldverschoben aufgefunden. Zudem werden auch die  $^{13}C$ -NMR-Signale der  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatome der Cp-Einheiten (**195**:  $\delta = 78.22$ ; **196**:  $\delta = 81.90$ ; **197**:  $\delta = 76.61$ ) und der Cht-Einheiten (**195**:  $\delta = 90.31$ ; **196**:  $\delta = 94.58$ ; **197**:  $\delta = 93.49$ ) bei signifikant tieferem Feld detektiert als die der analogen [1]Trochrocenophane **187–193**. Diese Befunde stehen im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Parametern des ungespannten Komplexes **194** und deuten demnach auf die Abwesenheit von Molekülspannung in diesen Spezies hin. Das  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum von **195** ( $\delta = -2.6$  und  $6.3$ ) sowie das  $^{119}Sn$ -NMR-Spektrum von **197** ( $\delta = 0.8$  und  $29.3$ ) zeigen erwartungsgemäß zwei getrennte Resonanzen für die chemisch nichtäquivalenten  $Me_3E$ -Substituenten ( $E = Si, Sn$ ). Durch Umkristallisation von **195–197** aus Pentan, Heptan oder Toluol können aufgrund der hohen Löslichkeit keine geeigneten Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

#### 4.5 Elektronische Struktur

Um genauere Einblicke in die elektronische Struktur der substituierten Trochrocen-Derivate zu erlangen, werden die Lösungs-UV-Vis-Spektren der Spezies **187**, **191–192**, **194–197** sowie von  $[Cr(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$  (**139**) und den bereits bekannten [1]Sila- (**140**)<sup>[212]</sup> bzw. [2]Boratrochrocenophanen (**142**)<sup>[213]</sup> in einem Bereich von 200–800 nm in thf bestimmt (Tab. 8). Das unsubstituierte Trochrocen zeigt starke UV-Vis-Anregungen bei  $\lambda_{max} = 237$  und  $351$  nm, welche einem Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT) bzw. Übergängen aus den  $1e_2$ -Molekülorbitalen zugeordnet werden können. Zudem kann eine schwache, stark verbreiterte Absorptionsbande bei  $\lambda_{max} = 559$  nm beobachtet werden, die vermutlich auf Anregungen aus dem  $1a_1$ -Molekülorbital (HOMO) zurückzuführen ist. In Analogie zur Zuordnung der Banden im UV-Vis-Spektrum von Ferrocen<sup>[89]</sup> handelt es sich hierbei hauptsächlich um d–d-Übergänge, welche nach den *Laporte*-Auswahlregeln verboten sind und deshalb nur geringe Intensitäten besitzen. Die beiden ersten Absorptionsbanden werden in den UV-Vis-Spektren aller substituierten Trochrocen-Derivate in einem nahezu identischen Bereich detektiert und offenbaren dementsprechend keine Unterschiede in der elektronischen Struktur der gespannten bzw. ungespannten Komplexe im Vergleich zu Trochrocen. Die mit der geringsten Anregungsenergie verbundenen Übergänge unterscheiden sich jedoch in Abhängigkeit von der Moleküldeformation, und insbesondere vom Neigungswinkel  $\alpha$ , signifikant von der analogen Trochrocen-Absorptionsbande. So werden die

entsprechenden UV-Vis-Übergänge der ungespannten, 1,1'-disubstituierten Derivate **195–197** mit Silicium-, Germanium- und Zinnsubstituenten mit  $\lambda_{\max} = 561, 557$  und  $564$  nm in einem Bereich aufgefunden, der auch für das ungespannte  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  beobachtet wird. Die gesteigerte Molekülspannung in den [n]Sila- (**140**:  $n = 1$ ; **191**:  $n = 2$ ) bzw. [1]Germa-trochrocenophanen (**192**) führt zu einer deutlichen Rotverschiebung dieser Absorptionsbande zu  $\lambda_{\max} = 584, 568$  bzw.  $593$  nm. Ein vergleichbarer Trend wurde bereits für die analogen [n]Ferrocenophane beschrieben, der von den Autoren auf die Verkleinerung des HOMO–LUMO-Abstands bei steigendem tilt-angle  $\alpha$  zurückgeführt wurde.<sup>[89]</sup> Die Bor-haltigen Spezies weichen jedoch signifikant von diesem Trend ab und zeigen vielmehr eine umgekehrte Korrelation. Die langwelligste UV-Vis-Anregung des ungespannten Derivats **194** ist außergewöhnlich breit und mit einem Maximum bei  $\lambda_{\max} = 622$  nm deutlich rotverschoben, wohingegen die entsprechende Absorptionsbande des stark gespannten [1]Boratrochrocenophans **187** bei  $\lambda_{\max} = 536$  nm im Vergleich zu Trochrocen sogar blauverschoben aufgefunden wird. Ein ähnliches Verhalten wurde in den UV-Vis-Spektren der analogen [1]Boraferrocenophane ( $\alpha = \text{ca. } 32^\circ$ ) beobachtet, wobei der Effekt weit weniger stark ausgeprägt war. Die im Vergleich zu dem weniger stark gespannten Schwefel-verbrückten [1]Ferrocenophan ( $\alpha = 31.1^\circ$ ) geringere Rotverschiebung wurde mit dem Einfluss subtiler Veränderungen in der elektronischen Umgebung der Boratome, d.h. mit der Gegenwart einer B–N-Doppelbindung, begründet.<sup>[65]</sup> Es ist deshalb anzunehmen, dass die elektronische Struktur der substituierten Trochrocen-Komplexe sowohl von der Molekülstruktur, als auch vom Substitutionmuster und der elektronischen Umgebung der Liganden abhängt.

**Tabelle 8.** Experimentell bestimmte UV-Vis-Parameter und berechnete HOMO- und LUMO-Energien [eV].

	<b>139</b>	<b>140</b>	<b>142</b>	<b>187</b>	<b>191</b>	<b>192</b>	<b>193</b>	<b>194</b>	<b>195</b>	<b>196</b>	<b>197</b>
$\lambda_{\max}$ [nm]	559	584	572	536	568	593	–	622	561	557	564
$\varepsilon$ [ $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	29	60	64	151	43	61	–	76	77	68	68
$\alpha_{\text{ber.}}$ [ $^\circ$ ]	0.0	16.2	10.0	24.8	3.3	15.1	11.9	0.7	1.6	1.3	1.3
$E_{\text{HOMO}}$ [eV]	–4.66	–4.62	–4.31	–4.41	–4.59	–4.58	4.48	–4.61	–4.62	–4.58	–4.56
$E_{\text{LUMO}}$ [eV]	–0.39	–0.51	–0.43	–0.57	–0.49	–0.45	–0.47	–0.69	–0.50	–0.44	–0.43
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	4.27	4.11	3.89	3.84	4.09	4.13	4.02	3.92	4.11	4.14	4.13

**Tabelle 9.** Ausgewählte berechnete und experimentell bestimmte (*kursiv*) Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

	139	140 <sup>a</sup>	142 <sup>b</sup>	187	191	192	193	194	195	196	197
Cr–C11	2.170	2.105	2.140	2.062	2.171	2.114	2.131	2.217	2.205	2.198	2.200
	–	<i>2.108(2)</i>	<i>2.137(2)</i>	<i>2.069(3)</i>	<i>2.175(2)</i>	<i>2.115(3)</i>	–	<i>2.198(2)</i>	–	–	–
Cr–C12	2.173	2.153	2.147	2.142	2.161	2.151	2.151	2.166	2.170	2.170	2.169
	–	<i>2.141(2)</i>	<i>2.168(2)</i>	<i>2.132(3)</i>	<i>2.146(2)</i>	<i>2.140(3)</i>	–	<i>2.171(3)</i>	–	–	–
Cr–C13	2.174	2.193	2.178	2.192	2.173	2.189	2.184	2.172	2.174	2.173	2.172
	–	<i>2.174(2)</i>	<i>2.160(2)</i>	<i>2.183(3)</i>	<i>2.161(2)</i>	<i>2.181(3)</i>	–	<i>2.166(2)</i>	–	–	–
Cr–C14	2.171	2.191	2.184	2.197	2.177	2.189	2.185	2.182	2.179	2.179	2.179
	–	<i>2.163(2)</i>	<i>2.168(2)</i>	<i>2.176(3)</i>	<i>2.157(2)</i>	<i>2.173(3)</i>	–	<i>2.161(2)</i>	–	–	–
Cr–C15	2.171	2.191	2.183	2.197	2.179	2.189	2.185	2.178	2.181	2.179	2.181
	–	<i>2.170(2)</i>	<i>2.165(2)</i>	<i>2.180(3)</i>	<i>2.166(2)</i>	<i>2.165(3)</i>	–	<i>2.167(2)</i>	–	–	–
Cr–C16	2.174	2.193	2.178	2.193	2.176	2.189	2.182	2.166	2.176	2.174	2.174
	–	<i>2.171(2)</i>	<i>2.160(2)</i>	<i>2.181(3)</i>	<i>2.168(2)</i>	<i>2.174(3)</i>	–	<i>2.168(2)</i>	–	–	–
Cr–C17	2.173	2.153	2.159	2.142	2.162	2.151	2.148	2.164	2.172	2.173	2.173
	–	<i>2.144(2)</i>	<i>2.139(2)</i>	<i>2.140(3)</i>	<i>2.155(2)</i>	<i>2.159(3)</i>	–	<i>2.148(2)</i>	–	–	–
Cr–C21	2.217	2.178	2.202	2.143	2.229	2.188	2.202	2.245	2.249	2.243	2.243
	–	<i>2.148(2)</i>	<i>2.181(2)</i>	<i>2.126(3)</i>	<i>2.197(2)</i>	<i>2.170(3)</i>	–	<i>2.200(2)</i>	–	–	–
Cr–C22	2.218	2.196	2.216	2.182	2.218	2.198	2.197	2.218	2.223	2.220	2.222
	–	<i>2.160(2)</i>	<i>2.193(2)</i>	<i>2.156(3)</i>	<i>2.190(2)</i>	<i>2.161(3)</i>	–	<i>2.185(2)</i>	–	–	–
Cr–C23	2.218	2.251	2.242	2.263	2.229	2.247	2.238	2.228	2.225	2.222	2.224
	–	<i>2.206(2)</i>	<i>2.206(2)</i>	<i>2.213(3)</i>	<i>2.191(2)</i>	<i>2.216(3)</i>	–	<i>2.201(2)</i>	–	–	–
Cr–C24	2.218	2.251	2.235	2.263	2.226	2.247	2.240	2.219	2.220	2.218	2.220
	–	<i>2.210(2)</i>	<i>2.194(2)</i>	<i>2.219(3)</i>	<i>2.181(2)</i>	<i>2.209(3)</i>	–	<i>2.194(2)</i>	–	–	–
Cr–C25	2.218	2.196	2.190	2.182	2.212	2.198	2.200	2.208	2.218	2.217	2.218
	–	<i>2.165(2)</i>	<i>2.162(2)</i>	<i>2.161(3)</i>	<i>2.184(2)</i>	<i>2.169(3)</i>	–	<i>2.188(2)</i>	–	–	–
C11–E1	–	1.924	1.606	1.629	1.915	2.008	2.220	1.583	1.903	1.979	2.185
	–	<i>1.902(2)</i>	<i>1.606(3)</i>	<i>1.620(4)</i>	<i>1.902(2)</i>	<i>1.994(3)</i>	–	<i>1.576(4)</i>	–	–	–
C21–E1(E2)	–	1.900	1.589	1.624	1.891	1.982	2.191	1.567	1.879	1.954	2.156
	–	<i>1.886(2)</i>	<i>1.596(3)</i>	<i>1.629(4)</i>	<i>1.879(2)</i>	<i>1.971(4)</i>	–	<i>1.559(3)</i>	–	–	–
E1–E2	–	–	1.733	–	2.379	–	–	–	–	–	–
	–	–	<i>1.726(3)</i>	–	<i>2.351(1)</i>	–	–	–	–	–	–
X <sub>Cp</sub> –Cr <sup>c</sup>	1.858	1.851	1.854	1.841	1.862	1.852	1.852	1.863	1.867	1.869	1.866
	–	<i>1.813</i>	<i>1.823</i>	<i>1.808</i>	<i>1.829</i>	<i>1.820</i>	–	<i>1.831</i>	–	–	–
X <sub>Chl</sub> –Cr <sup>c</sup>	1.438	1.427	1.425	1.416	1.433	1.426	1.424	1.443	1.446	1.445	1.444
	–	<i>1.436</i>	<i>1.416</i>	<i>1.409</i>	<i>1.429</i>	<i>1.417</i>	–	<i>1.436</i>	–	–	–
B–N	–	–	1.407	1.413	–	–	–	1.405	–	–	–
	–	–	1.411	–	–	–	–	1.414	–	–	–
	–	–	1.384(3)	1.399(4)	–	–	–	1.391(3)	–	–	–
	–	–	1.390(3)	–	–	–	–	1.398(3)	–	–	–
C11–E–C21	–	93.9	–	100.9	–	90.8	83.8	–	–	–	–
	–	<i>93.9(9)</i>	–	<i>100.5(5)</i>	–	<i>90.4(13)</i>	–	–	–	–	–
C11–E1–E2	–	–	109.0	–	101.1	–	–	–	–	–	–
	–	–	<i>109.2(2)</i>	–	<i>101.7(6)</i>	–	–	–	–	–	–
C21–E2–E1	–	–	111.5	–	103.4	–	–	–	–	–	–
	–	–	<i>110.9(2)</i>	–	<i>104.3(7)</i>	–	–	–	–	–	–
$\alpha$	0.0	16.2	10.0	24.8	3.3	15.1	11.9	0.7	1.6	1.3	1.3
	–	<i>15.6(1)</i>	<i>9.0(8)</i>	<i>23.87(1)</i>	<i>2.6(2)</i>	<i>15.07(1)</i>	–	<i>1.81(1)</i>	–	–	–
$\delta$	180.0	168.7	173.0	162.5	177.6	169.1	171.3	179.2	178.9	179.1	179.1
	–	<i>167.5</i>	<i>173.1</i>	<i>162.0</i>	<i>177.7</i>	<i>168.3</i>	–	<i>178.0</i>	–	–	–

<sup>a</sup> Experimentelle Daten siehe [212]. <sup>b</sup> Experimentelle Daten siehe [213]. <sup>c</sup> X<sub>Cp</sub>, X<sub>Chl</sub> = Ringmittelpunkte des Cp- bzw. Chl-Rings.

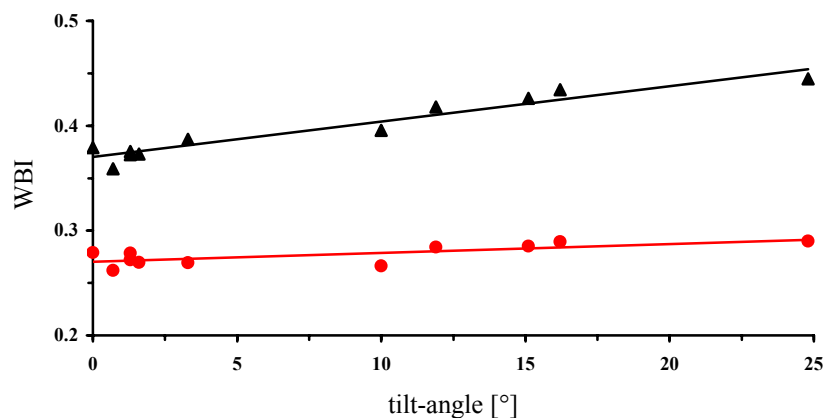


Um die Unterschiede in den elektronischen Strukturen besser abzuschätzen und das Verständnis für den Zusammenhang zwischen den strukturellen, spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften zu vertiefen, werden **140**, **142**, **187**, **191–197** und Trochrocen mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersucht. Alle Geometrien werden hierbei ohne Symmetrieeinschränkungen unter Verwendung des B3LYP-Funktional optimiert. Die erhaltenen strukturellen Parameter zeigen eine exzellente Übereinstimmung mit den experimentell erhältlichen Werten (Tab. 9). Somit kann die Molekülstruktur der Komplexe **193** und **195–197**, die bislang nicht kristallographisch untersucht wurden, mit Hilfe der berechneten Parameter verlässlich abgeschätzt werden. Das Ausmaß der Moleküldeformation der substituierten Trochrocen-Derivate wird durch die Analyse der Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der Cr–C-Bindungen verdeutlicht (Abb. 45). In Übereinstimmung mit einer Verkürzung der Cr–C<sub>ipso</sub>-Bindungen zu den carbozyklischen Liganden nehmen die entsprechenden WBI bei Vergrößerung des Neigungswinkels  $\alpha$  signifikant höhere Werte an, wobei die Veränderungen für die <sup>Ch</sup>C<sub>ipso</sub>–Cr-Bindungen deutlich ausgeprägter ausfallen als bei den <sup>Cp</sup>C<sub>ipso</sub>–Cr-Bindungen.

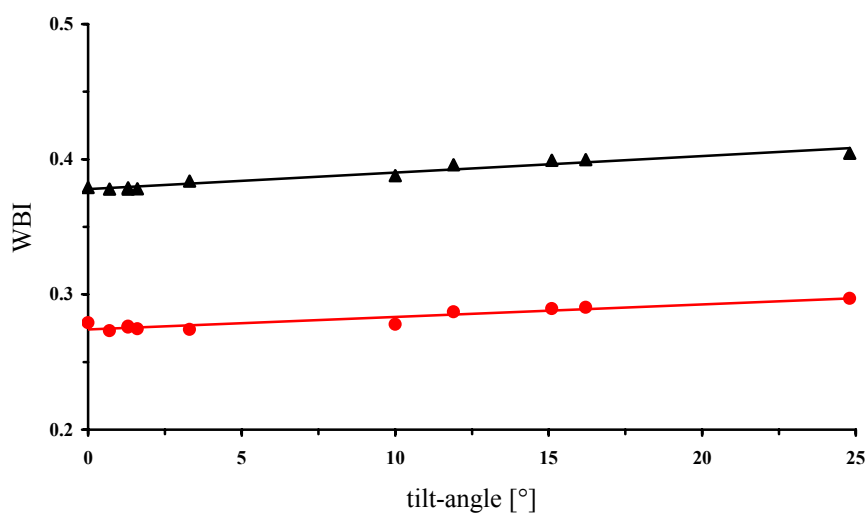
**Tabelle 10.** Ausgewählte berechnete und experimentell bestimmte (*kursiv*) NMR-Verschiebungen [ppm].

	<b>140<sup>a</sup></b>	<b>142<sup>b</sup></b>	<b>187</b>	<b>191</b>	<b>192</b>	<b>193</b>	<b>194</b>	<b>195</b>	<b>196</b>	<b>197</b>
<i>ipso</i> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	52.19	87.14	66.07	82.95	52.83	67.45	79.14	80.43	82.60	81.92
	<i>51.66</i>	– <sup>c</sup>	– <sup>c</sup>	<i>81.40</i>	<i>54.49</i>	<i>70.36</i>	– <sup>c</sup>	<i>78.22</i>	<i>81.90</i>	<i>76.61</i>
<i>ipso</i> C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	60.02	94.26	76.07	91.01	60.36	76.45	92.71	88.76	93.35	96.43
	<i>60.10</i>	– <sup>c</sup>	– <sup>c</sup>	<i>91.40</i>	<i>61.35</i>	<i>77.43</i>	– <sup>c</sup>	<i>90.31</i>	<i>94.58</i>	<i>93.49</i>
$\alpha$ C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> <sup>d</sup>	3.47	3.63	3.27	3.88	3.51	3.38	4.19	3.51	3.45	3.32
	<i>3.70</i>	<i>4.05</i>	<i>3.51</i>	<i>4.04</i>	<i>3.78</i>	<i>3.68</i>	<i>4.44</i>	<i>3.74</i>	<i>3.74</i>	<i>3.70</i>
$\beta$ C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> <sup>d</sup>	3.36	3.42	3.35	3.54	3.30	3.62	4.05	3.76	3.76	3.74
	<i>3.66</i>	<i>3.90</i>	<i>3.55</i>	<i>3.88</i>	<i>3.69</i>	<i>3.89</i>	<i>4.34</i>	<i>3.99</i>	<i>3.98</i>	<i>4.02</i>
$\alpha$ C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> <sup>d</sup>	4.92	5.15	4.46	5.82	4.99	5.60	5.90	5.52	5.45	5.29
	<i>5.14</i>	<i>5.78</i>	<i>4.68</i>	<i>5.89</i>	<i>5.24</i>	<i>5.60</i>	<i>6.01</i>	<i>5.61</i>	<i>5.58</i>	<i>5.51</i>
$\delta^{11}\text{B}$	–	42.5; 46.8	46.2	–	–	–	37.6; 40.7	–	–	–
	–	<i>45.1</i> ; <i>48.9</i>	<i>49.9</i>	–	–	–	<i>36.6</i> ; <i>39.1</i>	–	–	–
$\delta^{29}\text{Si}$	15.7	–	–	–1.4; 17.7	–	–	–	2.5; 13.5	–	–
	<i>6.4</i>	–	–	<i>–14.8</i> ; <i>6.9</i>	–	–	–	<i>–2.6</i> ; <i>6.3</i>	–	–
$\delta^{119}\text{Sn}$	–	–	–	–	–	–35.4	–	–	–	0.5; 1.5
	–	–	–	–	–	<i>–61.9</i>	–	–	–	<i>0.8</i> ; <i>29.3</i>

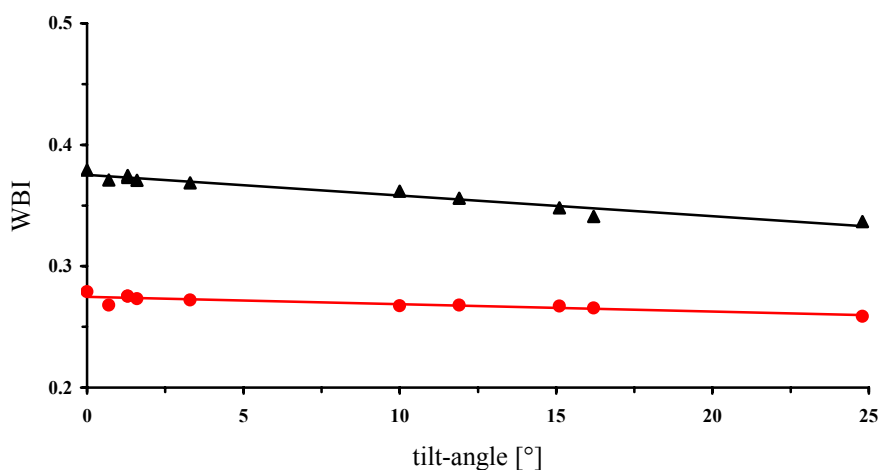
<sup>a</sup> Experimentelle Daten siehe [212]. <sup>b</sup> Experimentelle Daten siehe [213]. <sup>c</sup> nicht beobachtet. <sup>d</sup> Mittelwerte.



(a)



(b)



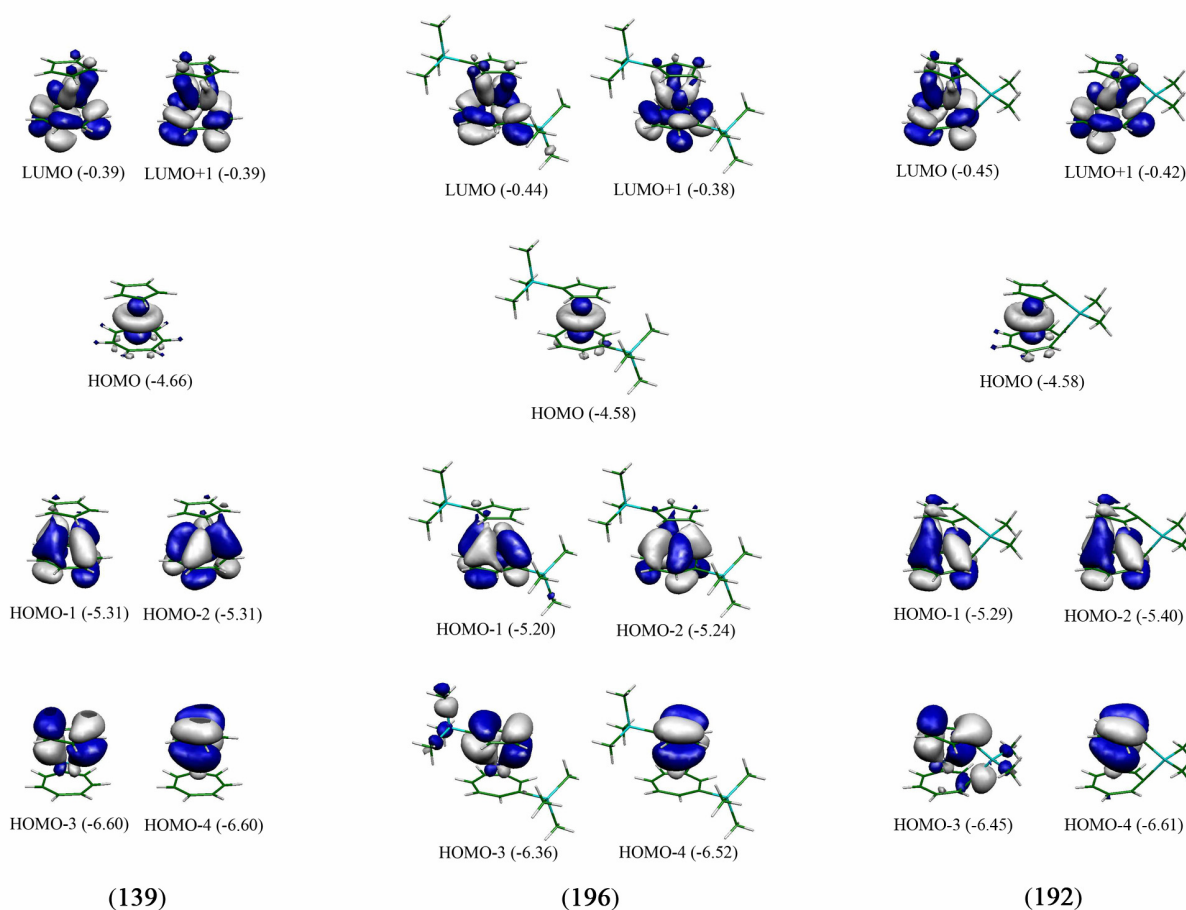
(c)

**Abbildung 45.** Graphische Darstellung der Abhängigkeit der WBI für die  ${}^{\text{Cht}}\text{C}-\text{Cr}$ -Bindungen (schwarz) bzw. für die  ${}^{\text{Cp}}\text{C}-\text{Cr}$ -Bindungen (rot) vom Neigungswinkel  $\alpha$  in substituierten Trochrocen-Derivaten: (a)  $\text{C}_{\text{ippo}}-\text{Cr}$ -, (b)  $\text{C}_{\alpha}-\text{Cr}$ - und (c)  $\text{C}_{\beta}-\text{Cr}$ -Bindungen. Die  ${}^{\text{Cht}}\text{C}_{\gamma}-\text{Cr}$ -Bindungen erweisen sich als unabhängig von der vorhandenen Molekülspannung.

Demnach steigen die Werte der  ${}^{\text{Cht}}\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Cr}$ -Bindungen beim Übergang vom ungespannten Trochrocen zum stark gespannten [1]Boratrochrocenophan **187** um 11% an, wohingegen die  ${}^{\text{Cp}}\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Cr}$ -Bindungen lediglich um 5% zunehmen. Dieser Effekt hängt damit zusammen, dass die  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Einheit deutlich dichter an das Metallzentrum koordiniert vorliegt und folglich im Vergleich zum  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ring einer stärkeren Deformation ausgesetzt ist. Eine ähnliche Korrelation kann bei den WBI der  $\text{Cr-C}_\alpha$ -Bindungen beobachtet werden, wobei diese erwartungsgemäß weniger stark ausgeprägt ist. Im Gegensatz hierzu zeigen die WBI der  $\text{Cr-C}_\beta$ -Bindungen aller untersuchten Komplexe einen entgegengesetzten Trend und die WBI der  $\text{Cr-C}_\gamma$ -Bindungen bleiben nahezu unbeeinflusst von den Änderungen in der Geometrie. Der mittlere WBI für die  ${}^{\text{Cht}}\text{C}_\beta\text{-Cr}$ -Bindungen in **187** ist etwa 6%, der für die  ${}^{\text{Cp}}\text{C}_\beta\text{-Cr}$ -Bindungen ca. 4% kleiner als die für  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  gefundenen Werte. Die Qualität der DFT-Rechnungen wird weiterhin durch die berechneten NMR-spektroskopischen Parameter demonstriert (Tab. 10). Die charakteristischen Merkmale, welche im Zusammenhang mit dem Ausmaß der Moleküldeformation in den Trochrocen-Derivaten diskutiert wurden, wie beispielsweise der Hochfeldshift der  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome werden hervorragend durch die Rechnungen reproduziert.

Zum besseren Verständnis der experimentell bestimmten UV-Vis-Spektren werden die Molekülorbitale der substituierten Trochrocen-Derivate eingehend untersucht. In Übereinstimmung mit früheren experimentellen<sup>[112]</sup> und theoretischen<sup>[201;252]</sup> Untersuchungen besitzt  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  im Grundzustand die Elektronenkonfiguration  $1e_1^4 2e_1^4 1e_2^4 1a_1^2$  (unter der Annahme von unendlichen Drehachsen für beide Ringe, d.h.  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie). Der erste Satz an unbesetzten Molekülorbitalen ist nahezu entartet und zeigt sowohl große Beiträge von den Chrom-Atomorbitalen (je 35%), als auch von den  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Molekülorbitalen (je 50%). Das HOMO ist im Wesentlichen am Chromzentrum lokalisiert ( $d_{z^2}$ ; 87%) mit nur geringen Beiträgen von dem  $1a_1\text{-C}_7\text{H}_7\text{-MO}$  (10%) und besitzt somit hauptsächlich Metal-d-Charakter. Die beiden nächsten Niveaus sind annähernd entartet und gehen aus der  $\delta$ -Bindung zwischen dem Chromatom und der Cycloheptatrienyl-Einheit hervor. Diese Molekülorbitale zeichnen sich durch einen hohen kovalenten Metal-Ligand Bindungsanteil aus, was sich in den ausgeglichenen Beiträgen sowohl des Chromzentrums (je 48%), als auch der  $1e_2\text{-C}_7\text{H}_7\text{-MOs}$  (je 48%) widerspiegelt. Im Gegensatz hierzu kann die Wechselwirkung des Metallzentrums mit dem Cyclopentadienyl-Liganden als nahezu rein ionisch betrachtet werden. Die entarteten Molekülorbitale HOMO-3 und HOMO-4 leiten sich fast ausschließlich von den  $2e_1$ -Orbitalen der Cp-Einheit ab (je 81%) und veranschaulichen demnach die  $\pi$ -Bindung des Chromzentrums

mit dem  $C_5H_4$ -Ring. Der verwandte Titan-Komplex  $[Ti(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$  (**124**)<sup>[209]</sup> weist erwartungsgemäß eine vergleichbare elektronische Struktur auf wie Trochrocen, mit der Ausnahme, dass das HOMO von Trochrocen dem LUMO des 16 Valenzelektronenkomplexes Trocicen entspricht. Die Einführung von Substituenten unter Bildung der 1,1'-disubstituierten Spezies **194–197** und der *ansa*-Komplexe **140**, **142**, **187**, **191–193** beeinflusst die Gestalt der oben beschriebenen Grenzorbitale im Grunde nur unwesentlich (Ausnahmen werden später diskutiert). In Abbildung 46 sind die relevanten Grenzorbitale zusammen mit deren Eigenwerten sowohl für Trochrocen, als auch für je ein repräsentatives Beispiel einer 1,1'-disubstituierten Verbindung (**196**) und eines gespannten *ansa*-Trochrocenophans (**192**) dargestellt.

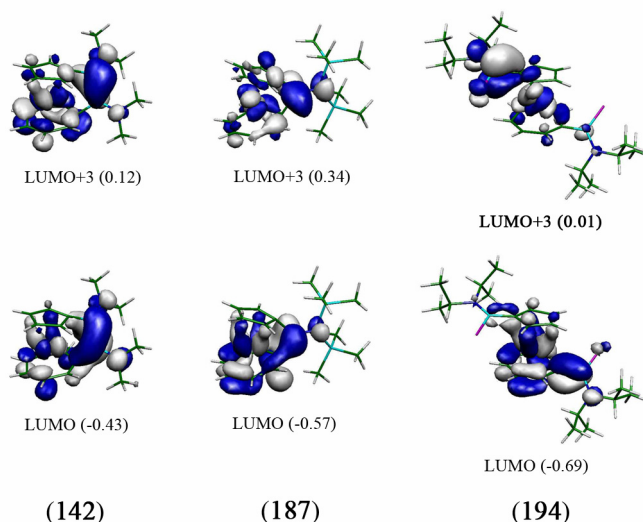


**Abbildung 46.** Graphische Darstellung und Eigenwerte [eV] von ausgewählten Molekülorbitalen in  $[Cr(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$  (**139**),  $[Cr(\eta^5-C_5H_4GeMe_3)(\eta^7-C_7H_6GeMe_3)]$  (**196**) und  $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)GeMe_2]$  (**192**).

Die einzelnen Beiträge des Chrom-, des Cp- und des Cht-Fragments unterscheiden sich jedoch bis zu einem gewissen Grad von den Werten, die im unsubstituierten Trochrocen beobachtet werden können. Eine genauere Untersuchung lässt sogar eine deutliche Korrelation der

Unterschiede als eine Funktion des Neigungswinkels  $\alpha$  in vergleichbaren, besetzten MOs erkennen. Fragmente mit einem starken Beitrag verlieren bei steigender Moleküldeformation an Einfluss auf die entsprechenden Molekülorbitale, wohingegen die Beiträge der anderen Fragmente gleichermaßen gewichtiger werden. Die beobachteten Veränderungen erweisen sich im Allgemeinen jedoch als eher gering und bewegen sich in einer Größenordnung von 1–9%. Das [1]Stannatrochrocenophan zeigt deutliche Abweichungen von diesem Trend, welche auf die Gegenwart der zusätzlichen aromatischen Substituenten am verbrückenden Zinnatom zurückzuführen sind. Als Konsequenz ändert sich sowohl die Sequenz der besetzten Molekülorbitale, als auch die der unbesetzten MOs signifikant im Vergleich zu den anderen Spezies, was dazu führt, dass mehrere Ligand-zentrierte MOs im Bereich der Grenzorbitale aufzufinden sind. Die Substitution der beiden carbozyklischen Liganden und die daraus resultierende Moleküldeformation der Sandwichstruktur führen zudem zu einer Änderung in der energetischen Lage der besetzten Molekülorbitale sowie zu einer Aufhebung der Orbitalentartungen der vormals isoenergetischen MOs, wodurch in allen untersuchten Komplexen eine geringfügige Verkleinerung des HOMO–LUMO-Abstands im Vergleich zu  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  resultiert (Tab. 8). Analoge Untersuchungen an den gespannten [1]Ferrocenophanen lieferten vergleichbare Resultate. Die Rotverschiebung dieser Verbindungsklasse in den UV-Vis-Spektren wurde hierbei auf eine HOMO–LUMO-Anregung zurückgeführt, die aufgrund eines verkleinerten HOMO–LUMO-Abstands bei größeren Wellenlängen auftritt und zudem deutlich von der Moleküldeformation abhängt.<sup>[89;110]</sup> Analog wurde eine Vergrößerung des HOMO–LUMO-Abstands als Erklärung für die in den UV-Vis-Spektren der gespannten [1]Troticenophane beobachtete Blauverschiebung vorgeschlagen.<sup>[209]</sup> In Anbetracht der unterschiedlichen elektronischen Grundzustandskonfigurationen dieser 16 bzw. 18 Valenzelektronenkomplexe führen somit beide Schlussfolgerungen zu einem vergleichbaren Ergebnis. Wie sich jedoch zeigt, erweist sich diese einfache Erklärung im Rahmen der substituierten Trochrocen-Derivate nicht als geeignet. Die berechneten HOMO–LUMO-Übergänge offenbaren keinerlei Korrelation mit dem Ausmaß der Moleküldeformation. Die Größe des HOMO–LUMO-Abstands scheint vielmehr stark mit dem Beitrag der Ligand-Fragmente zum LUMO verbunden zu sein, der, wie die Berechnungen zeigen, keine Funktion der Moleküldeformation ist. Trotzdem ist eine Aufteilung der HOMO–LUMO-Abstände dieser Spezies in drei unterschiedliche Gruppen möglich: 1) Bor-haltige Komplexe **142**, **187** und **194** ( $\Delta E = 3.84\text{--}3.92$  eV); 2) Verbindungen ohne Borsubstituenten **140**, **191–192** und **195–197** ( $\Delta E = 4.09\text{--}4.13$  eV); 3) Das [1]Stannatrochrocenophan **193** ( $\Delta E = 4.02$ ). Die Untersuchung der zehn niederenergetischsten, unbesetzten Molekülorbitale von **142**, **187** und **194** zeigt, dass sich die

Orbitalsequenz der LUMOs im Rahmen der Bor-haltigen Komplexe grundlegend von der in den anderen Verbindungen unterscheidet. Wie aus Abbildung 47 hervorgeht, weisen das LUMO sowie das LUMO+3 von **142**, **187** und **194** einen deutlichen Beitrag der B–N- $\pi$ -Bindung auf (LUMO: 30, 14 bzw. 15%; LUMO+3: 21, 13 bzw. 27%), wohingegen der Beitrag der Substituenten in den Bor-freien Komplexen in Orbitalen von geringerer Energie als das LUMO+5 vernachlässigbar klein ist. Somit ist das komplementäre Verhalten dieser Verbindungen in den UV-Vis-Spektren auf den starken elektronischen Einfluss der Borsubstituenten und insbesondere auf die Wechselwirkung mit dem B–N- $\pi$ -System zurückzuführen. Die UV-Vis-spektroskopischen Daten der langwelligsten Absorptionsbanden können hiermit jedoch trotzdem noch nicht im Detail erklärt werden, da die Betrachtung der HOMO–LUMO-Übergänge als entscheidendes Kriterium im Fall der Trochrocen-Derivate nicht angewendet werden kann.



**Abbildung 47.** Beitrag des B–N- $\pi$ -Systems zum LUMO (unten) bzw. zum LUMO+3 (oben) der Bor-haltigen Komplexe **142**, **187** und **194**.

Um Gründe für das Scheitern dieser Korrelation aufzudecken und die Faktoren zu bestimmen, die für die elektronischen Anregungen im sichtbaren Bereich verantwortlich sind, werden die ersten acht Anregungen aller Komplexe unter Verwendung von zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) untersucht. In allen Fällen zeigen die ersten vier berechneten Anregungen ausschließlich Übergänge aus den HOMOs mit Übergangswellenlängen zwischen  $\lambda_{\max} = 527$  und  $\lambda_{\max} = 641$  nm, welche den langwelligsten Absorptionsbanden in den entsprechenden UV-Vis-Spektren zugeordnet werden können. Die Anregungen zusammen mit den bei den Übergängen involvierten Molekülorbitalen sowie die zugehörigen Wellenlängen

sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Den Berechnungen zufolge bestehen die in den UV-Vis-Experimenten beobachteten Absorptionbanden aus vier unterschiedlichen Anregungen, die sich ihrerseits aus mehreren Orbitalübergängen zusammensetzen. Die große Anzahl an beteiligten Übergängen sowie deren geringe Übergangswahrscheinlichkeiten stehen im Einklang mit den sehr kleinen Intensitäten und den großen Linienbreiten der experimentell bestimmten UV-Vis-Banden.

**Tabelle 11.** Berechnete elektronische Anregungen mit den Orbitalübergängen und Übergangswellenlängen [nm].

	139	140	142	187	191	192	193	194	195	196	197
<b>1. Anregung</b>	49→53	64→66	78→79	95→96	80→81	73→75	115→116	127→128	89→90	107→108	79→80
	49→55	64→69	78→83	95→99	80→85	73→78	115→118	127→129	89→93	107→111	79→83
		64→70	78→84		80→86	73→79	115→121	127→131	89→94	107→112	79→85
			78→85		80→90	73→82	115→123	127→134	89→95	107→113	
			78→88		80→91		115→125	127→135			
							115→127	127→136			
							115→128				
$\lambda_1$ [nm]	<b>563.31<sup>a</sup></b>	<b>587.08<sup>a</sup></b>	592.11	621.42	599.3	<b>587.45<sup>a</sup></b>	<b>588.07<sup>a</sup></b>	<b>641.04<sup>a</sup></b>	605.45	596.09	599.97
<b>2. Anregung</b>	49→54	64→68	78→79	95→97	80→84	73→77	115→117	127→128	89→90	107→108	79→80
	49→56	64→71	78→82	95→98	80→87	73→80	115→124	127→131	89→93	107→111	79→83
			78→83	95→100	80→88		115→126	127→132	89→94	107→112	79→84
			78→85	95→102				127→133	89→96	107→113	79→86
			78→86					127→134		107→114	79→87
								127→135			
								127→136			
$\lambda_2$ [nm]	562.02	580.96	<b>574.47<sup>a</sup></b>	594.57	<b>570.37<sup>a</sup></b>	577.63	572.80	584.36	576.69	571.81	<b>573.35<sup>a</sup></b>
<b>3. Anregung</b>	49→50	64→65	78→79	93→103	80→81	73→74	115→117	127→128	89→90	107→108	79→80
			78→82	95→99	80→82		115→120	127→132	89→94	107→112	79→83
			78→83	95→101	80→85			127→135	89→95	107→113	79→84
			78→84	95→103	80→86				89→96	107→114	79→85
			78→85								79→86
			78→86								
$\lambda_3$ [nm]	536.13	574.08	563.67	589.61	556.11	568.38	564.85	561.05	<b>561.27<sup>a</sup></b>	<b>555.91<sup>a</sup></b>	<b>557.43<sup>a</sup></b>
<b>4. Anregung</b>	49→51	64→66	78→81	95→97	80→81	73→75	115→116	127→129	89→91	107→109	79→81
		64→69		95→98	80→82	73→76	115→118	127→131	89→92	107→110	79→82
		64→70		95→100		73→78	115→119				
		64→73		95→102		73→79	115→123				
				95→104		73→82	115→128				
				95→105							
$\lambda_4$ [nm]	536.11	554.19	552.1	<b>527.23<sup>a</sup></b>	548.94	553.16	556.58	537.93	544.32	546.27	547.74
$\lambda_{\max}$ [nm]	<b>563</b>	<b>587</b>	<b>574</b>	<b>527</b>	<b>570</b>	<b>587</b>	<b>588</b>	<b>641</b>	<b>561</b>	<b>556</b>	<b>565</b>

<sup>a</sup> Anregung(en) mit der größten Übergangswahrscheinlichkeit.

Die Lage der jeweiligen Übergangswellenlängen und somit die Korrelation von  $\lambda_{\max}$  als Funktion der Moleküldeformation für sowohl die Bor-haltigen, als auch die Bor-freien Komplexe, kann bemerkenswert gut durch die Rechnungen reproduziert werden. Die erste Spin-erlaubte elektronische Anregung in den UV-Vis-Spektren der substituierten Trochrocen-Derivate ist somit deutlich komplizierter als ein einfacher HOMO–LUMO–Übergang und beinhaltet vielmehr eine große Anzahl an verschiedenen Anregungen und Übergängen zu mehreren LUMOs.

#### 4.6 NMR-Spektroskopie

Als Beleg für die erfolgreiche Synthese von *ansa*-Komplexen werden in der Literatur häufig verschiedene NMR-Parameter genannt. So wird bei gespannten [1]Ferrocenophanen das Auftreten einer deutlichen Separierung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen mit einer vorhandenen Verbrückung assoziiert.<sup>[65;71;82]</sup> Bei den analogen gespannten *ansa*-Bis(benzol)-chrom-Komplexen werden als charakteristische Merkmale der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Hochfeldshift der *ortho*-Protonen sowie die getrennt detektierten Signale der *meta*- und *para*-Protonen aufgeführt.<sup>[184;187]</sup> In beiden Fällen gilt der Hochfeldshift der  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum als wichtiges Indiz für das Vorhandensein einer signifikanten Moleküldeformation. Derartige Merkmale wurden für analogen [n]Trochrocenophane bisher nicht beschrieben. Durch Vergleich der NMR-Parameter der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Derivate können entsprechende charakteristische Merkmale extrahiert werden. Wie aus Tabelle 12 hervorgeht, erweist sich die chemische Verschiebung der  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Trochrocen-Komplexe, soweit diese detektiert werden können, als geeignetes Hilfsmittel zur Abschätzung der vorhandenen Molekülspannung. So zeigen die  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome der gespannten [1]Trochrocenophane **189–190** und **192–193** sowohl für die  $\text{C}_5\text{H}_4$ -, als auch die  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Einheiten signifikant hochfeldverschobene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen ( $^{\text{Cp}}\text{C}_{\text{ipso}}$ :  $\delta = 51.39\text{--}70.36$ ;  $^{\text{Cht}}\text{C}_{\text{ipso}}$ :  $\delta = 60.10\text{--}77.42$ ), während die entsprechenden Signale der ungespannten Systeme **191** und **194–197** ( $^{\text{Cp}}\text{C}_{\text{ipso}}$ :  $\delta = 76.61\text{--}81.90$ ;  $^{\text{Cht}}\text{C}_{\text{ipso}}$ :  $\delta = 90.31\text{--}94.58$ ) in einem vergleichbaren Bereich beobachtet werden wie bei  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  ( $\delta = 75.37$  und  $87.09$ ).<sup>[246]</sup> Die Untersuchung der  $^1\text{H}$ -NMR-Parameter lässt einen analogen Trend erkennen. Mit Ausnahme der 1,1'-diborylierten Verbindung **194** wird bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cp-Ringprotonen eine eindeutige Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Moleküldeformation aufgefunden, wobei aus der zunehmenden Abwinkelung der carbozyklischen Liganden ein entsprechend ausgeprägter Hochfeldshift resultiert ( $\alpha$ -Cp:  $\delta = 3.51\text{--}3.88$ ;  $\beta$ -Cp:  $\delta = 3.55\text{--}4.04$ ).



Interessant ist hierbei, dass sich all diese Signale in einem vergleichbaren Bereich wie bei Trochrocen befinden ( $\delta = 3.66$ ).<sup>[246]</sup> Noch deutlicher manifestiert sich die ansteigende Moleküldeformation in den hochfeldverschobenen  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der  $\alpha$ -Cht-Protonen sowie in einer zunehmenden Separierung von den  $\beta$ -Cht-Ringprotonen. Während die  $\alpha$ -Cht-Wasserstoffatome in den gespannten *ansa*-Komplexen **187–190** und **192** ( $\delta = 4.68$ – $5.24$ ) im Vergleich zu Trochrocen ( $\delta = 5.45$ )<sup>[246]</sup> signifikant abgeschirmt sind und eindeutig in Form von Pseudodoublets identifiziert werden können, werden die ungespannten Derivate geringfügig tieffeldverschoben und gemeinsam mit den anderen  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Wasserstoffatomen aufgefunden ( $\delta = 5.55$ – $6.01$ ).

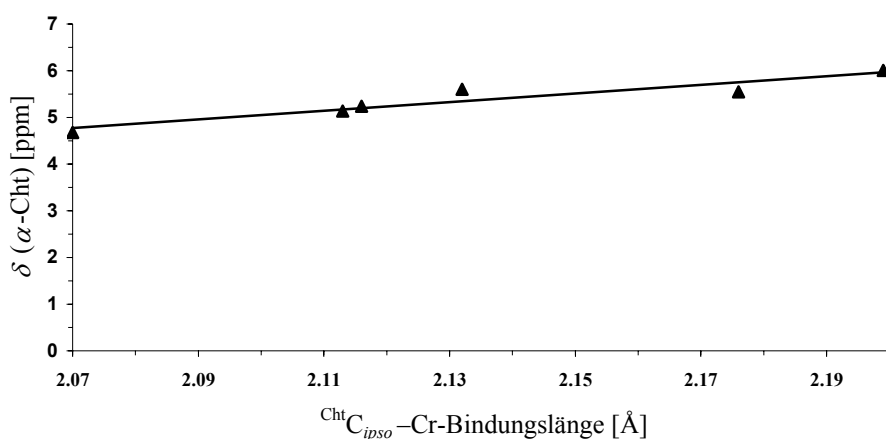
**Tabelle 12.** Ausgewählte NMR-spektroskopische [ppm] und strukturelle Daten [Å bzw. °].

	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197
$\delta(\alpha\text{-Cp})^a$	3.51	3.51	3.69	3.67	3.88	3.69	3.68	4.34	3.74	3.74	3.70
$\delta(\beta\text{-Cp})^a$	3.55	3.56	3.76	3.74	4.04	3.78	3.89	4.44	3.99	3.98	4.02
$\delta(\alpha\text{-Cht})^a$	4.68	4.72	5.14	5.12	5.55	5.24	5.60	6.01			
$\delta(\beta\text{-Cht})^a$	5.51	5.52	5.45	5.46	5.67	5.69			5.61	5.58	5.51
$\delta(\gamma\text{-Cht})^a$	5.89	5.91	5.93	5.91	5.89	5.83	5.67	5.79	–	–	–
$\Delta\delta(\text{Cht})^b$	0.83	0.80	0.31	0.34	0.12	0.45	0.07	–0.22	5.68	5.63	5.64
$\delta(^{\text{Cp}}\text{C}_{\text{ipso}})^c$	– <sup>d</sup>	– <sup>d</sup>	51.67	51.39	81.41	54.49	70.36	– <sup>d</sup>	78.22	81.90	76.61
$\delta(^{\text{Cht}}\text{C}_{\text{ipso}})^c$	– <sup>d</sup>	– <sup>d</sup>	60.17	60.10	91.38	61.35	77.43	– <sup>d</sup>	90.31	94.58	93.49
$\alpha$ [°]	23.87	– <sup>e</sup>	15.83	– <sup>e</sup>	2.60	15.07	11.9 <sup>f</sup>	1.81	1.6 <sup>f</sup>	1.3 <sup>f</sup>	1.3 <sup>f</sup>
$\text{Cr}-^{\text{Cp}}\text{C}_{\text{ipso}}$ [Å]	2.126	– <sup>e</sup>	2.158	– <sup>e</sup>	2.197	2.170	2.202 <sup>f</sup>	2.200	2.249 <sup>f</sup>	2.243 <sup>f</sup>	2.243 <sup>f</sup>
$\text{Cr}-^{\text{Cht}}\text{C}_{\text{ipso}}$ [Å]	2.069	– <sup>e</sup>	2.112	– <sup>e</sup>	2.175	2.115	2.131 <sup>f</sup>	2.198	2.205 <sup>f</sup>	2.198 <sup>f</sup>	2.200 <sup>f</sup>

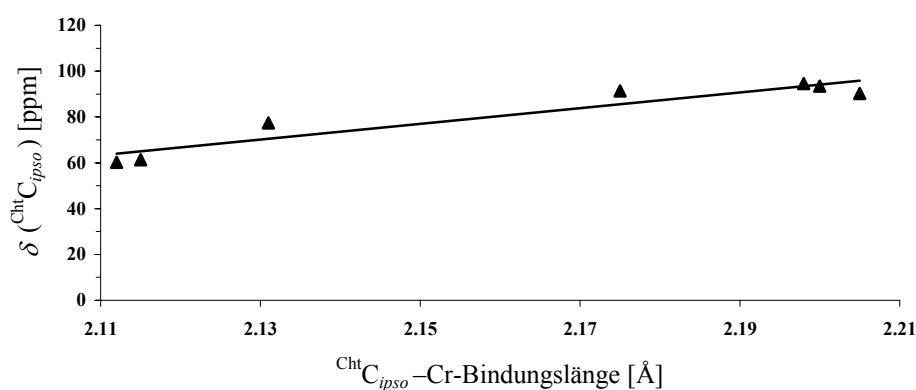
<sup>a</sup>  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. <sup>b</sup>  $\Delta\delta = \delta(\beta\text{-Cht}) - \delta(\alpha\text{-Cht})$ . <sup>c</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. <sup>d</sup> nicht detektiert. <sup>e</sup> nicht erhältlich. <sup>f</sup> berechnete Werte.

Auffällig ist zudem, dass die NMR-Parameter der Cycloheptatrienyl-Einheit deutlich sensibler auf Änderungen in der Geometrie reagieren als die der  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Einheit und deshalb eindeutig besser als eine entsprechende Sonde geeignet sind. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass der größere Cht-Ring bei vergleichbaren Cr–C-Bindungslängen deutlich dichter an das Zentralmetall koordiniert und dementsprechend stärker von den geometrischen Konsequenzen einer Verbrückung beeinflusst wird. Wie bereits diskutiert wurde, werden insbesondere die  $^{\text{Cht}}\text{C}_{\text{ipso}}\text{--Cr}$ -Bindungsabstände in den gespannten [1]Trochrocenophanen deutlich verkürzt aufgefunden, was zu einer starken Verzerrung des  $\eta^7$ -gebundenen Cht-Liganden führt. Zum anderen belegen die DFT-Rechnungen einen großen Beitrag der Chrom-Atomorbitale in der

kovalenten  $\delta$ -Bindung zum  $C_7H_6$ -Ring, wohingegen die Wechselwirkung mit dem Cp-Ring nahezu rein ionischer Natur ist und demnach kaum eine Beteiligung des Chromatoms zur  $\pi$ -Bindung gefunden wird. Somit ist der Hochfeldshift  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatome bei den gespannten *ansa*-Komplexen auf die höhere Elektronendichte zurückzuführen, die sich aus den verkürzten und dementsprechend stärkeren  $C_{ipso}$ -Cr-Bindungen ergibt. Dieser Effekt ist sowohl beim Cht-Liganden, als auch in der unmittelbaren Umgebung der  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatome am deutlichsten ausgeprägt, weshalb hauptsächlich an diesen Stellen eine im Vergleich zu Trochrocen erhöhte Elektronendichte zu erwarten ist. Demzufolge sind vor allem noch die  $\alpha$ -Cht-Ringprotonen von der steigenden Moleküldeformation betroffen, wie auch aus den experimentellen Daten hervorgeht.



(a)



(b)

**Abbildung 48.** (a) Abhängigkeit der  $^1H$ -NMR-Verschiebung der  $\alpha$ -Cht-Ringprotonen von der Moleküldeformation. (b) Abhängigkeit der  $^{13}C$ -NMR-Verschiebung der  $^{Cht}C_{ipso}$ -Kohlenstoffatome von der Moleküldeformation.

Alle in Tabelle 12 aufgeführten NMR-Parameter zeigen eine nahezu lineare Korrelation mit dem Neigungswinkel  $\alpha$  sowie mit den entsprechenden  $C_{ipso}$ -Cr-Bindungslängen, wobei sich Letzteres als das bessere Referenzsystem für die Molekülspannung erweist. In Abbildung 48 ist die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der  $\alpha$ -Cht-Protonen sowie der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der  $^{\text{Cht}}C_{ipso}$ -Kohlenstoffatome von den  $^{\text{Cht}}C_{ipso}$ -Cr-Bindungslängen als repräsentative Beispiele graphisch dargestellt.

#### 4.7 Reaktivität der $[n]$ Trochrocenophane ( $n = 1, 2$ )

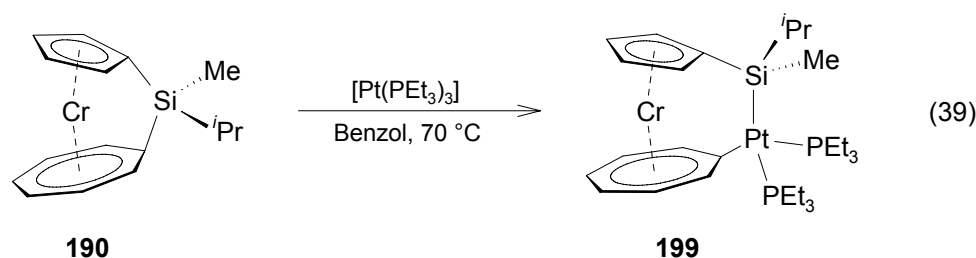
##### 4.7.1 Reaktivität von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**187**)

Die signifikante Ringspannung in  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**187**) lässt erneut eine ausgeprägte Reaktivität der gespannten B-C-Bindungen bzw. der Cr-Aryl-Bindungen gegenüber niedervalenten Übergangsmetallkomplexen erwarten. In Analogie zur Reaktion von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**94**) führt die Umsetzung von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**187**) mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  laut NMR-Spektroskopie in den ersten 2 d zu keinerlei Reaktion. Das weitere Erhitzen der Reaktionslösung resultiert in der Bildung eines feinen, schwarzen Feststoffs. Sowohl die  $^1\text{H}$ -, als auch die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten deuten lediglich auf die beginnende Zersetzung von **187** unter Bildung von fein verteiltem Chrom-Metall und weiteren unidentifizierbaren Zersetzungsprodukten hin. Somit führt der höhere ionische Bindungsanteil der Cr-Aryl-Bindungen im Vergleich zur Cr-Benzol-Bindungen in **94** zu keiner gesteigerten thermischen Stabilität von **187** und es kann keine den gespannten [1]Boravanadoarenophanen bzw. -ferrocenophanen<sup>[65]</sup> analoge Reaktivität beobachtet werden.

##### 4.7.2 Reaktivität von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ (**190**)

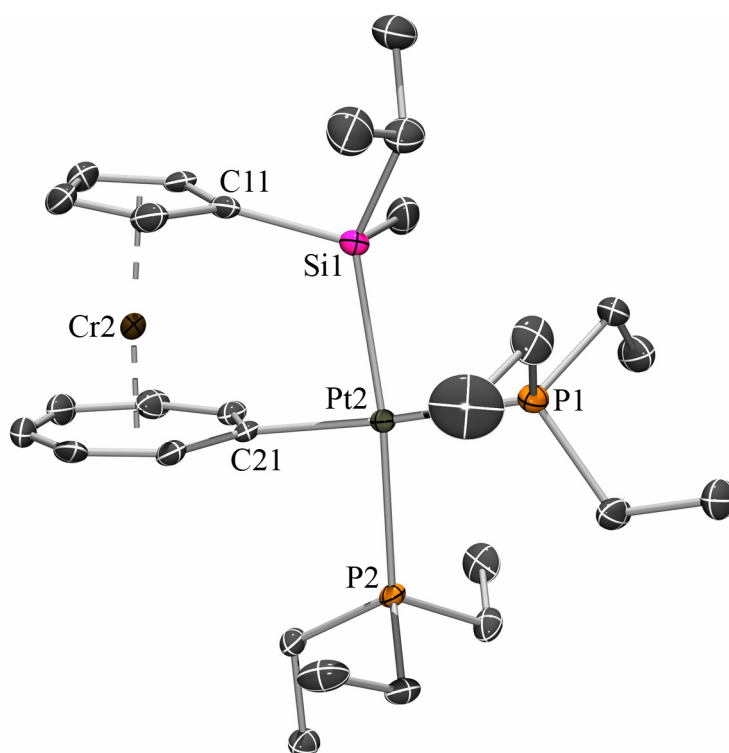
Gespannte [1]Silametallophenane sind bekannt dafür, mit  $\text{Pt}(0)$ -Komplexen unter oxidativer Addition in die  $C_{ipso}$ -Si-Bindung zu reagieren. Dieser Aspekt der C-Si-Bindungsspaltung wurde z.B. schon bei dem [1]Silaferrocenophan **54**,<sup>[143-145]</sup> dem [1]Silatroticenophan **125**<sup>[214]</sup> bzw. dem [1]Silatrovacenophan **134**<sup>[214]</sup> erfolgreich demonstriert. Die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  lieferte hierbei die isolierbaren [2]Platinasila-Derivate **64**, **129** und **137**. Interessanterweise vollzieht sich die C-Si-Bindungsspaltung im Fall des [1]Silatroticenophans **125** regioselektiv und ausschließlich an der  $^{\text{Cht}}C_{ipso}$ -Si-Bindung. Diese Verbindungsklasse ist zudem aufgrund ihres Auftretens als Zwischenprodukt in der Übergangsmetall-induzierten ROP

von besonderem Interesse. Vor kurzem ist es *H. Braunschweig* und Mitarbeitern gelungen, diese Reaktivität auf die analoge Silicium-verbrückte Trochrocen-Verbindung **140** zu übertragen und das entsprechende [2]Platinasilatrochrocenophan,  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$  (**198**), erfolgreich zu isolieren.<sup>[212]</sup> Erste Versuche zur Übergangsmetall-vermittelten ROP von **140** lieferten jedoch nur oligomere Produkte mit geringen Molekulargewichten ( $M_w = 6.4 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_n = 4.0 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ ). Die erhaltenen Produkte erwiesen sich zudem als äußerst unlöslich in allen gängigen organischen Lösemitteln, weshalb eine eingehendere Charakterisierung nicht möglich war. Die vom [1]Silatrochrocenophan **190** abgeleiteten Polymere lassen aufgrund des unsymmetrisch substituierten Siliciumzentrums bessere Löslichkeiten erwarten, weshalb im folgendem Abschnitt die Reaktivität dieser Verbindung gegenüber  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  näher untersucht wird.



Die Umsetzung von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**190**) mit einem Äquivalent  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  bei  $70^\circ\text{C}$  in Benzol ist mit einer Farbänderung der tiefblauen Reaktionslösung nach türkis begleitet (Gl. 39). Die Reaktion wird mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt und erweist sich nach 2 d als quantitativ. Aufarbeitung und Kristallisation aus Heptan bei  $-60^\circ\text{C}$  liefert  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}^i\text{Pr})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$  (**199**) in Form eines grünen, kristallinen Feststoffs analysenrein mit einer Ausbeute von 73%. Wie zu erwarten ist **199** außergewöhnlich empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, kann allerdings unter einer Argonatmosphäre bei RT ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **199** zeigt erwartungsgemäß zwei nahe beieinander liegende, jedoch deutlich getrennte Dubletts für die beiden chemisch nichtäquivalenten Phosphorkerne ( $\delta = 6.61$  und  $8.62$ ) mit einer P–P-Kopplungskonstante von  $J_{\text{P,P}} = 18.3 \text{ Hz}$ . Die charakteristischen  $^{31}\text{P}$ – $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten können für beide Phosphorkerne mit Kopplungskonstanten  $J_{\text{P,Pt}} = 2000.1 \text{ Hz}$  bzw.  $947.2 \text{ Hz}$  in Form von Dubletts detektiert werden, wobei die Letztere aufgrund des starken *trans*-Einflusses des Silylsubstituenten einen deutlich kleineren Wert annimmt. Vergleichbare  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter wurden auch bei  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$  (**198**)<sup>[212]</sup> gefunden und bestätigen somit die vorgeschlagene Zusammensetzung von **199**. Da das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur auf ein

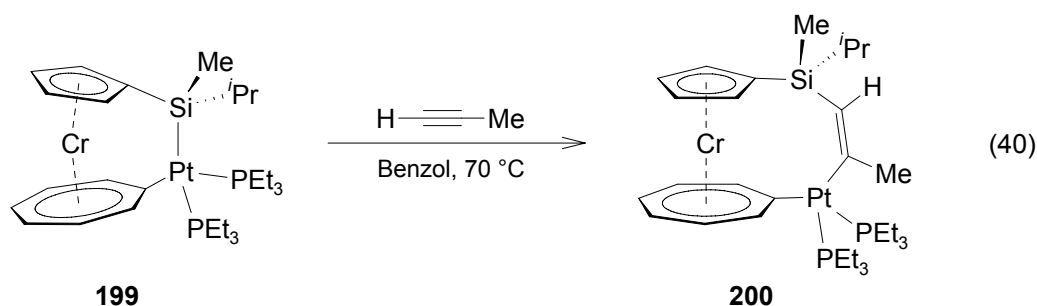
entstandenes Produkt hindeutet, ist die Insertion des Pt(0)-Fragments regioselektiv in eine der Si–C-Bindungen erfolgt, wie schon für die analogen Chrom- (**198**) und Titan-Verbindungen (**125**) berichtet wurde.<sup>[212;214]</sup> Das charakteristische Aufspaltungsmuster der <sup>1</sup>H-NMR-Signale für die carbozyklischen Liganden kann selbst auf einem hochauflösenden NMR-Spektrometer bei RT nicht aufgelöst werden und es treten lediglich sehr breite Singulets sowohl für die C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Einheit ( $\delta = 5.79$ ), als auch für den C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ring ( $\delta = 3.90$  und  $4.47$ ) auf. Dies ist vermutlich auf die große Flexibilität der zweiatomigen Si–Pt-Brücke zurückzuführen. Das unsymmetrische Substitutionsmuster am Siliciumatom sowie die Gegenwart der beiden chemisch nicht-äquivalenten PEt<sub>3</sub>-Gruppen führen dazu, dass die entsprechenden Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Form von vier komplexen Multipletts beobachtet werden und dementsprechend nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die Regioselektivität der <sup>Ch</sup>C<sub>ipso</sub>–Si-Bindungsspaltung wird durch die Bestimmung der Molekülstruktur von **199** im Kristall belegt (Abb. 49).



**Abbildung 49.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}^i\text{Pr})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$  (**199**). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr2–C11 2.1517(53), Cr2–C12 2.1318(61), Cr2–C13 2.1733(58), Cr2–C14 2.1872(56), Cr2–C15 2.1603(53), Cr2–C21 2.1706(47), Cr2–C22 2.1520(53), Cr2–C23 2.1639(59), Cr2–C24 2.1482(62), Cr2–C25 2.1443(60), Cr2–C26 2.1177(57), Cr2–C27 2.1335(54), C11–Si1 1.9012(57), C21–Pt2 2.0878(50), Si1–Pt2 2.3961(14), Pt2–P1 2.2979(14), Pt2–P2 2.3753(12), Cr2–X<sub>Cp</sub> 1.795, Cr2–X<sub>Ch</sub> 1.405, C11–Si1–Pt2 114.70(16), C21–Pt2–Si1 83.21(13), C21–Pt2–P2 85.27(13), Si1–Pt2–P1 93.59(5), P1–Pt2–P2 99.02(5), X<sub>Cp</sub>–Cr2–X<sub>Ch</sub> 173.9, X<sub>Cp</sub>–C11–C21–X<sub>Ch</sub> 11.4, C11–Si1–Pt2–C21 18.61(24),  $\alpha = 7.77(31)$  (X<sub>Cp</sub> bzw. X<sub>Ch</sub> = Schwerpunkte des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>- bzw. C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Rings).

**199** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und enthält zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. Ein Molekül zeigt hierbei eine stark ausgeprägte Fehlordnung der *ansa*-Brücke, weshalb im Folgenden nur die nicht fehlgeordnete Struktur diskutiert wird. In Analogie zu der oxidativen Additionsreaktion der B–B-Bindung in den [2]Borometalloarenophanen **149** und **102** ist die thermodynamische Triebkraft dieser Reaktion durch die Verringerung der Molekülspannung beim Übergang von **190** zu **199** gegeben. Dementsprechend ist die Insertion des  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragments in die gespannte  $^{\text{Cht}}\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si}$ -Bindung mit einer Verkleinerung des Neigungswinkels  $\alpha = 7.77(31)^\circ$  sowie einer Aufweitung des Deformationswinkels  $\delta = 173.9^\circ$  im Vergleich zum [1]Silatrochrocenophan **189** [ $\alpha = 15.83(9)^\circ$ ;  $\delta = 168.4^\circ$ ] verbunden.<sup>[212]</sup> Die analogen Titan- ( $\alpha = 13.5^\circ$ ) bzw. Vanadium-Verbindungen ( $\alpha = 10.6^\circ$ ) zeigen aufgrund des größeren Ring–Ring-Abstands erwartungsgemäß eine stärkere Abwinkelung der  $\pi$ -gebundenen Liganden.<sup>[214]</sup> Wie im Rahmen der Strukturdiskussion der gespannten *ansa*-Trochrocene gezeigt werden konnte, ist die E– $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindung zu dem carbozyklischen Liganden am Siebenring signifikant stärker gespannt als am Fünfring, was durch die Winkel  $\beta_{\text{Cht}} > \beta_{\text{Cp}}$  verdeutlicht wurde [vgl. **187**:  $\beta_{\text{Cp}} = 29.9^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Cht}} = 43.1^\circ$ ]. Aus diesem Grund wurde eine Insertion des Pt(0)-Zentrums am  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Ring erwartet, welche durch die strukturelle Charakterisierung von **199** bestätigt werden kann. Die deutlich verringerte Moleküldeformation manifestiert sich dementsprechend in einer geringeren Abweichung der aromatischen Liganden von der Planarität [mittlere Abweichung für Cp = 0.0018 Å und Cht = 0.0212 Å] und in den signifikant verkleinerten Winkeln  $\beta_{\text{Cp}} = 7.7^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Cht}} = 6.5^\circ$  im Vergleich zu **189** [mittlere Abweichung für Cp = 0.0036 Å und Cht = 0.0405 Å;  $\beta_{\text{Cp}} = 30.5^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Cht}} = 45.1^\circ$ ].<sup>[212]</sup> Das Pt-Zentrum befindet sich in Analogie zu den verwandten [2]Platinasilferrocenophanen<sup>[143-145]</sup> in einer geringfügig verzerrten, quadratisch-planaren Umgebung, an das zwei chemisch nichtäquivalente  $\text{PEt}_3$ -Gruppen gebunden sind. Die Pt2–P2-Bindung ist hierbei, wie auch in **198** beobachtet, aufgrund des ausgeprägten *trans*-Effektes der Silylgruppe mit 2.3753(12) Å deutlich kürzer als die Pt2–P1-Bindung [2.2979(14) Å]. Die Pt2–Si1- [2.3961(14) Å] und Pt2–C21-Abstände [2.0878(50) Å] sowie die C21–Pt2–Si1- [83.21(13)°] und P1–Pt2–P2-Bindungswinkel [99.02(5)°] liegen hingegen alle im erwarteten Bereich.<sup>[143-145;212;214]</sup>

Die Hydrosilylierung<sup>[253-257]</sup> und die Bis(silylierung)<sup>[244;245]</sup> von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Acetylen in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren sind äußerst intensiv untersuchte Reaktionen in der organischen bzw. metallorganischen Chemie. So ist es beispielsweise gelungen, Alkine in Si-C- und Si-Si-Bindungen von den verschiedensten Substraten zu insertieren, darunter auch [2]Silametalloarenophane.<sup>[166;244;245;258-262]</sup> Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt die Möglichkeit einer Alkin-Insertion in die Pt-Si-Bindung von **199** untersucht.

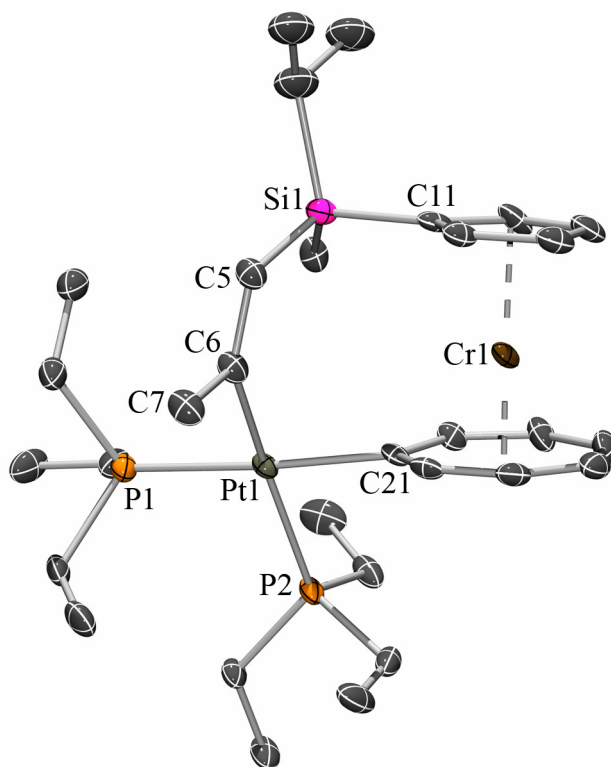


Hierzu wird  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}^i\text{Pr})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$  (**199**) in einem verschließbaren *J. Young*-NMR-Rohr mit einem zehnfachen Überschuss Propin bei 70 °C in  $\text{C}_6\text{D}_6$  umgesetzt (Gl. 40). Der Verlauf der Reaktion kann mittels Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt werden, und die erhaltenen Daten belegen den allmählichen Verbrauch der Ausgangsstoffe sowie die Bildung eines neuen, Platin-haltigen Produkts. Die Reaktion erweist sich bereits nach 6 h als quantitativ und es werden keinerlei Hinweise auf lösliche Neben- oder Zersetzungsprodukte erhalten. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation des Rohprodukts aus Heptan bei -30 °C wird  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}^i\text{Pr})\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Me})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$  (**200**) in Form eines grünen Feststoffs mit einer Ausbeute von 42% erhalten. **200** zeigt sowohl in aliphatischen Lösemitteln wie Pentan oder Heptan, als auch in aromatischen Lösemitteln eine hohe Löslichkeit, wodurch die Isolierung in besseren Ausbeuten erschwert wird. In Übereinstimmung mit den bei **199** erhaltenen Daten werden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **200** zwei chemisch nichtäquivalente Phosphorkerne ( $\delta = -2.57$  und 1.36) mit einer Kopplungskonstante  $J_{\text{P,P}} = 12.4$  Hz beobachtet. Erneut werden die charakteristischen  $^{31}\text{P}$ - $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten beider Phosphorkerne mit Kopplungskonstanten  $J_{\text{P,Pt}} = 1852.4$  Hz bzw. 1579.4 Hz in Form von Dubletts detektiert. Der Einbau des ungesättigten Propins in die Si-Pt-Bindung wird hierbei durch folgende zwei Aspekte belegt: 1) Ein analoger Tieffeldshift der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen wurde bereits bei der Insertion von Diphenylacetylen in die Si-Pt-Bindung des [2]Platinasiliferrocenophans **64** beschrieben;<sup>[144]</sup> 2) Im Gegensatz zu **199** werden die  $^{31}\text{P}$ - $^{195}\text{Pt}$ -Kopplungskonstanten in **200** in einer vergleichbaren Größenordnung

aufgefunden, was darauf hindeutet, dass der Siliciumsubstituent in **200** nicht mehr direkt an das Pt-Zentrum gebunden vorliegt und demnach der in **199** ausgeprägte *trans*-Einfluss nicht mehr nachweisbar ist. Die Beobachtung von nur einer Verbindung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lässt zudem eine regioselektive Insertion von Propin vermuten. Eine vollständige Charakterisierung von **200** durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie bzw. Elementaranalyse ist bisher nicht gelungen. Der Einbau der  $\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Me})$ -Brücke wird jedoch eindeutig durch eine Kristallstrukturanalyse von **200** belegt. Geeignete Einkristalle werden hierbei durch langsame Kristallisation einer gesättigten Lösung von **200** in Hexan bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. **200** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und enthält zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. Ein Molekül zeigt hierbei erneut eine stark ausgeprägte Fehlordnung der *ansa*-Brücke, weshalb im Folgenden nur die nicht fehlgeordnete Struktur diskutiert wird. Die durch die NMR-Daten belegte Regioselektivität der Insertion des unsymmetrischen Propins in die Si–Pt-Bindung liefert demnach das Produkt, bei welchem die Methylgruppe und das Platin-Fragment Bindungen zum gleichen ungesättigten Kohlenstoffatom eingehen. Während in **199** noch eine geringe Molekülspannung vorhanden ist, führt die Einführung von zwei weiteren Brückenatomen erwartungsgemäß zu einer nahezu parallelen Anordnung der carbozyklischen Liganden in **200**. Folglich wird ein verkleinerter tilt-angle  $\alpha = 3.35(65)^\circ$  sowie ein aufgeweiteter Deformationswinkel  $\delta = 178.4^\circ$  beobachtet. Die Größe der vieratomigen Brücke und der sterische Anspruch der  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Einheit resultieren jedoch in einer umgekehrten Abwinkelung der  $\pi$ -gebundenen Ringe in **200** im Vergleich zu allen bisher behandelten *ansa*-Komplexen; d.h. die aromatischen Ringe neigen sich geringfügig von der *ansa*-Brücke weg. Als Konsequenz befinden sich das Silicium- und das Platinatom überhalb der entsprechenden Ringebenen, wie aus den Winkeln  $\beta_{\text{Cp}} = -3.4^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Cht}} = -4.4^\circ$  hervorgeht. Dies führt dazu, dass die  $^{\text{Cht}}\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Cr}$ -Bindung mit  $2.2593(74)\text{ \AA}$  deutlich länger ist als die anderen  $^{\text{Cht}}\text{C-Cr}$ -Bindungen [ $2.1150(99)$ – $2.1565(97)\text{ \AA}$ ]. Die Pt–P-Bindungslängen [ $2.3162(23)$  bzw.  $2.3393(22)\text{ \AA}$ ] werden aufgrund des fehlenden *trans*-Effektes des Siliciumsubstituenten in einem vergleichbaren Bereich aufgefunden. In Analogie zur Molekülstruktur von **199** nimmt das Pt-Zentrum eine verzerrt quadratisch-planare Geometrie ein, wobei die Pt–C-Abstände [ $\text{Pt1-C6} = 2.0494(87)\text{ \AA}$ ;  $\text{Pt1-C21} = 2.0777(78)\text{ \AA}$ ] sowie die C21–Pt1–C6- [ $90.00(34)^\circ$ ] und P1–Pt1–P2-Bindungswinkel [ $98.46(8)^\circ$ ] keine Auffälligkeiten aufweisen. Die Geometrie der Alken-Einheit weicht deutlich von der Planarität ab, wie durch die Torsionswinkel  $\text{Si1-C5-C6-Pt1} = -8.8(14)^\circ$  und  $\text{Si1-C5-C6-C7} = -166.64(75)^\circ$  demonstriert wird. Folglich sind zudem die E–C=C-Bindungswinkel (E = Pt, Si) im Vergleich zum idealen  $120^\circ$ -Winkel eines  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms signifikant aufgeweitet [ $128.43(67)^\circ$  und  $129.28(71)^\circ$ ], wohingegen der

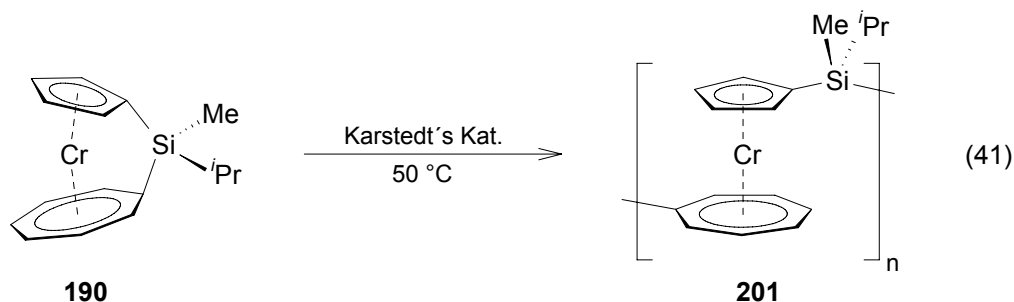


Winkel  $\text{Pt1-C6-C7} = 113.33(61)^\circ$  entsprechend verkleinert vorgefunden wird. Die Deformation der Alken-Brücke hat jedoch kaum Einfluss auf den  $\text{C=C}$ -Abstand [ $1.355(11) \text{ \AA}$ ], welcher im Vergleich mit dem typischen Wert einer  $\text{C=C}$ -Doppelbindung [ $1.317 \text{ \AA}$ ]<sup>[263]</sup> nur geringfügig vergrößert erscheint.



**Abbildung 50.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}^i\text{Pr})\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Me})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$  (**200**). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Cr1-C11}$  2.2016(89),  $\text{Cr1-C12}$  2.1795(90),  $\text{Cr1-C13}$  2.1910(89),  $\text{Cr1-C14}$  2.1611(90),  $\text{Cr1-C15}$  2.1585(94),  $\text{Cr1-C21}$  2.2593(74),  $\text{Cr1-C22}$  2.1418(86),  $\text{Cr1-C23}$  2.1150(99),  $\text{Cr1-C24}$  2.129(10),  $\text{Cr1-C25}$  2.1565(97),  $\text{Cr1-C26}$  2.1489(90),  $\text{Cr1-C27}$  2.1557(80),  $\text{Si1-C11}$  1.8492(96),  $\text{Si1-C5}$  1.8408(88),  $\text{C5-C6}$  1.355(11),  $\text{Pt1-C21}$  2.0777(78),  $\text{Pt1-P1}$  2.3162(23),  $\text{Pt1-P2}$  2.3393(22),  $\text{Pt1-C6}$  2.0494(87),  $\text{Cr1-X}_{\text{Cp}}$  1.813,  $\text{Cr1-X}_{\text{Cht}}$  1.431,  $\text{C11-Si1-C5}$  105.21(42),  $\text{Si1-C5-C6}$  129.28(71),  $\text{C5-C6-C7}$  118.11(80),  $\text{C5-C6-Pt1}$  128.43(67),  $\text{Pt1-C6-C7}$  113.33(61),  $\text{C21-Pt1-C6}$  90.00(34),  $\text{C6-Pt1-P1}$  88.65(26),  $\text{C21-Pt1-P2}$  83.46(23),  $\text{P1-Pt1-P2}$  98.46(8),  $\text{X}_{\text{Cp}}\text{-Cr1-X}_{\text{Cht}}$  178.4,  $\text{X}_{\text{Cp}}\text{-C11-C21-X}_{\text{Cht}}$   $-12.0$ ,  $\text{Si1-C5-C6-Pt1}$   $-8.8(14)$ ,  $\text{Si1-C5-C6-C7}$   $-166.64(75)$ ,  $\alpha = 3.35(65)$  ( $\text{X}_{\text{Cp}}$  bzw.  $\text{X}_{\text{Cht}}$  = Schwerpunkte des  $\text{C}_5\text{H}_4$ - bzw.  $\text{C}_7\text{H}_6$ -Rings).

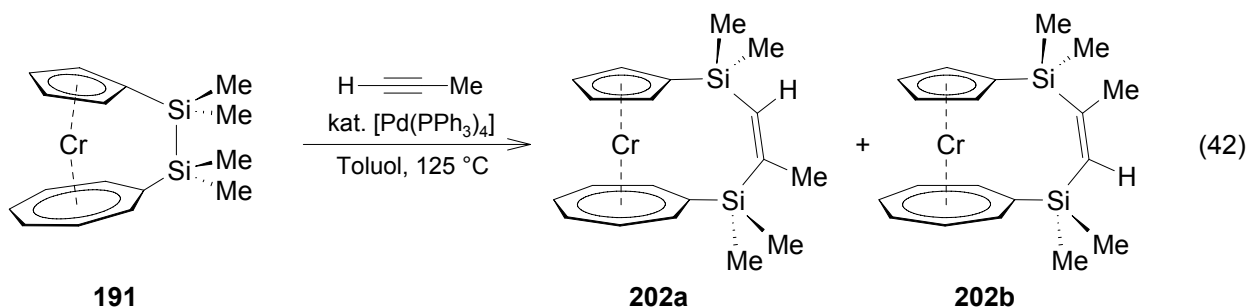
Die vorherigen Versuche haben gezeigt, dass die gespannte  $^{\text{Cht}}\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si}$ -Bindung in **190** durch Pt(0)-Komplexe unter Bildung des Insertionsprodukts **199** gespalten werden kann. Somit ist eine Verwendung von **190** in der Übergangsmetall-katalysierten ROP unter Verwendung von Karstedt's Katalysator nahe liegend. Die Polymerisationsversuche wurden erneut in Kooperation mit *I. Manners* in Bristol/UK durchgeführt.



Die Umsetzung von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**190**) mit 5 mol% Karstedt's Katalysator in Toluol bei 50 °C führt zu einer Farbänderung der grünen Reaktionsmischung nach gelb-braun. Die Reaktion kann mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden und nach 24 h ist das Monomer quantitativ verbraucht. Extraktion mit thf und Ausfällen in Hexan liefert das Oligomer  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}^i\text{Pr}]_n$  (**201**) in Form eines blass-braunen Feststoffs in sehr geringen Ausbeuten. **201** erweist sich erwartungsgemäß als äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, kann jedoch unter einer Argonatmosphäre unbegrenzt aufbewahrt werden. Im Gegensatz zu den Erwartungen führt das unsymmetrische Substitutionsmuster am Siliciumatom zu keiner gesteigerten Löslichkeit von **201** im Vergleich zu dem analogen Oligomer der ROP von **140** und ist demnach in allen gängigen organischen Lösemitteln gering. Als Konsequenz können keine  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **201** aufgenommen werden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung zeigt breite Signale in den Regionen  $\delta = 0.1\text{--}0.5$ ,  $0.7\text{--}1.0$ ,  $1.0\text{--}1.5$ ,  $3.6\text{--}4.3$  sowie  $5.3\text{--}6.1$ , was in Übereinstimmung mit der Gegenwart einer oligomeren bzw. polymeren Verbindung ist.<sup>[126;264]</sup> Zusätzlich können noch zwei scharfe  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen bei  $\delta = 3.66$  und  $5.45$  detektiert werden, die eindeutig auf eine partielle Desilylierung von **190** zu Trochrocen hindeuten. Die löslichen Bestandteile von **201** in thf enthalten laut SAXS-Experimenten Partikel mit einer hydrodynamischen Größe  $R_g = 1.35(4)$  nm, was in etwa einem Molekulargewicht des Oligomers von  $M_n = 1.8 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  entspricht. Demnach werden bei der ROP von **190** Oligomere mit einer Kettenlänge von ca. 6 Wiederholungseinheiten gebildet. Es bleibt abzuwarten, ob **201** gegebenenfalls als Modellsubstanz für metallorganische Polymere verwendet werden kann.

4.7.3 Reaktivität von  $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Si_2Me_4]$  (**191**)

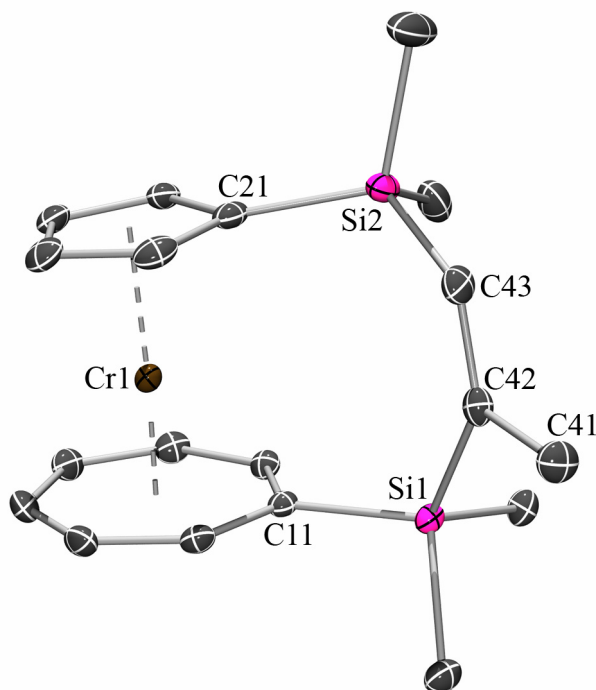
Die Aktivierung der Si–Si-Bindung im Disilan-verbrückten [2]Chromoarenophan **20** konnte mit der Pd-katalysierten Bis(silylierung) von Propin bereits eindrucksvoll demonstriert werden. Die Ähnlichkeiten in den strukturellen Parametern von **20** und dem entsprechenden Trochrocen-Derivat  $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Si_2Me_4]$  (**191**) lassen bei Letzterem eine analoge Reaktivität erwarten.



Die stöchiometrische Umsetzung von **191** mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen wie  $[Pt(PEt_3)_3]$ ,  $[Pt(PCy_3)_2]$ ,  $[Pd(PPh_3)_4]$  oder  $[Pd(tBuNC)_2]$  bestätigt die große Widerstandsfähigkeit der Si–Si-Bindung gegenüber einer oxidativen Addition an ein niedervalentes M(0)-Zentrum. Es werden keinerlei Hinweise auf eine erfolgreiche Insertion beobachtet, weshalb der Schwerpunkt erneut auf die Untersuchung von katalytischen Prozessen gelegt wird. In Analogie zur Synthese des *ansa*-Bis(silyl)alkens **179** wird eine Toluol-Lösung von  $[Cr(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Si_2Me_4]$  (**191**) in einem verschließbarem Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn mit einem zehnfachem Überschuss Propin in Gegenwart von 5 mol%  $[Pd(PPh_3)_4]$  bei 125 °C umgesetzt (Gl. 42). Der Reaktionsverlauf kann mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden, und die erhaltenen Daten belegen den allmählichen Verbrauch der Ausgangsverbindung sowie die Bildung des *ansa*-Bis(silyl)alkens **202**. Die Reaktion erweist sich innerhalb von 48 h als quantitativ, wobei keine löslichen Neben- oder Zersetzungsprodukte detektiert werden können. Wie erwartet bildet sich im Verlauf der Reaktion eine Mischung aus den zwei Regioisomeren **202a** und **202b** mit einem relativen Verhältnis von 3:1. Durch Extraktion des Rohprodukts mit Pentan kann **202** sauber von dem eingesetzten Pd-Katalysator abgetrennt werden, wodurch eine vollständige Rückgewinnung von  $[Pd(PPh_3)_4]$  ermöglicht wird. Kristallisation aus Pentan bei –60 °C liefert das Isomergemisch  $[Cr(\eta^5-C_5H_4SiMe_2)C(R)-C(R')(\eta^7-C_7H_6SiMe_2)]$  (**202a**: R = H, R' = Me; **202b**: R = Me, R' = H) analytisch rein als grünen Feststoff mit einer Ausbeute von 95%. Durch Umkristallisation aus einer verdünnten Pentan-Lösung gelingt die Isolierung des Isomers **202a** in analysenreiner Form. **202** ist äußerst gut löslich in allen gängigen organischen Lösemitteln und

erweist sich erwartungsgemäß als luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Kontrollexperimente belegen, dass **191** in Abwesenheit des Pd-Katalysators keine Reaktion mit Propin eingeht. Die NMR-spektroskopischen Parameter von **202a/202b** sind, wie zu erwarten ist, denen von **179** sehr ähnlich. Das Lösungs-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist in Übereinstimmung mit C<sub>s</sub>-symmetrischen Verbindungen und zeigt das charakteristische Aufspaltungsmuster für die Me- (Dublett) und H-Substituenten (Quartett) der verbrückenden Alken-Einheiten [**202a**:  $\delta = 2.23$  (3H), 6.66 (1H); **202b**:  $\delta = 2.11$  (3H), 6.84 (1H)]. Gleichermaßen werden die Silicium-gebundenen Me-Gruppen jeweils als zwei deutlich getrennte Signale [**202a**:  $\delta = 0.26, 0.54$ ; **202b**:  $\delta = 0.23, 0.59$ ] detektiert. Der Einbau des unsymmetrischen Propins führt zu je zwei <sup>29</sup>Si-NMR-Resonanzen für die chemisch nichtäquivalenten Siliciumkernen beider Isomere, deren chemische Verschiebungen [**202a**:  $\delta = -14.5, -2.0$ ; **202b**:  $\delta = -9.6, -5.7$ ] erwartungsgemäß denen von **191** [ $\delta = -14.8, 6.9$ ] entsprechen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der  $\eta^5$ -koordinierten Cp-Ringe ( $\delta = 3.70\text{--}3.92$ ) bzw. der  $\eta^7$ -koordinierten Cht-Ringe ( $\delta = 5.50\text{--}5.80$ ) werden sowohl für **202a**, als auch für **202b** im selben Bereich aufgefunden wie die entsprechenden Signale der Ausgangsverbindung **191**, weshalb eine analoge Moleküldeformation vermutet werden kann. Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der ungesättigten Alken-Kohlenstoffatome werden in einer Region beobachtet [**202a**:  $\delta = 143.55, 157.81$ ; **202b**:  $\delta = 144.56, 155.38$ ], die bereits für **179** sowie die analogen Ferrocenophane beschrieben wurde.<sup>[166]</sup> Um die Bildung der *ansa*-Bis(silyl)alkene zu belegen, wird eine Kristallstrukturanalyse von **202a** durchgeführt (Abb. 51). Die Bis(silyl)alken-Untereinheit zeigt eine nahezu planare Umgebung, wie aus den Torsionswinkeln Si1–C42–C43–Si2 = 0.65(30)° und C41–C42–C43–Si2 = 176.20(16)° abgeleitet werden kann. Im Gegensatz hierzu sind die Si–C=C-Bindungswinkel [126.23(14)° und 134.47(15)°] im Vergleich zum idealen 120°-Winkel eines sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatoms deutlich aufgeweitet. Als Konsequenz wird eine geringe Kontraktion des Si1–C42–C43-Bindungswinkels auf 114.40(13)° beobachtet, wobei jedoch die C42–C43-Bindung [1.3423(27) Å] erneut nur geringfügig länger ist als eine typische C=C-Doppelbindung [1.317 Å].<sup>[263]</sup> Die strukturellen Parameter der Alken-Einheit stehen somit im Einklang mit den im verwandten [4]Trochrocenophan **200** gefundenen Werten. Die Si–C-Abstände [1.8586(20)–1.8928(18) Å] liegen im erwarteten Bereich einer Si–C-Einfachbindung, und folglich weicht die Geometrie um die Siliciumatome nur geringfügig von einer regulären tetraedrischen Anordnung ab. Im Gegensatz zur Molekülstruktur der Ausgangsverbindung **191** liegen beide Siliciumatome etwas über- und unterhalb der Ebenen der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>- bzw. C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Einheiten, was durch die Winkel  $\beta_{\text{Cp}} = -3.2^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Cht}} = -2.4^\circ$  verdeutlicht wird. In Analogie zu den Beobachtungen bei **200** erfolgt hier die Abwinkelung der carbozyklischen Liganden erneut von der *ansa*-Brücke weg, was auch aus den C<sub>ipso</sub>–Cr-Bindungslängen

hervorgeht, welche die längsten Cr–C-Bindungen darstellen. Der ungespannte Charakter von **202a** manifestiert sich im Neigungswinkel  $\alpha = 4.27(10)^\circ$  sowie dem Deformationwinkel  $\delta = 176.6^\circ$ , die zwar in einer vergleichbaren Größenordnung liegen wie bei **191**, im Vergleich zu den [1]Trochrocenophanen jedoch eindeutig auf das Fehlen von Molekülspannung hindeuten.



**Abbildung 51.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Me})\text{Si}(\text{Me}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$  (**202a**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C11 2.1939(18), Cr1–C12 2.1768(18), Cr1–C13 2.1653(18), Cr1–C14 2.1599(19), Cr1–C15 2.1615(19), Cr1–C16 2.1575(18), Cr1–C17 2.1542(18), Cr1–C21 2.2037(18), Cr1–C22 2.1872(18), Cr1–C23 2.1842(18), Cr1–C24 2.1843(19), Cr1–C25 2.1845(18), Si1–C11 1.8838(18), Si1–C42 1.8928(18), Si2–C21 1.8586(20), Si2–C43 1.8723(20), C42–C43 1.3423(27), Cr1–X<sub>Cp</sub> 1.825, Cr1–X<sub>Ch</sub> 1.432, C11–Si1–C42 115.55(8), Si1–C42–C43 126.23(14), Si1–C42–C41 114.40(13), C41–C42–C43 119.23(16), Si2–C43–C42 134.47(15), C21–Si2–C43 111.54(9), X<sub>Cp</sub>–Cr1–X<sub>Ch</sub> 176.6, X<sub>Ch</sub>–C11–C21–X<sub>Cp</sub> 17.7, Si1–C42–C43–Si2 0.65(30), C41–C42–C43–Si2 176.20(16),  $\alpha = 4.27(10)$  (X<sub>Cp</sub> bzw. X<sub>Ch</sub> = Schwerpunkte des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>- bzw. C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Rings).

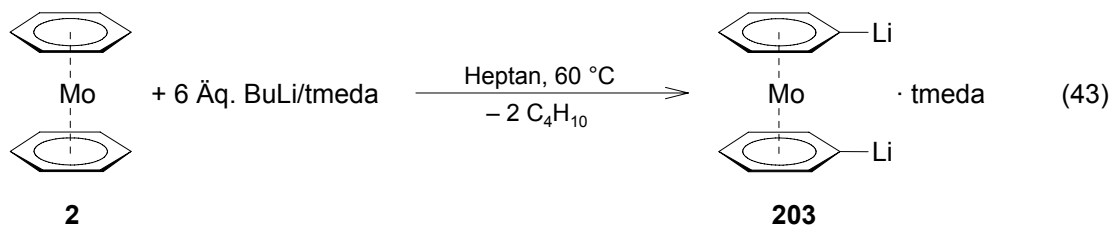
## 5 Bis(benzol)molybdän, $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**107**)

Der homoleptische Sandwichkomplex  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**107**) wurde in der Literatur im Vergleich zu den entsprechenden Bis(benzol)metall-Komplexen von Chrom und Vanadium bislang nur sporadisch untersucht. Die zweifache Deprotonierung mit BuLi in Gegenwart von tmeda und die anschließende Funktionalisierung durch Umsetzung mit geeigneten Elektrophilen wurde lediglich von der Arbeitsgruppe von *M. L. H. Green* beschrieben, wobei die dilithiierte Zwischenstufe nicht isoliert und charakterisiert wurde.<sup>[191]</sup> Die auf diese Weise erhaltenen Produkte waren zudem größtenteils von polymerer Natur. Der gezielte Zugang zu gespannten  $[\eta]$ Molybdoarenophanen konnte bisher noch nicht bewerkstelligt werden. Ausführliche Untersuchungen im Arbeitskreis von *H. Braunschweig* und Mitarbeitern zur Umsetzung von  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**203**) mit Aminodihalogenboranen bzw. Dihalogensilanen lieferten keine Hinweise zur Bildung von gespannten *ansa*-Komplexen. Allenfalls die Bildung der 1,1'-disubstituierten Komplexe konnte durch die Bestimmung der Kristallstrukturen von  $[\text{Mo}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{X})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (**204**: X = Cl; **205**: X = Br) sowie von  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiCl}^i\text{Pr}_2)_2]$  (**206**) bestätigt werden, wobei sich die isolierte Ausbeute auf die erhaltenen Einkristalle beschränkte.<sup>[61]</sup> Im folgenden Abschnitt wird sowohl die Optimierung der Metallierungsbedingungen von **107**, als auch die gezielte Synthese der ungespannten Komplexe **204–206** beschrieben. Einen weiteren Schwerpunkt stellen Versuche zur Synthese von verbrückten Bis(benzol)molybdän-Derivaten dar. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass es *J. Müller* et al. im Laufe dieser Arbeit gelungen ist, durch Verwendung von sterisch anspruchsvollen Substraten die ersten Aluminium-, Gallium- und Silicium-verbrückten Vertreter erfolgreich zu synthetisieren.<sup>[265]</sup>

### 5.1 Synthese und Eigenschaften von $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ (**203**)

Wie in Gleichung 43 gezeigt, liefert die Umsetzung von  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**107**) mit einem Überschuss BuLi/tmeda (bis zu 6 Äquivalente) in Heptan bei 55–60 °C die selektiv zweifach deprotonierte Spezies  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**203**) in Form eines schwach braunen Pulvers mit einer Ausbeute von bis zu 85%. Die Reaktion ist hierbei mit einer Farbvertiefung der braunen Reaktionslösung und der Bildung eines braunen Niederschlags von **203** begleitet. Das braune Produkt kann durch Filtration und Waschen mit Pentan analysenrein isoliert werden. **203** erweist sich als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, ist jedoch thermisch bemerkenswert stabil und kann unter einer Argonatmosphäre ohne erkennbare Zersetzung

aufbewahrt werden. Die Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln wie Hexan oder Toluol ist für eine dianionische Verbindung erwartungsgemäß schlecht, in polaren Solventien wie thf jedoch deutlich besser.

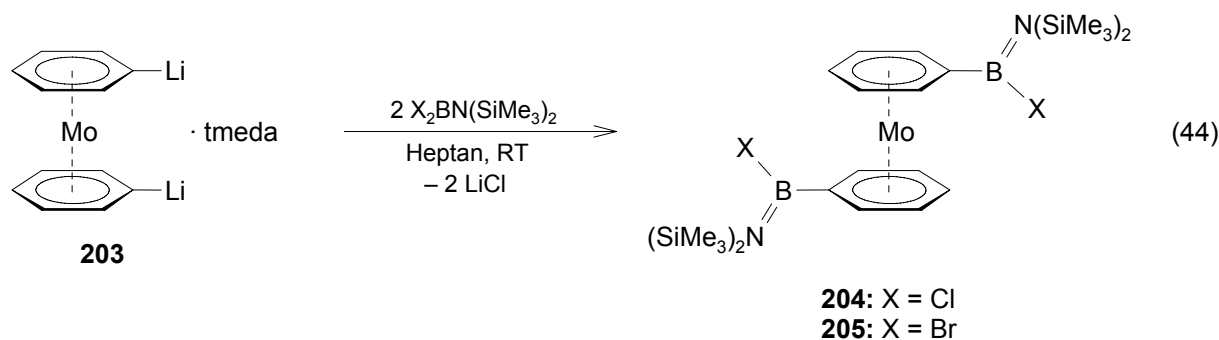


Die Selektivität der Dimetallierung wird durch die NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von **203** in  $[\text{D}_8]\text{thf}$  bestätigt. In Übereinstimmung mit der Formulierung als eine  $C_{2v}$ -symmetrische Verbindung verursachen die *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen der carbozyklischen Liganden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Multipletts ( $\delta = 4.10$  und  $4.41$ ) mit einem relativen Verhältnis von 4:6. Das Lösen von **203** in thf führt jedoch zu einem Austausch des koordinierten tmeda-Liganden durch den stärkeren Donor thf und es kann freies tmeda detektiert werden, dessen Integration auf die Koordination eines Moleküls tmeda pro  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]$ -Einheit hindeutet. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten drei Resonanzen der CH-Kohlenstoffatome ( $\delta = 69.10\text{--}84.93$ ) sowie ein deutlich tieffeldverschobenes, breites Signale ( $\delta = 106.41$ ), welches eindeutig den Lithium-gebundenen  $C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet werden kann. Die  $^7\text{Li}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = 1.6$  wird in einem Bereich aufgefunden, der bereits bei den analogen Verbindungen von Bis(benzol)chrom (**93**:  $\delta = 2.7$ ) und Trochrocen (**186**:  $\delta = 2.4$ ) beschrieben wurde. Die vorgeschlagene Zusammensetzung kann durch die Bestimmung der Molekülstruktur des entsprechenden thf-Addukts,  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]_2 \cdot (\text{thf})_6$  (**31**; Abb. 5) im Kristall durch *G. K. B. Clentsmith* belegt werden.

## 5.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Mo}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(X)\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**204**: $X = \text{Cl}$ ; **205**: $X = \text{Br}$ )

Die selektive Darstellung der 1,1'-diborylierten Bis(benzol)molybdän-Derivate **204** und **205** gelingt durch Umsetzung von  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2] \cdot (\text{tmeda})$  (**203**) mit 2.5 Äquivalenten  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw.  $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  bei RT in aliphatischen Lösemitteln wie Pentan oder Heptan (Gl. 44). Im Verlauf der Reaktion ist ein Farbwechsel der braunen Reaktionsmischung nach tiefrot und die Bildung eines cremefarbenen Niederschlags zu erkennen. Nach

Aufarbeitung können die ungespannten Komplexe  $[\text{Mo}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{X})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  **204** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) bzw. **205** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) in Form von orangefarbenen bzw. tiefroten Feststoffen mit Ausbeuten von 34% und 44% erhalten werden. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplexe erweisen sich als bemerkenswert gut löslich in allen organischen Lösemitteln, weshalb die Isolierung von **204** und **205** in besseren Ausbeuten erschwert wird.

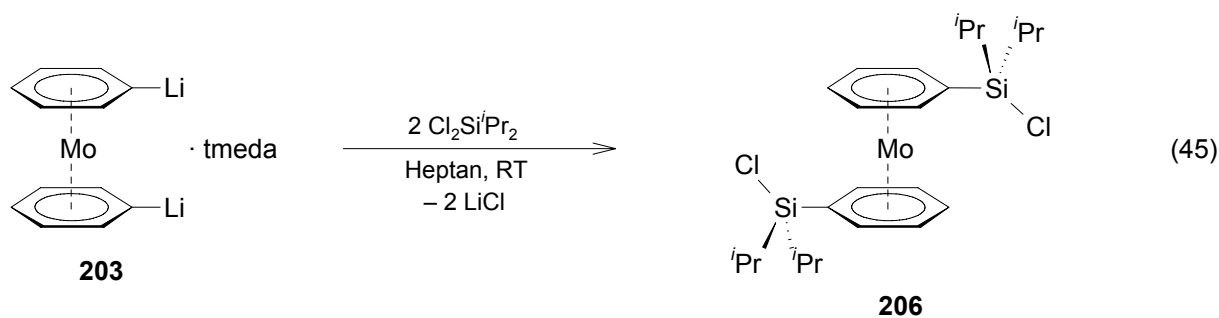


Während die  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Ringprotonen in  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**107**) jeweils nur ein Signal im  $^1\text{H}$ - sowie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bedingen, resultiert die Einführung von zwei Substituenten in 1,1'-Position in einem Aufspaltungsmuster, welches für  $\text{C}_s$ -symmetrische Spezies in Lösung zu erwarten ist. Sowohl **204**, als auch **205** zeigen zwei deutlich getrennte Pseudotriplets für die *meta*- (**204**:  $\delta = 4.67$ ; **205**:  $\delta = 4.67$ ) und *para*-Protonen (**204**:  $\delta = 4.90$ ; **205**:  $\delta = 4.91$ ) sowie ein Pseudodublett für die *ortho*-Wasserstoffkerne (**204**:  $\delta = 4.95$ ; **205**:  $\delta = 4.95$ ) mit einem relativen Integrationsverhältnis von 4:2:4. Dementsprechend werden in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren jeweils drei Resonanzen für die CH-Kohlenstoffatome der carbozyklischen Liganden beobachtet (**204**:  $\delta = 77.43\text{--}83.91$ ; **205**:  $\delta = 76.24\text{--}83.42$ ), wohingegen die  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome aufgrund des Quadrupolmoments der Borkerne bei RT nicht detektiert werden können.<sup>[91]</sup> Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen (**204**:  $\delta = 47.1$ ; **205**:  $\delta = 46.6$ ) stehen im Einklang mit der Gegenwart eines solchen Aminohalogenborans.<sup>[222]</sup> Die NMR-Spektren von **205** deuten immer auf eine Verunreinigung mit geringen Mengen  $\text{LiBr}\cdot(\text{tmeda})$  hin, welche auch durch mehrfaches Umkristallisieren nicht abgetrennt werden kann. Dennoch belegen die NMR-spektroskopischen Daten den ungespannten Charakter von **204** und **205** und entsprechen denen der ungespannten *ansa*-Komplexen von Bis(benzol)chrom. Die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen von **204** und **205** im Arbeitskreis von *H. Braunschweig* bestätigt die vorgeschlagene 1,1'-Disubstitution.



### 5.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiCl}^i\text{Pr}_2)_2]$ (**206**)

Während die erfolgreiche Einführung einer *ansa*-Bor-Brücke im Hinblick auf den kurzen B–C-Abstand einer typischen B–C-Einfachbindung als eher unwahrscheinlich angesehen werden muss, sollte eine entsprechende Silicium-Brücke zu einem weniger stark gespannten und demnach stabileren System führen. Die Isolierung eines derartigen *ansa*-Komplexes konnte trotz zahlreicher Experimente im Arbeitskreis um *H. Braunschweig* bisher jedoch nicht bewerkstelligt werden. Während eine 1,1'-disubstituierte Verbindung,  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiCl}^i\text{Pr}_2)_2]$  (**206**) durch Umsetzung von  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**203**) mit einem Äquivalent  $\text{Cl}_2\text{Si}^i\text{Pr}_2$  in sehr geringen Ausbeuten erhalten wurde, lieferten analoge Reaktionen mit  $\text{Cl}_2\text{SiMe}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{SiMe}^i\text{Pr}$  oder  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{SiMe}_2$  unter verschiedenen Reaktionsbedingungen keine definierten Verbindungen.<sup>[61]</sup> Im Verlauf der Reaktion von  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**203**) mit  $\text{Cl}_2\text{SiMe}^i\text{Pr}$  wird durch GC/MS-Analyse der Reaktionsmischung jedoch ein Signal bei  $m/z = 240$  beobachtet, welches eindeutig dem freien Liganden  $\text{Ph}_2\text{SiMe}^i\text{Pr}$  (**207**) zugeordnet werden kann. Die Bildung von **207** deutet daraufhin, dass der entsprechende *ansa*-Komplex entstanden ist, aufgrund der thermischen Instabilität jedoch nicht isoliert werden kann. Dieser Befund ist im Einklang mit den von *J. Müller* erhaltenen Ergebnissen, dass eine erfolgreiche Verbrückung nur mit sterisch anspruchsvolleren Substraten möglich ist.<sup>[265]</sup>

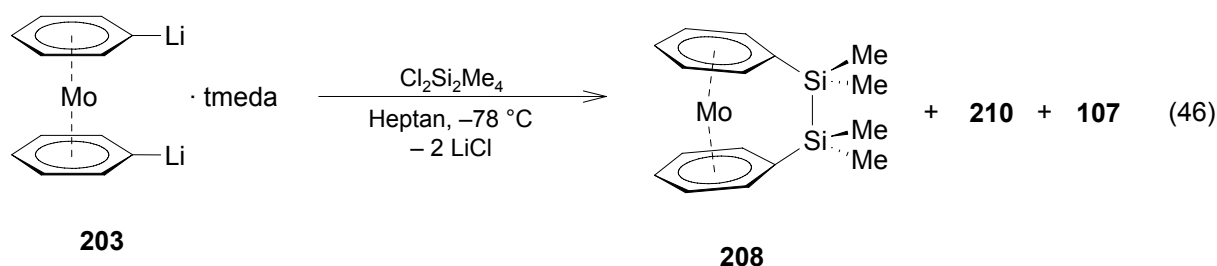


Die gezielte Darstellung der 1,1'-disubstituierten Verbindung **206** gelingt analog zu der Synthese der entsprechenden diborylierten Komplexe **204** und **205**. Demnach führt die Umsetzung von  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**203**) mit 2.5 Äquivalenten  $\text{Cl}_2\text{Si}^i\text{Pr}_2$  in Heptan bei RT zu einer braunen Lösung und zur Bildung eines LiCl-Niederschlags (Gl. 45). Kristallisation aus Heptan bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  liefert  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiCl}^i\text{Pr}_2)_2]$  (**206**) analytisch rein in Form orange-brauner Kristalle mit einer Ausbeute von 37%. Erneut wird die Isolierung in höheren Ausbeuten durch die außergewöhnlich hohe Löslichkeit von **206** in allen gängigen organischen Lösemitteln erschwert. **206** erweist sich als thermisch stabil und kann unter einer Schutzgasatmosphäre ohne Anzeichen von Zersetzung unbegrenzt gelagert werden. Die NMR-spektroskopischen Parameter stehen im

Einklang mit denen der 1,1'-diborylierten Komplexe **204** und **205** und mit der Gegenwart einer ungespannten Verbindung im Allgemeinen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **206** zeigt das typische Aufspaltungsmuster für die Signale der *ortho*- ( $\delta=4.62$ ), *meta*- ( $\delta=4.71$ ) und *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ -Protonen ( $\delta=4.84$ ) mit einem Integrationsverhältnis von 4:4:2. Im Gegensatz zu den vorher diskutierten Spezies **204** und **205** werden vier getrennte  $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzen im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **206** für die carbozyklischen Kohlenstoffatome beobachtet ( $\delta=74.61\text{--}81.13$ ), d.h. das Silyl-substituierte  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatom kann in diesem Fall eindeutig detektiert werden ( $\delta=74.61$ ). Die chemische Verschiebung des letzteren Signals verdeutlicht den ungespannten Charakter von **206** (siehe oben). Die Bestimmung der Molekülstruktur von **206** im Kristall im Arbeitskreis von *H. Braunschweig* belegt die aus den NMR-spektroskopischen Daten abgeleitete Zweifachsubstitution.

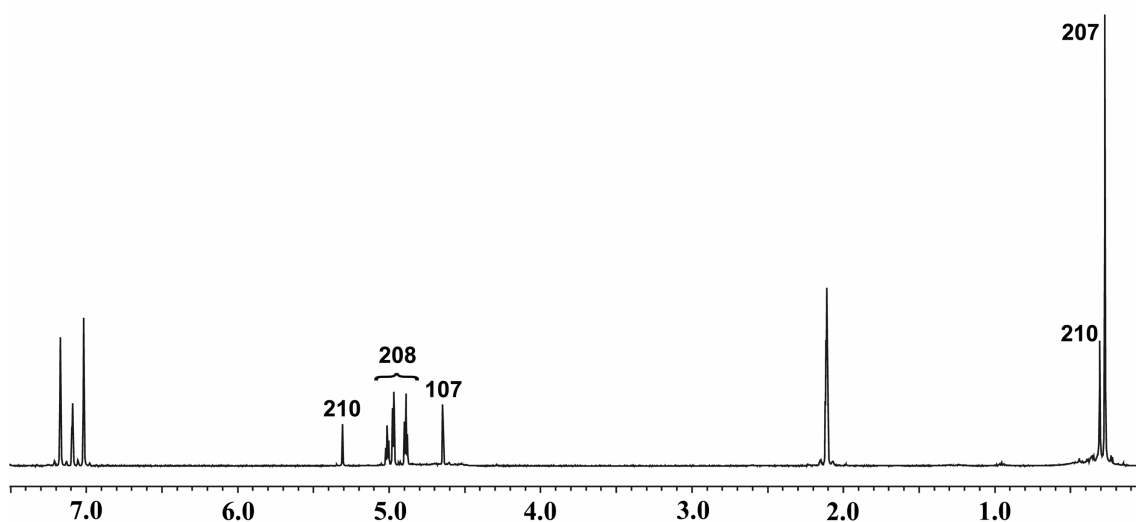
#### 5.4 Umsetzung von $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ (**203**) mit $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$

Der Einbau einer größeren zweiatomigen Disilan-Brücke in  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**107**) lässt eine signifikant weniger stark deformierte Struktur des hieraus resultierenden [2]Molybdoarenophans im Vergleich zu den hypothetischen [1]Bora- und [1]Sila-Derivaten erwarten, wodurch eine erfolgreiche Isolierung begünstigt sein sollte. Die Umsetzung von  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**203**) mit  $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  ist mit einem Farbwechsel der braunen Reaktionslösung nach tiefrot sowie der Bildung eines weißen  $\text{LiCl}$ -Niederschlags verbunden. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Heptan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wird ein orangefarbenes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver mit einer Ausbeute von 47% erhalten, dessen NMR-spektroskopische Untersuchung auf das Vorliegen einer Mischung aus drei verschiedenen Verbindungen hindeutet (Gl. 46).



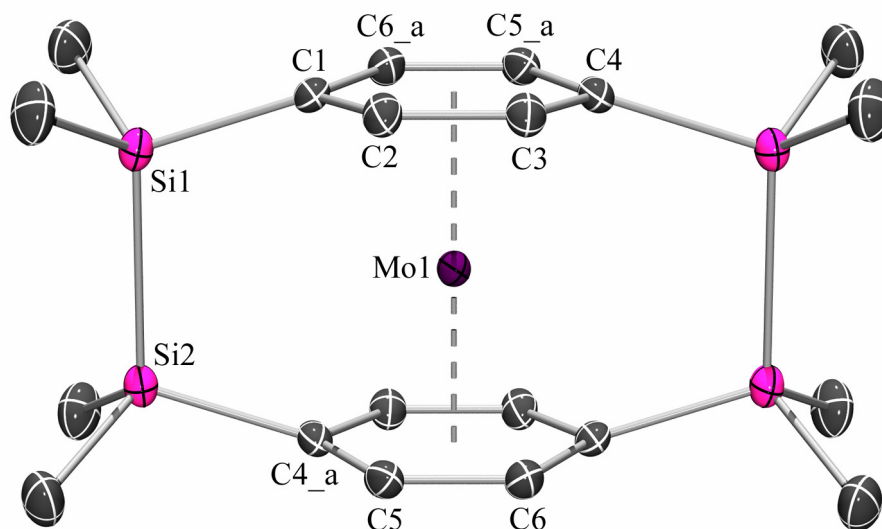
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Pseudotriplets ( $\delta=4.89$  und  $4.97$ ) sowie ein Pseudodublett ( $\delta=5.01$ ) im Verhältnis von 4:4:2 für das Hauptprodukt, welche eindeutig den carbozyklischen Protonen des erwarteten *ansa*-Komplexes  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**208**) zuzuordnen sind.

Zusätzlich können jedoch noch zwei weitere Singulets bei  $\delta=4.65$  bzw.  $\delta=5.31$  detektiert werden, deren Identität bis zu diesem Zeitpunkt noch ungeklärt bleibt (Abb. 52). Die aromatischen Kohlenstoffatome von **208** verursachen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgrund der  $C_{2v}$ -Symmetrie in Lösung erwartungsgemäß drei Resonanzen für die CH-Kohlenstoffatome ( $\delta=78.12\text{--}80.34$ ) und ein Signal für die  $C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome ( $\delta=77.31$ ), während erneut drei zusätzliche Resonanzen bei  $\delta=75.22$ ,  $81.13$  und  $84.64$  beobachtet werden können. Zweidimensionalen  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Experimenten zufolge ist das Signal bei  $\delta=75.22$  mit dem Singulett bei  $\delta=4.65$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum verknüpft, während das Letztere mit dem Singulett bei  $\delta=5.31$  assoziiert ist.  $^{13}\text{C}$ -DEPT-135-NMR-Spektroskopie belegt, dass das verbleibende Signal bei  $\delta=81.13$  ein quartäres Kohlenstoffzentrum ist, welches im  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum mit langweitreichenden Kopplungen ein Kreuzsignal zu dem Singulett bei  $\delta=5.31$  aufweist. Gleichmaßen können zwei unterschiedliche Resonanzen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden ( $\delta=-17.3$  bzw.  $-14.8$ ), was eine vergleichbare chemische Umgebung der Siliciumkerne in diesen beiden Verbindungen vermuten lässt. Trotz der zu erwartenden vergleichsweise gering ausgeprägten Moleküldeformation erweist sich das [2]Silamolybdoarenophan **208** als thermisch instabil. Innerhalb von 10 h wird in einer Benzol-Lösung die quantitative Zersetzung unter Bildung von fein verteiltem Molybdän-Metall und dem freien Liganden  $\text{Ph}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  (**209**) beobachtet. Im Gegensatz hierzu kann **208** als Feststoff unter einer Argonatmosphäre bei RT über mehrere Monate aufbewahrt werden. Die Bestätigung der vorgeschlagenen Konstitution von **208** im Kristall durch eine Röntgenstrukturanalyse gelingt nicht.



**Abbildung 52.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des isolierten Feststoffs in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , bestehend aus einer Mischung von  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**208**),  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_4)_2]$  (**210**) und  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**107**).

Eine der zwei zusätzlich gebildeten Verbindungen ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.63$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 75.22$ ) kann durch Vergleich der chemischen Verschiebungen mit einer authentischen Probe eindeutig als Bis(benzol)molybdän (**107**) identifiziert werden. Die Zusammensetzung des anderen Nebenprodukts kann jedoch erst mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. Geeignete Einkristalle werden durch langsame Diffusion von Pentan in eine Toluol-Lösung der Produktmischung erhalten, wobei aufgrund der herausragenden Kristallisationseigenschaften ausschließlich Kristalle von **210** erhalten werden. Die Molekülstruktur des Paracyclophan-komplexes  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_4)_2]$  (**210**) ist in Abbildung 53 gezeigt und stellt zusammen mit den analogen Chrom-Derivaten  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_4)_2]$  (**106**)<sup>[39]</sup> und  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**211**)<sup>[190]</sup> das bislang einzigste Beispiel für derartige Paracyclophan-Komplexe dar, die sich von  $\eta^6$ -gebundenen Benzolliganden ableiten.

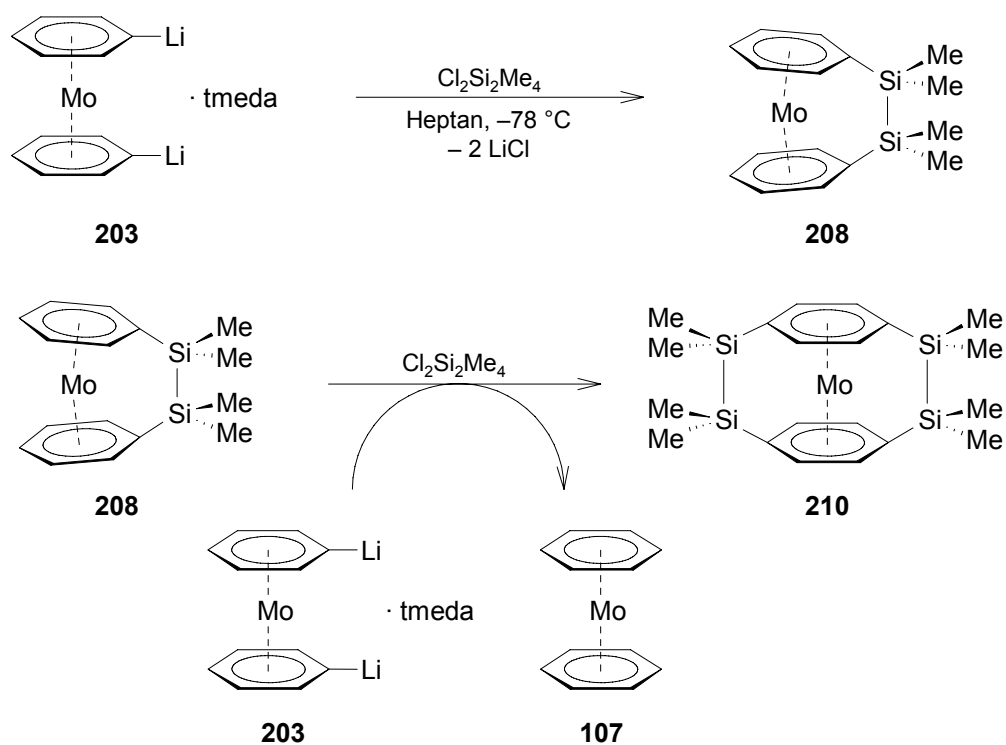


**Abbildung 53.** Molekülstruktur von  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_4)_2]$  (**210**). Symmetrie-verwandte Atompositionen sind mit *\_a* gekennzeichnet ( $-x, -y, -z$ ). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Mo1–C1 2.2641(13), Mo1–C2 2.676(13), Mo1–C3 2.2671(13), Mo1–C4 2.2643(14), Mo1–C5 2.2700(13), Mo1–C6 2.2687(13), C1–Si1 1.8953(14), C4\_a–Si2 1.8973(14), Si1–Si2 2.3807(5), Mo1–X<sub>ph</sub> 1.761, C1–Si1–Si2 106.61(4), C4\_a–Si2–Si1 106.42(4), X<sub>ph</sub>–Mo1–X<sub>ph\_a</sub> 180.0, C1–Si1–Si2–C4\_a  $-0.50(7)$ , X<sub>ph1</sub>–C1–C4\_a–X<sub>ph2</sub> 0.00,  $\alpha = 0.00(8)$  (X<sub>ph</sub> = Schwerpunkt der C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Ringe).

Die Molekülstruktur von **210** zeigt einige Besonderheiten im Vergleich zu den 1,1'-disubstituierten Derivaten **204–206** und den verwandten [2]Silametalloarenophanen **20** und **153**. Das starre Molekülgerüst führt zum einen dazu, dass die carbozyklischen Liganden deutlich von der Planarität abweichen [mittlere Abweichung 0.0223  $\text{\AA}$ ; vgl. **20** und **153**: 0.0023–0.0059  $\text{\AA}$ ]. Dementsprechend werden im Vergleich zu den *ansa*-Disila-Komplexen **20**

$[\beta_{\text{Ph}} = 10.9^\circ; 2.3394(8) \text{ \AA}]$  und **153**  $[\beta_{\text{Ph}} = 11.1^\circ; 2.3422(8) \text{ \AA}]$  deutlich aufgeweitete Winkel  $\beta_{\text{Ph}} = 17.7^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Ph}_a} = 15.3^\circ$  sowie eine verlängerte Si–Si-Bindung  $[2.3807(5) \text{ \AA}]$  aufgefunden. Zum anderen erscheint der Ring–Ring-Abstand in **210** ( $3.522 \text{ \AA}$ ) im Vergleich zu den ungespannten Komplexen **204–206** ( $3.560\text{–}3.566 \text{ \AA}$ ) etwas verkürzt und die Mo–C-Abstände  $[2.2641(13)\text{–}2.2671(13)\text{\AA}]$  liegen zudem in einem engeren Bereich [**204–206**:  $2.261(4)\text{–}2.294(5) \text{ \AA}$ ]. Eine weitere Konsequenz der Paracyclophangeometrie ist die nahezu ideale lineare Anordnung der Ringmittelpunkte mit dem Metallzentrum ( $\delta = 180.0^\circ$ ) und der hiermit verbundene Neigungswinkel  $\alpha = 0.00(8)^\circ$ . Die Länge der Si–Si-Bindung  $[2.3807(5) \text{ \AA}]$  sowie der Torsionswinkel  $\text{C1–Si1–Si2–C4}_a = -0.50(7)^\circ$  sind vergleichbar mit denen der analogen Chrom-Verbindung **106** [ $2.361 \text{ \AA}$ ,  $0.22^\circ$ ].<sup>[39]</sup> Dementsprechend weicht die Geometrie der Siliciumatome nur geringfügig von einer regulären tetraedrischen Umgebung ab, wobei die größten Abweichungen bei den  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{–Si–Si}$ -Bindungswinkeln beobachtet werden [ $\text{C1–Si1–Si2} = 106.61(4)^\circ$  bzw.  $\text{C4}_a\text{–Si2–Si1} = 106.42(4)^\circ$ ]. Diese Daten deuten folglich auf ein im Vergleich zum Chrom-Analogon erwartungsgemäß geringer gespanntes System hin (**106**:  $102.7^\circ$  und  $102.9^\circ$ ).<sup>[39]</sup> Die Kenntnis der Identität von **210** erlaubt eine vollständige Zuordnung aller Signale der NMR-spektroskopischen Experimente zu dem [2]Silamolybdoarenophan **208**, der Paracyclophanspezies **210** sowie Bis(benzol)molybdän **107**. Demnach resultiert das Integrationsverhältnis der  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen von **210** (8 H) und **107** (12 H) in einem relativen Verhältnis der beiden Verbindungen von 1:1 in der Reaktionsmischung. Die Bildung von **210** verbunden mit der Entstehung eines Äquivalents  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  im Verlauf der Synthese des Disilan-verbrückten *ansa*-Komplexes **208** kann vermutlich auf die gesteigerte Reaktivität von **208** gegenüber einer Deprotonierungsreaktion mit der reaktiven Ausgangsverbindung  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**203**) zurückgeführt werden. D.h. **203** kann in dieser Reaktionssequenz auch als starke Base fungieren (Schema 22). Nach Bildung des [2]Silamolybdoarenophans **208** können die carbozyklischen Liganden jeweils selektiv in *para*-Stellung unter Bildung einer geringen Konzentration einer hochreaktiven Zwischenstufe deprotoniert werden, welche mit einem weiteren Äquivalent  $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  in einer Salzeliminierungsreaktion zu dem Paracyclophan-Komplex **210** umgewandelt wird. Aufgrund der Tatsache, dass die Umsetzung jeweils genau ein Äquivalent **210** und Bis(benzol)molybdän liefert, erscheint dieser Mechanismus plausibel, wenngleich die reaktive Zwischenstufe bislang weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Der vorgeschlagene Mechanismus wird jedoch durch folgende Aspekte gestützt: 1) Es konnte gezeigt werden, dass substituierte Ferrocen-Derivate wie beispielsweise  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2]$  (**212**),<sup>[266]</sup>  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Cl})_2]$  (**213**)<sup>[267]</sup> oder  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  (**214**)<sup>[268]</sup> unter vergleich-

baren oder z.T. auch milderer Bedingungen deprotoniert werden können wie Ferrocen selbst; 2) Die Regioselektivität der Dilithiierung von **208** steht im Einklang mit den bekannten Ergebnissen zur Metallierung von substituierten Ferrocenen. So liefert die Dilithiierung von Donor-substituierten Ferrocen-Derivaten wie **214** selektiv 1,2-disubstituierte Komplexe,<sup>[268]</sup> während andersweitig substituierte Ferrocene wie z.B.  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{X})_2]$  (**212**: X = SiMe<sub>3</sub>; **215**: X = <sup>t</sup>Bu) selektiv zu 1,1',3,3'-tetrasubstituierten Verbindungen führen.<sup>[266;269]</sup> Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass alle Versuche zur gezielten Darstellung von **210** sowohl durch Tetrametallierung von Bis(benzol)molybdän, als auch durch Deprotonierung des *ansa*-Komplexes **208** mit BuLi/tmeda und anschließender Umsetzung mit zwei bzw. einem Äquivalent Cl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> nicht erfolgreich sind.

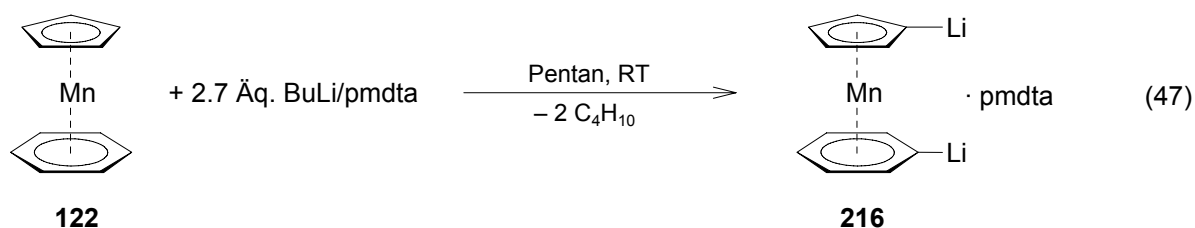


**Schema 22.** Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung des Paracyclophans  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_4)_2]$  (**210**).

Somit kann durch Umsetzung von  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**203**) mit Cl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> der erste *ansa*-Komplex von Bis(benzol)molybdän überhaupt,  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**208**), sowie ein bemerkenswerter Paracyclophankomplex,  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{Si}_2\text{Me}_4)_2]$  (**210**), erfolgreich isoliert und charakterisiert werden.

6  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**122**)

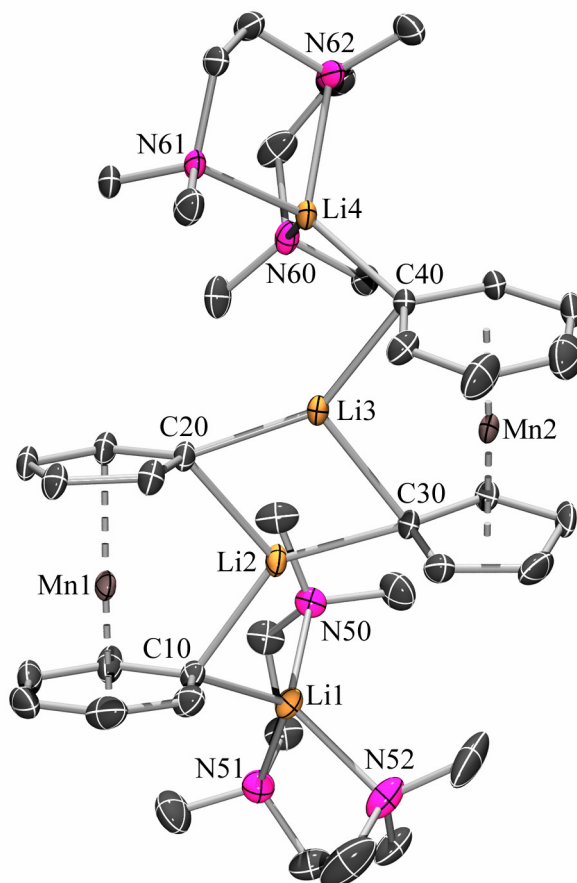
Über die Darstellung des heteroleptischen Sandwichkomplexes  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**122**) wurde erstmals 1966 von *E. O. Fischer* und *S. Breitschaft* berichtet.<sup>[195]</sup> **122** war zwar bereits Gegenstand mehrerer spektroskopischer<sup>[196-200]</sup> und theoretischer<sup>[201-203]</sup> Studien, die Reaktivität wurde jedoch noch nicht im Detail untersucht, was vermutlich mit der äußerst geringen Ausbeute bei der Synthese (2–4%) im Zusammenhang steht. Als Konsequenz wurden die ersten Beispiele von substituierten Derivaten erst in den letzten zehn Jahren publiziert, wobei die Chemie dieser Verbindungsklasse im Wesentlichen von der Arbeitsgruppe um *M. Herberhold* vorangetrieben wurde. So konnten durch sukzessive Umsetzung von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**122**) mit BuLi/tmeda und verschiedenen Elektrophilen einige ungespannte 1,1'-disubstituierte Komplexe erhalten werden sowie ein postulierter *ansa*-Komplex,  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**123**). Die reaktive Zwischenstufe wurde jedoch weder isoliert noch charakterisiert, weshalb die erhaltenenen Produkte lediglich in geringen Ausbeuten isoliert und nur NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnten.<sup>[206-208]</sup> Um eine gezielte Synthese von gespannten Derivaten zu ermöglichen, wird zunächst die Synthese einer gut definierten, dimetallierten Vorstufe entwickelt. Anschließend stehen die Synthese und die Charakterisierung von gespannten [n]Manganoarenophanen durch Salzeliminierungsreaktionen mit geeigneten Elementdihalogeniden im Vordergrund.

6.1 Synthese und Struktur von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**)

Die selektive Dimetallierung von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**122**) gelingt durch Einsatz einer Mischung aus 2.7 Äquivalenten BuLi und pmdta in aliphatischen Lösemitteln wie Pentan bei RT unter Bildung des Basen-stabilisierten Komplexes  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**). Dieser kann in Form eines blass-braunen pyrophoren Pulvers durch Filtration und Waschen mit Pentan analytisch rein mit einer Ausbeute von 85% isoliert werden (Gl. 47). **216** ist stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich, erweist sich jedoch als thermisch stabil und kann demnach bei RT

unter einer Schutzgasatmosphäre ohne erkennbare Zersetzung aufbewahrt werden. Die Löslichkeit ist in unpolaren Lösemitteln wie Pentan oder Toluol erwartungsgemäß gering, wohingegen eine Umkristallisation aus thf möglich ist. Die Selektivität der zweifachen Deprotonierung wird durch NMR-spektroskopische Experimente in  $[D_8]thf$  zweifelsfrei belegt. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **216** bestätigt die vorgeschlagene Struktur und ist in Übereinstimmung mit dem Vorliegen einer  $C_s$ -symmetrischen Verbindung in Lösung. Dementsprechend weisen die Protonen des  $C_5H_4$ - ( $\delta = 3.94$  und  $4.18$ ) sowie des  $C_6H_5$ -Rings ( $\delta = 4.44$  und  $4.50$ ) je zwei Signale im relativen Verhältnis von 2:2:2:3 auf. Die Integration der pmdta-Wasserstoffatome deutet zudem auf die Koordination eines Moleküls pmdta pro  $[Mn(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^6-C_6H_5Li)]$ -Einheit hin. Wie zu erwarten, zeigen die CH-Kohlenstoffatome der carbozyklischen Liganden fünf Resonanzen im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 71.21$ – $83.32$ ), während zwei breite, tieffeldverschobene Signale eindeutig den Lithium-gebundenen  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können ( $\delta = 88.73$  und  $100.71$ ). Die chemische Verschiebung der  $^7Li$ -NMR-Resonanz ( $\delta = 3.0$ ) liegt in einem Bereich, der auch für die verwandten Chrom- und Molybdän-basierten Verbindungen **93**, **186** und **203** aufgefunden wird. Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung von **216** in thf/Pentan bei  $-35$  °C liefert rosa Kristalle, deren Zusammensetzung identisch zu der von **216** ist. Somit resultiert im Gegensatz zu den bisher diskutierten tmeda-Addukten **93**, **144**, **186** und **203** die Umkristallisation aus thf nicht in einem Austausch der Stickstoff-Base durch mehrere thf-Moleküle, was vermutlich auf den dreizähligen Charakter von pmdta zurückzuführen ist. Um die Selektivität der Dimetallierung weiter zu belegen, wird die Molekülstruktur von **216** im Kristall bestimmt (Abb. 54). Im festen Zustand besitzt **216** eine symmetrische, dimere Struktur, in der beide Moleküle durch zwei Lithiumatome (Li2 und Li3) miteinander verknüpft werden, welche an die  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatome der beiden  $C_6H_5$ -Einheiten sowie an jeweils eines der  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatome der  $C_5H_4$ -Ringe gebunden sind. Die terminalen Lithiumatome (Li1 und Li4) werden dagegen durch die Koordination der pmdta-Stickstoffatome stabilisiert. In Übereinstimmung mit der Molekülstruktur der Ausgangsverbindung **122**<sup>[206]</sup> sind die Abstände zwischen dem Manganatom und den CH-Kohlenstoffatomen des Fünfrings [ $2.0757(29)$ – $2.1168(27)$  Å] vergleichbar mit denen des Sechsrings [ $2.0443(31)$ – $2.1005(35)$  Å]. Die Mn– $C_{ipso}$ -Abstände sind aufgrund des anionischen Charakters jedoch sowohl für die  $C_5H_4$ -Ringe [ $2.1842(25)$  und  $2.1905(24)$  Å], als auch für die  $C_6H_5$ -Ringe [ $2.1596(22)$  und  $2.1690(22)$  Å] deutlich aufgeweitet. Erwartungsgemäß sind die beiden carbozyklischen Liganden jedes Mn-Fragments nahezu parallel zueinander ausgerichtet, wie aus den Neigungswinkeln  $\alpha = 2.05(16)^\circ$  bzw.  $2.66(19)^\circ$  und den Deformationswinkeln  $\delta = 178.2^\circ$  bzw.  $177.7^\circ$  hervorgeht.





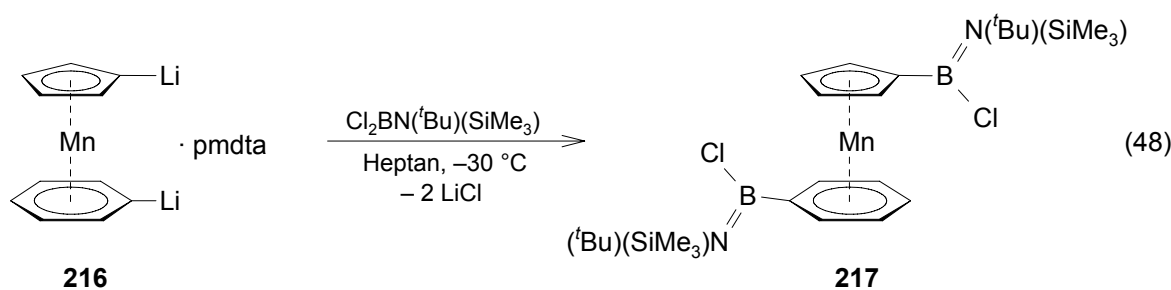
**Abbildung 54.** Molekülstruktur von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–Li2 2.7823(58), Li2–Li3 2.3848(58), Li3–Li4 2.7933(56), Li1–C10 2.1410(45), Li2–C10 2.1269(47), Li2–C20 2.1819(43), Li2–C30 2.1182(45), Li3–C20 2.1210(43), Li3–C30 2.1743(44), Li3–C40 2.1214(45), Li4–C40 2.1489(45), Mn1–X<sub>Cp</sub> 1.787, Mn1–X<sub>Ph</sub> 1.561, Mn2–X<sub>Cp</sub> 1.751, Mn2–X<sub>Ph</sub> 1.604, C10–Li2–C20 101.44(17), C10–Li2–C30 142.79(23), C20–Li2–C30 111.62(20), C20–Li3–C30 111.81(20), C20–Li3–C40 143.01(22), C30–Li3–C40 102.50(17), X<sub>Cp</sub>–Mn1–X<sub>Ph</sub> 178.2, X<sub>Cp</sub>–Mn2–X<sub>Ph</sub> 177.7 (X<sub>Cp</sub> bzw. X<sub>Ph</sub> = Schwerpunkte der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>- bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringe).

Die verbrückenden Lithiumatome weisen eine verzerrt trigonal-planare Koordination auf (Li2:  $\Sigma = 355.9^\circ$ ; Li3:  $\Sigma = 357.3^\circ$ ), wohingegen die terminalen Li-Atome verzerrt tetraedisch koordiniert sind. Die Li–C- [2.1182(45)–2.1819(43) Å] sowie die Li–N-Bindungslängen [2.0959(47)–2.1641(48) Å] liegen im erwarteten Bereich für derartige Einfachbindungen.<sup>[51;52]</sup> Die Li...Li-Abstände [Li1–Li2 = 2.7823(58), Li2–Li3 = 2.3848(58) bzw. Li3–Li4 = 2.7933(56) Å] sind vergleichbar mit denen des Ferrocenderivats  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]\cdot(\text{pmdta})$  (**24**) sowie mit denen der analogen Trochrocen-Verbindung **186** [Li1–Li2 = 3.0242(68), Li2–Li3 = 2.4164(63) bzw. Li3–Li4 = 2.8475(60) Å]. Der relative kurze Li2...Li3-Abstand [2.3848(58) Å] liegt erneut in einem ähnlichen Bereich wie bei Cyclohexyllithium [2.397 Å]<sup>[218]</sup> und könnte auf eine direkte Wechselwirkung zur Stabilisierung

der ungesättigten Li-Zentren hinweisen. Auch die Mn...Li-Abstände [ $\text{Mn1-Li2} = 2.7319(38)$  bzw.  $\text{Mn2-Li3} = 2.6855(38)$  Å] entsprechen etwa der Summe der Kovalenzradien [Li: 1.34 Å; Mn: 1.37 Å] und könnten gleichfalls eine stabilisierende Mn...Li-Wechselwirkung andeuten. DFT-Rechnungen für das gesamte Molekül **216** auf der Grundlage der kristallographischen Koordinaten sowie die berechneten WBI und die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) geben jedoch keine Hinweise auf stabilisierende Metall-Metall-Wechselwirkungen.

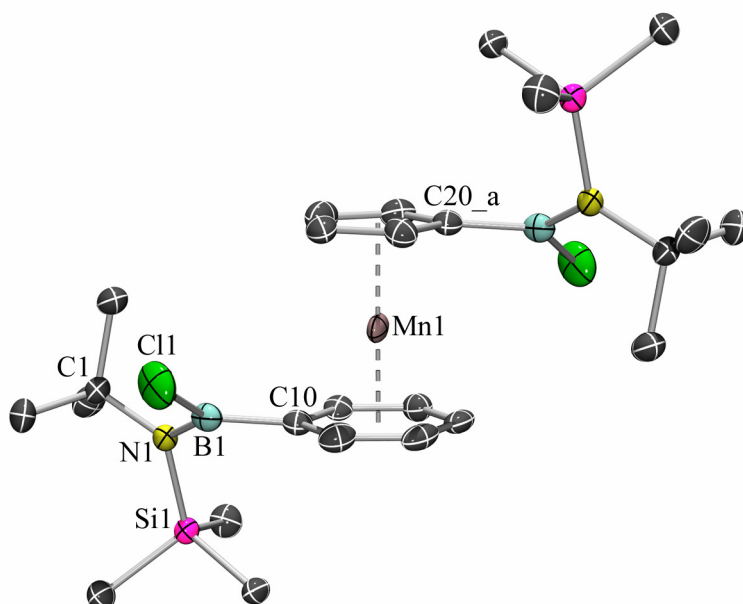
## 6.2 Darstellung von gespannten [*n*]Manganoarenophanen ( $n = 1, 2$ )

### 6.2.1 Umsetzung von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$ (**216**) mit $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)$



Die Umsetzung von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**) mit einem Äquivalent  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)$  in Hexan bei  $-78$  °C führt nicht zur Darstellung eines stark gespannten [1]Boramanganoarenophans, sondern zur Bildung des ungespannten 1,1'-disubstituierten Derivats  $[\text{Mn}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)\}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)\}]$  (**217**) in geringen Ausbeuten. Die gezielte Synthese von **217** gelingt durch die Reaktion von einem Überschuss  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**) in Heptan bei  $-30$  °C (Gl. 48). Der Reaktionsverlauf ist hierbei mit einem Farbwechsel der braunen Reaktionslösung nach tiefrot sowie der Bildung eines cremefarbenen LiCl-Niederschlags verbunden. Kristallisation aus Hexan bei  $-70$  °C liefert **217** analysenrein in Form eines roten Feststoffs mit einer Ausbeute von 56%. Aufgrund der hohen Löslichkeit von **217** in allen gängigen organischen Lösemitteln können keine besseren Ausbeuten isoliert werden. **217** erweist sich als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, kann unter einer Argonatmosphäre jedoch unbegrenzt gelagert werden. **217** zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Aufspaltungsmuster, das die Abwesenheit von Molekülspannung in diesem 1,1'-disubstituierten Komplex veranschaulicht. So werden die Signale der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wasserstoffatome des Cp-Rings als zwei Pseudotriplets ( $\delta = 4.27$  und  $4.34$ ) im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$

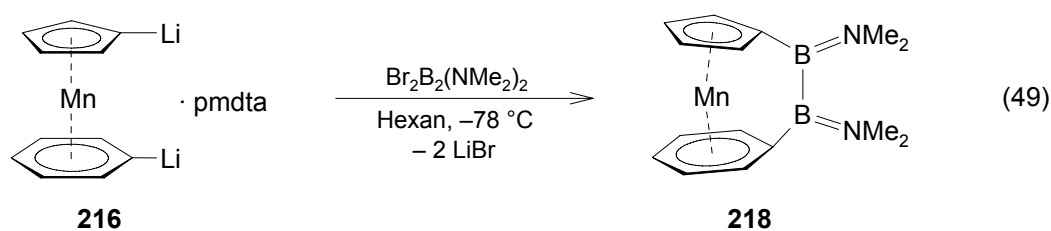
( $\delta = 3.83$ )<sup>[206]</sup> bei deutlich tieferem Feld detektiert. Dieses Merkmal wird zudem durch Signale der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringprotonen unterstrichen, die in Form von zwei Pseudotriplets für die *meta*- ( $\delta = 4.86$ ) und *para*-Protonen ( $\delta = 5.03$ ) sowie eines Pseudodoublets ( $\delta = 5.24$ ) beobachtet werden, wobei Letzteres eindeutig den *ortho*-Wasserstoffatomen zugeordnet werden kann. Analog zu den Signalen der Cht-Ringprotonen in den Trochrocen-Derivaten eignen sich vor allem die Protonen der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Einheit in *ortho*-Position zu den Substituenten als eine ausgezeichnete Sonde für das Ausmaß der vorhandenen Ringspannung. Demnach lässt das im Vergleich zur Stammverbindung **122** ( $\delta = 4.50$ )<sup>[206]</sup> signifikant entschirmte Signal der  $\alpha$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Protonen in **217** ( $\delta = 5.24$ ) eine nahezu ungestörte Sandwichgeometrie erwarten. Erwartungsgemäß werden fünf <sup>13</sup>C-NMR-Signale ( $\delta = 75.99$ – $80.05$ ) für die CH-Kohlenstoffatome der carbozyklischen Liganden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum detektiert, während die C<sub>ipso</sub>-Kohlenstoffatome aufgrund des Quadrupolmoments der Borkerne bei RT nicht beobachtet werden können.<sup>[91]</sup> Das Auftreten von jeweils zwei getrennten Signalen für die <sup>t</sup>Bu- und SiMe<sub>3</sub>-Gruppen sowohl im <sup>1</sup>H- (<sup>t</sup>Bu:  $\delta = 1.60, 1.61$ ; SiMe<sub>3</sub>:  $\delta = 0.10, 0.11$ ), als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (<sup>t</sup>Bu:  $\delta = 33.21, 33.27$ ; SiMe<sub>3</sub>:  $\delta = 6.11, 6.26$ ) sowie die Beobachtung von zwei <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen ( $\delta = 46.7$  und  $47.6$ ) belegt zweifelsfrei das Vorhandensein von zwei chemisch nichtäquivalenten Boratomen und somit den ungespannten Charakter von **217**.



**Abbildung 55.** Molekülstruktur von  $[\text{Mn}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)\}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)\}]$  (**217**). Symmetrie-vewandte Atompositionen sind mit <sub>a</sub> gekennzeichnet ( $-x, -y, -z$ ). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C10 1.5728(33), B1–C11 1.8133(29), B1–N1 1.4261(38), C10–B1–N1 123.28(21), C10–B1–C11 115.28(19), N1–B1–C11 121.39(21).

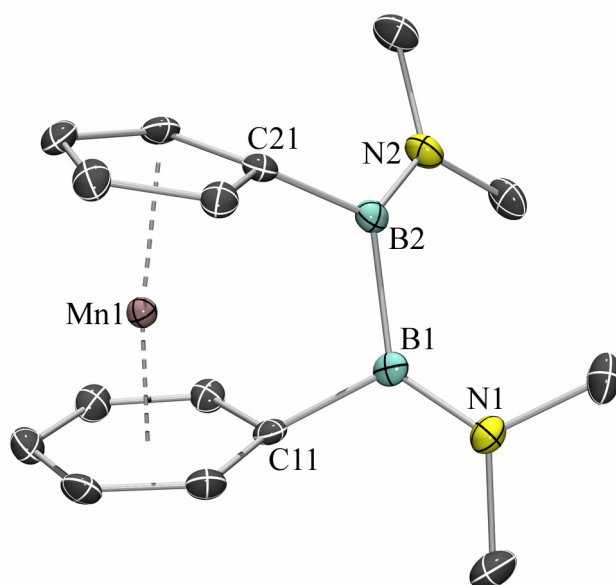
Die vorgeschlagene Molekülstruktur von **217** wird mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 55). Geeignete Einkristalle werden durch langsame Kristallisation aus Hexan bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten. Aufgrund einer schwerwiegenden Fehlordnung innerhalb des  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]$ -Fragments ist eine Diskussion dieser strukturellen Parameter nicht möglich. Die erhaltenen Daten spiegeln jedoch eindeutig den ungespannten Charakter von **217**, der auf die 1,1'-Disubstitution zurückzuführen ist, wider. So stehen die beiden carbozyklischen Liganden nahezu parallel zueinander, weshalb der Deformationswinkel  $\delta$  annähernd  $180^{\circ}$  beträgt. Das Borzentrum wird erwartungsgemäß in einer nur leicht verzerrten, trigonal-planaren Umgebung aufgefunden ( $\Sigma = 360.0^{\circ}$ ), wie aus den Bindungswinkeln von  $115.28(19)^{\circ}$ – $123.28(21)^{\circ}$  abgeleitet werden kann. Die B–N-Bindung [ $1.4261(38)\text{ \AA}$ ] liegt in einem Bereich, der typischerweise bei B=N-Doppelbindungen beobachtet wird, weshalb eine reguläre  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des Boratoms angenommen werden kann.

### 6.2.2 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**218**)



Durch Verwendung der größeren, zweiatomigen Diboran-Brücke gelingt die Darstellung eines gespannten [2]Manganoarenophans (**218**). Die Umsetzung von einem Äquivalent  $\text{Br}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$  mit einer Suspension von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**) in Hexan bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  resultiert in einer Farbänderung der Reaktionslösung von braun nach rot sowie in der Bildung eines weißen LiCl-Niederschlags. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Pentan bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**218**) in Form eines roten Feststoffs analytisch rein mit einer Ausbeute von 52% isoliert werden. Die bemerkenswert hohe Löslichkeit in allen gängigen Lösemitteln erschwert erneut eine Isolierung von **218** in höheren Ausbeuten, obwohl die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Reaktionskontrolle eine quantitative Umwandlung andeutet. **218** kann bei RT unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit über mehrere Monate ohne Anzeichen von Zersetzung aufbewahrt werden. Die Einführung der Diboran-Brücke führt zu einer Aufspaltung der Protonensignale der aromatischen Liganden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen des  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Rings zeigen zwei deutlich separierte Pseudotriplets ( $\delta = 4.10$  und  $4.20$ ), die gegenüber dem Signal der Ausgangsverbindung **122** ( $\delta = 3.83$ )<sup>[206]</sup> entschirmt aufgefunden

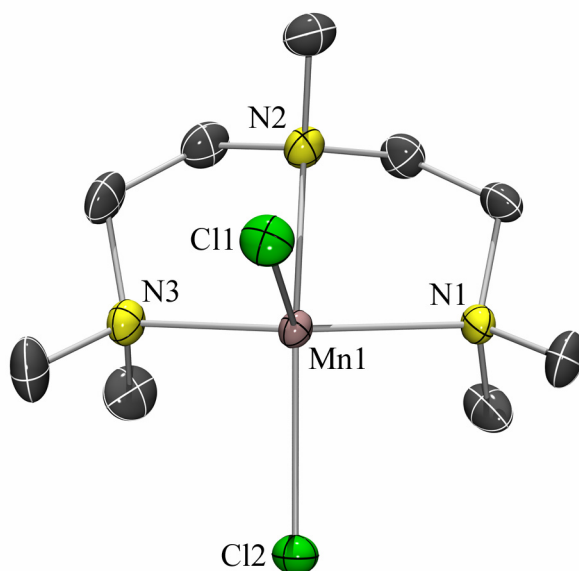
werden. In ähnlicher Weise spalten die entsprechenden Signale des Benzolrings zu einem Pseudodublett ( $\delta=4.62$ ), welches der dem verbrückenden Boratom benachbarten  $\text{CH}_{ortho}$ -Gruppe zugeordnet werden kann, und zu zwei getrennten Pseudotriplets für die *meta*- und *para*-ständigen Protonen ( $\delta=4.78$  und  $4.86$ ) mit einer relativen Intensität von 2:2:1 auf. Die deutliche Separierung der *ortho*- und *meta*-Wasserstoffkerne ( $\Delta\delta=0.16$  ppm) und der Hochfeldshift der Ersteren deuten auf die Gegenwart von signifikanter Molekülspannung in **218** hin. Die Beobachtung von drei  $^1\text{H}$ - ( $\delta=2.81$ ,  $2.84$  und  $2.92$ ) bzw. vier  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für die chemisch nichtäquivalenten Aminomethylgruppen von **218** lassen  $C_1$ -Symmetrie in Lösung vermuten. In Analogie zu den NMR-spektroskopischen Parametern von **217** werden die CH-Kohlenstoffatome in Form von fünf Signalen beobachtet ( $\delta=72.01$ – $77.23$ ), während die  $C_{ipso}$ -Kohlenstoffatome erneut nicht detektiert werden können. Sowohl diese Befunde, als auch die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz von **218** ( $\delta=46.3$ ) stehen im Einklang mit den für das entsprechende [2]Boratrochrocenophan **142** gefundenen Daten.<sup>[213]</sup> Der Einbau der Diboran-Brücke wird durch die Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall belegt (Abb. 56).



**Abbildung 56.** Molekülstruktur von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**218**). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1–C11 2.0620(21), Mn1–C12 2.0736(22), Mn1–C13 2.0856(22), Mn1–C14 2.1003(23), Mn1–C15 2.1009(22), Mn1–C16 2.0655(22), Mn1–C21 2.0939(21), Mn1–C22 2.0763(21), Mn1–C23 2.1261(22), Mn1–C24 2.1283(22), Mn1–C25 2.1023(22), C11–B1 1.5964(32), C21–B2 1.5848(33), B1–B2 1.7272(34), B1–N1 1.3870(31), B2–N2 1.3932(31), Mn1– $X_{\text{Cp}}$  1.721, Mn1– $X_{\text{Ph}}$  1.524, C11–B1–B2 107.63(18), C21–B2–B1 110.30(18),  $X_{\text{Cp}}$ –Mn1– $X_{\text{Ph}}$  171.3, C11–B1–B2–C21 43.91(23),  $X_{\text{Cp}}$ –C11–C21– $X_{\text{Ph}}$  20.2,  $\alpha = 11.75(14)$  ( $X_{\text{Cp}}$  bzw.  $X_{\text{Ph}}$  = Schwerpunkte der  $\text{C}_5\text{H}_4$ - und  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ringe).

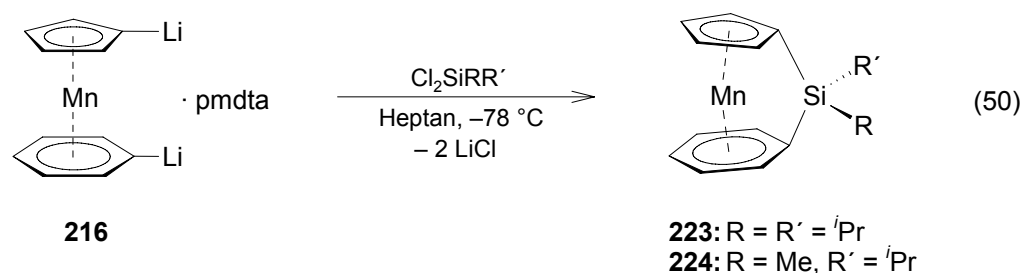
Komplex **128** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Da sich die Strukturparameter beider Moleküle kaum unterscheiden, wird im Folgenden nur eine Struktur diskutiert. Die Verbrückung der beiden carbozyklischen Liganden führt erwartungsgemäß zu einer deutlichen Abweichung von der idealen coplanaren Anordnung, wie sie bei den ungespannten Verbindungen **216** und **217** auftritt. Die Deformation ist bei der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Einheit signifikant stärker ausgeprägt als bei der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Einheit [mittlere Abweichung für Cp = 0.0038 Å und Ph = 0.0163 Å], was zudem durch die Winkel  $\beta_{\text{Cp}} = 18.7^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Ph}} = 23.6^\circ$  veranschaulicht wird. Demnach scheint der Benzolligand aufgrund der größeren Flexibilität besser zur Absorption von Molekülspannung geeignet zu sein als der Cp-Ligand. Analoge Beobachtungen werden bei den verwandten [n]Trochrocenophanen gemacht, wobei die Unterschiede zwischen der Cht- und der Cp-Einheit deutlich ausgeprägter sind. Die oben genannte Abwinkelung hat eine moderate Ringspannung des Moleküls zur Folge, die durch den Kippwinkel  $\alpha = 11.75(14)^\circ$  sowie den Deformationswinkel  $\delta = 171.1^\circ$  zum Ausdruck kommt. Das analoge [2]Boraferrocenophan **34** zeigt nahezu identische Parameter [ $\alpha = 12.8^\circ$ ;  $\delta = 170.1^\circ$ ;  $\beta_{\text{Cp}} = 20.6^\circ$ ],<sup>[34]</sup> was auf eine vergleichbare Molekülspannung hindeutet. Die geringfügig größere Moleküldeformation im Diboran-verbrückten Bis(benzol)vanadium-Derivat **149** [ $\alpha = 14.40(5)^\circ$ ] sowie die geringere Abwinkelung in den Chrom-basierten Komplexen **102** [ $\alpha = 10.1^\circ$ ]<sup>[184]</sup> und **142** [ $\alpha = 8.9^\circ$ ]<sup>[213]</sup> spiegelt hingegen den Trend der Ring–Ring-Abstände in diesen Sandwichsystemen wider. Die Flexibilität der zweiatomigen Brücke führt erneut dazu, dass die Lage der carbozyklischen Liganden zueinander signifikant von einer ekliptischen Anordnung abweicht, wie aus den Torsionswinkeln C11–B1–B2–C21 = 43.91(23)° bzw. X<sub>Cp</sub>–C11–C21–X<sub>Ph</sub> = 20.2° abgeleitet werden kann. Des Weiteren manifestiert sich die Molekülspannung in den C<sub>ipso</sub>–B–B-Bindungswinkeln [C11–B1–B2 = 107.63(18)°; C21–B2–B1 = 110.30(18)°], die erheblich kleiner sind, als man für ein ideal sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Boratom erwarten würde. Im Gegensatz zu diesen Befunden werden die Mn–C-Bindungslängen zum Fünfring [2.0763(21)–2.1283(22) Å] und zum Sechsring [2.0620(21)–2.1009(22) Å] kaum durch die Verbrückung beeinflusst und werden demnach in einem vergleichbaren Bereich aufgefunden wie die Mn–CH-Bindungsabstände in **216** [2.0443(31)–2.1168(27) Å].

Im Verlauf der Aufarbeitung von **218** können zudem noch blass-rosa Kristalle isoliert werden, deren Zusammensetzung durch eine Röntgenstrukturanalyse zu  $[\text{MnCl}_2(\text{pmdta})]$  (**219**) bestimmt werden kann (Abb. 57).<sup>[270]</sup> **219** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, wobei aufgrund der vergleichbaren Strukturparameter nur ein Molekül diskutiert wird. Die Geometrie um das Mn-Zentrum kann am besten durch eine verzerrt quadratisch-pyramidale Anordnung mit dem Chloratom C11 in der apikalen Position beschrieben werden. Die vier basalen Atome sind annähernd coplanar mit einer mittleren Abweichung aus der Ebene von 0.1465 Å. Die analoge Eisen-basierte Verbindung  $[\text{FeCl}_2(\text{pmdta})]$  (**220**)<sup>[271]</sup> ist isostrukturell und weist demnach ähnliche Bindungsverhältnisse auf. Die Mn–Cl-Bindungslängen unterscheiden sich erwartungsgemäß deutlich für die apikale Mn1–C11- [2.3672(13) Å] und die basale Mn1–Cl2-Bindung [2.4002(13) Å]. Die Mn–Cl-Bindungsabstände sind jedoch deutlich kürzer als in den vergleichbaren vierkernigen oder polymeren Verbindungen  $[\text{Mn}_4(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_2(\text{tmeda})_4]$  (**221**) bzw.  $[\text{MnCl}_2(\text{tmeda})]_n$  (**222**) [2.536–2.610 Å].<sup>[272]</sup> Die Mn–N-Bindungen können hingegen in zwei Gruppen aufgeteilt werden: 1) Die endständigen pmdta-Stickstoffatome [2.2396(41) und 2.2730(38) Å]; 2) Das verbrückende pmdta-Stickstoffatom N2 [2.3572(42) Å], dessen Bindung zum Manganzentrum signifikant länger ist.



**Abbildung 57.** Molekülstruktur von  $[\text{MnCl}_2(\text{pmdta})]$  (**219**). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1–C11 2.3672(13), Mn1–Cl2 2.4002(13), Mn1–N1 2.2730(38), Mn1–N2 2.3572(42), Mn1–N3 2.2396(41).

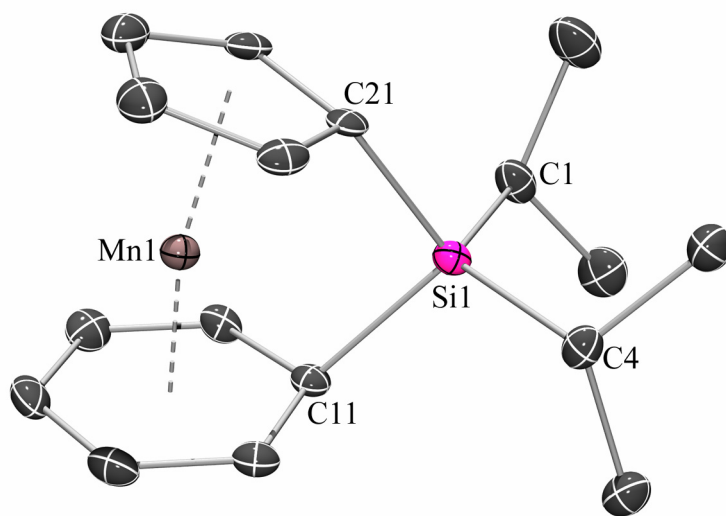
6.2.3 Darstellung, Eigenschaften und Charakterisierung von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiRR}']$   
 (223:  $R = R' = {}^i\text{Pr}$ ; 224:  $R = \text{Me}$ ,  $R' = {}^i\text{Pr}$ )



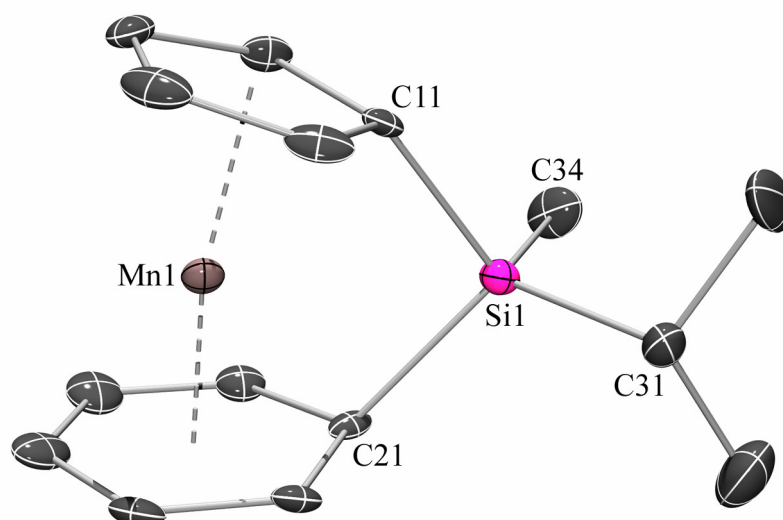
Die Umsetzung von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**) mit einem Äquivalent  $\text{Cl}_2\text{Si}^i\text{Pr}_2$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{SiMe}^i\text{Pr}$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  führt nach Erwärmen auf RT in beiden Fällen zu einem Farbwechsel der braunen Reaktionsmischung nach tiefrot sowie der Bildung eines cremefarbenen Niederschlags (Gl. 50). Aufarbeitung und Kristallisation aus gesättigten Heptan-Lösungen bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  liefert die *ansa*-Komplexe  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiRR}']$  **223** ( $R = R' = {}^i\text{Pr}$ ) und **224** ( $R = \text{Me}$ ,  $R' = {}^i\text{Pr}$ ) analysenrein in Form von rosafarbenen, mikrokristallinen Feststoffen mit Ausbeuten von 59% bzw. 67%. Beide Komplexe sind in aliphatischen Lösemitteln mäßig, in Benzol oder Toluol jedoch sehr gut löslich. Sowohl **223**, als auch **224** erweisen sich als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, zeigen bei RT unter einer Argonatmosphäre jedoch keine Tendenz zur Zersetzung. Durch den Einbau der kleineren Silicium-Brücke unterscheiden sich die  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **223** und **224** deutlich von jenem von **218**. In Übereinstimmung mit einer stärker verzerrten Molekülstruktur sind die Signale der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen der Cp-Ringe (**223**:  $\delta = 3.70$  und  $4.15$ ,  $\Delta\delta = 0.45$  ppm; **224**:  $\delta = 3.69$  und  $4.14$ ,  $\Delta\delta = 0.45$  ppm) signifikant weiter voneinander getrennt als in **218** ( $\Delta\delta = 0.10$  ppm). Einen ähnlichen Zusammenhang zwischen dem Grad der Moleküldeformation und der Aufspaltung der Protonen der carbozyklischen Liganden wurde bereits ausgiebig bei den substituierten Trochrocen-Derivaten **187–197** diskutiert. Das Pseudodublett (**223**:  $\delta = 4.21$ ) bzw. das Multiplett (**224**:  $\delta = 4.21$ ), welche den  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ -Gruppen der Benzolringe in Nachbarschaft zu den verbrückenden Siliciumatomen zugeordnet werden, sind zu deutlich höherem Feld verschoben als die Signale der *meta*- und *para*-ständigen Protonen (**223**:  $\delta = 4.78$  und  $4.96$ ; **224**:  $\delta = 4.79$  und  $4.96$ ). Eine derart große Separierung der  $\text{CH}_{\text{ortho}}$ - und  $\text{CH}_{\text{meta}}$ -Wasserstoffatome (**223**:  $\Delta\delta = 0.57$  ppm; **224**:  $\Delta\delta = 0.58$  ppm) des  $\eta^6$ -koordinierten Benzolliganden im Vergleich zu **218** ( $\Delta\delta = 0.16$  ppm) ist ebenfalls ein charakteristisches Merkmal für stark gespannte Sandwichkomplexe und wurde bereits für die entsprechenden [1]- und [2]Bora-Derivate von Bis(benzol)chrom beschrieben.<sup>[184]</sup> Wie erwartet werden im  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **223** fünf



deutlich getrennte Resonanzen für die CH-Kohlenstoffatome der  $\pi$ -gebundenen Liganden beobachtet ( $\delta = 73.92\text{--}81.33$ ), während aufgrund der Symmetrierniedrigung von  $C_s$ - (**223**) zu  $C_1$ -Symmetrie (**224**) im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **224** neun Signale aufgefunden werden ( $\delta = 75.14\text{--}82.63$ ). In beiden Fällen können zusätzlich jeweils zwei charakteristische, hochfeldverschobene Signale detektiert werden, die eindeutig den  $^{\text{Cp}}\text{C}_{\text{ipso}}$ - bzw.  $^{\text{Ph}}\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatomen (**223**:  $\delta = 37.33$  und  $38.24$ ; **224**:  $\delta = 38.29$  und  $38.61$ ) zugeordnet werden können. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanzen liegen im erwarteten Bereich für derartige Verbindungen (**223**:  $\delta = 9.8$ ; **224**:  $\delta = 8.4$ ). Eine vergleichbare chemische Verschiebung wurde beispielsweise auch bei den analogen Trochrocen-Komplexen **189** und **190** gefunden ( $\delta = 12.5$  bzw.  $12.0$ ). Durch Umkristallisation aus Heptan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  werden sowohl von **223**, als auch von **224** geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten (Abb. 58 und 59). **223** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit einem, **224** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Ein Molekül **224** zeigt hierbei eine starke Fehlordnung, weshalb im Folgenden nur die nicht fehlgeordnete Struktur diskutiert wird.



**Abbildung 58.** Molekülstruktur von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}'\text{Pr}_2]$  (**223**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1–C11 2.0404(25), Mn1–C12 2.0591(22), Mn1–C13 2.1001(26), Mn1–C14 2.1194(26), Mn1–C15 2.1088(27), Mn1–C16 2.0685(26), Mn1–C21 2.0747(24), Mn1–C22 2.0885(27), Mn1–C23 2.1177(28), Mn1–C24 2.1267(26), Mn1–C25 2.0853(26), C11–Si1 1.9017(26), C21–Si1 1.8888(26), Mn1– $X_{\text{Cp}}$  1.715, Mn1– $X_{\text{Ph}}$  1.527, C11–Si1–C21 95.00(11), C11–Si1–C1 112.19(11), C11–Si1–C4 110.77(12), C21–Si1–C1 111.26(12), C21–Si1–C4 109.84(12), C1–Si1–C4 115.85(12),  $X_{\text{Cp}}$ –Mn1– $X_{\text{Ph}}$  167.4,  $X_{\text{Ph}}$ –C11–C21– $X_{\text{Cp}}$   $-0.8$ ,  $\alpha = 16.97(14)$  ( $X_{\text{Cp}}$  bzw.  $X_{\text{Ph}}$  = Schwerpunkte des  $\text{C}_5\text{H}_4$ - bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Rings).



**Abbildung 59.** Molekülstruktur von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}'\text{Pr}]$  (**224**). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1–C11 2.0608(38), Mn1–C12 2.0603(42), Mn1–C13 2.1103(45), Mn1–C14 2.1472(39), Mn1–C15 2.0935(37), Mn1–C21 2.0377(39), Mn1–C22 2.0770(43), Mn1–C23 2.1308(50), Mn1–C24 2.1101(50), Mn1–C25 2.1142(40), Mn1–C26 2.0655(37), C11–Si1 1.8758(41), C21–Si1 1.8855(44), Mn1– $X_{\text{Cp}}$  1.696, Mn1– $X_{\text{Ph}}$  1.542, C11–Si1–C21 94.85(17), C11–Si1–C31 111.56(21), C11–Si1–C34 111.33(21), C21–Si1–C31 112.54(19), C21–Si1–C34 112.63(26), C31–Si1–C34 112.70(26),  $X_{\text{Cp}}\text{-Mn1-}X_{\text{Ph}}$  168.1,  $X_{\text{Cp}}\text{-C11-C21-}X_{\text{Ph}}$  -0.3,  $\alpha = 17.21(25)$  ( $X_{\text{Cp}}$  bzw.  $X_{\text{Ph}}$  = Schwerpunkte des  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-}$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$ Rings).

In Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten von **223** und **224** in Lösung ist die Einführung einer einatomigen Silicium-Brücke mit einer stärker ausgeprägten Moleküldeformation im Vergleich zu dem [2]Boramanganoarenophan **218** verbunden. Während die Cr–C-Bindungslängen nicht von der kleineren Brücke beeinflusst werden und demnach in einem ähnlich breiten Bereich aufgefunden werden [**223**: 2.0404(25)–2.1194(26) Å; **224**: 2.0377(39)–2.1308(50) Å], zeigt sich die gesteigerte Molekülspannung jeweils in einem größerem Neigungswinkel  $\alpha$  [**223**:  $\alpha = 16.97(14)^\circ$ ; **224**:  $\alpha = 17.21(25)^\circ$ ] sowie einem kleineren Deformationswinkel  $\delta$  [**223**:  $\delta = 167.4^\circ$ ; **224**:  $\delta = 168.1^\circ$ ]. Diese Parameter liegen in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei dem analogen [1]Silatrochrocenophan **189** [ $\alpha = 15.83(9)^\circ$  bzw.  $\delta = 168.4^\circ$ ], was auf die ähnlichen Ring–Ring-Abstände in diesen Systemen zurückzuführen ist. Erneut zeigen die entsprechenden Silicium-verbrückten Derivate von Ferrocen ( $\alpha = 19.1^\circ$ )<sup>[71]</sup> bzw. Trocicen ( $\alpha = 24.1^\circ$ )<sup>[209]</sup> eine signifikant höhere Ringspannung und dementsprechend größere tilt-angle  $\alpha$ . Die Abweichung der  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$ Einheit von der Planarität [**223**: mittlere Abweichung für Cp = 0.0050 Å und Cht = 0.0287 Å; **224**: mittlere Abweichung für Cp = 0.0062 Å und Cht = 0.0288 Å] ist im Vergleich zu **218** deutlich stärker ausgeprägt, was

sich auch in den entsprechenden Winkeln  $\beta$  widerspiegelt [**223**:  $\beta_{\text{Cp}} = 34.9^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Ph}} = 41.6^\circ$ ; **224**:  $\beta_{\text{Cp}} = 34.9^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Ph}} = 40.8^\circ$ ]. Der gespannte Charakter von **223** und **224** manifestiert sich zudem in der verzerrt tetraedrischen Geometrie der Siliciumzentren. Die  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-Si-C}_{\text{Ph}}$ -Öffnungswinkel  $\theta$  [**223**:  $\theta = 95.00(11)^\circ$ ; **224**:  $\theta = 94.85(17)^\circ$ ] weichen signifikant vom idealen Tetraederwinkel eines  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Siliciumatoms ab und bedingen deshalb eine Aufweitung der gegenüber liegenden Winkel [**223**:  $\text{C1-Si1-C4} = 115.85(12)^\circ$ ; **224**:  $\text{C31-Si1-C34} = 112.70(26)^\circ$ ] (*scissoring effect*). Vergleichbare Effekte wurden schon bei den analogen [1]Sila- und [1]Germa-Derivaten von Trochrocen beobachtet.

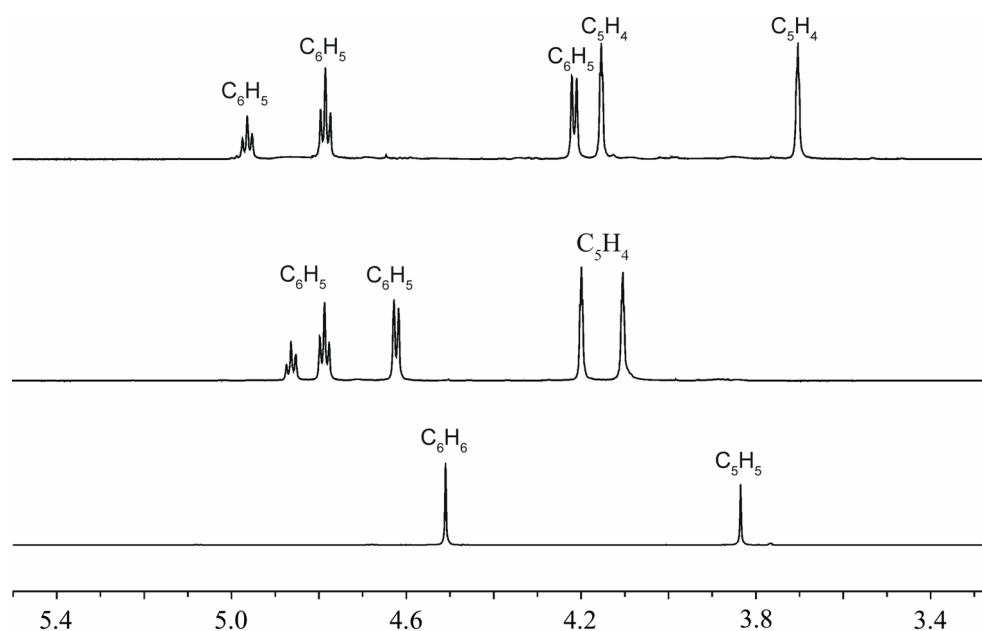
### 6.3 NMR-Spektroskopie

Wie bei den analogen Trochrocen-Derivaten werden auch bei den substituierten  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ -Komplexen charakteristische Merkmale in den NMR-Spektren aufgefunden, welche mit dem Ausmaß der Moleküldeformation assoziiert sind (Tab. 13). Aufgrund der vergleichsweise geringen Anzahl an [n]Manganoarenophanen ist jedoch eine allgemeingültige Korrelation nicht zugänglich. Wie aus Tabelle 13 hervorgeht, erweist sich die chemische Verschiebung der  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Siliciumverbrückten *ansa*-Komplexe **223** und **224** als geeignete Sonde zur Abschätzung der vorhandenen Molekülspannung. So zeigen die  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome sowohl für die  $\text{C}_5\text{H}_4$ -, als auch die  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Einheiten signifikant hochfeldverschobene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen (**223**:  $\delta = 37.33$  und  $38.24$ ; **224**:  $\delta = 38.29$  und  $38.61$ ) im Vergleich zur Ausgangsverbindung **122** ( $\delta = 69.61$  und  $72.98$ ).<sup>[206]</sup> Die Untersuchung der  $^1\text{H}$ -NMR-Parameter lässt einen analogen Trend erkennen. Die Separierung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cp-Ringprotonen offenbart eine eindeutige Abhängigkeit von der Moleküldeformation, wobei aus der zunehmenden Abwinkelung der carbozyklischen Liganden ein entsprechend größerer Abstand resultiert (Abb. 60). Interessant ist hierbei, dass diese Signale im Wesentlichen geringfügig entschirmt beobachtet werden (vgl. **122**:  $\delta = 3.66$ ).<sup>[206]</sup> Noch deutlicher manifestiert sich die ansteigende Moleküldeformation in den hochfeldverschobenen  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ -Protonen im Vergleich zu den *meta*- und *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ -Protonen sowie in einer zunehmenden Separierung von den *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ringprotonen (Abb. 60). Während die *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wasserstoffatome in den gespannten *ansa*-Komplexen **218**, **223** und **224** im Vergleich zu den anderen Benzolprotonen ( $\delta = 4.78\text{--}5.03$ ) deutlich getrennt ( $\Delta\delta = 0.16\text{--}0.58$  ppm) und signifikant abgeschirmt ( $\delta = 4.21\text{--}4.62$ ) detektiert werden, weist das ungespannte Derivat **217** einen deutlichen Tieffeldshift auf ( $\delta = 5.24$ ).

**Tabelle 13.** Ausgewählte NMR-spektroskopische [ppm] und strukturelle Daten [ $\text{\AA}$  bzw.  $^\circ$ ].

	122	217	218	223	224
$\delta(\alpha\text{-Cp})^a$		4.27	4.10	3.70	3.69
$\delta(\beta\text{-Cp})^a$	3.83	4.34	4.20	4.15	4.14
$\Delta\delta(\text{Cp})^b$	–	0.07	0.10	0.45	0.45
$\delta(o\text{-Ph})^a$		5.24	4.62	4.21	4.21
$\delta(m\text{-Ph})^a$	4.50	4.86	4.78	4.78	4.79
$\delta(p\text{-Ph})^a$		5.03	4.86	4.96	4.96
$\Delta\delta(\text{Ph})^c$	–	–0.37	0.16	0.57	0.58
$\delta(\text{C}_{\text{ipso}})^d$	69.61/72.98	– <sup>e</sup>	– <sup>e</sup>	37.33/38.24	38.29/38.61
$\alpha [^\circ]$	–	– <sup>f</sup>	11.26	16.97	17.21
$\text{Cr}^{\text{Cp}}\text{C}_{\text{ipso}} [\text{\AA}]$	–	– <sup>f</sup>	2.094	2.075	2.061
$\text{Cr}^{\text{Ph}}\text{C}_{\text{ipso}} [\text{\AA}]$	–	– <sup>f</sup>	2.062	2.040	2.038

<sup>a</sup>  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. <sup>b</sup>  $\Delta\delta = \delta(\beta\text{-Cp}) - \delta(\alpha\text{-Cp})$ . <sup>c</sup>  $\Delta\delta = \delta(m\text{-Ph}) - \delta(o\text{-Ph})$ . <sup>d</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. <sup>e</sup> nicht detektiert. <sup>f</sup> nicht erhältlich.

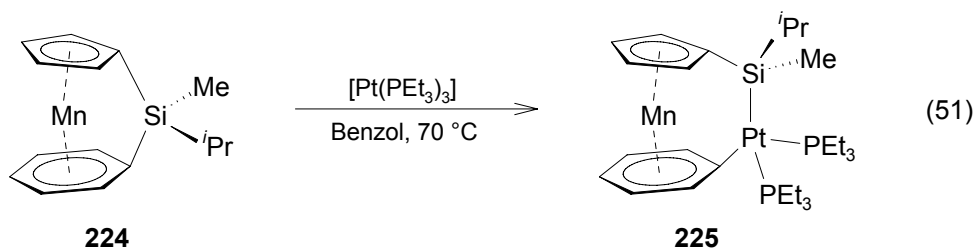


**Abbildung 60.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im Bereich der carbozyklischen Liganden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**122**; Unten), von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**218**; Mitte) sowie von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Si}^i\text{Pr}_2]$  (**223**, Oben).

In Analogie zu der Diskussion bei den Trochrocen-Derivaten lassen sich diese Veränderungen zum Großteil auf die signifikant verkürzten Mn–C<sub>ipso</sub>-Abstände in den gespannten Komplexen zurückführen, wodurch die Elektronendichte vor allem am C<sub>ipso</sub>-Kohlenstoffatom und den benachbarten CH<sub>ortho</sub>-Gruppen deutlich erhöht wird.

#### 6.4 Reaktivität von $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)SiMe^iPr]$ (**224**)

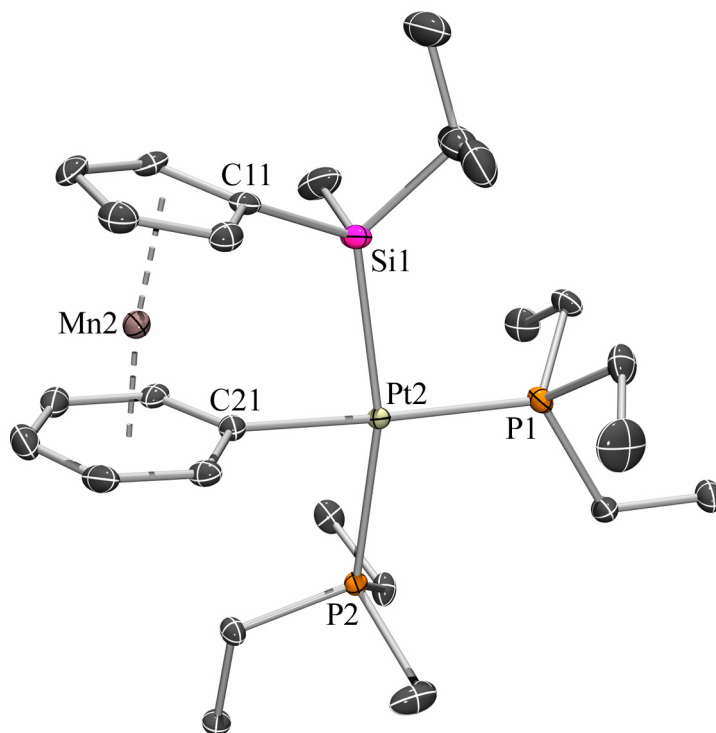
Das gespannte [1]Silatrochrocenophan **190** zeigt eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber niedervalenten Übergangsmetallkomplexen. Die stöchiometrische Reaktion mit  $[Pt(PEt_3)_3]$  liefert beispielsweise das Insertionsprodukt  $[Cr(\eta^5-C_5H_4)Si(Me^iPr)Pt(PEt_3)_2(\eta^7-C_7H_6)]$  (**199**), wohingegen die katalytische Umsetzung mit Karstedt's Katalysator in der Bildung der oligomeren Verbindung  $[(\eta^7-C_7H_6)Cr(\eta^5-C_5H_4)SiMe^iPr]_n$  (**201**; n = ca. 6) resultiert. Das analoge [1]Silamanganoarenophan **224** weist mit einem tilt-angle  $\alpha = 17.21(25)^\circ$  eine vergleichbare Moleküldeformation auf, weshalb eine ähnliche Reaktivität vermutet werden kann.



Die Umsetzung von  $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)SiMe^iPr]$  (**224**) mit einem Äquivalent  $[Pt(PEt_3)_3]$  bei 70 °C in Benzol ist mit einer Farbänderung der rosafarbenen Reaktionslösung nach tiefrot verbunden (Gl. 51). Die Reaktion kann durch Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt werden und erweist sich nach 24 h als quantitativ. Aufarbeitung und Kristallisation aus Heptan bei  $-30^\circ C$  liefert  $[Mn(\eta^5-C_5H_4)Si(Me^iPr)Pt(PEt_3)_2(\eta^6-C_6H_5)]$  (**225**) in Form eines roten, kristallinen Feststoffs analytisch rein mit einer Ausbeute von 69%. Wie zu erwarten ist **225** außergewöhnlich empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, kann allerdings unter einer Argonatmosphäre bei RT ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von **225** ist erwartungsgemäß vergleichbar zu dem der analogen Trochrocen-Verbindung **199** und zeigt zwei nahe beieinander liegende, jedoch deutlich getrennte Dubletts für die beiden chemisch nichtäquivalenten Phosphorkerne ( $\delta = 7.62$  und  $8.53$ ) mit einer P–P-Kopplungskonstante von  $J_{P,P} = 18.3$  Hz. Die charakteristischen  $^{31}P$ – $^{195}Pt$ -Satelliten können für beide Phosphorkerne mit Kopplungskonstanten  $J_{P,Pt} = 2069.9$  Hz bzw.  $880.9$  Hz in Form von Dubletts detektiert werden, wobei die Letztere aufgrund des starken *trans*-Einflusses des Silylsubstituenten einen deutlich kleineren

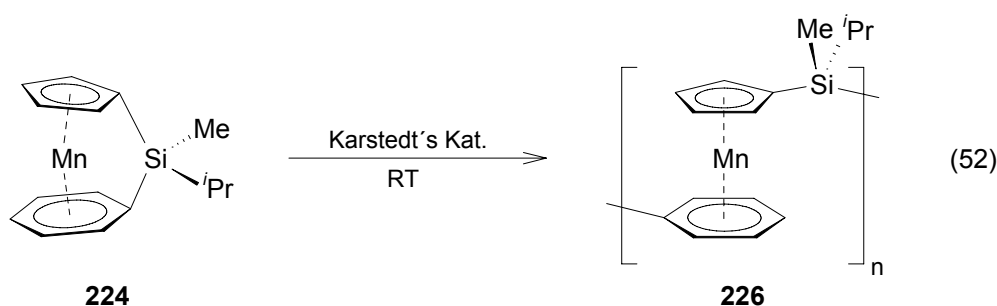
Wert annimmt. Vergleichbare  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter werden auch bei **199** gefunden ( $\delta = 6.61$  und  $8.62$ ;  $J_{\text{P,P}} = 18.3$  Hz;  $J_{\text{P,Pt}} = 2000.1$  Hz bzw.  $947.2$  Hz) und bestätigen somit die vorgeschlagene Zusammensetzung von **225**. Da das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur auf ein entstandenes Produkt hindeutet, ist die Insertion des Pt(0)-Fragments regioselektiv in eine der Si–C-Bindungen erfolgt, wie schon für die analogen Chrom- (**198**, **199**)<sup>[212]</sup> und Titan-Verbindungen (**125**)<sup>[214]</sup> berichtet wurde. Das charakteristische Aufspaltungsmuster der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für die carbozyklischen Liganden kann selbst auf einem hochauflösenden NMR-Spektrometer bei RT erneut nicht aufgelöst werden und es treten lediglich sehr breite Singulets sowohl für die  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Einheit ( $\delta = 4.62$ – $5.00$ ), als auch für den  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ring ( $\delta = 3.90$ ,  $4.03$  und  $4.16$ ) auf, was auf die große Flexibilität der zweiatomigen Si–Pt-Brücke zurückgeführt werden kann. Das unsymmetrische Substitutionsmuster am Siliciumatom sowie die Gegenwart der beiden chemisch nicht-äquivalenten  $\text{PEt}_3$ -Gruppen führen dazu, dass die entsprechenden Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Form von breiten und komplexen Multipletts beobachtet werden und dementsprechend nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die Regioselektivität der  $^{\text{Ph}}\text{C}_{\text{ipso}}$ -Si-Bindungsspaltung wird durch die Bestimmung der Molekülstruktur von **225** im Kristall belegt (Abb. 61). **225** kristallisiert isostrukturell zu  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}^i\text{Pr})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$  (**199**) in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und enthält zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. Ein Molekül zeigt hierbei eine stark ausgeprägte Fehlordnung der *ansa*-Brücke, weshalb im Folgenden nur die nicht fehlgeordnete Struktur diskutiert wird. Das Pt-Zentrum ist in Analogie zu **199** geringfügig verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Die Pt2–P2-Bindung ist hierbei, wie auch in **199** beobachtet, aufgrund des ausgeprägten *trans*-Effektes der Silylgruppe mit  $2.3914(16)$  Å deutlich länger als die Pt2–P1-Bindung [ $2.3006(14)$  Å], wohingegen die Pt2–Si1- [ $2.3914(16)$  Å] und Pt2–C21-Abstände [ $2.0863(56)$  Å] sowie die C21–Pt2–Si1- [ $82.38(15)^\circ$ ] und P1–Pt2–P2-Bindungswinkel [ $98.94(5)^\circ$ ] alle im erwarteten Bereich liegen. Die thermodynamische Triebkraft dieser Reaktion ist wiederum durch die Verringerung der Molekülspannung beim Übergang von **224** zu **225** gegeben. Dementsprechend ist die Insertion des  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragments in die gespannte  $^{\text{Ph}}\text{C}_{\text{ipso}}$ -Si-Bindung mit einer Verkleinerung des Neigungswinkel  $\alpha = 8.98(41)^\circ$  sowie einer Aufweitung des Deformationswinkels  $\delta = 172.4^\circ$  im Vergleich zum [1]Silamanganarenophan **224** [ $\alpha = 17.21(25)^\circ$ ;  $\delta = 168.1^\circ$ ] verbunden. Die analogen Titan- ( $\alpha = 13.5^\circ$ ) bzw. Vanadium-Verbindungen ( $\alpha = 10.6^\circ$ ) zeigen aufgrund des größeren Ring–Ring-Abstands eine stärkere Abwinkelung der  $\pi$ -gebundenen Liganden,<sup>[214]</sup> wohingegen **199** erwartungsgemäß vergleichbare Parameter aufweist. Wie in den vorherigen Strukturdiskussionen der gespannten *ansa*-Mangan-Komplexe gezeigt werden konnte, ist die E– $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindung zu dem carbozyklischen Liganden am Sechsring geringfügig stärker gespannt als am Fünfring, was

durch die Winkel  $\beta_{\text{Ph}} > \beta_{\text{Cp}}$  verdeutlicht wurde [vgl. **224**:  $\beta_{\text{Cp}} = 34.9^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Ph}} = 40.8^\circ$ ]. Demnach sollte die Insertion des Pt(0)-Zentrums in die gespannte  $^{\text{Ph}}\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si}$ -Bindung bevorzugt ablaufen, was durch die strukturelle Charakterisierung von **225** auch bestätigt werden kann. Die deutlich verringerte Moleküldeformation manifestiert sich dementsprechend in einer geringeren Abweichung der aromatischen Liganden von der Planarität [mittlere Abweichung für  $\text{Cp} = 0.0050 \text{ \AA}$  und  $\text{Cht} = 0.0149 \text{ \AA}$ ] und in den signifikant verkleinerten Winkeln  $\beta_{\text{Cp}} = 11.1^\circ$  bzw.  $\beta_{\text{Ph}} = 3.6^\circ$  im Vergleich zu **224** [mittlere Abweichung für  $\text{Cp} = 0.0062 \text{ \AA}$  und  $\text{Cht} = 0.0288 \text{ \AA}$ ]. Die Cr–C-Bindungslängen werden hingegen nicht von der größeren, zweiatomigen Brücke beeinflusst und befinden sich demnach in einem ähnlich breiten Bereich [2.0551(57)–2.1159(57)  $\text{ \AA}$ ], der auch bei den [n]Manganoarenophanen **218**, **223** und **224** beobachtet wird.



**Abbildung 61.** Molekülstruktur von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}^i\text{Pr})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]$  (**225**). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{ \AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Mn2–C11 2.0753(57), Mn2–C12 2.0792(58), Mn2–C13 2.1159(57), Mn2–C14 2.0871(64), Mn2–C15 2.0551(57), Mn2–C21 2.0862(55), Mn2–C22 2.0773(57), Mn2–C23 2.0805(62), Mn2–C24 2.0810(65), Mn2–C25 2.0594(64), Mn2–C26 2.0609(56), C11–Si1 1.8883(61), C21–Pt2 2.0863(56), Si1–Pt2 2.3914(16), Pt2–P1 2.3006(14), Pt2–P2 2.3719(13), Mn2– $\text{X}_{\text{Cp}}$  1.693, Mn2– $\text{X}_{\text{Ph}}$  1.516, C11–Si1–Pt2 114.72(18), C21–Pt2–Si1 82.38(15), C21–Pt2–P2 85.68(15), Si1–Pt2–P1 94.08(5), P1–Pt2–P2 98.94(5),  $\text{X}_{\text{Cp}}\text{-Mn2-X}_{\text{Ph}}$  172.4,  $\text{X}_{\text{Cp}}\text{-C11-C21-X}_{\text{Ph}}$  9.7, C11–Si1–Pt2–C21 19.32(26),  $\alpha = 8.98(41)$  ( $\text{X}_{\text{Cp}}$  bzw.  $\text{X}_{\text{Ph}}$  = Schwerpunkte des  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-}$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$ Rings).

Die Übergangsmetall-katalysierte ROP von gespannten [1]Silaferrocenophanen stellt eine sehr effiziente Methode zur Darstellung von hochmolekularen Polymeren dar und erweist sich zudem in der Polymerisation der Silicium-verbrückten Derivate **151** und **190** als erfolgreich. Es kann deshalb vermutet werden, dass die analogen [1]Silamanganoarenophane unter Pt(0)-Katalyse ebenfalls zur Polymerisation gebracht werden können. Da die gespannte  $^{\text{Ph}}\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si}$ -Bindung in **224** durch  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$  selektiv unter Insertion des Pt-Fragments gespalten werden kann, befassen sich weiterführende Experimente mit katalytischen Umsetzungen.



Die Umsetzung von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**224**) mit 2.5 mol% Karstedt's Katalysator in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT führt zu einer schwach-roten Lösung sowie zur Bildung eines rosafarbenen, feinen Niederschlags. Die Reaktion wird mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt, und die erhaltenen Daten belegen den allmählichen Verbrauch der Ausgangsverbindung innerhalb von 3 d sowie die Entstehung von neuen breiten Signalen, die einem oligomeren bzw. polymeren Produkt zugeordnet werden können. Es sollte erwähnt werden, dass die NMR-Spektren keinerlei Hinweise auf lösliche Neben- und Zersetzungsprodukte enthalten. Ausfällen aus Pentan und Zentrifugation liefert  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}^i\text{Pr}]_n$  (**226**) in Form eines blass-rosafarbenen Pulvers mit einer Ausbeute von 45%. **226** erweist sich erwartungsgemäß als äußerst schlecht löslich in allen gängigen organischen Lösemitteln, weshalb eine direkte NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht möglich ist. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Reaktionslösung gegen Ende der Umsetzung deuten jedoch eindeutig auf eine erfolgreiche Polymerisation von **225** hin. In Übereinstimmung mit der Bildung einer oligomeren bzw. polymeren Verbindung werden charakteristische breite Signale für die Methylgruppen der Silicium-gebundenen Substituenten ( $\delta = 0.19$  und  $1.08$ ), für die Cp-Ringprotonen ( $\delta = 4.04$ ) sowie für die  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Protonen ( $\delta = 4.72$ ) mit einem relativen Integrationsverhältnis von 3:7:4:5 beobachtet. Die vollständige Charakterisierung von **226** und die Bestimmung des Molekulargewichts durch SAXS-Experimente zur Bestätigung des polymeren Charakters stehen noch aus.

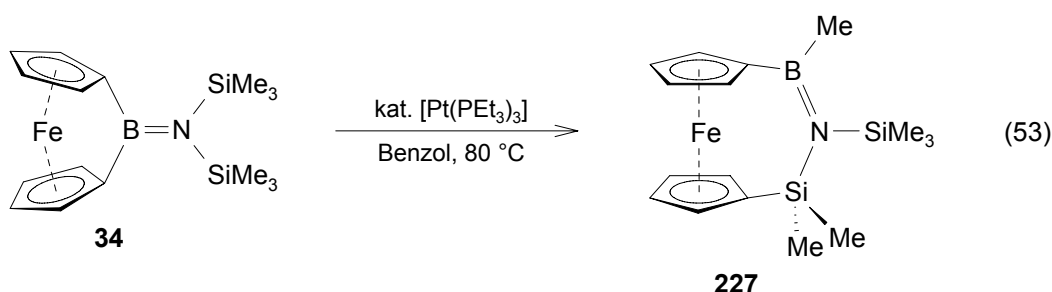


7  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  (**1**)

[n]Ferrocenophane sind die mit Abstand am besten untersuchten *ansa*-Komplexe, was auf die leichte Zugänglichkeit, die etablierte Dimetallierung sowie die hohe Stabilität von Ferrocen und der hiervon abgeleiteten Derivaten zurückzuführen ist. Sowohl die Untersuchung von neuen Reaktionstypen, als auch die Einführung von neuartigen *ansa*-Brücken erfolgt deshalb im Allgemeinen vornehmlich mit Ferrocen-basierten Systemen. Die Entwicklung von Methoden zur Einführung von Disilen- und Aluminium-Brücken in Ferrocen und verschiedene andere Sandwichkomplexe sowie die Reaktivität der [1]Boraferrocenophane gegenüber Pt(0)-Verbindungen stehen im Vordergrund des folgenden Abschnitts.

7.1 Reaktivität von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**34**)

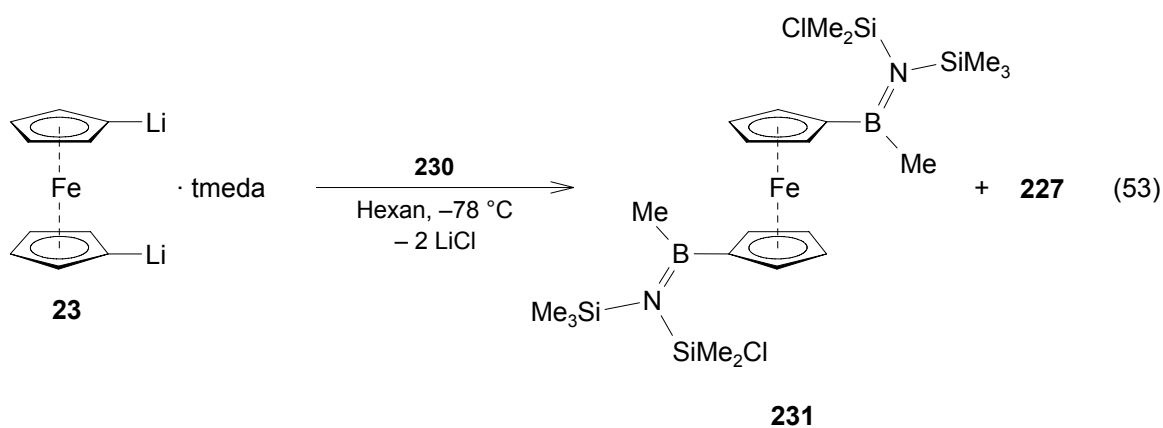
Die oxidative Addition einer B–C-Bindung an ein Übergangmetallzentrum wird bislang nicht in der Literatur beschrieben, wohingegen analoge Hydroborierungs- und Diborierungsreaktionen zu den am besten untersuchten Reaktionen in der organischen und metallorganischen Chemie zählen.<sup>[224;227;273-278]</sup> Dies kann vermutlich auf die hohe thermodynamische Stabilität einer B–C-Einfachbindung zurückgeführt werden. Der Abbau an Molekülspannung kann bei einer derartigen oxidativen Additionsreaktion jedoch zusätzlich eine nicht zu unterschätzende Triebkraft darstellen. Insbesondere die äußerst stark gespannten [1]Boraferrocenophane erscheinen für diesen Zweck als geeignet, da dieses System in der Reihe der Bor-verbrückten *ansa*-Komplexe als das stabilste und dennoch am stärksten gespannte angesehen werden kann. Erste Experimente zur Reaktivität der [1]Boraferrocenophane gegenüber  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  bzw. Karstedt's Katalysator im Arbeitskreis von *H. Braunschweig* verliefen bisher erfolglos.<sup>[65]</sup>



Die Umsetzung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**34**) mit einem Äquivalent  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  führt jedoch ebenfalls nicht zur Insertion des  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragments in die gespannte B–C<sub>ipso</sub>-Bindung. Die NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen zeigen den Verbrauch der

Ausgangsverbindung **34** sowie die selektive Bildung einer neuen Verbindung (**227**) an, wohingegen das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum daraufhin deutet, dass kein  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$  verbraucht und in **227** eingebaut wird. Folglich konzentrieren sich nachfolgende Versuche auf katalytische Umsetzungen von **34**. Die Reaktion von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**34**) mit 2 mol%  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  ist mit einer Aufhellung der tiefroten Reaktionslösung verbunden. Die Reaktion wird mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt und erweist sich nach 4 d als quantitativ. Nach Aufarbeitung wird  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{B}(\text{Me})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$  (**227**) analysenrein in Form eines roten Öls mit einer Ausbeute von 87% erhalten. **227** ist in allen gängigen organischen Lösemitteln außergewöhnlich gut löslich. Das luft- und feuchtigkeitsempfindliche [3]Ferrocenophan kann bei RT unter einer Argonatmosphäre über mehrere Monate ohne erkennbare Zersetzung aufbewahrt werden. Die NMR-spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit einer Formulierung als eine  $C_5$ -symmetrische Verbindung in Lösung und zeigen das charakteristische Aufspaltungsmuster der Cp-Ringprotonen. So werden die  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{C}_5\text{H}_4$ -Wasserstoffatome als vier deutlich getrennte Pseudotriplets ( $\delta = 4.05, 4.19, 4.22$  und  $4.26$ ) in einem realtiven Verhältnis von 2:2:2:2 beobachtet. Die Bor-gebundenen Methylgruppe ( $\delta = 0.94$ ) wird im Vergleich zu den Silicium-gebundenen Methylgruppe [ $\delta = 0.32$  (9H);  $\delta = 0.50$  (6H)] erwartungsgemäß deutlich entschirmt aufgefunden, wobei das Integrationsverhältnis von 9:6:3 die vorgeschlagene Zusammensetzung unterstützt. Neben den vier  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der CH-Kohlenstoffatome der aromatischen Liganden ( $\delta = 69.49\text{--}74.84$ ) wird zudem ein Signal für das Silicium-gebundene  $C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatom detektiert ( $\delta = 67.26$ ), während das Bor-gebundene  $C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatom aufgrund des Quadrupolmoments des Borkerns nicht beobachtet werden kann.<sup>[91]</sup> Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung verursachen die chemisch nicht mehr äquivalenten Siliciumatome zwei getrennte Resonanzen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 0.4, 3.6$ ). Der Tieffeldshift des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals beim Übergang von **34** ( $\delta = 48.3$ ) zu **227** ( $\delta = 56.1$ ) ist in Übereinstimmung mit dem Austausch eines aromatischen gegen einen aliphatischen Substituenten am Borzentrum.<sup>[222]</sup> Durch Umkristallisation aus Pentan, Hexan, Toluol usw. werden keine geeigneten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die Transformation von **34** zu **227** kann als eine  $[1,3]^2$ -dyotrope Umlagerung klassifiziert werden, welche in der Borchemie schon seit langem bekannt ist und dementsprechend gut untersucht wurde.<sup>[279-282]</sup> Im Allgemeinen wird diese Reaktionsklasse jedoch erst bei sehr hohen Temperaturen in der Gasphase beobachtet wie beispielsweise die  $[1,3]^2$ -dyotrope Umlagerung von  $(\text{Cl})(\text{Me}_2\text{N})\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  zu  $(\text{Me})(\text{Me}_2\text{N})\text{BN}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ , welche bei Temperaturen von ca.  $600\text{ }^\circ\text{C}$  abläuft.<sup>[281]</sup> Bisher wurden in der Literatur noch keine vergleichbaren Übergangsmetall-katalysierten Umlagerungen beschrieben. Der Mechanismus

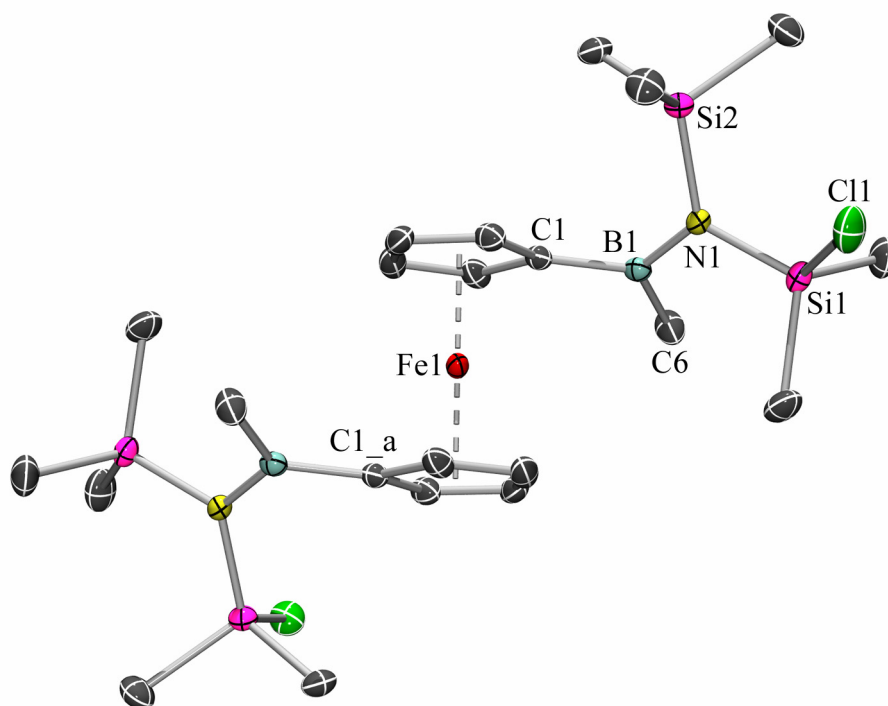
der Umlagerungsreaktion kann aus den erhältlichen spektroskopischen Daten jedoch nicht abgeleitet werden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der stöchiometrischen Umsetzung von **34** mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  liefert aber einen ersten Hinweis auf ein potenzielles Intermediat. So kann eine Resonanz bei  $\delta = 13.01$  beobachtet werden, welches die charakteristischen  $^{31}\text{P}$ - $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten mit einer Kopplungskonstante  $J_{\text{P,Pt}} = 2453.1$  Hz aufweist und gegen Ende der Reaktion wieder verschwindet. Dessen relativ geringe und konstante Intensität lässt die Gegenwart dieser Spezies in stationären Konzentrationen als Intermediat vermuten. Die chemische Verschiebung dieses Signals und die  $^{31}\text{P}$ - $^{195}\text{Pt}$ -Kopplungskonstante liegen in einer Größenordnung, welche auch bei der oxidativen Addition von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  in die gespannte C-Si-Bindung der analogen [1]Silametalloarenophane berichtet wird.<sup>[143-145]</sup> Es kann somit vermutet werden, dass die  $[1,3]^2$ -dyotrope Umlagerung von **34** unter Bildung von **227** über eine oxidative Addition der B-C-Bindung an das Pt(0)-Zentrum initiiert wird. Alle Versuche, diese reaktive Zwischenstufe z.B. durch Umsetzung mit Alkinen abzufangen, sind bisher gescheitert. Eine wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche Umlagerung ist zudem die Gegenwart von zwei  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen am Stickstoffzentrum. So gehen die analogen [1]Boraferrocenophane  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{BNRR}']$  (**228**:  $\text{R} = \text{R}' = \textit{iPr}$ ; **229**:  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}' = \textit{tBu}$ ) unter diesen Bedingungen keine Reaktion ein.



Zeitgleich mit der Entdeckung dieser Umlagerungsreaktion konnte im Arbeitskreis von *H. Braunschweig* eine weitere  $[1,3]^2$ -dyotrope Umlagerung unter milden Bedingungen beobachtet werden.<sup>[283]</sup> Durch Reaktion von  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  mit katalytischen Mengen  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  gelang die Isolierung des umgelagerten Borans  $(\text{Cl})(\text{Me})\text{BN}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})$  (**230**). Um die vorgeschlagene Zusammensetzung des [3]Ferrocenophans **227** weiter zu belegen, wird **230** mit  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2] \cdot (\text{tmeda})$  (**23**) in einer Salzeliminierungsreaktion umgesetzt (Gl. 54). Die Reaktion von **23** mit einem Äquivalent **230** in Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  resultiert in einer Farb-

intensivierung der Reaktionslösung nach orange und der Bildung eines weißen Niederschlags. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes lässt die Bildung von **227** und die eines zweiten Produkts im Verhältnis von ca. 1:5 vermuten; d.h. es ist davon auszugehen, dass die Konstitution von **227** im Einklang mit einer Formulierung als [3]Ferrocenophan steht. Durch Aufarbeitung und Kristallisation aus Pentan bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  kann das 1,1'-disubstituierte Hauptprodukt  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}\{\text{Me}\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})\})_2]$  (**231**) analysenrein in Form eines blass-gelben Feststoffs mit einer Ausbeute von 33% isoliert werden. **231** ist in allen gängigen organischen Lösemitteln gut löslich und erweist sich erwartungsgemäß als empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. In Übereinstimmung mit  $C_{2h}$ -Symmetrie in Lösung zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **231** zwei Pseudotriplets für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cp-Protonen ( $\delta = 4.27, 4.31$ ), deren geringe Separierung das Fehlen von signifikanter Moleküldeformation untermauert. Die Signale der Methylgruppen ( $\delta = 0.37, 0.45, 0.97$ ) werden in einem vergleichbaren Bereich detektiert wie die bei **227**, wobei die Integration jedoch die Gegenwart von zwei Borylsubstituenten belegt. Die selektive 1,1'-Disubstitution der Cp-Ringe mit dem Borzentrum von **230** wird zum einen durch die chemische Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz ( $\delta = 57.1$ ) belegt, welche mit der von **227** ( $\delta = 57.1$ ) nahezu identisch ist und demnach eine ähnliche chemische Umgebung vermuten lässt. Zum anderen können die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der  $C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome nicht detektiert werden, was auf eine Koordination mit dem Boratom hinweist. Die chemisch nichtäquivalenten Siliciumatome verursachen erneut zwei getrennte Resonanzen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 5.5, 11.3$ ), deren chemische Verschiebungen erwartungsgemäß vergleichbar sind mit denen von **227**. Die selektive Bildung des 1,1'-Bisboryl-Derivats **231** wird durch die Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall bestätigt (Abb. 62). Geeignete Einkristalle werden hierbei durch langsame Kristallisation aus heißem Pentan erhalten. **231** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und nimmt im Festkörper  $C_1$ -Symmetrie ein, wobei das Inversionszentrum durch das Eisenzentrum gegeben ist. Demnach werden die Borylsubstituenten in einer *trans*-Anordnung aufgefunden, was durch die Torsionswinkel  $\text{B1-C1-C1}_a\text{-B1}_a = -180.0^\circ$  und  $\text{X}_{\text{Cp}}\text{-C1-C1}_a\text{-X}_{\text{Cp}_a} = 180.0^\circ$  unterstrichen wird. Wie aus dem Winkel  $\beta = 4.3$  hervorgeht, sind die Borylliganden nur geringfügig aus der Ringebene in Richtung des Fe-Zentrums abgewinkelt, was auf die wenig ausgeprägte Lewis-Acidität des Stickstoff-substituierten Boratoms zurückzuführen ist. Die deutlich größere Lewis-Acidität der  $\text{BBR}_2$ -Einheit in  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BBR}_2)]$  (**232**) resultiert beispielsweise in einer Abwinkelung von  $17.7^\circ$  bzw.  $18.9^\circ$  in Richtung des Eisenzentrums, wodurch eine elektronische Stabilisierung des ungesättigten Boratoms erreicht werden kann.<sup>[284]</sup> Der ungespannte Charakter von **231** manifestiert sich vor allem in dem Neigungswinkel

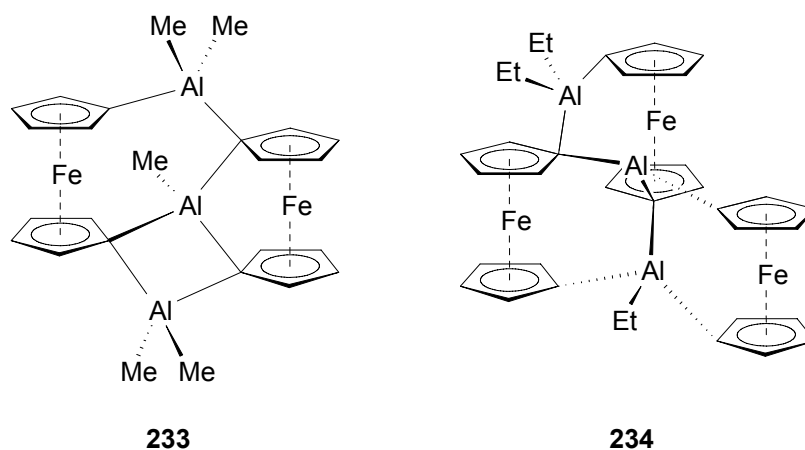
$\alpha = 0.00(11)^\circ$  und dem Deformationwinkel  $\delta = 180.0^\circ$ , welche die ideale coplanare Anordnung der carbozyklischen Liganden belegen. Als Konsequenz liegen die Fe–C-Bindungsabstände in einem sehr engen Bereich [2.0410(16)–2.0662(15) Å], der nahezu identisch mit demjenigen in Ferrocen ist.<sup>[285]</sup> Das Borzentrum wird erwartungsgemäß in einer annähernd regulären trigonal-planaren Geometrie vorgefunden ( $\Sigma = 359.9^\circ$ ), deren Bindungswinkel [118.11(14)°–121.29(14)°] nur unwesentlich vom 120°-Winkel eines  $sp^2$ -hybridisierten Boratoms abweichen. Folglich liegen auch die B–C- [B1–C1 = 1.5572(23) Å, B1–C6 = 1.5827(23) Å] und die B–N-Abstände [1.4524(21) Å] im erwarteten Bereich für eine derartige Einfach- bzw. Doppelbindung. Die SiMe<sub>3</sub>- bzw. die SiMe<sub>2</sub>Cl-Gruppen zeigen eine starke Fehlordnung, weshalb eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht möglich ist. Lediglich zwei Kohlenstoffatome können eindeutig identifiziert werden, wohingegen die anderen vier Koordinationsstellen statistisch von drei Kohlenstoffatomen sowie einem Chloratom besetzt werden.



**Abbildung 62.** Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}\{\text{Me}\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})\})_2]$  (**231**). Symmetrie-verwandte Atompositionen sind mit *\_a* gekennzeichnet ( $-x+2, -y+2, -z+1$ ). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1–C1 2.0662(15), Fe1–C2 2.0410(16), Fe1–C3 2.0527(17), Fe1–C4 2.0547(16), Fe1–C5 2.0418(15), C1–B1 1.5572(23), B1–N1 1.4524(21), B1–C6 1.5827(23), Fe1–X<sub>Cp</sub> 1.655, C1–B1–N1 120.48(13), C1–B1–C6 118.11(14), C6–B1–N1 121.29(14), X<sub>Cp</sub>–Fe1–X<sub>Cp\_a</sub> 180.0, B1–C1–C1<sub>a</sub>–B1<sub>a</sub>  $-180.0^\circ$ , X<sub>Cp</sub>–C1–C1<sub>a</sub>–X<sub>Cp\_a</sub> 180.0,  $\alpha = 0.00(11)$  (X<sub>Cp</sub> = Schwerpunkt des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Rings).

## 7.2 Darstellung von Aluminium-substituierten Metallocenen

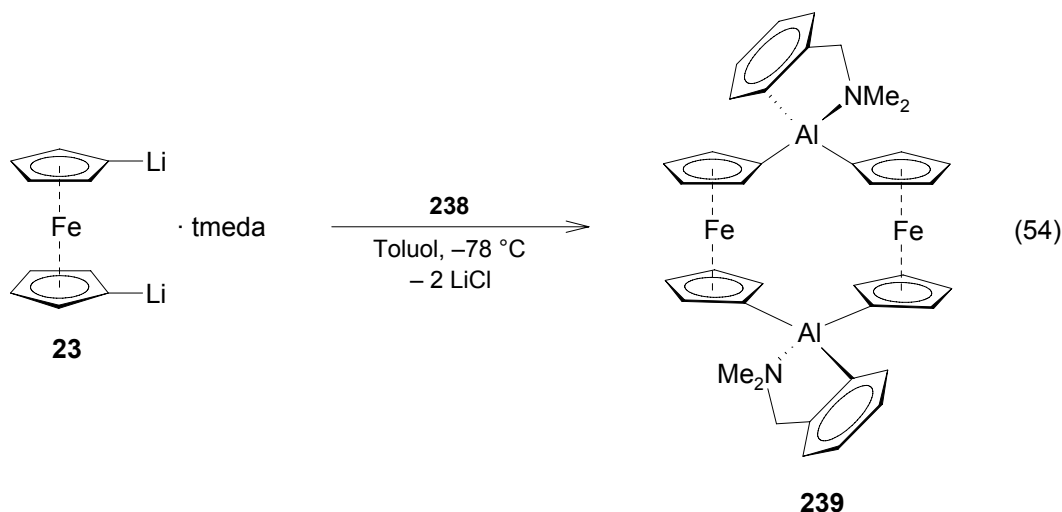
Unter den zahlreichen substituierten Sandwichkomplexen befinden sich bisher kaum Beispiele für Aluminium-funktionalisierte Systeme. Dies ist vermutlich auf die hohe Lewis-Acidität eines dreifach koordinierten Aluminiumzentrums zurückzuführen, welches dafür bekannt ist, unkontrollierte Substitutions- und Dismutationsreaktionen unter Bildung von oligomeren oder polymeren Verbindungen einzugehen. Folglich konnten nur einige wenige vollständig charakterisierte Aluminium-substituierte Komplexe durch Umsetzung mit dreifach koordinierten Aluminium-Reagenzien isoliert werden, die allesamt eine unerwartet komplexe Molekülstruktur aufweisen.<sup>[180-182]</sup> So berichteten *H. Braunschweig* und Mitarbeiter erst kürzlich über die Synthese der zwei- und dreikernigen Ferrocen-Derivate **233** und **234**, welche durch Reaktion von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**23**) mit  $\text{R}_2\text{AlCl}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) erhalten wurden (Abb. 63).<sup>[183;286]</sup>



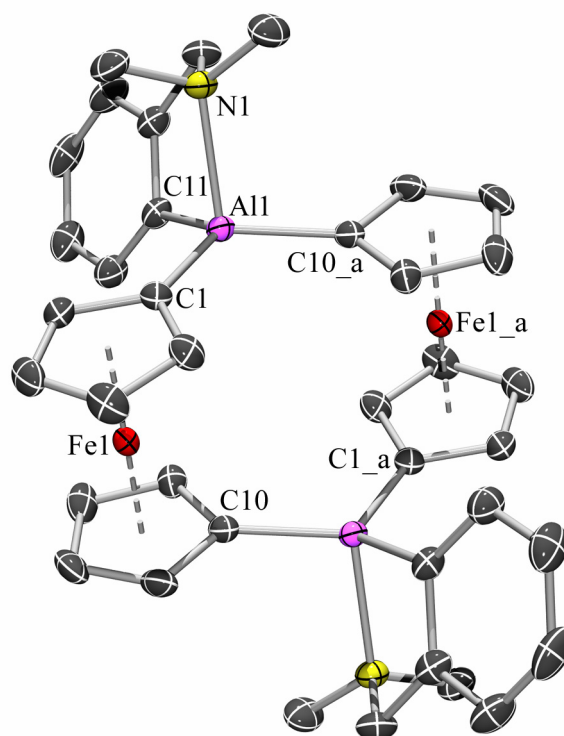
**Abbildung 63.** Aluminium-verbrückte Ferrocenophane **233** und **234** von *H. Braunschweig*.

Zeitgleich mit dieser Arbeit konnte *J. Müller* zeigen, dass die Darstellung von Aluminium-verbrückten Sandwichkomplexen durch die Verwendung von Donor-stabilisierten Aluminiumspezies möglich ist. So führte die Umsetzung von **23** mit dem sterisch anspruchsvollen vierfach koordinierten Aluminiumdihalogenid  $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{Pytsi})$  [**235**;  $\text{Pytsi} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})$ ] in Toluol erstmalig selektiv zu einem [1]Aluminaferrocenophan,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Al}(\text{Pytsi})]$  (**236**).<sup>[66]</sup> Wie sich jedoch gezeigt hat, ist der Anwendungsbereich dieses speziellen Liganden auf die Synthese von **237** beschränkt und konnte nicht auf andere Sandwichkomplexe übertragen werden. Erst durch eine geringe Veränderung am Substitutionmuster von **235** zu  $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{Me}_2\text{Ntsi})$  [**237**;  $\text{Me}_2\text{Ntsi} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2\text{NMe}_2$ ] konnten auch die analogen [1]Alumina-Derivate von  $[\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}$ ) erfolgreich erhalten werden.<sup>[67;265]</sup>

Ein ebenfalls Stickstoff-stabilisiertes, wenngleich auch sterisch weniger anspruchsvolles Aluminium-Reagenz ist mit  $\text{Cl}_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$  (**238**) gegeben, welches bereits erfolgreich in Salzeliminierungsreaktionen mit  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  eingesetzt wurde.<sup>[287]</sup>



Die Umsetzung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**23**) mit einem Äquivalent **238** in Toluol bei  $-78\text{ °C}$  führt zu einem Farbwechsel der orangefarbenen Reaktionslösung nach tiefrot sowie der Bildung eines cremefarbenen Niederschlags. Aufarbeitung liefert selektiv das Aluminium-verbrückte [1.1]Ferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$  (**239**) analysenrein in Form eines orangefarbenen Pulvers mit einer Ausbeute von 87%. Der luft- und feuchtigkeitsempfindliche Komplex ist thermisch stabil und kann unter einer Schutzgasatmosphäre ohne Anzeichen von Zersetzung unbegrenzt aufbewahrt werden. Die Löslichkeit von **239** ist in aliphatischen Lösemitteln äußerst gering, in polareren Solventien wie Toluol oder thf jedoch deutlich höher. Durch langsames Verdampfen einer Lösung von **239** in Benzol bei RT werden für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Die Formulierung von **239** als ein [1.1]Ferrocenophan wird durch die Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall bestätigt (Abb. 64 und 65). **239** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und besitzt im Kristall  $C_{2h}$ -Symmetrie. Das Strukturmotiv ist durch eine [1.1]-artige Verknüpfung zweier Ferrocen-Einheiten durch zwei Aluminium-Brücken charakterisiert und offenbart somit eine für Aluminium-substituierte Sandwichkomplexe neuartige Bindungssituation. Der sterische Anspruch der beiden Alanylsubstituenten resultiert erwartungsgemäß in einer *anti*-Anordnung dieser Liganden zueinander. Das Aluminiumzentrum wird in einer stark verzerrten, tetraedrischen Umgebung aufgefunden, wobei die Bindungswinkel z.T. deutlich vom regulären Tetraederwinkel abweichen  $[84.84(6)^\circ\text{--}122.14(7)^\circ]$ .

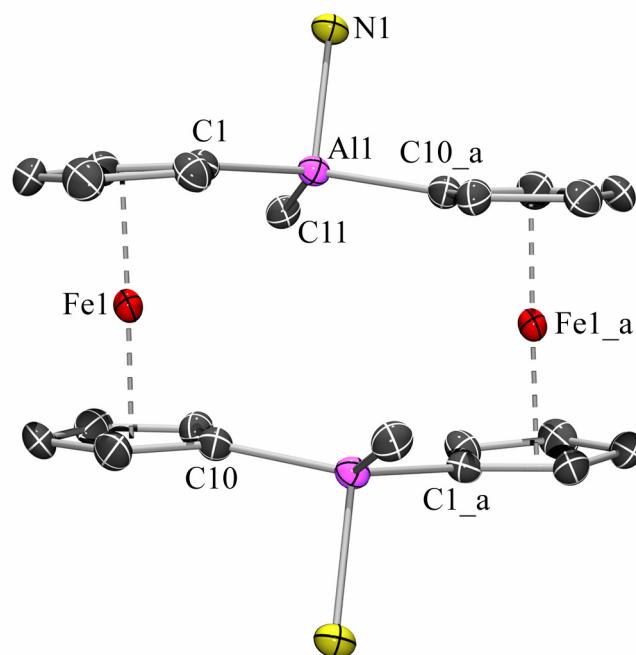


**Abbildung 64.** Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$  (**239**). Symmetrie-verwandte Atompositionen sind mit *\_a* gekennzeichnet ( $-x+1, -y, -z$ ). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1–C1 2.0832(16), Fe1–C2 2.0486(17), Fe1–C3 2.0523(16), Fe1–C4 2.0471(17), Fe1–C5 2.0429(17), Fe1–C6 2.0578(15), Fe1–C7 2.0492(17), Fe1–C8 2.0342(18), Fe1–C9 2.0331(18), Fe1–C10 2.0911(16), C1–Al1 1.9571(16), C10–Al1<sub>a</sub> 1.9598(17), Al1–N1 2.0748(14), Al1–C11 1.9856(17), Fe1–X<sub>Cp1</sub> 1.656, Fe1–X<sub>Cp2</sub> 1.654, C1–Al1–C10<sub>a</sub> 116.74(7), C1–Al1–C11 115.77(7), C1–Al1–N1 108.04(6), C11–Al1–C10<sub>a</sub> 122.14(7), N1–Al1–C10<sub>a</sub> 100.49(6), C11–Al1–N1 84.84(6), X<sub>Cp1</sub>–Fe1–X<sub>Cp2</sub> 178.7, X<sub>Cp1</sub>–C1–C10–X<sub>Cp2</sub> 56.5,  $\alpha = 2.93(11)$  (X<sub>Cp1</sub> = Schwerpunkt C1–C5; X<sub>Cp2</sub> = Schwerpunkt C6–C10).

Die C–Al- [1.9571(16)–1.9856(17) Å]<sup>[183;286]</sup> sowie die N–Al-Abstände [2.0748(14) Å]<sup>[288]</sup> liegen hingegen in einem typischen Bereich für eine Einfachbindung bzw. eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. Der tilt-angle  $\alpha = 2.93(11)^\circ$  und der Deformationswinkel  $\delta = 178.7^\circ$  sind vergleichbar mit denen in **231** gefundenen Werten und spiegeln demnach den ungespannten Charakter von **239** wider. Die Fe–CH-Bindungen zeigen zudem ähnliche Abstände [2.0331(18)–2.0578(15) Å], die auch bei der ungespannten Stammverbindung beobachtet werden.<sup>[285]</sup> Aufgrund des elektronischen Einflusses der Alanylsubstituenten sind die entsprechenden Fe–C<sub>ipso</sub>-Bindungslängen [2.0832(16) Å und 2.0911(16) Å] deutlich größer, wodurch eine Abwinkelung der carbozyklischen Liganden von der Brücke weg resultiert. Die Lage der beiden C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Einheiten zueinander weicht erheblich von einer ekliptischen Anordnung ab, was durch den Torsionswinkel X<sub>Cp1</sub>–C1–C10–X<sub>Cp2</sub> = 56.5° verdeutlicht wird. Ähnliche Strukturparameter wurden beispielsweise auch bei dem analogen [1.1]Ferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]_2$  (**240**) beobachtet [ $\alpha = 4.9^\circ$ ;  $\delta = 176.9^\circ$ ].<sup>[116]</sup> Während die Abwinkelung



des einen Aluminiumzentrums in Richtung des Eisenatoms erfolgt ( $\beta_{\text{Cp1}} = 7.8^\circ$ ), neigt sich der andere Aluminiumsubstituent geringfügig vom Eisenatom weg ( $\beta_{\text{Cp2}} = -7.3^\circ$ ), was dazu führt, dass sich beide Al-Atome jeweils unterhalb der entsprechenden Cp-Ringebene befinden. Der Fe...Fe-Abstand ist mit einer Länge von 5.443(3) Å signifikant länger als der doppelte Kovalenzradius eines Eisenatoms (ca. 2.50 Å), weshalb eine direkte Fe–Fe-Wechselwirkung nahezu ausgeschlossen werden kann.

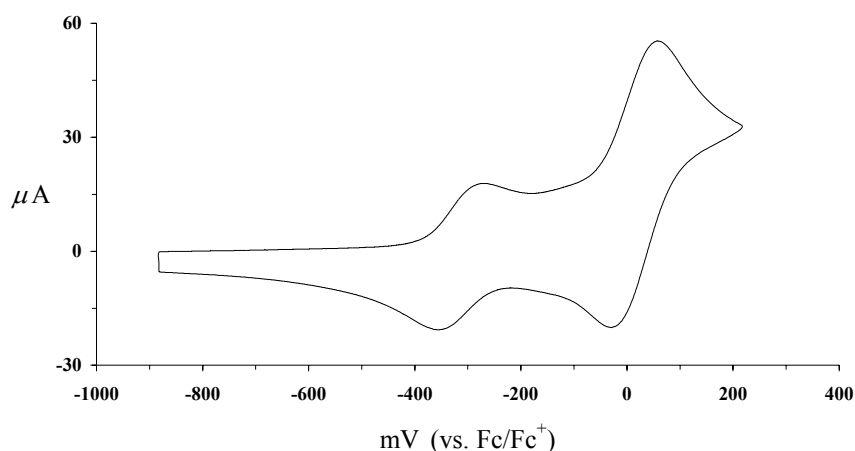


**Abbildung 65.** Alternative Ansicht der Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$  (**239**). Symmetrie-verwandte Atompositionen sind mit *\_a* gekennzeichnet ( $-x+1, -y, -z$ ). Nur die  $C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome und die Stickstoffatome der Alanylsubstituenten sind gezeigt.

In Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur lassen die NMR-spektroskopischen Daten von **239** auch in Lösung eine  $C_{2h}$ -symmetrische Konstitution vermuten. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ringprotonen der carbozyklischen Liganden verursachen demnach vier deutlich getrennte Multipletts ( $\delta = 3.99, 4.44, 4.53$  und  $5.19$ ) mit einem relativen Integrationsverhältnis von 1:1:1:1, wobei insbesondere der für substituierte Ferrocene ungewöhnlich hohe Tieffeldshift des Signals bei  $\delta = 5.19$  auffällt. Die Aminomethylgruppen ( $\delta = 1.75$ ) sowie die Methylenprotonen ( $\delta = 3.32$ ) der Alanylsubstituenten werden erwartungsgemäß in Form zweier scharfer Singulets beobachtet, während vier Multipletts im Benzolbereich ( $\delta = 6.98, 7.32, 7.44$  und  $8.57$ ) eindeutig den entsprechenden aromatischen Protonen zugeordnet werden können. Die vier  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der CH-Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **239** bestätigen weiterhin die vorgeschlagene  $C_{2h}$ -symmetrische Zusammensetzung. Es sollte an dieser Stelle

erwähnt werden, dass die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten keinerlei Hinweise auf die Gegenwart des entsprechenden *syn*-Isomers von **239** liefern. Die zweikernige Natur von **239** kann zudem eindeutig aus massenspektrometrischen Experimenten abgeleitet werden, welche den Molekülpeak bei  $m/z = 690$  mit einer Intensität von 100% als Basispeak zeigen.

Um das Ausmaß der elektrochemischen Kommunikation zwischen den beiden Eisenzentren in **239** zu untersuchen, werden CV-Studien in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.02 M) mit  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.14 M) als Leitsalz durchgeführt. Frühere CV-Experimente mit verwandten [1.1]Ferrocenophanen deuten darauf hin, dass eine signifikante Wechselwirkung zwischen den Eisenatomen möglich ist, falls die beiden verbrückenden Einheiten keine Isolatoren darstellen.<sup>[116;173;174]</sup> Das Cyclovoltammogramm von **239** zeigt erwartungsgemäß zwei vollständig reversible Oxidationspotentiale bei  $E_{1/2} = -316$  mV und  $E_{1/2} = 15$  mV im Vergleich zum Ferrocen/Ferrocenium-Paar (Abb. 66). Die CV-Daten lassen vermuten, dass die Oxidation der ersten Ferrocen-Einheit im Vergleich zu der von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  leichter erreicht werden kann, wohingegen die Oxidation des zweiten Fe-Zentrums, wie zu erwarten, deutlich schwieriger ist.



**Abbildung 66.** Cyclovoltammogramm von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$  (**239**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.01 M) mit  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.14 M) als Leitsalz.

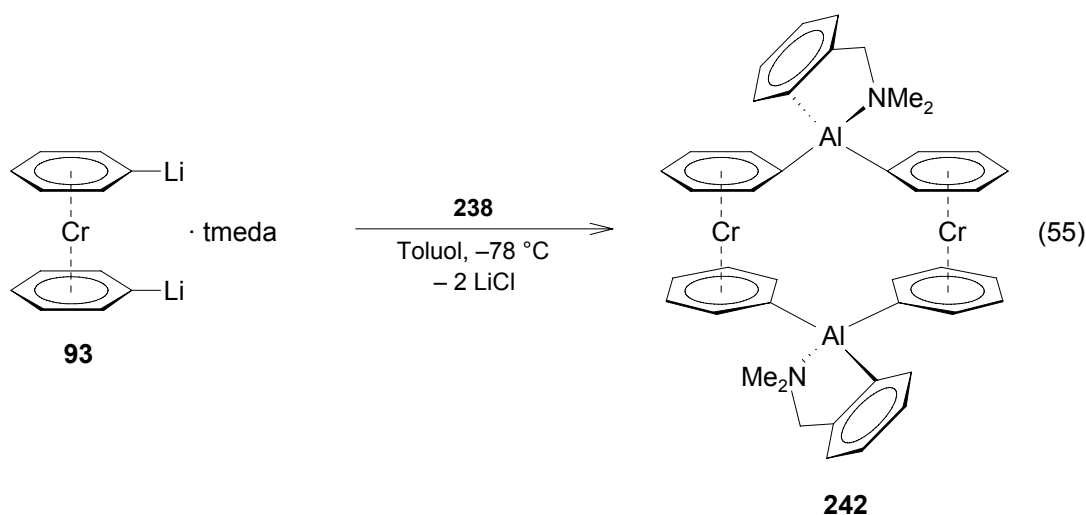
Die deutliche Separierung der beiden Oxidationspotentiale  $\Delta E_{1/2} = 331$  mV deutet eine signifikante elektrochemische Wechselwirkung zwischen den Eisenatomen der monokationischen Verbindung an. Die Größe der Aufspaltung bietet hierbei eine Möglichkeit, das Ausmaß der Kommunikation im Vergleich zu anderen [1.1]Ferrocenophanen abzuschätzen (Tab. 2). Es ist somit davon auszugehen, dass die Wechselwirkung in **239** in einer vergleichbaren Größenordnung liegt wie bei  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiCl}_2]_2$  (**88**;  $\Delta E_{1/2} = 350$  mV)<sup>[175]</sup> und demnach zu

den Systemen mit der bislang ausgeprägtesten elektrochemischen Kommunikation gezählt werden muss. Im Vergleich zu der analogen Gallium-substituierten Verbindung  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ga}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$  (**241**;  $\Delta E_{1/2} = 300 \text{ mV}$ )<sup>[173]</sup> wird in **239** somit eine deutlich stärkere Kopplung der Ferrocen-Einheiten beobachtet. Wie aus dem großen Fe...Fe-Abstand [5.443(3) Å] hervorgeht, wird die Wechselwirkung der Eisenatome in **239** vermutlich über die Alanylsubstituenten vermittelt, was im Einklang mit den bei den verwandten [1.1]Ferrocenophanen berichteten Befunden ist.<sup>[116;173;175]</sup> Kürzlich berichteten *J. Müller* und Mitarbeiter über analoge CV-Studien an **239**, welche grundlegend andere Ergebnisse lieferten. Den Autoren zufolge zeigt **239** lediglich ein reversibles zwei-Elektronen Oxidationspotential sowie einen nicht reversiblen Oxidationsschritt bei höheren Potentialen. Dementsprechend wurde ein System beschrieben, das zwei nicht kommunizierende Fe-Zentren besitzt.<sup>[173]</sup> Inwieweit diese Untersuchungen als korrekt angesehen werden können, ist bisher jedoch noch nicht geklärt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten CV-Experimente erweisen sich jedoch als durchgehend überzeugend, weshalb eine elektrochemische Kommunikation in  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$  (**239**) angenommen wird.

Die Wahl der Reaktionsbedingungen im Rahmen der Synthese von **239** hat keinen Einfluss auf die Produktbildung. Sowohl bei Variation von Temperatur, Stöchiometrie, Reaktionsdauer und Lösemittel liefert die Umsetzung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**23**) mit **238** ausschließlich das [1.1]Ferrocenophan **239** mit vergleichbaren Ausbeuten. In keiner der Reaktionen werden Hinweise auf die Bildung eines gespannten [1]Ferrocenophans erhalten. Der Unterschied in der Selektivität der Aluminiumdihalogenide **238** und **235/237** in Bezug auf die gezielte Synthese von [1.1]- bzw. [1]Ferrocenophanen ist vermutlich auf deren deutlich unterschiedlichen sterischen Anspruch zurückzuführen, wobei die sterisch anspruchsvolleren Alanylsubstituenten **235/237** demnach eine Stabilisierung der einkernigen verbückten Spezies erlauben. Es sollte zudem erwähnt werden, dass mit der Darstellung von **239** erstmalig ein gezielter und selektiver Zugang zu [1.1]Ferrocenophanen mit hohen Ausbeuten ermöglicht wurde.

Im Gegensatz zu der einfachen Synthese von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$  (**239**) erweist sich die Darstellung des [1.1]Chromoarenophans **242** als deutlich komplizierter. Durch Umsetzung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**93**) mit mit einem Äquivalent des Alans  $\text{Cl}_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$  (**238**) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen kann typischerweise keine definierte Verbindung isoliert werden (Gl. 55). Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung des nach Aufarbeitung erhaltenen Rückstands offenbart in den meisten Fällen eine

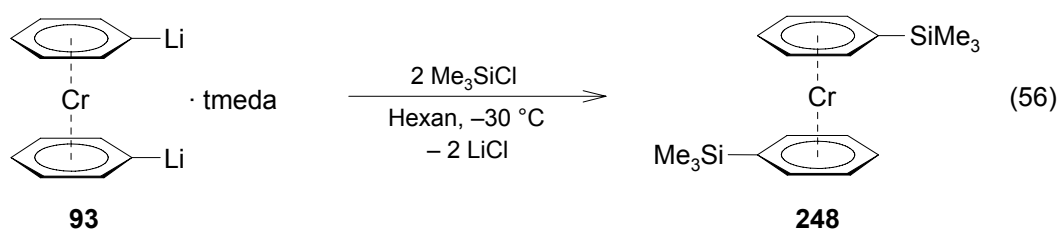
Reihe breiter Signale, die keiner bestimmten Verbindung zugeordnet werden können sowie die Gegenwart von Bis(benzol)chrom. Es kann somit vermutet werden, dass der dilithiierte Sandwichkomplex ein vergleichsweise starkes Reduktionsmittel ist und als Konsequenz das Aluminiumdihalogenid **238** zu bislang unbekanntem Spezies reduziert. Im Verlauf der Aufarbeitung gelingt jedoch die einmalige Isolierung einer geringen Menge an  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$  (**242**) (ca. 10 mg), wodurch eine eindeutige Identifizierung ermöglicht wird.



Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten von **242** sind vergleichbar mit denen des analogen Eisen-Derivats **239** und stehen im Einklang mit einer Formulierung als  $C_{2h}$ -symmetrische Verbindung in Lösung. Die *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen der carbozyklischen Liganden verursachen vier Multipletts ( $\delta=4.31, 4.48, 4.63$  und  $5.58$ ) mit einem relativen Integrationsverhältnis von 2:1:1:1, wobei das Signal bei  $\delta=5.58$  erneut ungewöhnlich stark entschirmt aufgefunden wird. Die chemische Verschiebung sowohl der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale für die Aminomethyl- ( $\delta=1.71$ ) und die Methylenprotonen ( $\delta=3.26$ ), als auch für die aromatischen CH-Wassertoffatome ( $\delta=7.01, 7.37, 7.48$  und  $8.48$ ) der Alanylsubstituenten werden in einem ähnlichen Bereich beobachtet wie diejenigen in **239**. Das Massenspektrum von **242** liefert zudem den unwiderlegbaren Beweis für die erfolgreiche Darstellung eines zweikernigen [1.1]Chromoarenophans. Neben dem Molekülpeak bei  $m/z=734$  wird auch ein nachvollziehbares Fragmentierungsmuster detektiert. Obwohl **242** bislang nicht reproduzierbar und in größeren Mengen isoliert werden kann, belegen die spektroskopischen Daten die Existenz dieser Verbindung. **242** und das [2.2]Borachromoarenophan **174** sind die beiden ersten Beispiele für [n.n]Metalloarenophane, welche sich nicht von Ferrocen ableiten. Die analogen Reaktionen von  $\text{Cl}_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$  (**238**) mit den dimetallierten Komplexen  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\textit{tmeda})$

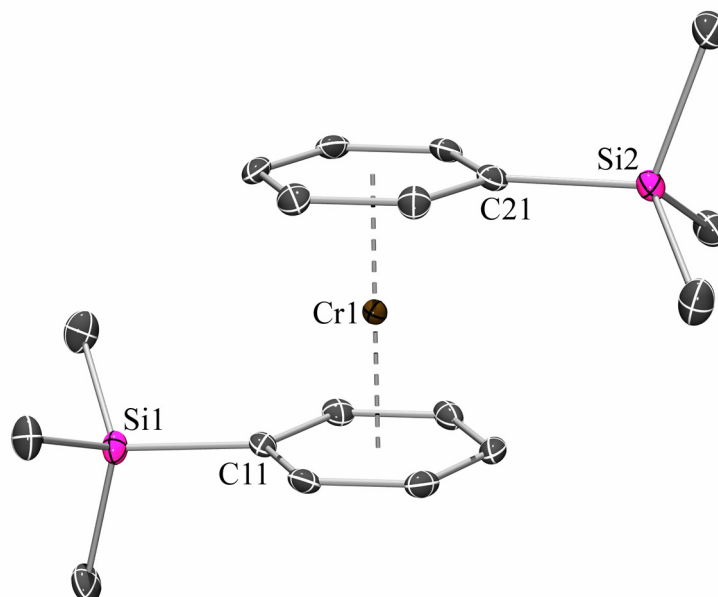
(**203**) und  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**144**:  $M = \text{Cr}$ , **243**:  $M = \text{Ti}$ ) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen liefern keinerlei Hinweise auf die Bildung eines entsprechenden [1.1]Metalloarenophans. In allen Fällen kann lediglich Zersetzung und die Bildung der neutralen Stammverbindungen beobachtet werden. Die Verwendung von anderen, sterisch anspruchsvollen Aluminiumdihalogeniden wie beispielsweise  $\text{Cl}_2\text{AlCp}^*$  (**244**;  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ),  $\text{Cl}_2\text{AlMes}^*$  (**245**;  $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}i\text{Bu-C}_6\text{H}_2$ ) oder  $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{HIPT})$  [**246**;  $\text{HIPT} = 1,3\text{-}(2,4,6\text{-}i\text{Pr-C}_6\text{H}_2)\text{-C}_6\text{H}_3$ ] führt hingegen entweder zu Zersetzung, oder es findet keine Reaktion statt.

Einen alternativen Ansatz zur Funktionalisierung von Sandwichkomplexen mit Boryl- bzw. Alanylgruppen bietet der Si-E-Austausch ( $E = \text{B}, \text{Al}$ ) durch Umsetzung von 1,1'- $\text{SiMe}_3$ -disubstituierten Komplexen mit geeigneten Elementdihalogeniden. So gelingt beispielsweise die Synthese von verschiedenen Arylboranen durch Reaktion von Silyl-substituierten Aromaten mit den entsprechenden Bromboranen unter  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ -Eliminierung,<sup>[289]</sup> während der analoge Si-Al-Austausch bislang noch nicht in der Literatur beschrieben wird. Im folgenden Abschnitt werden Experimente zur Übertragung dieser Synthesestrategie auf die Funktionalisierung der aromatischen Liganden in verschiedenen Sandwichkomplexen unter Bildung von [1.1]Metalloarenophanen diskutiert. Die Darstellungsmethoden der entsprechenden Ausgangsverbindungen  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2]$  (**247**)<sup>[290]</sup> und  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3)_2]$  (**248**)<sup>[291]</sup> sind literaturbekannt, wohingegen die Synthese von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_3)]$  (**195**) im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Die Darstellung von **248** erfolgt jedoch nach einer modifizierten Vorschrift.



Die Umsetzung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**93**) mit 2.5 Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in Hexan bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  resultiert innerhalb von 2 d in einem Farbwechsel der braunen Reaktionslösung nach tiefrot sowie in der Bildung eines weißen  $\text{LiCl}$ -Niederschlags (Gl. 56). Nach Kristallisation aus Pentan bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  kann  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3)_2]$  (**248**) analytisch rein in Form orange-brauner Kristalle mit einer Ausbeute von 71% isoliert werden. **248** zeigt in allen gängigen Lösemitteln eine außergewöhnlich hohe Löslichkeit und ist unter Luftabschluss bei RT unbegrenzt haltbar. Die Identität dieser Verbindung wird mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie belegt, wobei

die erhaltenen Daten in exzellenter Übereinstimmung mit den in der Literatur berichteten Werten sind.<sup>[187;291]</sup> Die 1,1'-Disubstitution wird zudem durch die Bestimmung der Molekülstruktur von **248** im Kristall bestätigt (Abb. 67). Geeignete Einkristalle werden hierbei durch langsame Kristallisation aus Pentan bei  $-25\text{ °C}$  erhalten.



**Abbildung 67.** Molekülstruktur von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3)_2]$  (**248**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–C11 2.1766(19), Cr1–C12 2.1432(20), Cr1–C13 2.1500(22), Cr1–C14 2.1517(21), Cr1–C15 2.1442(22), Cr1–C16 2.1449(21), Cr1–C21 2.1578(19), Cr1–C22 2.1378(21), Cr1–C23 2.1441(20), Cr1–C24 2.1484(21), Cr1–C25 2.1400(22), Cr1–C26 2.1405(21), C11–Si1 1.8743(20), C21–Si2 1.8728(21), Cr1–X<sub>Ph1</sub> 1.624, Cr1–X<sub>Ph2</sub> 1.612, X<sub>Ph1</sub>–Cr1–X<sub>Ph2</sub> 179.6, Si1–C11–C21–Si2 178.4(2), C11–X<sub>Ph1</sub>–X<sub>Ph2</sub>–C21 178.9,  $\alpha = 0.75(12)$  (X<sub>Ph1</sub> = Schwerpunkt C11–C16, X<sub>Ph2</sub> = Schwerpunkt C21–C26).

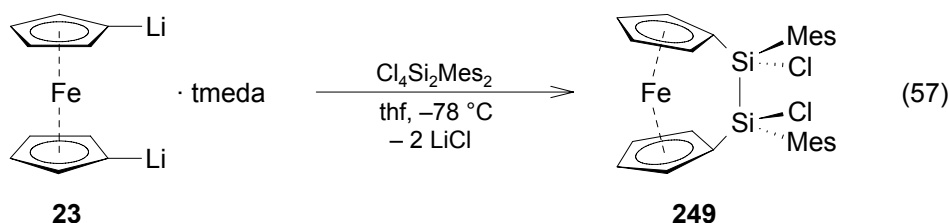
**248** nimmt im Festkörper annähernd  $C_{2h}$ -Symmetrie ein, wobei alle erhaltenen Strukturparameter erwartungsgemäß den ungespannten Charakter von **248** widerspiegeln. Die Cr–C-Bindungsabstände werden in einem engen Bereich aufgefunden [2.1378(21)–2.1766(19) Å], der auch im unsubstituierten Bis(benzol)chrom beobachtet wird.<sup>[292]</sup> Beide carbozyklischen Liganden sind nahezu planar (mittlere Abweichung der Benzolliganden 0.0029 Å bzw. 0.0025 Å) und können demnach im Wesentlichen als  $\eta^6$ -koordiniert angesehen werden. Der Neigungswinkel  $\alpha = 0.75(12)^\circ$  sowie der Deformationswinkel  $\delta = 179.6^\circ$  unterstreichen zudem die reguläre coplanare Anordnung, die auch für  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  beschrieben wird.<sup>[292]</sup> Wie zu erwarten zeigen die beiden Silylsubstituenten eine *anti*-Anordnung, wie durch den Torsionswinkel  $\text{Si1-C11-C21-Si2} = 178.4(2)^\circ$  verdeutlicht wird. Die Umgebung der Siliciumatome weicht nur geringfügig von der idealen Tetraedergeometrie ab, wobei die Si–C-Abstände

[1.8637(23)–1.8743(20) Å] sowie die C–Si–C-Winkel [107.97(10)–111.51(10)°] vergleichbar zu denen des analogen Ferrocen-Derivats **247** sind.<sup>[293]</sup>

Wie sich jedoch zeigt, scheitern alle Versuche zur Funktionalisierung der carbozyklischen Liganden in **195**, **247** und **248** durch Si–Al-Austausch. Während die Umsetzungen von **195**, **247** und **248** mit  $\text{Cl}_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$  (**238**) in verschiedenen Lösemitteln und bei variablen Reaktionstemperaturen zu keinerlei Reaktionen führen, kann bei den Reaktionen mit  $\text{Cl}_2\text{AlCp}^*$  lediglich die allmähliche Zersetzung des Aluminiumdihalogenids beobachtet werden. In allen Fällen werden keine Hinweise auf die Bildung von [1]- bzw. [1.1]Metallophenanen erhalten. Analoge Experimente mit  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{Cl}_2\text{BPh}$  belegen auch das Scheitern eines Si–B-Austausches. Das Aminodichlorboran erweist sich als zu unreaktiv, wohingegen die Umsetzungen mit dem Aryldichlorboran mit der sofortigen Zersetzung der Metallocen-Ausgangsverbindungen zu unidentifizierbaren Produkten verbunden sind.

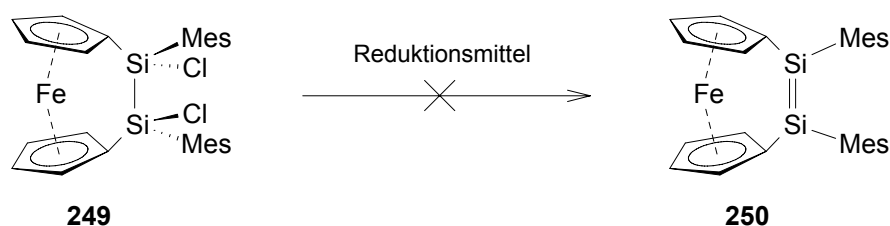
### 7.3 Einführung einer ansa-Disilen-Brücke in Ferrocen

Während eine große Anzahl an [n]Silaferrocenophanen ( $n = 1\text{--}3$ ) mit gesättigten Silicium-Brücken beschrieben wurden,<sup>[71;97]</sup> sind bisher keine Beispiele von [2]Silaferrocenophanen mit einer ungesättigten Disilen-Einheit in verbrückender Position bekannt, was vermutlich auf die geringe thermodynamische Stabilität einer derartigen, gespannten *ansa*-Brücke zurückzuführen ist. Ein potenzieller Zugang hierfür ist durch die Reduktion einer geeigneten [2]Silaferrocenophan-Vorstufe gegeben.



Die Umsetzung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2] \cdot (\text{tmeda})$  (**23**) mit einer äquimolaren Menge  $\text{Cl}_4\text{Si}_2\text{Mes}_2$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2$ ) in thf bei  $-78^\circ\text{C}$  ist mit einem Farbwechsel der orangefarbenen Reaktionslösung nach rot sowie der Bildung eines  $\text{LiCl}$ -Niederschlags verbunden (Gl. 57). Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes deutet auf das Vorliegen einer Mischung der *ansa*-Verbindung (**249**) und des entsprechenden 1:1-disubstituierten Komplexes in einem relativen Verhältnis von ca. 3:1 hin. Kristallisation aus Heptan bei  $-30^\circ\text{C}$  liefert das

[2]Ferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2]$  (**249**) analysenrein mit einer Ausbeute von 53% in Form eines orangefarbenen Pulvers. **249** ist in aliphatischen Lösemitteln nur mäßig gut löslich, in polarerer Lösemitteln wie Toluol oder thf jedoch deutlich besser. Die Verbindung erweist sich erwartungsgemäß als empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, kann jedoch ohne Anzeichen von Zersetzung unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt werden. Die NMR-spektroskopischen Daten von **249** lassen die Gegenwart von nur einem der möglichen *syn/anti*-Isomere vermuten, wobei eine vorläufige Kristallstrukturanalyse das Vorliegen von **249** in der *anti*-Konformation belegt. In Übereinstimmung mit einer  $C_2$ -symmetrischen Verbindung in Lösung werden die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen der carbozyklischen Liganden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als vier deutlich getrennte Multipletts ( $\delta = 4.00, 4.14, 4.19$  und  $5.02$ ) mit einem relativen Verhältnis von 1:1:1:1 detektiert. Die Methylgruppen der aromatischen Mesitylliganden verursachen erwartungsgemäß zwei  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen ( $\delta = 2.03, 2.55$ ), wohingegen die aromatischen CH-Wasserstoffatome als Singulett ( $\delta = 6.63$ ) beobachtet werden. Neben den vier  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen der  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ -Kohlenstoffatome ( $\delta = 72.98\text{--}77.07$ ) können zudem die  $^{\text{Cp}}\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome bei geringfügig höherem Feld ( $\delta = 70.56$ ) beobachtet werden, was auf eine eher geringe Moleküldeformation in **249** hindeutet. Die chemische Verschiebung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanz ( $\delta = 1.4$ ) liegt im erwarteten Bereich für ein derartiges Substitutionsmuster am Siliciumatom. Umkristallisation aus Heptan, Toluol oder thf liefert keine geeigneten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse. Der durch die oben erwähnte kristallographische Untersuchung erhaltene Datensatz kann nicht befriedigend verfeinert werden.



**Schema 23.** Synthesestrategie zur Darstellung des [2]Silaferrrocenophans **250** mit einer ungesättigten *ansa*-Disilen-Brücke.

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse aller durchgeführten Versuche zur Reduktion von **249** zum Disilen-verbrückten [2]Silaferrrocenophan **250** zusammengefasst (Schema 17). Die Reaktionen werden jeweils mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt, wobei im Allgemeinen entweder Zersetzung oder keine Reaktion beobachtet werden kann. Lediglich die Umsetzung von **249** mit vier Äquivalenten  $[\text{Li}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$  in dme bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  liefert nach Aufarbeitung ein rotes Produkt, welches drei  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanzen ( $\delta = -40.3, -33.7, -22.1$ ) im Verhältnis von 2:1:1 zeigt. Die



genaue Zusammensetzung dieser Verbindung kann jedoch nicht aufgeklärt werden, da eine weitere Aufreinigung bzw. eine Kristallisation nicht gelingen.

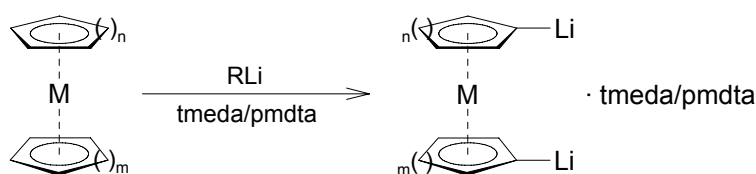
**Tabelle 14.** Versuche zur Reduktion von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2]$  (**249**).

Reduktionmittel	Lösemittel	Temperatur	Ergebnis
Li	Et <sub>2</sub> O	RT + Ultraschall	keine Reaktion
	thf	RT	Zersetzung
[Li(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )]	thf	RT	Zersetzung
	dme	-78 °C	roter Feststoff
[Na(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )]	thf	-50 °C	Zersetzung
Na	thf, Toluol	RT + Ultraschall	keine Reaktion
K	thf, Toluol	RT + Ultraschall	keine Reaktion
K + 18-Krone-6	thf	RT	Zersetzung
C <sub>8</sub> K	thf, Toluol	-78 bis 70 °C	keine Reaktion
BuLi, <sup>t</sup> BuLi	Heptan	-78 bis RT	keine Reaktion



### III Zusammenfassung

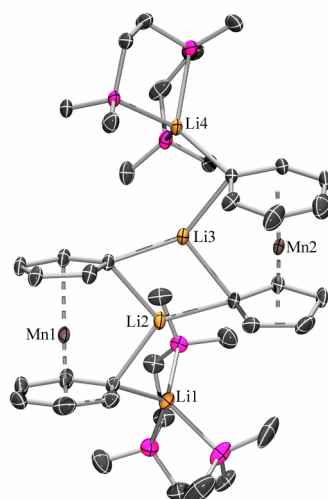
Im Rahmen der Untersuchungen zur Synthese von verbrückten [n]Metalloarenophanen ist es gelungen, die Reaktionsbedingungen für die selektive Dimetallierung der homoleptischen Bis(benzol)metall-Komplexe  $[M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}$ ) und des heteroleptischen  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**139**) zu optimieren. Durch Verwendung von BuLi bzw. <sup>t</sup>BuLi in Gegenwart des koordinierenden Amins tmeda konnten hierbei die 1,1'-dilithiierten Sandwichverbindungen  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2] \cdot (\text{tmeda})$  (**144**),  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2] \cdot (\text{tmeda})$  (**93**) und  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2] \cdot (\text{tmeda})$  (**203**) sowie  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})] \cdot (\text{tmeda})$  (**186**) in sehr guten Ausbeuten erhalten und erstmalig sowohl in Lösung, als auch z.T. im Festkörper vollständig charakterisiert werden. Durch Umsetzung mit BuLi und dem dreizähligen Stickstoffdonor pmdta war zudem eine selektive Dilithiierung von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**122**) unter Bildung des Basen-stabilisierten Sandwichkomplexes  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})] \cdot (\text{pmdta})$  (**216**) zugänglich, welcher strukturell vollständig charakterisiert werden konnte (Schema 24).



	M	n	m	RLi	Amin	Äquivalente	T [°C]	Ausbeute [%]
<b>93</b>	Cr	2	2	BuLi	tmeda	5	80	90
<b>144</b>	V	2	2	BuLi	tmeda	2.5	80	85
<b>186</b>	Cr	1	3	<sup>t</sup> BuLi	tmeda	2.2	RT	70
<b>203</b>	Mo	2	2	BuLi	tmeda	6	60	85
<b>216</b>	Mn	1	2	BuLi	pmdta	2.7	RT	70

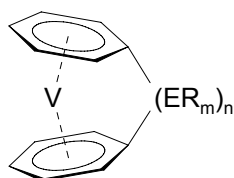
**Schema 24.** Selektive Dimetallierung der Sandwichkomplexe **2**, **90**, **107**, **122** und **139** in 1,1'-Position.

Während die Umkristallisation der hochreaktiven Spezies **93**, **144** und **186** aus thf zu einem Austausch des stabilisierenden tmeda-Ligandes durch mehrere thf-Moleküle führt, bleibt bei **216** die Koordination des pmdta-Liganden im Festkörper erhalten. Die dimeren Molekülstrukturen sind durch eine 1,1-artige Verknüpfung zweier dianionischer Sandwichkomplex-Fragmente über zwei verbrückende Lithiumatome charakterisiert, wobei die Verknüpfung im Fall von **186** und **216** (Abb. 68) ausschließlich über die C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Einheiten erfolgt.



**Abbildung 68.** Molekülstruktur von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**) im Kristall.

Diese hochreaktiven Sandwichmoleküle konnten erfolgreich in der gezielten Synthese von gespannten  $[n]$ Metalloarenophanen durch Salzeliminierungsreaktionen mit geeigneten Elementdihalogeniden eingesetzt werden. In **Abbildung 69** sind die im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe dieser Synthesestrategie dargestellten *ansa*-Komplexe zusammengefasst.



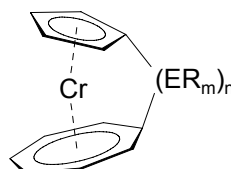
**145:**  $\text{ER}_m = \text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $n = 1$

**146:**  $\text{ER}_m = \text{BN}^i\text{Pr}_2$ ,  $n = 1$

**149:**  $\text{ER}_m = \text{BNMe}_2$ ,  $n = 2$

**153:**  $\text{ER}_m = \text{SiMe}_2$ ,  $n = 2$

**151:**  $\text{ER}_m = \text{SiMe}^i\text{Pr}$ ,  $n = 1$



**187:**  $\text{ER}_m = \text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $n = 1$

**188:**  $\text{ER}_m = \text{BN}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)$ ,  $n = 1$

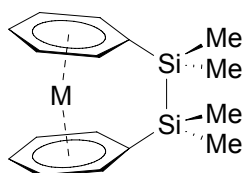
**189:**  $\text{ER}_m = \text{Si}^i\text{Pr}_2$ ,  $n = 1$

**190:**  $\text{ER}_m = \text{SiMe}^i\text{Pr}$ ,  $n = 1$

**191:**  $\text{ER}_m = \text{SiMe}_2$ ,  $n = 2$

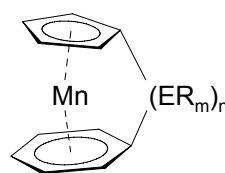
**192:**  $\text{ER}_m = \text{GeMe}_2$ ,  $n = 1$

**193:**  $\text{ER}_m = \text{SnMe}_2$ ,  $n = 1$



**20:**  $\text{M} = \text{Cr}$

**208:**  $\text{M} = \text{Mo}$



**218:**  $\text{ER}_m = \text{BNMe}_2$ ,  $n = 2$

**223:**  $\text{ER}_m = \text{Si}^i\text{Pr}_2$ ,  $n = 1$

**224:**  $\text{ER}_m = \text{SiMe}^i\text{Pr}$ ,  $n = 1$

**Abbildung 69.** Durch Salzeliminierungsreaktionen dargestellte  $[n]$ Metalloarenophane.

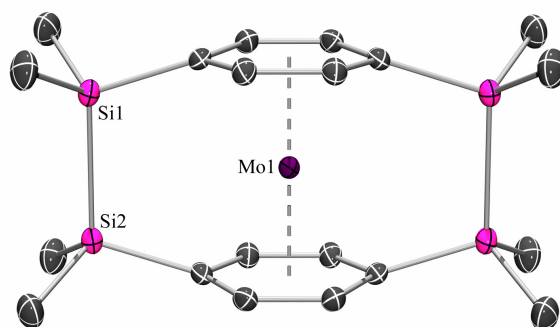
Die [n]Metalloarenophane konnten größtenteils in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden und wurden durch EPR- bzw. NMR-Spektroskopie in Lösung vollständig charakterisiert. Es hat sich gezeigt, dass die Größenordnung der vorhandenen Moleküldeformation mit Hilfe der spektroskopischen Parameter bemerkenswert zuverlässig abgeschätzt werden kann. Die Größe der Hyperfeinkopplungskonstante  $\langle a \rangle$  ( $^{51}\text{V}$ ) in den paramagnetischen Bis(benzol)vanadium-Komplexen offenbart eine lineare Abhängigkeit vom Neigungswinkel  $\alpha$ , wodurch die erhöhte Metall-Ligand-Spindelokalisierung in den stark gespannten *ansa*-Systemen verdeutlicht wird. Im Fall der diamagnetischen Verbindungen erweisen sich insbesondere die hochfeldverschobenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatome bzw. der zur *ansa*-Brücke  $\alpha$ -ständigen Protonen der beiden carbozyklischen Liganden als eine exzellente Sonde, was auf die erhöhte Elektronendichte dieser Atome in Abhängigkeit von der Ringspannung zurückzuführen ist. Für einen Großteil dieser gespannten *ansa*-Komplexe konnte die Molekülstruktur im Kristall bestimmt und demnach die Gegenwart von signifikanter Molekülspannung belegt werden. In Abhängigkeit von der Anzahl der verbückenden Atome und deren Kovalenzradien sowie vom Ring–Ring-Abstand der Stammverbindung kann eine entsprechend ausgeprägte Moleküldeformation beobachtet werden (Tab. 15). Das am stärksten gespannte System ist demnach das Bor-verbrückte Bis(benzol)vanadium-Derivat **145** ( $\alpha = 31.12^\circ$ ), wohingegen das [2]Silatrochrocenophan **191** die geringste Abwinkelung der carbozyklischen Liganden aufweist ( $\alpha = 2.60^\circ$ ).

**Tabelle 15.** Ausgewählte kristallographische Parameter der gespannten [n]Metalloarenophane.

	$\text{ER}_m$	n	$\alpha$ [°]	$\delta$ [°]		$\text{ER}_m$	n	$\alpha$ [°]	$\delta$ [°]
<b>20</b>	$\text{SiMe}_2$	1	2.78	177.8	<b>189</b>	$\text{Si}^i\text{Pr}_2$	1	15.83	168.4
<b>145</b>	$\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$	1	31.12	155.6	<b>191</b>	$\text{SiMe}_2$	2	2.60	177.7
<b>146</b>	$\text{BN}^i\text{Pr}_2$	1	29.44	156.9	<b>192</b>	$\text{GeMe}_2$	1	15.07	168.3
<b>149</b>	$\text{BNMe}_2$	2	14.40	169.5	<b>218</b>	$\text{BNMe}_2$	2	11.26	171.3
<b>153</b>	$\text{SiMe}_2$	2	4.38	176.8	<b>223</b>	$\text{Si}^i\text{Pr}_2$	1	16.97	167.4
<b>187</b>	$\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$	1	23.87	162.0	<b>224</b>	$\text{SiMe}^i\text{Pr}$	1	17.21	168.1

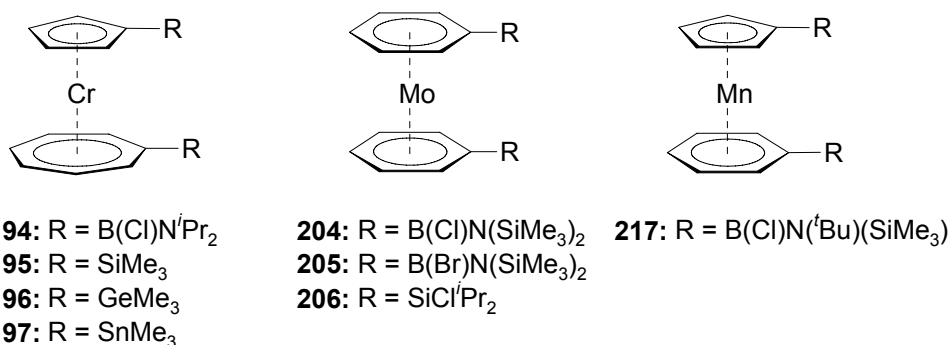
Im Rahmen der Synthese des [2]Silamolybdoarenophans **208** konnte zudem der Paracyclophan-komplex **210** spektroskopisch identifiziert und strukturell charakterisiert werden (Abb. 70). **210** wird hierbei zusammen mit einem Äquivalent Bis(benzol)molybdän (**107**) als Nebenprodukt der Reaktion gebildet. Der Mechanismus verläuft vermutlich über die selektive 1,1'-Dimetallierung

von **208** in *para*-Position durch  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**203**) und sukzessive Salzeliminierungsreaktion mit einem zweiten Äquivalent  $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ .



**Abbildung 70.** Molekülstruktur des Paracyclophanenkomplexes **210** im Kristall.

Neben den verbückten Sandwichkomplexen wurden auch einige ungespannte 1,1'-disubstituierte Derivate durch Umsetzung der dilithiierten Vorstufen mit einem Überschuss des entsprechenden Element(di)halogenids erhalten (Abb. 71), wobei die diborylierten Derivate **194** und **217** erstmals im Verlauf der Experimente zur Darstellung von gespannten [1]Metalloarenophanen isoliert werden konnten. Die kristallographischen Parameter von **194**, **217** und **248** zeigen keine Auffälligkeiten und spiegeln demnach den ungespannten Charakter dieser Systeme wider.



**Abbildung 71.** Durch Salzeliminierungsreaktionen dargestellte 1,1'-disubstituierte Sandwichkomplexe.

Die Konsequenzen einer 1,1'-Disubstitution bzw. einer Verbrückung auf die elektronische Struktur der Sandwichkomplexe wurden mit Hilfe von UV-Vis-Spektroskopie und DFT-Rechnungen beispielhaft für die Reihe der substituierten  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ -Derivate untersucht. Demnach führt die Einführung einer *ansa*-Brücke zu einer signifikanten Rotverschiebung des ersten Spin-erlaubten elektronischen Übergangs von  $\lambda_{\text{max}} = 559$  nm in Trochrocen zu  $\lambda_{\text{max}} = 593$  nm im stark gespannten [1]Germatrochrocenophan **192**. Die Bor-haltigen Derivate  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**142**), **187** und **194** zeigen hingegen

einen komplementären Trend, wobei der am stärksten gespannte *ansa*-Komplex **187** eine deutliche Blauverschiebung ( $\lambda_{\max} = 536 \text{ nm}$ ) aufweist. Wie aus den quantenchemischen Rechnungen hervorgeht, kann dieses Phänomen auf den stark ausgeprägten elektronischen Einfluss des B–N- $\pi$ -Systems sowie auf die Komplexität der elektronischen Anregungen in diesen Systemen zurückgeführt werden.

Die Reaktivität der gespannten [n]Metalloarenophane wurde eingehend untersucht. So konnte die ausgeprägte Molekülspannung der Bor- (**145**) bzw. Silicium-verbückten (**151**, **190**, **224**) *ansa*-Komplexe für den Aufbau makromolekularer Strukturen durch ROP ausgenutzt werden. Die Polymerisation der [1]Silametalloarenophane gelang hierbei Übergangsmetall-induziert durch Umsetzung mit Karstedt's Katalysator. Während die Polymerisation des Trochrocen-Derivats **190** lediglich niedermolekulare Oligomere mit einer Kettenlänge von ca. 6 Wiederholungseinheiten liefert, können mit dem [1]Silavanadoarenophan **151** erstmalig paramagnetische Polymere mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 1.6 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$  erhalten werden. Das stark gespannte [1]Boravanadoarenophan **145** konnte hingegen durch thermische Behandlung zur Polymerisation gebracht werden, wobei Oligomere mit ca. 13 Wiederholungseinheiten gebildet werden.

Die Molekülspannung der [n]Metalloarenophane konnte zudem durch die Untersuchung der Reaktivität gegenüber niedervalenten Übergangsmetallkomplexen eindrucksvoll demonstriert werden. Die Umsetzung der [1]Bora-Derivate  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**34**),  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**94**), **145** und **187** mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  führt jedoch nicht zu einer oxidativen Addition der gespannten B–C-Bindung an das Pt(0)-Zentrum. Während die Chrombasierten Verbindungen **94** und **187** lediglich unter Zersetzung reagieren, resultiert die Umsetzung von **145** mit katalytischen Mengen  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  in einer Ringöffnungsreaktion unter Bildung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{D}_6)\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$  (**155**). Im Gegensatz hierzu geht **34** eine [1.3]<sup>2</sup>-dyotrope Umlagerungsreaktion unter milden Bedingungen zu dem [3]Ferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{B}(\text{Me})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$  (**227**) ein (Abb. 72). Obwohl die Molekülstruktur von **227** nicht untersucht werden konnte, wird die vorgeschlagene Konstitution durch die Umsetzung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2] \cdot (\text{tmeda})$  (**23**) mit  $(\text{Cl})(\text{Me})\text{BN}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})$  (**230**) bestätigt. Neben dem Umlagerungsprodukt **227** liefert diese Reaktion zudem den Komplex  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}\{\text{Me}\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})\})_2]$  (**231**) als Hauptprodukt, wobei dessen 1,1'-Disubstitution sowohl in Lösung, als auch im Festkörper belegt werden kann.

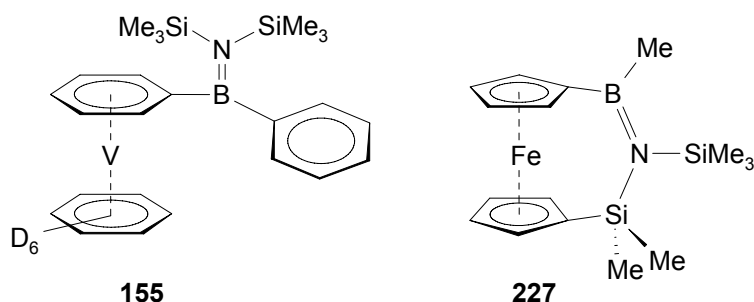
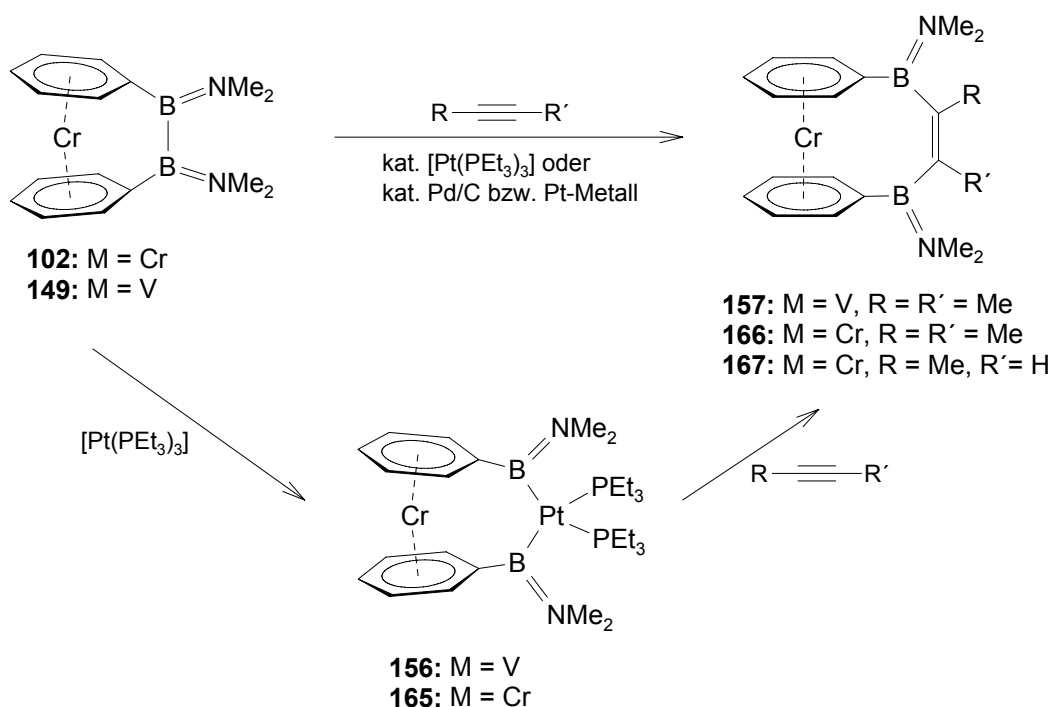


Abbildung 72. Produkte der Umsetzung von **34** bzw. **145** mit katalytischen Mengen  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .

Die Reaktion der analogen [2]Borametalloarenophane  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**102**) und **149** mit äquimolaren Mengen  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  führt zur oxidativen Addition der gespannten B–B-Bindung an das Pt(0)-Zentrum und zur Bildung der [3]Platinadibora-Derivate **156** und **165**, welche sich als Diboran(IV)-Vorläufer für die Diborierung von Alkinen eignen. Es hat sich gezeigt, dass die *ansa*-Bis(boryl)alkene **157**, **166** und **167** auch unter homogen und heterogen katalysierten Bedingungen durch Umsetzung von **102** und **149** mit katalytischen Mengen  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  bzw. Pd/C oder Pt-Metall in Gegenwart des entsprechenden Alkins erhalten werden können (Schema 25). Die isolierten Ausbeuten sind bei den heterogen katalysierten Diborierungen nahezu quantitativ. Die Bestimmung der Molekülstruktur von **157** und **166** im Kristall bestätigt den Einbau der Alken-Einheit zusätzlich.

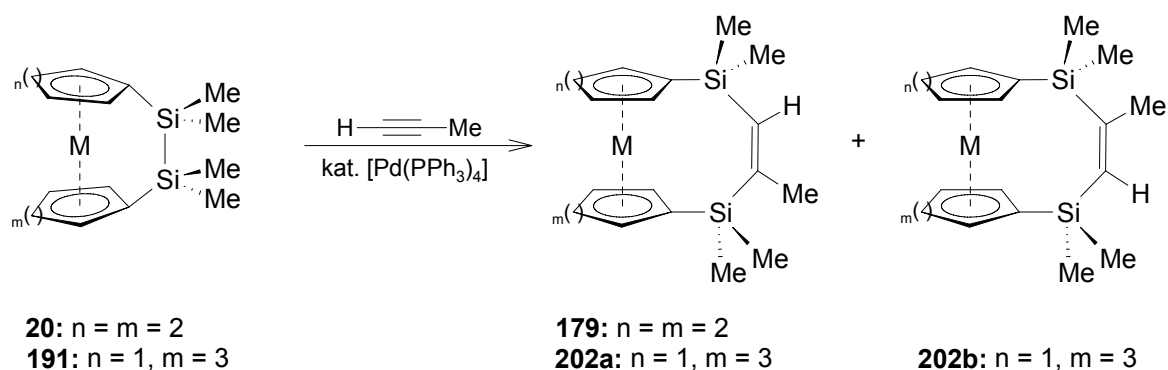


Schema 25. Darstellung der *ansa*-Bis(boryl)alkene **157**, **166** und **167** durch Diborierung von Propin und 2-Butin.



Die Diborierung der N=N-Doppelbindung in Azobenzol durch Umsetzung mit **165** liefert das analoge *ansa*-Bis(boryl)hydrazin  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{-N}(\text{Ph})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**170**). Da hierzu jedoch deutlich drastischere Reaktionsbedingungen notwendig waren, gelingt eine katalytische Reaktionsführung bisher nicht, sondern führt lediglich zur allmählichen Zersetzung des thermisch labilen [2]Borachromoarenophans **102**. Durch Reaktion von **165** mit Aceton konnten zudem erste Hinweise auf eine Diborierung der C=O-Doppelbindung erhalten werden, wobei die Isolierung des Produkks  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{O-C}(\text{Me})_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**172**) bislang nicht erfolgreich verlief. Das Erhitzen einer Lösung von **165** in Abwesenheit eines Reaktionspartners führt hingegen zur Bildung des ersten [2.2]Chromoarenophans  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]_2$  (**174**), welches eindeutig mit Hilfe von  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen, jedoch noch nicht von den Platin-haltigen Nebenprodukten abgetrennt werden konnte.

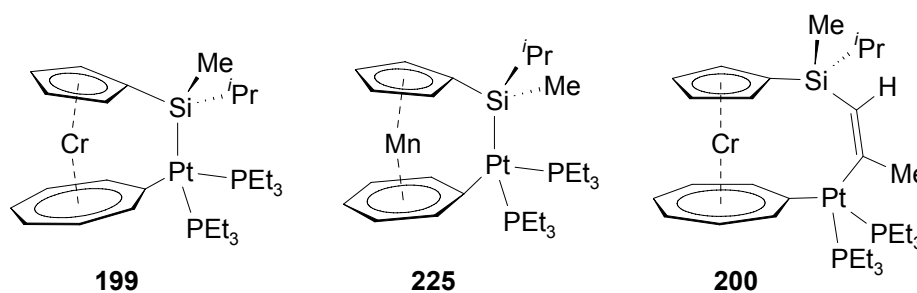
Im Gegensatz zu der einfachen oxidativen Addition der gespannten B-B-Bindung an das Pt-Zentrum von  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$  stellt sich heraus, dass die Si-Si-Bindung in den [2]Silametalloarenophanen **20** und **191** deutlich widerstandsfähiger ist. Während alle Versuche einer stöchiometrischen Insertion eines  $\text{M}(0)$ -Fragments in die Si-Si-Bindung scheitern, kann eine homogen katalysierte Bis(silylierung) von Propin mit **20** und **191** in Gegenwart katalytischer Mengen  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  erreicht werden (Schema 26). Die *ansa*-Bis(silyl)alkene **179**, **202a** und **202b** können hierbei in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert und **202a** zudem strukturell charakterisiert werden.



**Schema 26.** Darstellung der *ansa*-Bis(silyl)alkene **179**, **202a** und **202b** durch Bis(silylierung) von Propin.

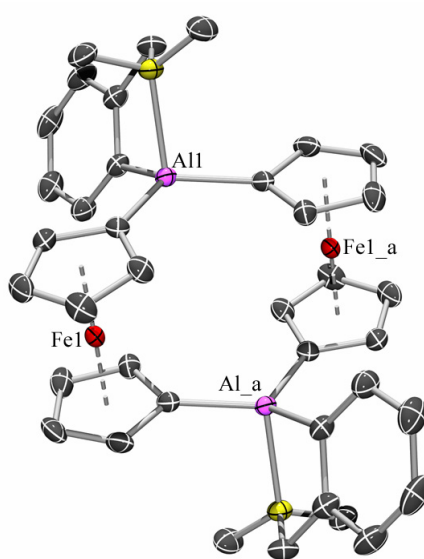
Die aufgrund der Moleküldeformation erhöhte Reaktivität der gespannten *ansa*-Komplexe wird auch durch die regioselektive Insertion der  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_2]$ -Einheit in die  $^{\text{Cht}}\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si}$ - und  $^{\text{Ph}}\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si}$ -Bindungen der [1]Silametalloarenophane **190** bzw. **224** unterstrichen. Erwartungs-

gemäß führt der Einbau eines zusätzlichen Brückenatoms zu den deutlich weniger stark gespannten [2]Platinasila-Derivaten **199** und **225** (Abb. 73). Die Umsetzung des Trochrocen-Komplexes **199** mit Propin resultiert hierbei erneut in einer regioselektiven Insertion des Alkins in die Si–Pt-Bindung unter Bildung des [4]Trochrocenophans **200** (Abb. 73). Interessanterweise verbleibt bei dieser Reaktion das Pt-Fragment im Produktmolekül, wohingegen die Insertion eines Alkins in **156** und **165** mit dessen reduktiver Eliminierung verbunden war (*siehe oben*).



**Abbildung 73.** Produkte der Umsetzung von **190** bzw. **224** mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  und Propin.

Im Zusammenhang mit der Synthese neuartiger Aluminium-verbrückter *ansa*-Komplexe konnte erstmalig das [1.1]Ferrocenophan **239** durch Umsetzung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2] \cdot (\text{tmeda})$  (**23**) mit der entsprechenden Donor-stabilisierten Aluminiumverbindung synthetisiert werden (Abb. 74). Die dimere Zusammensetzung konnte sowohl NMR-spektroskopisch in Lösung, als auch kristallographisch im Festkörper belegt werden. CV-Studien deuten auf eine signifikante Kommunikation der beiden Eisenzentren über die Aluminium-Brücken hin.



**Abbildung 74.** Molekülstruktur des Aluminium-verbrückten [1.1]Ferrocenophans **239**.

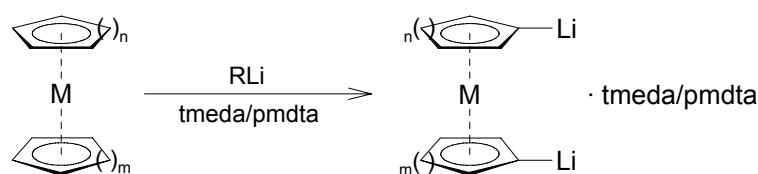
Die analoge Synthese von [1.1]Metalloarenophanen anderer Zentralmetalle gelingt nur eingeschränkt. So kann das entsprechende Chrom-Derivat  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$  (**242**) zwar durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden, die Isolierung in größeren Mengen schlägt jedoch fehl. Analoge Umsetzungen mit  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**203**) und  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**) führen ebenfalls nicht zum Erfolg.

Die selektive Dimetallierung des paramagnetischen Sandwichkomplexes  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig bewerkstelligt werden. Es wurden eine Reihe verschiedener Deprotonierungsreagenzien unter verschiedenen Reaktionsbedingungen verwendet, wobei die erhaltenen Produkte durch Abfangexperimente charakterisiert wurden. In den meisten Fällen findet entweder keine Reaktion statt oder es ist eine Zersetzung zu beobachten. Lediglich die Umsetzungen mit  $^t\text{BuLi/tmeda}$  deuten auf die Bildung eines dimetallierten Sandwichkomplexes hin. Die massenspektrometrische Analyse der Abfangprodukte lässt jedoch eine unselektive und unvollständige Reaktion erkennen.



## IV Summary

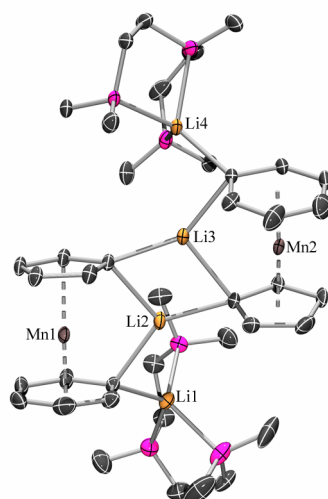
Within the scope of the investigations concerning the synthesis of strained [n]metallo-arenophanes, the reaction conditions for the selective dimetalation of the homoleptic bis(benzene)metal complexes  $[M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}$ ) and the heteroleptic  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**139**) were optimized. In this context, the 1,1'-dilithiated sandwich species  $[M(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**93**:  $M = \text{Cr}$ ; **144**:  $M = \text{V}$ ; **203**:  $M = \text{Mo}$ ), as well as  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**) have been obtained in high yields employing BuLi and <sup>t</sup>BuLi in the presence of the coordinating amine tmeda, respectively. All complexes were fully characterized for the first time both in solution by NMR spectroscopy and in the solid state by micro analysis and X-ray diffraction. Selective deprotonation of  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**122**) in the 1,1'-positions has been achieved by employing a mixture of BuLi and the tri-dentate nitrogen donor pmdta to afford the base-stabilized sandwich complex  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**) that was also structurally characterized by crystal structure analysis (Scheme 1).



	M	n	m	RLi	amine	equivalents	T [°C]	yields [%]
<b>93</b>	Cr	2	2	BuLi	tmeda	5	80	90
<b>144</b>	V	2	2	BuLi	tmeda	2.5	80	85
<b>186</b>	Cr	1	3	<sup>t</sup> BuLi	tmeda	2.2	rt	70
<b>203</b>	Mo	2	2	BuLi	tmeda	6	60	85
<b>216</b>	Mn	1	2	BuLi	pmdta	2.7	Rt	70

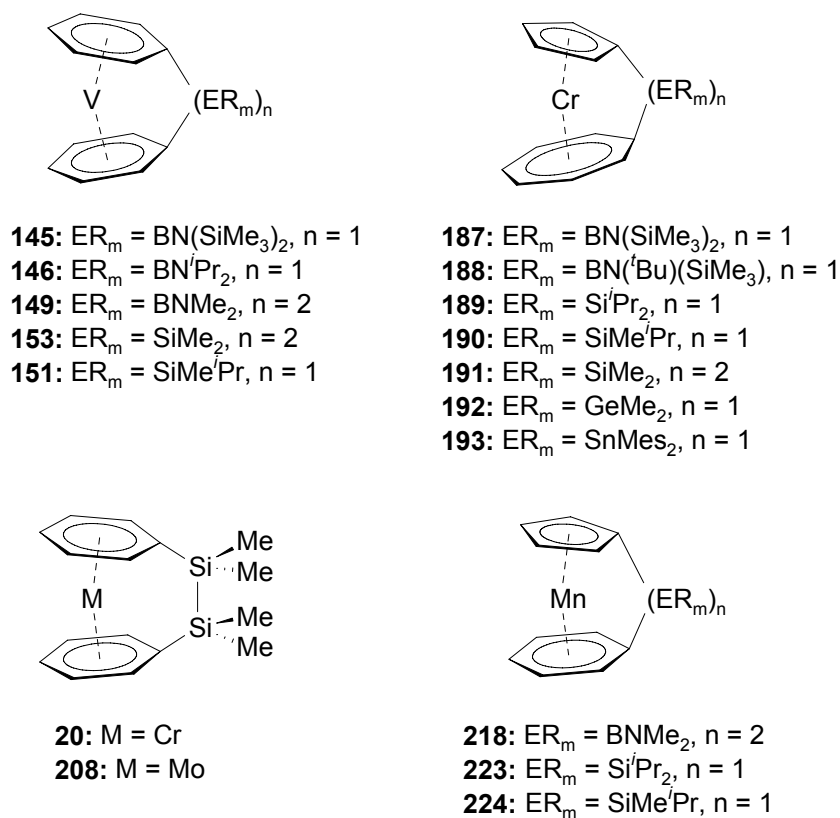
**Scheme 1.** Selective Dimetalation of the Sandwich Complexes **2**, **90**, **107**, **122** and **139** in the 1,1'-Positions.

Recrystallization of the highly reactive species **93**, **144** and **194** from thf is accompanied by the replacement of the stabilizing tmeda ligand by several coordinating thf molecules, whereas the pmdta ligand remains coordinated in the solid-state structure of **216**. The molecular structures consist of two distinct sandwich fragments deprotonated in the 1,1'-positions that are connected by two bridging lithium atoms, whereas both subunits in **186** and **216** are linked exclusively *via* the C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> moieties (Fig. 1).



**Figure 1.** Molecular Structure of  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**) in the Solid-State.

These highly reactive sandwich precursors were successfully employed in the selective synthesis of strained  $[n]$ metalloarenophanes by salt elimination reactions with the appropriate element dihalides. All *ansa*-bridged complexes that have been prepared by this approach are summarized in Figure 2.



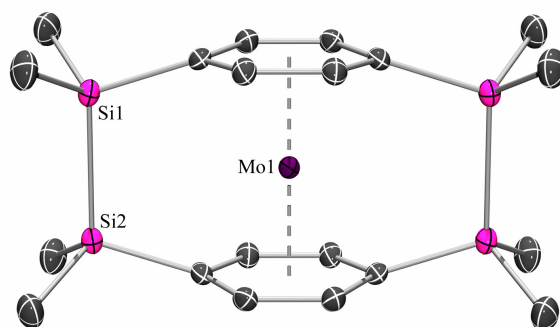
**Figure 2.** Strained  $[n]$ Metalloarenophanes prepared *via* Salt Elimination Reactions.

The [n]metalloarenophanes have been obtained mostly in moderate or high yields and have been fully characterized in solution by EPR and NMR spectroscopies. It was shown that the magnitude of the molecular ring strain present can be estimated reliably invoking the spectroscopic parameters. Hence, the dimension of the hyperfine coupling constant  $\langle a \rangle$  ( $\delta^{1V}$ ) seems to be directly correlated to the tilt angle  $\alpha$ , which illustrates the enhanced metal-to-ligand spin delocalisation in these strained *ansa*-complexes. Similarly, the significant high field shifted  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR resonances of both the  $C_{\text{ipso}}$  carbon atoms and the protons of the carbocyclic ring moieties in the  $\alpha$ -position to the *ansa*-bridge in the diamagnetic compounds represent an excellent probe for this purpose that can be attributed to the increased electron density of these atoms subject to the molecular ring strain. Most of the strained [n]metalloarenophanes have been characterized by X-ray diffraction, whereby their strained character could be substantiated. The degree of molecular distortion strongly depends on the number of the bridging elements and their covalent radii, as well as on the interannular distances of the parent sandwich molecule (Tab. 1). Thus, the boron-bridged bis(benzene)vanadium derivative **145** ( $\alpha = 31.12^\circ$ ) shows the maximum distortion and can be considered as the most strained system, whereas the [2]silatrocrocenophane **191** features the smallest amount of ring-tilting ( $\alpha = 2.60^\circ$ ).

**Table 1.** Selected Crystallographic Parameters of the Strained [n]Metalloarenophanes.

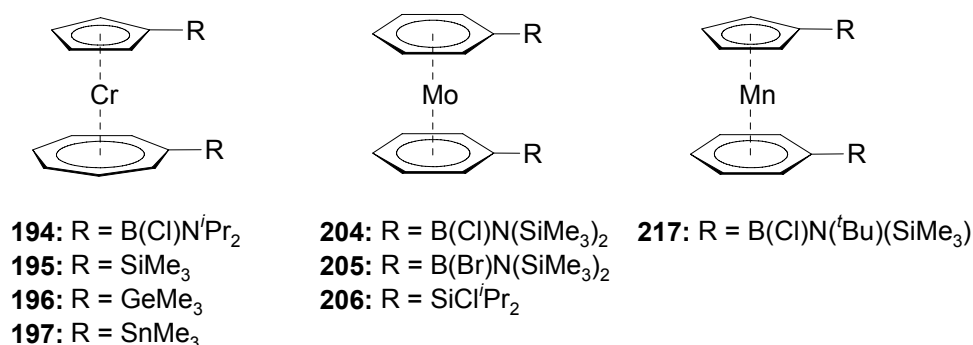
	ER <sub>m</sub>	n	$\alpha$ [°]	$\delta$ [°]		ER <sub>m</sub>	n	$\alpha$ [°]	$\delta$ [°]
<b>20</b>	SiMe <sub>2</sub>	1	2.78	177.8	<b>189</b>	Si <sup>t</sup> Pr <sub>2</sub>	1	15.83	168.4
<b>145</b>	BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	31.12	155.6	<b>191</b>	SiMe <sub>2</sub>	2	2.60	177.7
<b>146</b>	BN <sup>t</sup> Pr <sub>2</sub>	1	29.44	156.9	<b>192</b>	GeMe <sub>2</sub>	1	15.07	168.3
<b>149</b>	BNMe <sub>2</sub>	2	14.40	169.5	<b>218</b>	BNMe <sub>2</sub>	2	11.26	171.3
<b>153</b>	SiMe <sub>2</sub>	2	4.38	176.8	<b>223</b>	Si <sup>t</sup> Pr <sub>2</sub>	1	16.97	167.4
<b>187</b>	BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	23.87	162.0	<b>224</b>	SiMe <sup>t</sup> Pr	1	17.21	168.1

In addition to the formation of the [2]molybdoarenophane **208**, a molybdenum-containing paracyclophane complex (**210**) was isolated and characterized by means of crystal structure analysis (Fig. 3). The ancillary formation of one equivalent of bis(benzene)molybdenum (**107**) strongly suggests that this species is generated by deprotonation of the *ansa*-bridged complex in the *para*-positions by the dilithiated precursor  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**203**) and subsequent reaction with a second equivalent of  $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ .



**Figure 3.** Molecular Structure of the Paracyclophane Complex **210** in the Solid-State.

In addition to the bridged sandwich complexes, several unstrained 1,1'-disubstituted derivatives were prepared by reaction of the dilithiated precursors with the appropriate element (di)halides (Fig. 4). The diborylated species **194** and **217** have been isolated for the first time in the course of the attempted syntheses of the corresponding [1]borametalloarenophanes. The structural parameters of **194**, **217** and **248** are unremarkable and hence, reflect the unstrained character of these systems.



**Figure 4.** 1,1'-Disubstituted Sandwich Complexes prepared *via* Salt Elimination Reactions.

The consequences of the 1,1'-disubstitution and the introduction of an *ansa*-bridge on the electronic structure of the sandwich molecules have been investigated for a series of substituted [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]-derivatives by means of UV-Vis spectroscopy and DFT calculations. Hence, the introduction of an *ansa*-bridge results in a significant red-shift of the first spin-allowed electronic excitations in a range of  $\lambda_{\max} = 559$  nm in trochrocene (**139**) to  $\lambda_{\max} = 593$  nm in the highly strained [1]germatrochrocenophane **192**. However, the boron-containing complexes [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**142**), **187** and **194** exhibit a complementary correlation, *i.e.* the most strained *ansa*-derivative (**187**) features a noticeable blue-shift ( $\lambda_{\max} = 559$  nm) with respect to trochrocene. According to quantum chemical calculations, this phenomenon can be



attributed both to the strong electronic influence of the B–N  $\pi$ -system and to the complexity of the electronic transitions in these systems.

The reactivity of the strained [n]metalloarenophanes was studied in detail. For example, the pronounced molecular ring strain of the boron- (**145**) and silicon-bridged (**150**, **190**, **224**) complexes has been exploited in the synthesis of transition metal-containing oligomers and polymers *via* ROP. In this context, the polymerisation of the [1]silametalloarenophanes was accomplished by transition metal catalysis with Karstedt's catalyst to yield low molecular weight oligomers with 6 repeat units for the trochrocene derivative **190**. In contrast, the ROP of the [1]silavanadoarenoephane **151** resulted in the isolation of the first paramagnetic polymers with transition metals in the main chain showing molecular weights of about  $M_n = 1.6 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ . The [1]boravanadoarenoephane **145** was polymerized *via* thermally induced ROP, whereas oligomers with moderate molecular weights have been isolated (13 repeat units).

The molecular ring strain of the [n]metalloarenophanes was also impressively demonstrated by their reactivity towards low-valent transition metal complexes. However, the reaction of the [1]bora derivatives  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**34**),  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**94**), **145** and **187** with  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  does not lead to an oxidative addition of the strained B–C-bond to the Pt(0) center. Whereas the chromium-based compounds **94** and **187** show gradual decomposition under the chosen reaction conditions, the analogous reaction of **145** with catalytic amounts of  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  resulted in the formation of  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{D}_6)\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$  (**155**) that has been generated by a stoichiometric ring opening reaction. By contrast, **34** undergoes a striking  $[1.3]^2$ -dyotropic rearrangement reaction under mild conditions and the [3]ferrocenophane  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{B}(\text{Me})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$  (**227**) was subsequently isolated (Fig. 5).

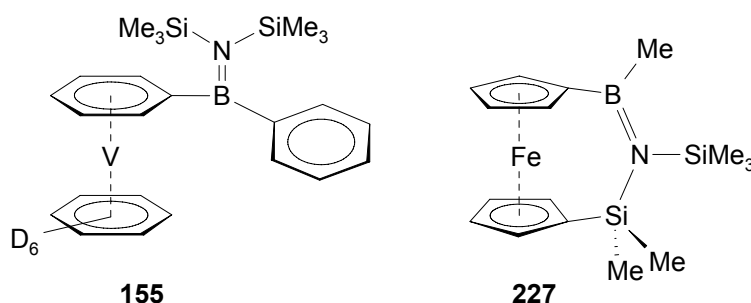
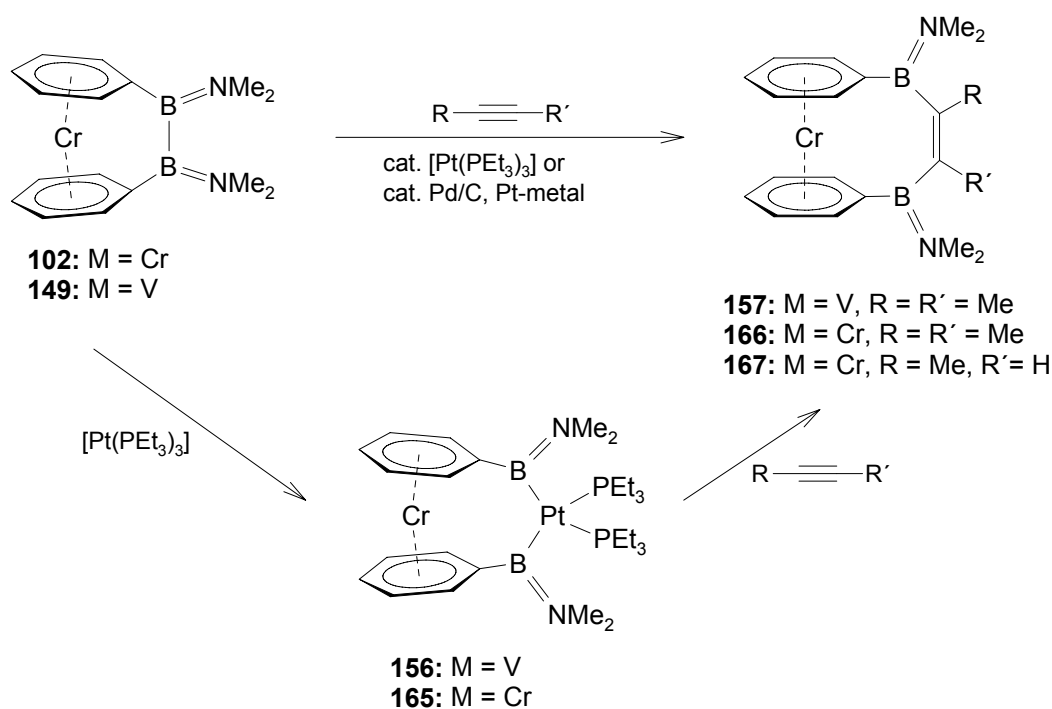


Figure 5. Products Arising from the Reactions of **34** and **145** with Catalytic Amounts of  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .

Even though the molecular structure of **227** has not been determined so far, the anticipated constitution was confirmed by the reaction of  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**23**) with  $(\text{Cl})(\text{Me})\text{BN}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})$  (**230**) that yielded a mixture of the rearrangement product **227** and the 1,1'-disubstituted derivative  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}\{\text{Me}\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})\})_2]$  (**231**) as the main product. The 1,1'-disubstitution of the latter was proven both in solution and in the solid-state.

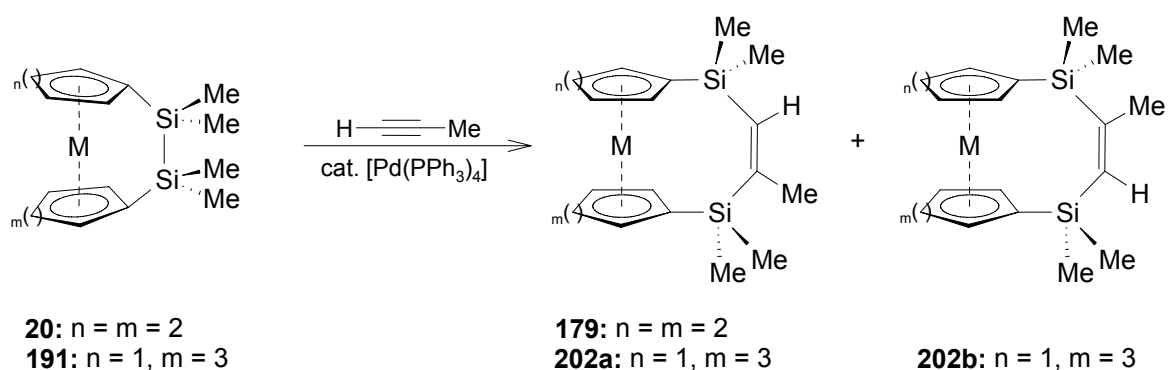
The reaction of the analogous [2]borametalloarenophanes  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**102**) and **149** with stoichiometric amounts of  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  has led to the oxidative addition of the strained B–B bond to the Pt(0) center and to the formation of the [3]platinadibora derivatives **156** and **165**. These species represent suitable diborane(IV) precursors in the diboration of alkynes to yield **157**, **166** and **167**. It was shown that the *ansa*-bis(boryl)alkenes **157**, **166** and **167** can also be prepared under homogeneous and heterogeneous catalysis conditions by the reaction of **102** and **149** with catalytic amounts of  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  and Pd/C or Pt metal in the presence of the corresponding alkyne, respectively (Scheme 2). The successful introduction of the alkene moiety was further confirmed by the determination of the molecular structure of **157** and **166** by X-ray diffraction, respectively.



**Scheme 2.** Syntheses of the *ansa*-Bis(boryl)alkenes **157**, **166** and **167** by the Diboration of Propyne and 2-Butyne.

The diboration of the N=N double bond in azobenzene employing **165** resulted in the isolation of  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{-N}(\text{Ph})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**170**). Due to the harsh reaction conditions required for the synthesis of the *ansa*-bis(boryl)hydrazine **170**, a catalytic transformation could not be achieved to date and thus, only the gradual decomposition of the thermally labile [2]borachromoarenophane **102** was detected. The reaction of **165** with acetone provided the first indications for a successful diboration of the C=O double bond, whereas the diboration product  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{O-C}(\text{Me}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**172**) could not be isolated so far. Heating a solution of **165** without any further reactants resulted in the formation of the first [2.2]chromoarenophane  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]_2$  (**174**) that was unambiguously identified by means of  $^1\text{H}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR spectroscopies, but whose isolation from the reaction mixture was not successful to date.

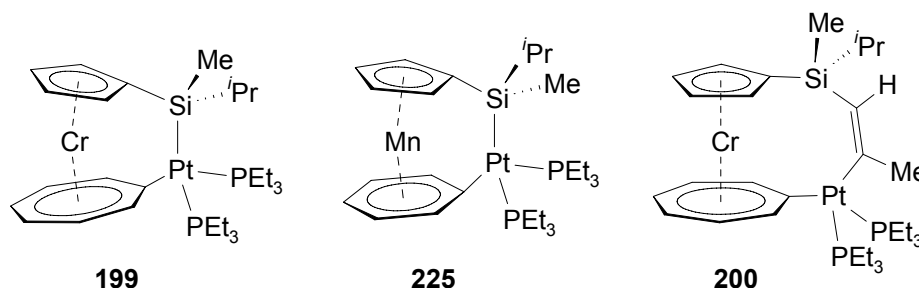
The analogous activation of the Si-Si bond in the [2]silametalloarenophanes **20** and **191** proved to be much more difficult in comparison to the facile oxidative addition of the strained B-B bond to the Pt(0) center of  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$ . Whereas all attempts for a stoichiometric insertion of a M(0) fragment into the Si-Si-bond failed so far, a homogeneous catalyzed bis(silylation) of propyne by **20** and **191** in the presence of catalytic amounts of  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  has been achieved (Scheme 3). The *ansa*-bis(silyl)alkenes **179**, **202a** and **202b** were isolated in almost quantitative yields and the molecular structure of **202a** was determined by X-ray diffraction



**Scheme 3.** Syntheses of the *ansa*-Bis(silyl)alkenes **179**, **202a** and **202b** by the Bis(silylation) of Propyne.

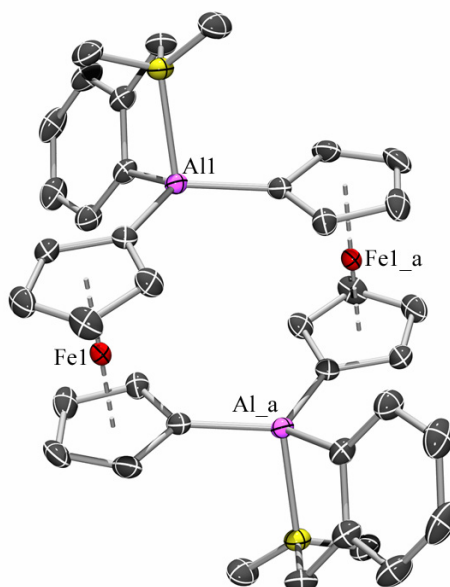
The enhanced reactivity of the strained *ansa*-complexes due to the molecular distortion is also demonstrated by the regioselective insertion of the  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_2]$  moiety into the strained  $^{\text{Cht}}\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si}$  and  $^{\text{Ph}}\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Si}$  bonds of the [1]silametalloarenophanes **190** and **224**. As expected, the introduction of an additional bridging element results in the formation of the notably less

strained [2]platinasila derivatives **199** and **225** (Fig. 6). The reaction of the trochrocene complex **199** with propyne is accompanied by a regioselective insertion of the alkyne into the Si–Pt bond to yield the [4]trochrocenophane **200** (Fig. 6). Interestingly, the Pt fragment remains in the molecule after the reaction is completed, which is in contrast to the reductive elimination observed during the insertion of an alkyne into **156** and **165** (*vide supra*).



**Figure 6.** Products arising from the Reactions of **190** and **224** with  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  and Propyne.

The first aluminium-bridged [1.1]ferrocenophane **239** was obtained by the reaction of  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**23**) with the appropriate donor-stabilized aluminium reagent **238** (Fig. 7). The dimeric composition was confirmed both in solution by NMR spectroscopy and in the solid state by X-ray diffraction. CV studies suggest a significant communication between the two iron centers mediated by the bridging aluminium ligands.



**Figure 7.** Molecular Structure of the Aluminium-bridged [1.1]Ferrocenophane **239** in the Solid-State

The synthesis of the related [1.1]metalloarenophanes with other metal centers is much more restricted. For example, the chromium congener  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$  (**242**) can be unambiguously characterized by means of  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and mass spectrometry, however, isolation in larger quantities failed to date. The analogous reactions with  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**203**) and  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**) proved also to be unsuccessful.

Within the scope of this thesis, the selective dimetalation of the paramagnetic sandwich complex  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**) could not be accomplished. A series of different deprotonation reagents under various reaction conditions have been applied, and the resulting products have been characterized by trapping experiments. In most cases, no reaction proceeds or only decomposition can be observed. Only the reactions employing  $t\text{-BuLi/tmeda}$  indicated the formation of a dilithiated sandwich molecule. However, the analysis of the trapped products by mass spectrometry suggests an unselective and incomplete reaction.



## V Experimenteller Teil

### 1 Allgemeine Verfahren

#### 1.1 Arbeitstechnik und Analytik

Sämtliche Reaktionen wurden mit der üblichen Schlenk- und Kanülentechnik unter einer Argonatmosphäre (Argon 4.8) oder in einer Glove-Box der Firma MBraun durchgeführt. Die Lösemittel wurden nach Standardmethoden absolutiert, vor Gebrauch unter einer Argon-Atmosphäre destilliert und zweifach entgast: Toluol (Natrium), Heptan, Benzol, thf, tmeda, pmdta, dme (Kalium), Et<sub>2</sub>O, Pentan, Hexan (Natrium-Kalium-Legierung). Die Lagerung erfolgte über aktiviertem Molekularsieb (4 Å) oder über Kalium-Spiegel. Deuterierte Lösemittel wurden über Kalium (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, [D<sub>8</sub>]Toluol, [D<sub>8</sub>]thf) absolutiert, unter einer Argon-Atmosphäre destilliert und durch mehrere *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast.

Die NMR-Untersuchungen wurden an folgenden Geräten der Firma Bruker durchgeführt: Avance 200 (<sup>1</sup>H: 200.13 MHz, <sup>11</sup>B: 64.29 MHz, <sup>13</sup>C: 50.32 MHz, <sup>31</sup>P: 81.01 MHz), Avance 400 (<sup>1</sup>H: 400.13 MHz, <sup>13</sup>C: 100.61 MHz, <sup>29</sup>Si: 79.49 MHz) und AV 500 (<sup>1</sup>H: 500.13 MHz, <sup>7</sup>Li: 194.37 MHz, <sup>11</sup>B: 160.46 MHz, <sup>13</sup>C: 125.76 MHz, <sup>29</sup>Si: 99.36 MHz, <sup>31</sup>P: 202.45 MHz, <sup>119</sup>Sn: 186.51 MHz). Die Messtemperatur betrug 296 K. Alle <sup>7</sup>Li-, <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si-, <sup>31</sup>P- und <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren wurden unter <sup>1</sup>H-Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standard der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurde das Restprotonensignal des Lösemittels (<sup>1</sup>H) oder das Lösemittelsignal selbst (<sup>13</sup>C) herangezogen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm und bezieht sich auf TMS (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si), LiCl (<sup>7</sup>Li), BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (<sup>11</sup>B), 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P) oder Me<sub>4</sub>Sn (<sup>119</sup>Sn) als externen Standard.

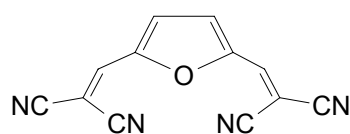
Die EPR-Messungen wurden auf einem Bruker ESP300E X-Band-Spektrometer mit einem Hewlett-Packard 5350B Mikrowellenfrequenz-Messgerät in Toluol aufgenommen. Das Magnetfeld wurde unter Verwendung von DPPH (2,2-Diphenyl-1-picryl-hydrazil;  $g = 2.00365$ ) als Standard kalibriert. Die Simulationen wurden mit dem Simfonia Programmpaket von Bruker durchgeführt.

Die Massenspektren wurden an folgendem Gerät aufgenommen: Finnigan MAT-8200 (pos. Elektronen-Ionisation, 70 eV). Die Masseangaben beziehen sich jeweils auf die Isotope größter relativer Häufigkeit und die Massenpeaks zeigen das korrekte Isotopenmuster.

Alle DSC-Untersuchungen wurden mit einem Kalorimeter der Firma TA Instruments (TA DSC Q1000, V8.1, Build 261) unter Schutzgas (Stickstoff) mit einer Heizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von 20–300 °C durchgeführt. Die Proben wurden unter einer Argonatmosphäre in einer Inertgasbox in verschließbare Aluminiumtiegel präpariert.

Die UV-Vis-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Shimadzu (UV-Mini 1240 UV-Vis-Photometer) unter Verwendung spezieller Quarz-Küvetten (10 mm) durchgeführt. Die quantitative C-, H- und N-Bestimmung erfolgte mit einem Gerät der Firma Leco (CHNS-932). Als Ultraschallquelle diente ein Ultraschallreinigungsbad vom Typ Transsonic T460 der Firma Elmer.

Die CV-Experimente wurden mit dem Potentiostaten CV-50W der Firma BAS durchgeführt. Eingesetzt wurden eine Platinscheibenelektrode als Arbeitselektrode, eine Platingegenelektrode sowie eine Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode. Die Messungen wurden in Dichlormethan mit 0.14 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> als Leitsalz durchgeführt. Als interne Referenz wurde K1 (**251**) eingesetzt und die erhaltenen Werte wurden anschließend extern auf das Ferrocen/Ferrocenium-Paar abgeglichen.

**251**

## 1.2 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften dargestellt: [V( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)],<sup>[194]</sup> [Mn( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)],<sup>[206]</sup> [V( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[294]</sup> [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[3]</sup> [Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Li)<sub>2</sub>](tmeda),<sup>[43]</sup> [Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[65]</sup> [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[184]</sup> [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[184]</sup> [Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[290]</sup> [Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[295]</sup> Cl<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[296]</sup> Cl<sub>2</sub>BN(<sup>t</sup>Bu)(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[296]</sup> Cl<sub>2</sub>BN<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>,<sup>[296]</sup> Br<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[297]</sup> Cl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[298]</sup> Br<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[298]</sup> [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>],<sup>[299]</sup> [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>],<sup>[300]</sup> LDA,<sup>[301]</sup> KCH<sub>2</sub>Ph,<sup>[302]</sup> NaCp,<sup>[303]</sup>



$\text{Cl}_2\text{SnMe}_2$ ,<sup>[304]</sup>  $\text{Cl}_2\text{Al}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ ,<sup>[305]</sup>  $\text{Cl}_4\text{Si}_2\text{Me}_2$ .<sup>[306]</sup> Das umgelagerte Boran  $(\text{Cl})(\text{Me})\text{BN}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})$  wurde von Dipl. Chem. *K. Uttinger* zur Verfügung gestellt.

Alle anderen Verbindungen wurden käuflich erworben und, soweit nicht anders erwähnt, ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{GeCl}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Si}^i\text{Pr}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{SiMe}^i\text{Pr}$ ,  $\text{Cl}_2\text{GeMe}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  wurden vor Verwendung über Magnesiumspänen refluxiert und unter einer Argonatmosphäre destilliert.  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  und  $\text{AlCl}_3$  wurden vor Verwendung durch Sublimation gereinigt.  $\text{BuLi}$  wurde als 1.6 M Lösung in Hexan,  $^s\text{BuLi}$  als 1.3 M Lösung in Cyclohexan/Hexan (92:8) und  $^t\text{BuLi}$  als 1.5 M Lösung in Pentan eingesetzt. Propin und 2-Butin wurden in Form von 5 M Lösungen in Toluol bzw. Benzol verwendet. Karstedt's Katalysator wurde als eine Lösung in Xylol (2.1% wt. Pt) von ABCR bezogen. Pd/C (10.0% wt. Pd) wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

## 2 Bis(benzol)vanadium, $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ (**90**)

### 2.1 Synthese von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$ (**144**)

Eine Lösung von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$  (**90**) (1.00 g, 4.83 mmol) in Heptan wird bei RT mit tmeda (1.40 g, 12.07 mmol) und  $\text{BuLi}$  (7.54 mL, 12.07 mmol) umgesetzt und über einen Zeitraum von 16 h auf 80 °C erhitzt. Der entstandene rot-braune Feststoff wird abflitriert, mit Pentan (3×5 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Hiernach kann  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**144**) (1.38 g, 4.10 mmol, 85%) in Form eines braunen Pulvers isoliert werden.

**El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Li}_2\text{N}_2\text{V}$  (335.24): C 64.49, H 7.82, N 8.36; gef. C 65.11, H 8.01, N 7.99.

### 2.2 Synthese von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**145**)

Eine Suspension von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**144**) (0.50 g, 1.49 mmol) in Heptan (20 mL) wird bei -78 °C tropfenweise mit einer Lösung von  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.36 g, 1.49 mmol) in Heptan (10 mL) umgesetzt und innerhalb von 6 h langsam auf RT erwärmt. Nach 14 h werden alle unlöslichen Bestandteile durch Filtration mit einer Filterkanüle entfernt und das Lösemittelvolumen der tiefroten Reaktionsmischung auf 5 mL reduziert. Lagerung bei -60 °C liefert einen roten Feststoff, der bei -30 °C aus Hexan (4 mL) umkristallisiert wird. Das Produkt,

$[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**145**) (0.42 g, 1.12 mmol, 75%), wird nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2\times 2\text{ mL}$ ) als tiefroter, kristalliner Feststoff erhalten.

**EPR** (Toluol, 140 K):  $\langle g \rangle = 1.985$ ;  $\langle a \rangle$  ( $^{51}\text{V}$ ) = 54.3 G; **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 376 (100) [ $\text{M}^+$ ], 325 (23) [ $\text{M}^+ - \text{V}$ ], 310 (77) [ $\text{M}^+ - \text{V} - \text{Me}$ ], 248 (40) [ $\text{M}^+ - \text{V} - \text{Ph}$ ], 160 (78) [ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^+$ ], 73 (29) [ $\text{SiMe}_3^+$ ]; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BNSi}_2\text{V}$  (376.35): C 57.45, H 7.50, N 3.72; gef. C 57.33, H 7.53, N 4.01.

### 2.3 Synthese von $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}^i\text{Pr}_2]$ (**146**)

Zu einer Suspension von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**144**) (0.35 g, 1.04 mmol) in Heptan (20 mL) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise eine Lösung von  $\text{Cl}_2\text{BN}^i\text{Pr}_2$  (0.19 g, 1.04 mmol) in Heptan (4 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 3 h langsam auf RT erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und Extraktion des Rückstands mit Hexan (10 mL) wird entstandenes LiCl durch Filtration abgetrennt. Das rot-schwarze Filtrat wird im HV auf ein Volumen von 4 mL eingengt und zur Kristallisation bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Das Produkt,  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}^i\text{Pr}_2]$  (**146**) (0.22 g, 0.70 mmol, 67%), wird nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3\times 2\text{ mL}$ ) in Form eines tiefroten, mikrokristallinen Feststoffs isoliert.

**EPR** (Toluol, 110 K):  $\langle g \rangle = 1.983$ ;  $\langle a \rangle$  ( $^{51}\text{V}$ ) = 55.0 G; **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 316 (17) [ $\text{M}^+$ ], 250 (47) [ $\text{M}^+ - \text{V} - \text{Me}$ ], 217 (18) [ $\text{M}^+ - \text{N}^i\text{Pr}_2$ ], 105 (100) [ $\text{M}^{3+}$ ], 43 (12) [ $^i\text{Pr}^+$ ]; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{BNV}$  (316.14): C 68.39, H 7.65, N 4.43; gef. C 68.19, H 7.53, N 4.63.

### 2.4 Synthese von $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)]$ (**149**)

Eine Suspension von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**144**) (0.42 g, 1.25 mmol) in Heptan (25 mL) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von  $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$  (0.23 g, 1.25 mmol) in Heptan (10 mL) versetzt. Nach 2 h wird der Reaktionsansatz langsam auf RT erwärmt und für weitere 14 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt, der schwarze Rückstand mit Pentan ( $2\times 10\text{ mL}$ ) extrahiert. Nach Abtrennen der unlöslichen Komponenten durch Filtration wird das Lösemittelvolumen des schwarzen Filtrats auf 5 mL reduziert. Lagerung bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  liefert  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**149**) (0.17 g, 0.54 mmol, 43%) nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1\times 2\text{ mL}$ ) in Form eines schwarzen, amorphen Feststoffs.

**EPR** (Toluol, 130 K):  $\langle g \rangle = 1.985$ ;  $\langle a \rangle$  ( $^{51}\text{V}$ ) = 58.7 G; **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 315 (52) [ $\text{M}^+$ ], 272 (21) [ $\text{M}^+-\text{NMe}_2$ ], 263 (84) [ $\text{M}^+-\text{V}$ ], 249 (47) [ $\text{M}^+-\text{V}-\text{Me}$ ], 132 (74) [ $\text{PhBNMe}_2^+$ ], 91 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ], 44 (33) [ $\text{NMe}_2^+$ ]; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2\text{V}$  (314.92): C 61.02, H 7.04, N 8.90; gef. C 61.21, H 6.94, N 8.63.

### 2.5 Synthese von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ (**151**)

Zu einer Suspension von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**144**) (0.60 g, 1.79 mmol) in Toluol (35 mL) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise eine Lösung von  $\text{Cl}_2\text{SiMe}^i\text{Pr}$  (0.28 g, 1.79 mmol) in Toluol (15 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht langsam auf RT erwärmt und die Suspension durch Filtration mit einer Filterkanüle von unlöslichen Bestandteilen befreit. Die orangefarbene Lösung wird im HV auf 10 mL eingengt und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3\times 3\text{ mL}$ ) wird  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**151**) (0.52 g, 1.09 mmol, 61%) als rot-goldener, mikrokristalliner Feststoff isoliert.

**EPR** (Toluol, 110 K):  $\langle g \rangle = 1.984$ ;  $\langle a \rangle$  ( $^{51}\text{V}$ ) = 56.3 G; **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 291 (12) [ $\text{M}^+$ ], 249 (14) [ $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_6$ ], 197 (100) [ $\text{M}^+-\text{V}-^i\text{Pr}$ ], 105 (18) [ $\text{PhSi}^+$ ], 43 (9) [ $^i\text{Pr}^+$ ]; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{SiV}$  (291.36): C 65.96, H 6.92; gef. C 65.71, H 7.13.

### 2.6 Synthese von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**153**)

Eine Suspension von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**144**) (0.35 g, 1.04 mmol) in Heptan (15 mL) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von  $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  (0.20 g, 1.04 mmol) in Heptan (5 mL) versetzt und nach 2 h langsam auf RT erwärmt. Nach Abtrennen aller unlöslichen Bestandteile durch Filtration wird das Volumen der schwarzen Lösung im HV auf 5 mL reduziert. Kristallisation bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  liefert  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**153**) (0.24 g, 0.75 mmol, 72%) nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3\times 2\text{ mL}$ ) in Form eines schwarzen, kristallinen Feststoffs.

**EPR** (Toluol, 110 K):  $\langle g \rangle = 1.984$ ;  $\langle a \rangle$  ( $^{51}\text{V}$ ) = 61.0 G; **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 321 (100) [ $\text{M}^+$ ], 270 (10) [ $\text{M}^+-\text{V}$ ], 263 (42) [ $\text{M}^+-\text{SiMe}_2$ ], 197 (18) [ $\text{Ph}_2\text{SiMe}^+$ ], 135 (75) [ $\text{PhSiMe}_2^+$ ], 51 (23) [ $\text{V}^+$ ]; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{V}$  (321.46): C 59.78, H 6.90; gef. C 59.50, H 6.81.

### 2.7 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{D}_6)\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (**155**)

Eine Lösung von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**145**) (30.0 mg, 79.71  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$  (1.3 mg, 2.39  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) wird in einem verschließbaren *J. Young*-NMR-Rohr über einen Zeitraum von 7 d auf 80 °C erhitzt. Daraufhin werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der schwarze Rückstand mit Pentan (2 mL) extrahiert. Durch Filtration, Lagerung bei -30 °C und Waschen mit kaltem Pentan (-100 °C, 3×2 mL) wird das Produkt,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{D}_6)\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$  (**155**) (34.9 mg, 75.73  $\mu\text{mol}$ , 95%) in Form eines schwarzen, kristallinen Feststoffs erhalten.

**EPR** (Toluol, 110 K):  $\langle g \rangle = 1.984$ ;  $\langle a \rangle$  ( $^{51}\text{V}$ ) = 61.8 G; **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 460 (22) [ $\text{M}^+$ ], 376 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{D}_6$ ], 325 (16) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{D}_6 - \text{V}$ ], 310 (50) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{D}_6 - \text{V} - \text{Me}$ ], 248 (25) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{D}_6 - \text{V} - \text{Ph}$ ], 160 (51) [ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^+$ ], 98 (46) [ $\text{BNSiMe}_3^+$ ], 84 (51) [ $\text{C}_6\text{D}_6^+$ ]; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{D}_6\text{BNSi}_2\text{V}$  (460.49): C 62.60, H 8.75, N 3.04; gef. C 62.53, H 8.54, N 3.32.

### 2.8 Synthese von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PET}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$ (**156**)

Ein verschließbares Schlenk-Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn wird mit  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**149**) (0.11 g, 0.35 mmol),  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$  (0.19 g, 0.35 mmol) und Benzol (10 mL) befüllt und über einen Zeitraum von 2 d auf 85 °C erhitzt. Die rot-schwarze Reaktionslösung wird im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, der Rückstand mit Heptan (10 mL) extrahiert und über ein Celite-Pad filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 5 mL eingengt und zur Kristallisation bei -30 °C aufbewahrt. Hiernach kann das Produkt,  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PET}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**156**) (0.23 g, 0.30 mmol, 87%), in Form von schwarzen Kristallen erhalten werden, welche mit kaltem Pentan (-100 °C, 3×2 mL) gewaschen und im HV getrocknet werden.

**EPR** (Toluol, 140 K):  $\langle g \rangle = 1.985$ ;  $\langle a \rangle$  ( $^{51}\text{V}$ ) = 60.7 G; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{PtV}$  (746.31): C 45.06, H 7.02, N 3.75; gef. C 45.35, H 6.65, N 3.61.

### 2.9 Synthese von $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$ (**157**)

#### a) Stöchiometrische Diborierung von 2-Butin:

Eine Lösung von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PET}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**156**) (0.12 g, 0.16 mmol) in Benzol (10 mL) wird in einem verschließbaren Schlenk-Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn mit 2-Butin (322  $\mu\text{L}$ , 1.60 mmol) versetzt und auf 75 °C erhitzt. Nach 24 h werden alle

flüchtigen Komponenten im HV entfernt und der schwarze Rückstand sukzessive mit Hexan (2×2 mL) extrahiert. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile durch Filtration und Lagerung bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**157**) (0.04 g, 0.10 mmol, 63%) in Form von schwarzen Kristallen erhalten, welche mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2×2 mL) gewaschen und im HV getrocknet werden.

#### b) Homogen-katalysierte Diborierung von 2-Butin:

Eine Lösung von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**149**) (30.0 mg, 95.27  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (2.6 mg, 7.76  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (0.5 mL) wird in einem verschließbaren *J. Young*-NMR-Rohr mit 2-Butin (191  $\mu\text{L}$ , 0.95 mmol) versetzt über einen Zeitraum von 5 d auf  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der schwarze Rückstand mit Hexan (5 mL) extrahiert. Filtration, Einengen des schwarzen Filtrats auf 1.5 mL und Lagerung bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2×2 mL) das Bis(boryl)alken **157** (31.6 mg, 85.74  $\mu\text{mol}$ , 90%) in Form eines schwarzen, kristallinen Feststoffs.

#### c) Heterogen-katalysierte Diborierung von 2-Butin:

Eine Lösung von  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**149**) (25.0 mg, 79.39  $\mu\text{mol}$ ) und Pd/C (5.1 mg, 4.76  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (0.5 mL) wird in einem verschließbaren *J. Young*-NMR-Rohr mit 2-Butin (159  $\mu\text{L}$ , 0.79 mmol) versetzt und über einen Zeitraum von 14 d auf  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im HV wird der schwarze Rückstand mit Hexan (3 mL) extrahiert und durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit. Durch Einengen des schwarzen Filtrats auf 1 mL und Lagerung bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird das Bis(boryl)alken **157** (27.2 mg, 73.83  $\mu\text{mol}$ , 93%) nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1×2 mL) in Form eines schwarzen, kristallinen Feststoffs isoliert.

**EPR** (Toluol, 110 K):  $\langle g \rangle = 1.986$ ;  $\langle a \rangle$  ( $^{51}\text{V}$ ) = 61.7 G; **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 369 (100) [ $\text{M}^+$ ], 274 (13) [ $\text{M}^+ - \text{V} - \text{NMe}_2$ ], 220 (12) [ $\text{M}^+ - \text{V} - \text{NMe}_2 - \text{C}_2\text{Me}_2$ ], 132 (18) [ $\text{PhBNMe}_2^+$ ], 91 (25) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ], 51 (18) [ $\text{M}^+$ ]; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2\text{V}$  (369.01): C 65.07, H 7.65, N 7.59; gef. C 64.99, H 7.51, N 7.33.

### 2.10 Polymerisation von $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**145**)

Eine Glass-Ampulle wird mit  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**144**) (0.06 g, 0.15 mmol) befüllt, im HV evakuiert und abgeschmolzen. Anschließend wird die Verbindung unter Schütteln über einen Zeitraum von 6 h auf 167 °C erhitzt. Der resultierende Rückstand wird in thf (1 mL) gelöst und die schwarze Lösung durch Filtration von unlöslichen Komponenten befreit. Zur Ausfällung des Produkts wird das Filtrat in Hexan (4 mL) gegeben.  $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\}V\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]_n$  (**158**) (2.3 mg, 6.06  $\mu\text{mol}$ , 4%) wird durch Zentrifugation und Trocknen im HV als schwarzes Pulver isoliert.

### 2.11 Polymerisation von $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ (**151**)

Eine Lösung von  $[V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**151**) (0.08 g, 0.26 mmol) in Toluol (1 mL) wird mit Karstedt's Katalysator (320  $\mu\text{L}$ , 13.13  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und über einen Zeitraum von 18 h auf 50 °C erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und Extraktion des Rückstands mit thf (1 mL) wird die dunkel-orangefarbene Lösung filtriert und in Hexan gegeben. Zentrifugation liefert  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)V(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}^i\text{Pr})]_n$  (**159**) (9.8 mg, 33.43  $\mu\text{mol}$ , 13%) in Form eines blass-braunen Feststoffs, der im HV getrocknet wird.

## 3 Dimetallierung von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**121**)

### 3.1 Umsetzung von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**121**) mit BuLi

Eine Lösung von  $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**) (0.14 g, 0.72 mmol) in Hexan (20 mL) wird bei RT mit BuLi (992  $\mu\text{L}$ , 1.58 mmol) versetzt und 12 h bei RT sowie 2 h unter Rückfluss gerührt. Während dieser Zeit ist optisch keine Reaktion zu beobachten. Nach Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (0.78 g, 7.21 mmol) bei 0 °C und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV verbleibt ein brauner Rückstand. Im Massenspektrum wird lediglich die Ausgangsverbindung **121** bei  $m/z = 194$  detektiert. Die Verwendung von einem Überschuss BuLi (5 Äq.) unter sonst identischen Bedingungen liefert das gleiche Ergebnis.

### 3.2 Umsetzung von $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**121**) mit BuLi/tmeda

Eine Lösung von  $[V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**) (0.11 g, 0.56 mmol) und tmeda (0.14 g, 1.24 mmol) in Hexan (15 mL) wird unter Eiskühlung langsam mit BuLi (779  $\mu\text{L}$ , 1.24 mmol) versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Im diesem Zeitraum intensiviert sich die braune Farbe

der Reaktionslösung. Nach Quenchen mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (1.35 g, 12.47 mmol) und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im HV wird ein dunkelbrauner Feststoff erhalten, der durch eine massenspektrometrische Analyse als Ausgangsverbindung  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**) identifiziert werden kann.

### 3.3 Umsetzung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**121**) mit $\text{BuLi}/\text{KO}^t\text{Bu}$

Ein Gemisch aus  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (0.12 g, 1.08 mmol) und  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**) (0.10 g, 0.52 mmol) wird in Toluol (15 mL) gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{BuLi}$  (676  $\mu\text{L}$ , 1.08 mmol) versetzt. Nach 1 h wird der Ansatz langsam auf RT erwärmt, wobei die Bildung eines braunen Niederschlags zu beobachten ist. Dieser wird nach 14 h abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Umsetzung bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (1.18 g, 10.82 mmol) in Pentan (20 mL) liefert nach Erwärmen auf RT und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile einen schwarzen, öligen Feststoff, der nicht umkristallisiert werden kann. Im Massenspektrum sind sehr viele Signale über einen weiten Bereich zu erkennen, die keiner Verbindung zugeordnet werden können.

### 3.4 Umsetzung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**121**) mit $^s\text{BuLi}$

Eine Lösung von  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**) (0.15 g, 0.77 mmol) in thf (20 mL) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit  $^s\text{BuLi}$  (1.31 mL, 1.70 mmol) versetzt. Der Ansatz wird über einen Zeitraum von 2 h langsam auf RT erwärmt und für weitere 18 h gerührt. Im Laufe der Reaktion ist optisch keine Veränderung zu erkennen. Nach Zugabe von einem Überschuss  $\text{CD}_3\text{OD}$  (10 Äq.) bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, wodurch ein brauner Feststoff isoliert werden kann. Im Massenspektrum wird bei  $m/z = 194$  lediglich die Ausgangsverbindung  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**) detektiert.

### 3.5 Umsetzung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**121**) mit $^t\text{BuLi}/\text{tmeda}$

**a)** Die Umsetzung einer Lösung von  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**) (0.30 g, 1.55 mmol) in Pentan (20 mL) bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{tmeda}$  (0.40 g, 3.40 mmol) und  $^t\text{BuLi}$  (2.26 mL, 3.40 mmol) ist nach Erwärmen auf RT von der Bildung eines Feststoffs begleitet. Nach 5 h wird dieser abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Hierdurch werden 0.29 g eines rostbraunen, pyrophoren Pulvers erhalten. Eine Suspension dieses Pulvers wird bei RT in Pentan (15 mL) mit einem Überschuss  $\text{D}_2\text{O}$  (10 Äq.) umgesetzt und 12 h gerührt. Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert und das braune Filtrat im HV getrocknet. Das Massenspektrum des erhaltenen

braunen Feststoffs deutet auf eine unvollständige Deprotonierung hin. Es werden Signale der Ausgangsverbindung (**121**) bei  $m/z = 194$ , der einfach deuterierten Verbindung bei  $m/z = 195$  und der zweifach deuterierten Verbindung bei  $m/z = 196$  mit gleicher Intensität detektiert. Die Verwendung von 5 Äquivalenten  $t\text{BuLi}$  oder die Durchführung der Reaktion bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  liefern das gleiche Ergebnis.

**b)** Eine Lösung von  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**) (0.30 g, 1.55 mmol) und tmeda (0.40 g, 3.40 mmol) in einem Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Gemisch (10 mL/10 mL) wird bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit  $t\text{BuLi}$  (2.26 mL, 3.40 mmol) umgesetzt und unter langsamen Erwärmen auf RT 16 h gerührt. Hierbei ist optisch keine Reaktion festzustellen. Der Reaktionsansatz wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (1.68 g, 15.45 mmol) versetzt und nach Erwärmen auf RT im HV zur Trockne gebracht. Der dunkelbraune Rückstand liefert im Massenspektrum keinen Hinweis auf die gewünschte 1,1'-disubstituierte Verbindung. Es werden unzählige Signale detektiert, die keiner Verbindung zugeordnet werden können.

**c)** Eine Lösung von  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**) (0.50 g, 2.58 mmol) und tmeda (0.90 g, 7.73 mmol) in Heptan (30 mL) wird bei RT mit  $t\text{BuLi}$  (5.15 mL, 7.73 mmol) versetzt und 24 h in einem Ultraschallbad behandelt. Die Reaktion ist von der Bildung eines braunen Niederschlags begleitet. Dieser wird abfiltriert, mehrmals mit Heptan und Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Hiernach werden 0.54 g eines homogenen, hellbraunen und pyrophoren Pulvers erhalten. Dieses wird als Suspension in Heptan (20 mL) mit einer Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (1.40 g, 12.87 mmol) in Heptan (5 mL) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  weiter umgesetzt und nach Erwärmen auf RT 48 h gerührt. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile, Reduzierung des Lösemittelvolumens und Lagerung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kann ein dunkelbrauner Feststoff isoliert werden. Das Massenspektrum lässt eine Mischung aus Ausgangsverbindung (**121**), Zersetzungsprodukten und Fragmenten einer Einfach-, Zweifach- sowie Dreifachsubstitution erkennen.

### 3.6 Umsetzung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**121**) mit $\text{KCH}_2\text{Ph}$

Eine Lösung von  $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**121**) (0.10 g, 0.52 mmol) und  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (0.16 g, 1.19 mmol) in thf (15 mL) wird über einen Zeitraum von 7 h auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend für weitere 48 h bei RT gerührt, wobei die Farbe der Lösung von braun nach schwarz umschlägt. Der Ansatz wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (0.56 g, 5.15 mmol) umgesetzt und nach Erwärmen auf RT 16 h gerührt. Durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV kann ein braunschwarzer



Rückstand isoliert werden. Das Massenspektrum zeigt unzählige Signale, die keiner Verbindung zuzuordnen sind.

### 3.7 Umsetzung von $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$ (**121**) mit LDA

Analog zu 3.4 wird  $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$  (**121**) (0.40 g, 2.06 mmol) mit LDA (0.47 g, 4.53 mmol) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol (25 mL) umgesetzt. Nach Quenchen mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (1.12 g, 10.30 mmol) wird ein brauner Feststoff isoliert, der im Massenspektrum als  $[V(\eta^5-C_5H_5)(\eta^6-C_6H_6)]$  (**121**) identifiziert werden kann.

## 4 Bis(benzol)chrom, $[\text{Cr}(\eta^6-C_6H_6)_2]$ (**2**)

### 4.1 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^6-C_6H_5Li)_2]\cdot(\text{tmeda})$ (**93**)

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6-C_6H_6)_2]$  (**2**) (2.00 g, 9.61 mmol) in Heptan wird bei RT mit tmeda (5.58 g, 48.03 mmol) und BuLi (30.02 mL, 48.03 mmol) umgesetzt und über einen Zeitraum von 16 h auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Der entstandene rot-braune Feststoff wird abflitriert, mit Pentan ( $3\times 5\text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet. Hiernach kann  $[\text{Cr}(\eta^6-C_6H_5Li)_2]\cdot(\text{tmeda})$  (2.91 g, 8.64 mmol, 90%) in Form eines rot-braunen Pulvers isoliert werden. Umkristallisation von **93** (0.10 g, 0.30 mmol) aus einer gesättigten thf-Lösung (1 mL) bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  liefert  $[\text{Cr}(\eta^6-C_6H_5Li)_2]\cdot(\text{thf})_3$  (0.09 g, 0.24 mmol, 75%) in Form von roten Kristallen, die mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3\times 2\text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet werden.

$[\text{Cr}(\eta^6-C_6H_5Li)_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**93**):  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta = 2.15$  (s, 12H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.30 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.86 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.01 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.24 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^7\text{Li-NMR}$  (194 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta = 2.7$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta = 46.23$  ( $\text{NMe}_2$ ), 58.86 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 72.27, 76.17, 85.36 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 103.91 ( $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{CrLi}_2\text{N}_2$  (336.29): C 64.29, H 7.79, N 8.33; gef. C 65.11, H 7.76, N 8.56.

$[\text{Cr}(\eta^6-C_6H_5Li)_2]\cdot(\text{thf})_3$  [**93**·(thf) $_3$ ]:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta = 1.77$  (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.62 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.86 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.02 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.25 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^7\text{Li-NMR}$  (194 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta = 2.6$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta = 26.36$  ( $\text{CH}_2$ ), 68.21 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 72.75, 76.14, 85.38 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 103.99 ( $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ).

#### 4.2 Reaktivität von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**94**)

##### a) Umsetzung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**94**) mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ und CO:

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**94**) (0.04 g, 0.11 mmol) in Toluol (10 mL) wird bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$  (0.03 g, 0.11 mmol) in Toluol (3 mL) unter einer CO-Atmosphäre umgesetzt. Der Reaktionsansatz wird langsam auf RT erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der erhaltene Rückstand mit Heptan (5 mL) extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird erneut im HV zur Trockne gebracht und das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren deuten auf die Gegenwart von **162** hin, zeigen jedoch diverse Nebenprodukte an. Alle Versuche, **162** analytisch rein zu isolieren, scheitern.

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.43$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 4.20 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.43 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  
 $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 32.7$ .

##### b) Umsetzung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**94**) mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ und $\text{PET}_3$ :

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**94**) (0.04 g, 0.11 mmol) in thf (10 mL) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$  (0.03 g, 0.11 mmol) in thf (3 mL) sowie einer Lösung von  $\text{PET}_3$  (0.05 g, 0.42 mmol) in thf (2 mL) versetzt. Der Reaktionsansatz wird langsam auf RT erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der erhaltene Rückstand mit Heptan (5 mL) extrahiert. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile wird das Filtrat erneut zur Trockne gebracht und das Rohprodukt NMR-spektroskopisch analysiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren deuten auf die Gegenwart von **163** hin, zeigen jedoch diverse Nebenprodukte an. Eine weitere Aufreinigung gelingt nicht.

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.46$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.09 (m, 27H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.66 (m, 18H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.23 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.43 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.5$ .

##### c) Umsetzung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**94**) mit $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$ :

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**94**) (20.0 mg, 52.99  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) wird bei RT mit  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$  (29.1 mg, 52.99  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und über einen Zeitraum von 3 d auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt keine Umsetzung an. Weiteres Erhitzen führt zu allmählicher Zersetzung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**94**) zum freien Liganden und fein verteiltem Chrom-Metall.

#### 4.3 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$ (**165**)

Ein verschließbares Schlenk-Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn wird mit  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**102**) (0.10 g, 0.32 mmol),  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.17 g, 0.32 mmol) und Benzol (5 mL) befüllt und über einen Zeitraum von 2 d auf 80 °C erhitzt. Die tiefrote Reaktionslösung wird im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, der Rückstand mit Heptan (10 mL) extrahiert und über ein Celite-Pad filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 5 mL eingengt und zur Kristallisation bei -60 °C aufbewahrt. Hiernach kann das Produkt,  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (0.19 g, 0.26 mmol, 82%), in Form eines roten, kristallinen Feststoffs erhalten werden, welcher mit kaltem Pentan (-100 °C, 3×2 mL) gewaschen und im HV getrocknet wird.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.01 (m, 18H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.64 (m, 12H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.08 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.31 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.47 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.52 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.72 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.95 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.14 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (161 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 62.2;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 9.47 ( $J_{\text{C,Pt}}$  = 15.4 Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.22 (d,  $J_{\text{C,P}}$  = 22.8 Hz,  $J_{\text{C,Pt}}$  = 47.3 Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 42.93 (d,  $J_{\text{C,P}}$  = 3.1 Hz,  $J_{\text{C,Pt}}$  = 39.3 Hz,  $\text{NMe}_2$ ), 49.86 (d,  $J_{\text{C,P}}$  = 3.8 Hz,  $J_{\text{C,Pt}}$  = 103.4 Hz,  $\text{NMe}_2$ ), 75.24 ( $J_{\text{C,Pt}}$  = 8.4 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 76.14, 85.38 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 80.38 ( $J_{\text{C,Pt}}$  = 11.8 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 86.35 ( $J_{\text{C,Pt}}$  = 26.9 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 11.50 ( $J_{\text{P,Pt}}$  = 1154.6 Hz); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{CrN}_2\text{P}_2$  (747.37): C 45.00, H 7.01, N 3.75; gef. C 44.61, H 6.54, N 3.69.

#### 4.4 Synthese der ansa-Bis(boryl)alkene **166** und **167**

##### a) Stöchiometrische Diborierung von Propin und 2-Butin:

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**165**) (0.13 g, 0.17 mmol) in Benzol (8 mL) wird in einem verschließbaren Schlenk-Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn mit dem entsprechenden Alkin (Propin: 340  $\mu\text{L}$ , 1.70 mmol; 2-Butin: 340  $\mu\text{L}$ , 1.70 mmol) versetzt und auf 70 °C erhitzt. Nach 3 h werden alle flüchtigen Komponenten im HV entfernt und der tiefrote Rückstand sukzessive mit Hexan (3×3 mL) extrahiert. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile durch Filtration, Reduzierung des Lösemittelvolumens auf 3 mL und Lagerung bei -30 °C werden  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  **166** (R = R' = Me; 0.03 g, 0.09 mmol, 51%) und **167** (R = Me, R' = H; 0.04 g, 0.10 mmol, 57%) in Form von roten Feststoffen erhalten, welche mit kaltem Pentan (-100 °C, 2×2 mL) gewaschen und im HV getrocknet werden.

**b) Homogen-katalysierte Diborierung von Propin und 2-Butin:**

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**102**) (0.15 g, 0.47 mmol) und  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (13.0 mg, 23.74  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (6 mL) wird in einem verschließbaren Schlenk-Rohr mit *J. Young*-Teflon-Hahn mit dem entsprechenden Alkin (Propin: 950  $\mu\text{L}$ , 4.75 mmol; 2-Butin: 950  $\mu\text{L}$ , 4.75 mmol) versetzt und über einen Zeitraum von 1 d bzw. 2 d auf 80 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der rote Rückstand mit Pentan (10 mL) extrahiert. Filtration, Einengen des roten Filtrats auf ein Volumen von 3 mL und Lagerung bei -60 °C liefert nach Waschen mit kaltem Pentan (-100 °C, 2×2 mL) die *ansa*-Bis(boryl)alkene **166** (R = R' = Me; 0.14 g, 0.38 mmol, 80%) und **167** (R = Me, R' = H; 0.14 g, 0.39 mmol, 83%) in Form von roten, kristallinen Feststoffen.

**c) Heterogen-katalysierte (Pd/C) Diborierung von Propin und 2-Butin:**

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**102**) (25.0 mg, 79.14  $\mu\text{mol}$ ) und Pd/C (5.1 mg, 4.75  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (0.5 mL) wird in einem verschließbaren *J. Young*-NMR-Rohr mit dem entsprechenden Alkin (Propin: 158  $\mu\text{L}$ , 0.79 mmol; 2-Butin: 158  $\mu\text{L}$ , 0.79 mmol) versetzt und über einen Zeitraum von 8 d bzw. 16 d auf 100 °C erhitzt. Nach Entfernen von allen flüchtigen Komponenten im HV wird der resultierende rote Rückstand mit Pentan (3 mL) extrahiert und durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit. Durch Einengen des Filtrats auf ein Volumen von 1 mL und Lagerung bei -60 °C werden die *ansa*-Bis(boryl)alkene **166** (R = R' = Me; 27.2 mg, 73.60  $\mu\text{mol}$ , 93%) und **167** (R = Me, R' = H; 26.2 mg, 73.60  $\mu\text{mol}$ , 93%) nach Waschen mit kaltem Pentan (-100 °C, 1×2 mL) in Form von roten, kristallinen Feststoffen isoliert.

**d) Heterogen-katalysierte (Pt-Metall) Diborierung von Propin und 2-Butin:**

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**102**) (30.0 mg, 94.97  $\mu\text{mol}$ ) und Pt (1.1 mg, 5.70  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (0.5 mL) wird in einem verschließbaren *J. Young*-NMR-Rohr mit dem entsprechenden Alkin (Propin: 190  $\mu\text{L}$ , 0.95 mmol; 2-Butin: 190  $\mu\text{L}$ , 0.95 mmol) versetzt und über einen Zeitraum von 4 d bzw. 7 d auf 100 °C erhitzt. Nach Entfernen von allen flüchtigen Komponenten im HV wird der resultierende rote Rückstand mit Pentan (3 mL) extrahiert und durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit. Durch Einengen des Filtrats auf ein Volumen von 1 mL und Lagerung bei -60 °C werden die *ansa*-Bis(boryl)alkene **166** (R = R' = Me; 30.6 mg, 82.62  $\mu\text{mol}$ , 87%) und **167** (R = Me, R' = H; 31.1 mg, 87.34  $\mu\text{mol}$ , 92%) nach Waschen mit kaltem Pentan (-100 °C, 1×2 mL) in Form von roten, kristallinen Feststoffen isoliert.

[Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)C(Me)=C(Me)( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)] (**166**): <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.96 (s, 6H, CMe), 2.65 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.74 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 4.35 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.41 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.45 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.50 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (161 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 43.3; <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 17.93 (CMe), 40.73, 41.06 (NMe<sub>2</sub>), 75.03, 76.74, 77.79, 78.14, 82.72 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 144.31 (CMe=CMe); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>CrN<sub>2</sub> (370.07): C 64.91, H 7.63, N 7.57; gef. C 65.11, H 7.44, N 7.65.

[Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)C(Me)=C(H)( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)] (**167**): <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.18 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, CMe), 2.66 (s, 3H, NMe<sub>2</sub>), 2.67 (s, 3H, NMe<sub>2</sub>), 2.70 (s, 3H, NMe<sub>2</sub>), 2.74 (s, 3H, NMe<sub>2</sub>), 4.32 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.52 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.48 (q, 1H, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, CH); <sup>11</sup>B-NMR (161 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 41.8, 43.1; <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 28.03 (CMe), 40.82, 41.12, 41.26, 41.47 (NMe<sub>2</sub>), 75.07, 75.59, 77.54, 77.63, 82.97 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.13 (CH=CMe), 155.63 (CH=CMe); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>CrN<sub>2</sub> (356.04): C 64.09, H 7.36, N 7.87; gef. C 63.88, H 7.53, N 8.01.

#### 4.5 Synthese von [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)N(Ph)–N(Ph)( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)] (**170**)

Eine Lösung von [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)] (**165**) (0.10 g, 0.13 mmol) in Benzol (5 mL) wird in einem verschließbaren Schlenk-Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn mit einem Überschuss Azobenzol (0.24 g, 1.34 mmol) versetzt und über einen Zeitraum von 3 d auf 120 °C erhitzt. Nach Entfernen von allen flüchtigen Bestandteilen im HV wird überschüssiges Azobenzol durch Sublimation bei 80 °C und 10<sup>-3</sup> mbar entfernt. Der tiefrote Rückstand wird mit Hexan (2×5 mL) extrahiert, unlösliche Bestandteile durch Filtration entfernt und das Volumen des Filtrats auf 3 mL reduziert. Lagerung bei -60 °C liefert [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)N(Ph)–N(Ph)( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BNMe<sub>2</sub>)] (**170**) (0.04 g, 0.08 mmol, 61%) in Form eines rot-braunen, kristallinen Feststoffs, welcher mit kaltem Pentan (-100 °C, 3×2 mL) gewaschen und im HV getrocknet wird.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.45 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.46 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 4.38 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.44 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.54 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.86 (m, 2H, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.18 (m, 4H, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.29 (m, 4H, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (161 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 33.8; <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 41.03, 41.93 (NMe<sub>2</sub>), 75.52, 75.67, 77.35, 79.57, 81.04 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 120.55, 123.80, 129.75, 151.81 (NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>B<sub>2</sub>CrN<sub>4</sub> (498.20): C 67.50, H 6.47, N 11.25; gef. C 67.61, H 6.53, N 11.01.

#### 4.6 Diborierung von Aceton mit $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$ (**165**)

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**165**) (33.1 mg, 44.29  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) wird in einem verschließbaren *J. Young*-NMR-Rohr mit Aceton (16  $\mu\text{L}$ , 0.22 mmol) umgesetzt und über einen Zeitraum von 10 d auf 70 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der rot-braune Rückstand mit Heptan (3 mL) extrahiert. Das Produkt kann nicht durch Kristallisation von den entstandenen Nebenprodukten abgetrennt werden, kann jedoch durch die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes bzw. der Reaktionslösung identifiziert werden.

**$^1\text{H}$ -NMR** (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 2.71 (s, 3H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.73 (s, 3H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.83 (s, 3H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.85 (s, 3H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.25 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.49 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); Die Protonen der Aceton-Einheit können aufgrund der Nebenprodukte nicht zweifelsfrei zugeordnet werden;  **$^{11}\text{B}$ -NMR** (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 30.3, 40.5.

#### 4.7 Reaktion von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$ (**165**) mit CO

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**165**) (25.4 mg, 33.45  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) wird in einem verschließbaren *J. Young*-NMR-Rohr durch mehrere *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und mit einem CO-Druck von 1.3 atm befüllt. Die Reaktionslösung wird anschließend auf 80 °C erhitzt, wobei der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt wird. Nach 2 h wird ein quantitativer Umsatz zu  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**102**) und  $[\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2]$  (**173**) angezeigt.

$[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$  (**102**):  **$^1\text{H}$ -NMR** (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 2.80 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.84 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.46 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.69 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  **$^{11}\text{B}$ -NMR** (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 46.3.

$[\text{Pt}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2]$  (**173**):  **$^1\text{H}$ -NMR** (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.13 (m, 18H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.73 (m, 12H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ );  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -8.90 ( $J_{\text{P,Pt}}$  = 3230.1 Hz).

#### 4.8 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**174**)

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BNMe}_2)]$  (**165**) (51.3 mg, 68.64  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) wird in einem verschließbaren *J. Young*-NMR-Rohr auf 80 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei nach 5 d ein quantitativer Umsatz beobachtet werden kann. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV resultiert ein rot-

brauner Rückstand, der mit Heptan (3 mL) extrahiert wird. Durch Filtration mit einer Filterkanüle wird eine rot-braune Lösung erhalten, welche auf ein Volumen von 1 mL eingengt und bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt wird. Die Abtrennung der Platin-haltigen Nebenprodukte und die Isolierung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]_2$  (**174**) in analysenreiner Form gelingt nicht. Das Produkt kann jedoch durch die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes bzw. der Reaktionslösung eindeutig identifiziert werden.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.59$  (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.70 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.81 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.96 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.34 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.51 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.2$ .

#### 4.9 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**20**)

Eine Suspension von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**93**) (0.75 g, 2.23 mmol) in Hexan (10 mL) wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und über einen Zeitraum von 2 h tropfenweise mit einer Lösung von  $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  (0.42 g, 2.23 mmol) in Hexan (5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach vollendeter Zugabe für weitere 2 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach Entfernen aller unlöslichen Komponenten durch Filtration und Reduzierung des Lösemittelvolumens auf 3 mL wird das rote Filtrat bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Das Produkt,  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**20**) (0.57 g, 1.78 mmol, 80%), wird nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3\times 2\text{ mL}$ ) in Form eines orangefarbenen, kristallinen Feststoffs isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.36$  (s, 12H,  $\text{SiMe}_2$ ), 4.37 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.73 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.04$  ( $\text{SiMe}_2$ ), 78.62, 79.03, 82.85 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 80.88 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -12.7$ ; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{CrSi}_2$  (322.51): C 59.59, H 6.88; gef. C 59.77, H 7.20.

#### 4.10 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)]$ (**179**)

Ein verschließbares Schlenk-Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn wird mit einer Mischung aus  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**20**) (0.10 g, 0.31 mmol),  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (17.1 mg,  $15.50\text{ }\mu\text{mol}$ ), Propin ( $620\text{ }\mu\text{L}$ , 3.10 mmol) und Toluol (4 mL) befüllt und über einen Zeitraum von 2 d auf  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV, Extraktion des Rückstands mit Pentan ( $2\times 2\text{ mL}$ ) und Filtration wird eine orangefarbene Lösung sowie ein orangefarbener Rückstand erhalten. Nach Trocknen des unlöslichen Rückstands im HV wird  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$

quantitativ zurückgewonnen. Einengen des Filtrats auf 1.5 mL und Kristallisation bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Me})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2)]$  (**179**) (0.10 g, 0.29 mmol, 92%) in Form eines orangefarbenen, mikrokristallinen Feststoffs.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.33$  (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.36 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 2.12 (d, 3H,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz,  $\text{CMe}$ ), 4.25 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.31 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.65 (q, 1H,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz,  $\text{CH}$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.80$ , 1.56 ( $\text{SiMe}_2$ ), 32.79 ( $\text{CMe}$ ), 73.97, 74.43 ( $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 74.94, 75.16, 77.15, 77.40, 79.05, 79.50 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 145.31 ( $\text{CH}=\text{CMe}$ ), 158.42 ( $\text{CH}=\text{CMe}$ );  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.9$ ,  $-5.6$ ; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{CrSi}_2$  (362.58): C 62.94, H 7.23; gef. C 63.11, H 7.53.

## 5 Trochrocen, $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**139**)

### 5.1 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**139**)

Eine Lösung von NaCp (29.00 g, 330 mmol) in thf (200 mL) wird bei RT mit  $\text{CrCl}_3$  (50.00 g, 316 mmol) versetzt und über einen Zeitraum von 24 h gerührt. Der Reaktionsansatz wird anschließend tropfenweise zu einer Mischung von Mg-Spänen (24.03 g, 1.00 mol) und Cycloheptatrien (50 mL, 482 mmol) in thf (100 mL) gegeben und für weitere 48 h bei RT gerührt. Die tiefblaue Lösung wird von überschüssigem Mg abdekantiert und anschließend im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird an Luft vorsichtig in Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1) gegeben und die resultierende Mischung für 1 h refluxiert, wobei eine grüne Lösung und ein cremefarbener Niederschlag entstehen. Der Feststoff wird über einen Büchner-Trichter heiß abfiltriert und erneut mit Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  behandelt. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis das Filtrat annähernd farblos bleibt. Die vereinten wässrigen Fraktionen werden bis zu einem Lösemittelvolumen von ca. 300 mL eingengt, die grüne Lösung mit Toluol (300 mL) überschichtet und mit Argon entgast. Die Reduktion des Trochrocen-Kations erfolgt durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (50 g) und KOH (50 g), wobei ein sofortiger Farbwechsel der organischen Phase nach tiefblau zu beobachten ist. Die Toluol-Phase wird abgetrennt, durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit und im HV zur Trockne gebracht. Sublimation des Rückstands bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-3}$  mbar liefert  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**139**) (26.02 g, 125 mmol, 40%) nach Waschen mit Pentan ( $3 \times 15$  mL) in Form eines blauen, kristallinen Feststoffs.



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.66$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.45 (s, 7H,  $\text{C}_7\text{H}_7$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 75.37$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 87.09 ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ); **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 559 nm ( $29 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Die vollständige Charakterisierung von Trochrocen inklusive einer Kristallstrukturanalyse sowie einer genauen Elementaranalyse wurde schon früher beschrieben.

### 5.2 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**181**)

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**181**) wird als Nebenprodukt der Trochrocen-Synthese nach einer leicht modifizierten Vorschrift der ursprünglich von *E. O. Fischer* veröffentlichten Synthesesequenz erhalten. Demnach wird Trochrocen (**139**) aus  $\text{CrCl}_3$  (20.00 g, 126 mmol) dargestellt, wobei das Intermediat  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**180**) nicht isoliert, sondern das Rohprodukt direkt mit  $\text{AlCl}_3$  und Cycloheptatrien zum Trochrocen-Kation umgesetzt wird. Die Sublimation des nach Reduktion mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  erhaltenen Rückstands bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $10^{-3}$  mbar liefert neben dem Hauptprodukt  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**139**) zusätzlich eine grüne Verbindung direkt über der Heizquelle. Das Nebenprodukt wird mechanisch vom blauen Hauptprodukt abgetrennt und mit Hilfe von Säulenchromatographie (Alox III, Hexan) und mehrfache Umkristallisation aus Hexan bei  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgereinigt. Hiernach wird  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**181**) (0.56 g, 1.97 mmol, 2%) nach Waschen mit Pentan ( $3 \times 3 \text{ mL}$ ) in Form eines grünen Feststoffs isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.75$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.17 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.33 (s, 7H,  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 7.35 (m, 5H, *Ph*);  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 73.71$  ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 75.26 (*i*- $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 76.60 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 88.23 ( $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 125.68, 126.02 (*Ph*), 128.33 (*i-Ph*), 128.63 (*Ph*); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cr}$  (284.32): C 76.04, H 5.67; gef. C 75.67, H 5.81.

### 5.3 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})] \cdot (\text{tmeda})$ (**186**)

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**139**) (1.00 g, 4.80 mmol) in Pentan wird bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  mit tmeda (1.23 g, 10.57 mmol) und  $^t\text{BuLi}$  (7.04 mL, 10.57 mmol) versetzt und über einen Zeitraum von 16 h bei RT gerührt. Der entstandene grüne Feststoff wird abfiltriert, mit Pentan ( $3 \times 5 \text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet. Hiernach kann  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})] \cdot (\text{tmeda})$  (1.13 g, 3.36 mmol, 70%) in Form eines grün-gelben Pulvers isoliert werden. Umkristallisation von **186** (0.10 g, 0.30 mmol) aus einer gesättigten thf-Lösung (1 mL) bei  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$  liefert  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})] \cdot (\text{thf})_3$  (0.09 g, 0.21 mmol, 70%) in Form von blass-braunen Kristallen, die mit kaltem Pentan ( $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3 \times 2 \text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet werden.

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**):  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta = 2.09$  (s, 12H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.24 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.51 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.86 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.27 (m, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.70 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ );  $^7\text{Li-NMR}$  (194 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta = 2.4$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta = 46.44$  ( $\text{NMe}_2$ ), 58.41 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 78.50, 85.45, 86.05, 91.18, 97.50 ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ ).

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{thf})_3$  [**186** $\cdot(\text{thf})_3$ ]:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta = 1.75$  (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.60 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.85 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.89 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.25 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.33 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.80 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ );  $^7\text{Li-NMR}$  (194 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta = 2.4$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta = 25.32$  ( $\text{CH}_2$ ), 68.04 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 78.78, 85.73, 86.35, 91.45, 97.79 ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{CrLi}_2\text{O}_3$  (436.40): C 66.05, H 7.85; gef. C 64.95, H 7.01.

#### 5.4 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**187**)

Eine Suspension von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**) (0.75 g, 2.23 mmol) in Hexan (10 mL) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 h tropfenweise mit einer Lösung von  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.54 g, 2.23 mmol) in Hexan (5 mL) umgesetzt. Der Reaktionsansatz wird für weitere 5 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend langsam über Nacht auf RT erwärmt. Die unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration mit einer Filterkanüle abgetrennt und das braune Filtrat im HV auf 3 mL eingengt. Lagerung bei  $-30^\circ\text{C}$  liefert  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**187**) (0.53 g, 1.41 mmol, 63%) in Form eines dunkelbraunen Feststoffs, welcher mit kaltem Pentan ( $-100^\circ\text{C}$ ,  $3\times 3$  mL) gewaschen und im HV getrocknet wird.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.37$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.66 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.51 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.55 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.68 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.51 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.89 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 49.9$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.43$ , 5.56 ( $\text{SiMe}_3$ ), 74.26, 79.67, 86.81, 91.50, 101.89 ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ ); **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 536 nm ( $151 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BCrNSi}_2$  (377.40): C 57.29, H 7.48, N 3.71; gef. C 57.58, H 7.20, N 3.33.

#### 5.5 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)]$ (**188**)

Analog zur Synthese von **187** wird eine Suspension von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**) (0.82 g, 2.44 mmol) in Hexan (15 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)$  (0.51 g, 2.44 mmol) in Hexan (5 mL) umgesetzt. Der Reaktionsansatz wird für weitere 5 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend langsam über Nacht auf RT erwärmt. Nach 24 h werden die unlöslichen Bestandteile durch Filtration mit einer Filterkanüle abgetrennt

und das braune Filtrat im HV auf ein Volumen von 4 mL eingengt. Lagerung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)]$  (**188**) (0.62 g, 1.71 mmol, 70%) in Form eines dunkelbraunen Feststoffs, welcher mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3\times 3\text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet wird. **188** existiert in einer 1:1 Mischung aus zwei Isomeren.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.42$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.73 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.53 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.82 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 3.51 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.56 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.59 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.72 (m, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.52 (m, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.91 (m, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 46.6$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.46$ , 6.61 ( $\text{SiMe}_3$ ), 33.50, 33.53 ( $\text{CMe}_3$ ), 56.58, 57.16 ( $\text{CMe}_3$ ), 72.53, 72.58, 77.89, 78.97, 85.27, 85.36, 89.97, 90.80, 100.35, 100.49 ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{BCrNSi}$  (361.33): C 63.16, H 7.81, N 3.88; gef. C 63.17, H 7.67, N 4.23.

### 5.6 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}^i\text{Pr}_2]$ (**189**)

Eine Lösung von  $\text{Cl}_2\text{Si}^i\text{Pr}_2$  (0.16 g, 0.89 mmol) in Heptan (5 mL) wird innerhalb von 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropfenweise zu einer Suspension von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})\cdot(\text{tmeda})]$  (**186**) (0.30 g, 0.89 mmol) in Heptan (15 mL) gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend über Nacht langsam auf RT erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der blaue Rückstand mit Pentan (15 mL) extrahiert und der Ansatz durch ein Celite-Pad filtriert. Einengen des tiefblauen Filtrats auf ein Volumen von 4 mL und Kristallisation bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}^i\text{Pr}_2]$  (**189**) (0.15 g, 0.48 mmol, 54%) in Form eines dunkelblauen Feststoffs, welcher mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3\times 3\text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet wird.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.35$  (d, 6H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3\text{ Hz}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.53 (d, 6H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3\text{ Hz}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.74 (m, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.69 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.76 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.14 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.45 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.93 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.62$  ( $\text{CHMe}_2$ ), 17.49, 18.17 ( $\text{CHMe}_2$ ), 51.67, 60.17 ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ ), 78.45, 81.31, 86.73, 92.32, 99.85 ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.5$ ; **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 320 (100) [ $\text{M}^+$ ], 235 (24) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6 - i\text{Pr}$ ], 52 (51) [ $\text{Cr}^+$ ]; **HR-MS**:  $m/z = 320.10495$  [ $\text{M}^+$ ] (ber. 320.10469); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{CrSi}$  (320.46): C 67.46, H 7.55; gef. C 67.71, H 7.33.

### 5.7 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ (**190**)

Analog zur Synthese von **189** wird eine Suspension von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})\cdot(\text{tmeda})]$  (**186**) (1.00 g, 2.97 mmol) in Hexan (25 mL) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von  $\text{Cl}_2\text{SiMe}^i\text{Pr}$  (0.47 g, 2.97 mmol) in Heptan (10 mL) umgesetzt. Durch Kristallisation bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wird  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**190**) (0.57 g, 2.00 mmol, 67%) als blauer, kristalliner Feststoff erhalten, welcher mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3\times 5\text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet wird.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.55$  (s, 3H, Me), 1.18 (d, 3H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4\text{ Hz}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.41 (d, 3H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4\text{ Hz}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.63 (m, 1H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.67 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.76 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.12 (m, 1H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.15 (m, 1H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.46 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.91 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -8.29$  (Me), 10.53 ( $\text{CHMe}_2$ ), 16.33, 16.50 ( $\text{CHMe}_2$ ), 51.39, 60.10 ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ ), 78.33, 78.42, 80.64, 81.12, 86.79, 86.88, 91.73, 92.20, 99.84, 99.94 ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ );  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.0$ ; **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 292 (77)  $[\text{M}^+]$ , 249 (20)  $[\text{M}^+ - \text{Pr}]$ , 208 (27)  $[\text{Tr}^+]$ , 91 (10)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ , 52 (100)  $[\text{Cr}^+]$ ; **HR-MS**:  $m/z = 292.07367$   $[\text{M}^+]$  (ber. 292.07339); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{CrSi}$  (292.41): C 65.72, H 6.89; gef. C 65.44, H 6.81.

### 5.8 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (**191**)

Eine Suspension von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})\cdot(\text{tmeda})]$  (**186**) (0.38 g, 1.13 mmol) in Heptan (15 mL) wird auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und über einen Zeitraum von 2 h tropfenweise mit einer Lösung von  $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$  (0.21 g, 1.13 mmol) in Heptan (5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach vollendeter Zugabe für weitere 2 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach Entfernen aller unlöslichen Komponenten durch Filtration und Reduzierung des Lösemittelvolumens auf 3 mL wird das tiefblaue Filtrat bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Produkt,  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**191**) (0.25 g, 0.78 mmol, 69%), wird nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3\times 2\text{ mL}$ ) in Form eines blauen, kristallinen Feststoffs isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.62 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 3.88 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.04 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.55 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.67 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ), 5.89 (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -2.31$ ,  $-1.46$  ( $\text{SiMe}_2$ ), 78.34 ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ ), 81.41 ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ ), 81.88, 86.73, 90.47 ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ ), 91.39 ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ ), 92.41 ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ );  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -14.8$ , 6.9; **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 322 (100)  $[\text{M}^+]$ , 264 (21)  $[\text{M}^+ - \text{SiMe}_2]$ , 208 (19)  $[\text{Tr}^+]$ , 117 (11)  $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)^+]$ , 52 (55)  $[\text{Cr}^+]$ ; **HR-MS**:  $m/z = 322.06611$   $[\text{M}^+]$  (ber. 322.06597); **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 568 nm

(43 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>CrSi<sub>2</sub> (322.51): C 59.59, H 6.88; gef. C 59.95, H 6.51.

### 5.9 Synthese von [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)GeMe<sub>2</sub>] (**192**)

Eine Lösung von Cl<sub>2</sub>GeMe<sub>2</sub> (0.26 g, 1.49 mmol) in Toluol (5 mL) wird innerhalb von 30 min bei -78 °C tropfenweise zu einer Suspension von [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Li)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Li)]·(tmeda) (**186**) (0.50 g, 1.49 mmol) in Toluol (20 mL) gegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend über Nacht langsam auf RT erwärmt. Der Ansatz wird filtriert und der tiefblaue Rückstand nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV über einen Zeitraum von 24 h mit Heptan (15 mL) extrahiert. Nach Abtrennen aller unlöslichen Komponenten durch Filtration mit einer Filterkanüle und Einengen des tiefblauen Filtrats auf ein Volumen von 4 mL wird die Lösung bei -30 °C aufbewahrt. Hiernach wird [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)GeMe<sub>2</sub>] (**192**) (0.28 g, 0.89 mmol, 60%) in Form eines dunkelblauen Feststoffs erhalten, welcher mit kaltem Pentan (-100 °C, 3×3 mL) gewaschen und im HV getrocknet wird.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.69 (s, 6H, GeMe<sub>2</sub>), 3.69 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.78 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.24 (m, 2H, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 5.69 (m, 2H, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 5.83 (m, 2H, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.00 (GeMe<sub>2</sub>), 54.49, 61.35 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 79.91, 83.30, 88.96, 94.97, 102.14 (C<sub>aryl</sub>H); **MS** (ED): *m/z* (%) = 310 (88) [M<sup>+</sup>], 280 (20) [M<sup>+</sup>-Me-Me], 208 (55) [Tr<sup>+</sup>], 52 (100) [Cr<sup>+</sup>]; **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 593 nm (61 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>CrGe (308.88): C 54.44, H 5.22; gef. C 54.17, H 5.01.

### 5.10 Versuchte Darstellung von [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)SnMes<sub>2</sub>] (**193**)

Die Synthese von [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)SnMes<sub>2</sub>] wurde auf verschiedene Weise versucht, z.B.: Eine Suspension von [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Li)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Li)]·(tmeda) (**186**) (0.50 g, 1.49 mmol) in Hexan (10 mL) wird auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von Cl<sub>2</sub>SnMes<sub>2</sub> (0.64 g, 1.49 mmol) in thf (20 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach vollendeter Zugabe für weitere 2 h bei -78 °C gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der braune Rückstand mit Et<sub>2</sub>O (15 mL) extrahiert und von unlöslichen Komponenten abfiltriert. Das tiefblaue Filtrat wird auf ein Volumen von ca. 7 mL eingengt und bei -30 °C aufbewahrt. Hiernach wird eine geringe Menge [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)SnMes<sub>2</sub>] (**193**) (0.01 g, 17.75  $\mu$ mol, 1%) in Form eines braunen,

kristallinen Feststoffs isoliert. Die Isolierung von größeren Mengen **193** scheitert bei allen weiteren Versuchen und es werden nur unidentifizierbare Produkte isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.12 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>), 2.86 (s, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>), 3.68 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.89 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.60 (m, 2H, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 5.67 (m, 4H, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 6.91 (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 21.10, 25.34 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>), 70.36, 77.43 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 82.91, 86.77, 95.02, 98.72 (C<sub>aryl</sub>H), 129.22, 137.32, 139.45, 145.57 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>); **<sup>119</sup>Sn-NMR** (187 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -61.9.

### 5.11 Synthese von [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(Cl)N<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>B(Cl)N<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>)] (**194**)

Eine Suspension von [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Li)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Li)]·(tmeda) (**186**) (0.60 g, 1.78 mmol) in Hexan (20 mL) wird bei RT zügig zu einer Lösung von Cl<sub>2</sub>BN<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub> (0.81 g, 4.46 mmol) in Hexan (10 mL) gegeben und über einen Zeitraum von 18 h gerührt. Die unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration mit einer Filterkanüle abgetrennt und das braune Filtrat wird auf ein Volumen von 8 mL eingengt. [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(Cl)N<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>B(Cl)N<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>)] (**194**) (0.62 g, 1.25 mmol, 70%) wird durch Lagerung bei -30 °C in Form eines braunen, kristallinen Feststoffs erhalten, welcher mit kaltem Pentan (-100 °C, 3×3 mL) gewaschen und im HV getrocknet wird.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.80 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 0.96 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 1.59 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 1.60 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 3.24 (m, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 4.05 (m, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 4.27 (m, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 4.34 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.44 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.79 (m, 4H, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 6.01 (m, 2H, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>); **<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 36.6, 39.1; **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 21.48, 21.74, 23.70, 24.32 (CHMe<sub>2</sub>), 46.53, 46.67, 50.89, 52.06 (CHMe<sub>2</sub>), 81.26, 84.05, 88.06, 88.90, 91.51 (C<sub>aryl</sub>H); **MS** (EI): *m/z* (%) = 499 (100) [M<sup>+</sup>], 444 (19), 399 (33), 300 (30), 158 (63), 86 (34), 52 (12) [Cr<sup>+</sup>]; **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 622 nm (76 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CrN<sub>2</sub> (499.10): C 57.76, H 7.67, N 5.61; gef. C 58.05, H 7.44, N 5.83.

### 5.12 Darstellung von [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>3</sub>)] (**195**)

In Analogie zur Synthese von **194** wird eine Lösung von Me<sub>3</sub>SiCl (0.40 g, 3.72 mmol) in Pentan (10 mL) bei RT mit einer Suspension von [Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Li)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Li)]·(tmeda) (**186**) (0.50 g, 1.49 mmol) in Pentan (15 mL) umgesetzt. Durch Kristallisation bei -70 °C wird das Produkt,

$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_3)]$  (**195**) (0.41 g, 1.16 mmol, 78%), nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3 \times 3\text{ mL}$ ) in Form eines tiefblauen Feststoffs isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.26$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ),  $0.48$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ),  $3.74$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $3.99$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $5.61$  (m, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ),  $5.68$  (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.10$ ,  $0.36$  ( $\text{SiMe}_3$ ),  $78.22$  ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ ),  $78.38$ ,  $79.69$ ,  $87.49$ ,  $88.46$ ,  $90.14$  ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ ),  $90.31$  ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -2.6$ ,  $6.3$ ; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 561\text{ nm}$  ( $77\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{CrSi}_2$  (352.58): C 61.32, H 8.00; gef. C 60.97, H 7.88.

### 5.13 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{GeMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{GeMe}_3)]$ (**196**)

In Analogie zur Synthese von **194** wird eine Lösung von  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  (0.46 g, 2.97 mmol) in Pentan (10 mL) bei RT mit einer Suspension von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**) (0.45 g, 1.19 mmol) in Pentan (15 mL) umgesetzt. Durch Kristallisation bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  wird das Produkt,  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{GeMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{GeMe}_3)]$  (**196**) (0.46 g, 1.02 mmol, 86%), nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3 \times 3\text{ mL}$ ) in Form eines tiefblauen Feststoffs isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.39$  (s, 9H,  $\text{GeMe}_3$ ),  $0.57$  (s, 9H,  $\text{GeMe}_3$ ),  $3.74$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $3.98$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $5.58$  (m, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ),  $5.63$  (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.03$ ,  $0.20$  ( $\text{GeMe}_3$ ),  $78.28$ ,  $79.76$  ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ ),  $81.90$  ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ ),  $87.79$ ,  $88.69$ ,  $90.31$  ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ ),  $94.58$  ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ ); **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 557\text{ nm}$  ( $68\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{CrGe}_2$  (441.63): C 48.95, H 6.39; gef. C 49.14, H 6.40.

### 5.14 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SnMe}_3)]$ (**197**)

In Analogie zur Synthese von **194** wird eine Lösung von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  (0.52 g, 2.60 mmol) in Pentan (10 mL) bei RT mit einer Suspension von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]\cdot(\text{tmeda})$  (**186**) (0.35 g, 1.04 mmol) in Pentan (20 mL) umgesetzt. Durch Kristallisation bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  wird das Produkt,  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SnMe}_3)]$  (0.50 g, 0.94 mmol, 90%), nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3 \times 3\text{ mL}$ ) in Form eines tiefblauen Feststoffs isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.32$  (s, 9H,  $^2J_{\text{Sn,H}} = 52.5\text{ Hz}$  und  $54.9\text{ Hz}$ ,  $\text{SnMe}_3$ ),  $0.45$  (s, 9H,  $^2J_{\text{Sn,H}} = 50.6\text{ Hz}$  und  $52.9\text{ Hz}$ ,  $\text{SnMe}_3$ ),  $3.70$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $4.02$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $5.51$  (m, 2H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ),  $5.64$  (m, 4H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -8.04$ ,  $-7.57$  ( $\text{SnMe}_3$ ),  $76.61$  ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ ),  $78.77$ ,  $81.71$ ,  $87.80$ ,  $89.49$ ,  $92.93$  ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ ),  $93.49$  ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ );  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (187 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta = 0.8, 29.3$ ; **UV-Vis**:  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 564 \text{ nm}$  ( $68 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{CrSn}_2$  (533.83): C 40.50, H 5.29; gef. C 40.63, H 5.44.

#### 5.15 Umsetzung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**187**) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**187**) (20.0 mg, 52.99  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) wird bei RT mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (29.1 mg, 52.99  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und über einen Zeitraum von 2 d auf 80 °C erhitzt. Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt keine Umsetzung an. Weiteres Erhitzen führt zu allmählicher Zersetzung von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**187**) zu fein verteiltem Chrom-Metall und weiteren unidentifizierbaren Zersetzungsprodukten.

#### 5.16 Synthese von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}^i\text{Pr})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$ (**199**)

Ein verschließbares Schlenk-Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn wird mit  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**190**) (0.11 g, 0.38 mmol),  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (0.21 g, 0.38 mmol) und Benzol (5 mL) befüllt und über einen Zeitraum von 2 d auf 70 °C erhitzt. Die türkise Reaktionslösung wird im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, der Rückstand mit Heptan (10 mL) extrahiert und über ein Celite-Pad filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 5 mL eingengt und zur Kristallisation bei -60 °C aufbewahrt. Hiernach kann das Produkt,  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}^i\text{Pr})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$  (**199**) (0.20 g, 0.27 mmol, 73%), in Form eines grünen, kristallinen Feststoffs erhalten werden, welcher mit kaltem Pentan (-100 °C, 3×2 mL) gewaschen und im HV getrocknet wird.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.90$  (m, 21H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$  und  $\text{CMe}$ ), 1.25 (m, 12H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.73 (m, 7H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.90 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.47 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.79 (m, 6H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ); **<sup>31</sup>P-NMR** (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.61$  (d,  $J_{\text{P,P}} = 18.3 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{P,Pt}} = 2000.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{PEt}_3$  *cis* zu  $\text{SiMe}^i\text{Pr}$ ), 8.62 (d,  $J_{\text{P,P}} = 18.3 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{P,Pt}} = 947.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{PEt}_3$  *trans* zu  $\text{SiMe}^i\text{Pr}$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{CrP}_2\text{PtSi}$  (723.80): C 46.46, H 6.96; gef. C 46.81, H 6.70.

#### 5.17 Darstellung von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}^i\text{Pr})\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Me})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$ (**200**)

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}^i\text{Pr})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$  (**199**) (35.2 mg, 48.63  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) wird in einem verschließbaren *J. Young*-NMR-Rohr mit Propin (97  $\mu\text{L}$ , 0.49 mmol) versetzt und über einen Zeitraum von 6 h auf 70 °C erhitzt. Nach Entfernen von allen flüchtigen Komponenten im HV wird der resultierende grüne Rückstand mit Heptan (3 mL) extrahiert und durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit. Einengen auf ein Volumen



von 1 mL, Lagerung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1\times 2\text{ mL}$ ) liefert  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Si}(\text{Me}^i\text{Pr})\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Me})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$  (**200**) (15.6 mg, 20.43  $\mu\text{mol}$ , 42%) in Form eines grünen, kristallinen Feststoffs. Die vollständige Charakterisierung durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie ist bislang nicht gelungen.

$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -2.57$  (d,  $J_{\text{P,P}} = 12.4\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{P,Pt}} = 1852.4\text{ Hz}$ ,  $\text{PEt}_3$  *cis* zu  $\text{SiMe}^i\text{Pr}$ ), 1.36 (d,  $J_{\text{P,P}} = 12.4\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{P,Pt}} = 1579.4\text{ Hz}$ ,  $\text{PEt}_3$  *trans* zu  $\text{SiMe}^i\text{Pr}$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{CrP}_2\text{PtSi}$  (763.87): C 48.74, H 7.13; gef. C 48.97, H 6.93.

#### 5.18 Polymerisation von $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}^i\text{Pr}]$ (**190**)

Eine Lösung von  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMe}^i\text{Pr}]$  (**190**) (0.08 g, 0.26 mmol) in Toluol (1 mL) wird mit Karstedt's Katalysator (320  $\mu\text{L}$ , 13.13  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und über einen Zeitraum von 18 h auf  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und Extraktion des Rückstands mit thf (1 mL) wird die gelb-braune Lösung filtriert und in Hexan (4 mL) gegeben. Zentrifugation liefert  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}^i\text{Pr}]_n$  (**201**) (15.0 mg, 51.30  $\mu\text{mol}$ , 20%) in Form eines blass-braunen Feststoffs, der im HV getrocknet wird.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.30$  (bs, 3H, *CMe*), 1.25 (bs, 7H, *CHMe*<sub>2</sub>), 3.95 (bs, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.70 (bs, 6H,  $\text{C}_7\text{H}_6$ ).

#### 5.19 Darstellung der ansa-Bis(silyl)alkene **202a** und **202b**

Ein verschließbares Schlenk-Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn wird mit einer Mischung aus  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$  (**191**) (0.10 g, 0.31 mmol),  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (17.1 mg, 15.50  $\mu\text{mol}$ ), Propin (620  $\mu\text{L}$ , 3.10 mmol) und Toluol (4 mL) befüllt und über einen Zeitraum von 2 d auf  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV, Extraktion des Rückstands mit Pentan ( $2\times 4\text{ mL}$ ) und Filtration wird eine türkise Lösung sowie ein orangefarbener Rückstand erhalten. Nach Trocknen des unlöslichen Rückstands im HV wird  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  quantitativ zurückgewonnen. Einengen des Filtrats auf ein Volumen von 1.5 mL und Kristallisation bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert  $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R}')(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_2)]$  **202a** (R = H, R' = Me) und **202b** (R = Me, R' = H) (0.11 g, 0.29 mmol, 95%) im Verhältnis von 3:1 in Form eines grünen Feststoffs, welcher mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1\times 2\text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet wird. Durch Umkristallisation aus einer verdünnten Pentan-Lösung (4 mL) kann das Hauptisomer **202a** analysenrein abgetrennt werden.

[Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>)C(H)–C(Me)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)] (**202a**) (analysenrein nach Umkristallisation): **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.26 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.54 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 2.23 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.1 Hz, CMe), 3.79 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.89 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.56 (m, 4H, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 5.68 (m, 2H, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 6.66 (q, 1H, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.1 Hz, CH); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.82, 1.59 (SiMe<sub>2</sub>), 32.37 (CMe), 74.11 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 79.06, 79.95 (C<sub>aryl</sub>H), 86.66 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 87.66, 89.00, 90.98 (C<sub>aryl</sub>H), 144.38 (CH=CMe), 158.64 (CH=CMe); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –14.5, –2.0; **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>CrSi<sub>2</sub> (362.58): C 62.94, H 7.23; gef. C 63.29, H 7.17.

[Cr( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>)C(Me)–C(H)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>)] (**202b**) (Rohprodukt mit **202a**): **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.23 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.59 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 2.11 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.1 Hz, CMe), 3.74 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.87 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.54 (m, 4H, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 5.69 (m, 2H, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>), 6.84 (q, 1H, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.1 Hz, CH); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.85, 1.61 (SiMe<sub>2</sub>), 32.50 (CMe), 74.61 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 78.93, 79.72 (C<sub>aryl</sub>H), 87.01 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 88.12, 89.07, 91.39 (C<sub>aryl</sub>H), 145.38 (CH=CMe), 157.31 (CH=CMe); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –9.6, –5.7.

## 6 Bis(benzol)molybdän, [Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] (**107**)

### 6.1 Synthese von [Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li)<sub>2</sub>](tmeda) (**203**)

Eine Lösung von [Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] (**107**) (3.00 g, 11.90 mmol) in Heptan wird bei RT mit tmeda (8.29 g, 71.38 mmol) und BuLi (44.61 mL, 71.38 mmol) umgesetzt und über einen Zeitraum von 18 h auf 60 °C erhitzt. Der entstandene braune Feststoff wird abflitriert, mit Pentan (3×10 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Hiernach kann [Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li)<sub>2</sub>](tmeda) (**203**) (3.85 g, 10.11 mmol, 85%) in Form eines hellbraunen Pulvers isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, [D<sub>8</sub>]thf):  $\delta$  = 2.16 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 2.30 (s, 4H, CH<sub>2</sub>N), 4.10 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.41 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>7</sup>Li-NMR** (194 MHz, [D<sub>8</sub>]thf):  $\delta$  = 1.6; **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, [D<sub>8</sub>]thf):  $\delta$  = 46.73 (NMe<sub>2</sub>), 59.31 (CH<sub>2</sub>N), 69.10, 77.13, 84.93 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 106.44 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>MoLi<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (380.23): C 56.86, H 6.89, N 7.37; gef. C 56.48, H 7.12, N 7.23.

### 6.2 Darstellung von [Mo{ $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(Cl)N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**204**)

Eine Suspension von [Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Li)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Li)](tmeda) (**203**) (0.75 g, 1.97 mmol) in Heptan (30 mL) wird bei RT zügig zu einer Lösung von Cl<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.19 g, 4.93 mmol) in Heptan (20 mL) gegeben und über einen Zeitraum von 18 h gerührt. Die unlöslichen Bestandteile

werden durch Filtration mit einer Filterkanüle abgetrennt und die resultierende rote Lösung wird auf ein Volumen von 10 mL eingengt. Lagerung bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert das Produkt  $[\text{Mo}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (**204**) (0.45 g, 0.68 mmol, 34%) in Form eines dunkel-orangefarbenen, kristallinen Feststoffs, welcher mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3\times 3\text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet wird.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.32$  (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ) 4.67 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.90 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.95 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (161 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 47.1$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.29$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 77.43, 81.35, 83.91 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{MoSi}_4$  (663.44): C 43.45, H 6.99, N 4.22; gef. C 43.62, H 6.61, N 4.33.

### 6.3 Darstellung von $[\text{Mo}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**205**)

In Analogie zur Synthese von **204** wird eine Lösung von  $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.59 g, 1.78 mmol) in Heptan (10 mL) bei RT mit einer Suspension von  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})\cdot(\text{tmeda})]$  (**203**) (0.27 g, 0.71 mmol) in Heptan (20 mL) umgesetzt. Durch Kristallisation bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird  $[\text{Mo}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (**205**) (0.23 g, 0.31 mmol, 44%) nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3\times 3\text{ mL}$ ) in Form eines tiefroten Feststoffs isoliert. Das Produkt ist immer geringfügig mit  $\text{LiBr}\cdot(\text{tmeda})$  verunreinigt und kann selbst durch mehrfaches Umkristallisieren nicht aufgereinigt werden. Somit gelingt es nicht, eine korrekte Elementaranalyse zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.32$  (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ) 4.67 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.91 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.95 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (161 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 46.6$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.87$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 76.24, 81.33, 83.42 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

### 6.4 Synthese von $[\text{Mo}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiCl}^i\text{Pr}_2\}_2]$ (**206**)

In Analogie zur Synthese von **204** wird eine Lösung von  $\text{Cl}_2\text{Si}^i\text{Pr}_2$  (0.60 g, 3.22 mmol) in Heptan (20 mL) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Suspension von  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})\cdot(\text{tmeda})]$  (**203**) (0.49 g, 1.28 mmol) in Heptan (30 mL) umgesetzt. Kristallisation bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert  $[\text{Mo}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiCl}^i\text{Pr}_2\}_2]$  (**206**) (0.26 g, 0.47 mmol, 37%) nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3\times 5\text{ mL}$ ) in Form eines orange-braunen, kristallinen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.10 (m, 24H, CHMe<sub>2</sub>), 1.19 (m, 4H, CHMe<sub>2</sub>), 4.62 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.71 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.84 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 15.28 (CHMe<sub>2</sub>), 17.8 (CHMe<sub>2</sub>), 74.61 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 75.96, 78.93, 81.13 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>MoSi<sub>2</sub> (549.57): C 52.45, H 6.96; gef. C 52.62, H 6.61.

### 6.5 Umsetzung von [Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li)<sub>2</sub>](tmeda) (**203**) mit Cl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>

Eine Suspension von [Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Li)( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Li)](tmeda) (**203**) (0.51 g, 1.33 mmol) in Heptan (30 mL) wird bei -78 °C innerhalb von 1 h tropfenweise mit einer Lösung von Cl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub> (0.29 g, 1.33 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird weitere 3 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend über Nacht auf RT erwärmt. Nach Entfernen der unlöslichen Bestandteile durch Filtration mit einer Filterkanüle wird das rote Filtrat im HV auf ein Volumen von 10 mL eingengt. Lagerung bei -30 °C liefert ein orangefarbenes Pulver (0.23 g, 0.63 mmol, 47%), welches durch Waschen mit kaltem Pentan (-100 °C, 3×5 mL) und Trocknen im HV isoliert wird. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass das Produkt aus einer Mischung von [Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>] (**208**), [Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**210**) und [Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] (**107**) mit einem relativen Verhältnis von 8:1:1 besteht.

[Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>] (**208**): **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 213 K):  $\delta$  = 0.27 (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>), 4.89 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.97 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.01 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 213 K):  $\delta$  = -2.03 (SiMe<sub>2</sub>), 77.31 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 78.12, 79.95, 80.34 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 213 K):  $\delta$  = -14.8.

[Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**210**): **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 213 K):  $\delta$  = 0.31 (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>), 5.31 (s, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 213 K):  $\delta$  = -1.41 (SiMe<sub>2</sub>), 81.13 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 84.64 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 213 K):  $\delta$  = -17.3.

[Mo( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] (**107**): **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 213 K):  $\delta$  = 4.65 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 213 K):  $\delta$  = 75.22 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

7  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**122**)7.1 Synthese von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**)

Eine Lösung von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (**122**) (1.00 g, 4.80 mmol) in Pentan wird bei 0 °C mit pmdta (1.23 g, 10.57 mmol) und BuLi (7.04 mL, 10.57 mmol) versetzt und über einen Zeitraum von 2 d bei RT gerührt. Der entstandene braune Feststoff wird abflutriert, mit Pentan (3×5 mL) gewaschen und im HV getrocknet.  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**) (1.13 g, 3.36 mmol, 70%) wird in Form eines blass-braunen Pulvers isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta$  = 2.06 (s, 3H,  $\text{NMe}$ ), 2.15 (s, 12H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.29 (s, 8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.94 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.18 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.44 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.50 (m, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^7\text{Li-NMR}$  (194 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta$  = 3.0;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $[\text{D}_8]\text{thf}$ ):  $\delta$  = 44.23, 46.64 ( $\text{NMe}_2$ ), 58.67 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 71.21, 71.89, 73.64, 80.21, 83.32 ( $\text{C}_{\text{aryl}}\text{H}$ ), 88.73, 100.71 ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Li}_2\text{MnN}_3$  (383.31): C 62.67, H 8.41, N 10.96; gef. C 61.45, H 8.15, N 10.33.

7.2 Darstellung von  $[\text{Mn}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)\}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)\}]$  (**217**)

Eine Suspension von  $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]\cdot(\text{pmdta})$  (**216**) (0.25 g, 0.65 mmol) in Heptan (15 mL) wird bei -30 °C mit einer Lösung von  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)$  (0.44 g, 1.96 mmol) in Heptan (10 mL) versetzt und anschließend auf RT erwärmt. Der Ansatz wird über einen Zeitraum von 18 h bei RT gerührt. Nach Entfernen der unlöslichen Bestandteile durch Filtration mit einer Filterkanüle wird die erhaltene tiefrote Lösung auf ein Volumen von 6 mL eingengt. Lagerung bei -70 °C liefert  $[\text{Mn}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)\}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)\}]$  (**217**) (0.21 g, 0.37 mmol, 56%) in Form eines roten, kristallinen Feststoffs, welcher mit kaltem Pentan (-100 °C, 3×5 mL) gewaschen und im HV getrocknet wird.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.10 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.11 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.60 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.61 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 4.27 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.34 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.86 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.03 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.24 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 46.7, 47.6;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.11, 6.26 ( $\text{SiMe}_3$ ), 33.21, 33.27 ( $\text{CMe}_3$ ), 57.00, 57.04 ( $\text{CMe}_3$ ), 75.99, 76.07, 76.75, 77.19, 80.05 ( $\text{C}_{\text{aryl}}\text{H}$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{MnN}_2\text{Si}_2$  (577.27): C 52.02, H 7.86, N 4.85; gef. C 52.13, H 7.65, N 4.73.

### 7.3 Synthese von $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)B_2(NMe_2)_2]$ (**218**)

Eine Suspension von  $[Mn(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^6-C_6H_5Li)] \cdot (pmdta)$  (**216**) (0.30 g, 0.78 mmol) in Hexan (10 mL) wird auf  $-78$  °C abgekühlt und über einen Zeitraum von 2 h tropfenweise mit einer Lösung von  $Br_2B_2(NMe_2)_2$  (0.21 g, 0.78 mmol) in Hexan (3 mL) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 5 h bei  $-78$  °C gerührt und anschließend über Nacht langsam auf RT erwärmt. Der Ansatz wird mit Hilfe einer Filterkanüle filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des tiefroten Filtrats werden im HV entfernt. Das resultierende rote Öl wird in Pentan (2 mL) aufgenommen und für sechs Wochen bei  $-70$  °C zur Kristallisation aufbewahrt. Hiernach wird  $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)B_2(NMe_2)_2]$  (**218**) (0.12 g, 0.41 mmol, 52%) in Form eines roten, kristallinen Feststoffs erhalten.

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 2.81 (s, 6H,  $NMe_2$ ), 2.84 (s, 3H,  $NMe_2$ ), 2.92 (s, 3H,  $NMe_2$ ), 4.10 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.20 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.62 (m, 2H,  $C_6H_5$ ), 4.78 (m, 2H,  $C_6H_5$ ), 4.86 (m, 1H,  $C_6H_5$ );  **$^{11}B$ -NMR** (160 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 46.3;  **$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 38.83, 39.34, 42.38, 42.54 ( $NMe_2$ ), 72.01, 72.45, 74.56, 75.37, 77.23 ( $C_{aryl}H$ ); **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 306 (100) [ $M^+$ ], 262 (46) [ $M^+ - NMe_2$ ], 207 (24) [ $M^+ - Mn - NMe_2$ ], 132 (15) [ $PhBNMe_2^+$ ], 55 (38) [ $Mn^+$ ]; **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{15}H_{21}B_2MnN_2$  (305.90): C 58.90, H 6.92, N 9.12; gef. C 58.70, H 7.31, N 9.44.

### 7.3 Synthese von $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)Si^iPr_2]$ (**223**)

Eine Lösung von  $Cl_2Si^iPr_2$  (0.12 g, 0.65 mmol) in Heptan (3 mL) wird bei  $-78$  °C tropfenweise zu einer Suspension von  $[Mn(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^6-C_6H_5Li)] \cdot (pmdta)$  (**216**) (0.25 g, 0.65 mmol) in Heptan (10 mL) gegeben. Der Reaktionsansatz wird für weitere 2 h bei  $-78$  °C gerührt und dann langsam auf RT erwärmt. Nach 24 h werden unlösliche Bestandteile mit Hilfe einer Filterkanüle abgetrennt und das rote Filtrat wird auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Durch Kristallisation bei  $-30$  °C wird  $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)Si^iPr_2]$  (**223**) (0.12 g, 0.39 mmol, 59%) nach Waschen mit kaltem Pentan ( $-100$  °C,  $3 \times 3$  mL) in Form eines rosafarbenen, kristallinen Feststoffs isoliert.

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 1.31 (d, 6H,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz,  $CHMe_2$ ), 1.36 (d, 6H,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz,  $CHMe_2$ ), 1.45 (m, 2H,  $CHMe_2$ ), 3.70 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.15 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.21 (m, 2H,  $C_6H_5$ ), 4.78 (m, 2H,  $C_6H_5$ ), 4.96 (m, 1H,  $C_6H_5$ );  **$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 9.53 ( $CHMe_2$ ), 16.37, 16.78 ( $CHMe_2$ ), 37.33, 38.24 ( $i-C_{aryl}$ ), 73.92, 74.65, 75.72, 76.21, 81.33 ( $C_{aryl}H$ );  **$^{29}Si$ -NMR** (99 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 9.8; **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 310 (62) [ $M^+$ ], 268 (75)

$[M^+-C_3H_6]$ , 226 (100)  $[M^+-C_3H_6-C_3H_6]$ , 171 (14)  $[M^+-C_3H_6-C_3H_6-Mn]$ , 105 (22)  $[PhSi^+]$ , 55 (38)  $[Mn^+]$ ; **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{17}H_{23}MnSi$  (310.39): C 65.78, H 7.47; gef. C 65.27, H 7.64.

#### 7.4 Synthese von $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)SiMe^iPr]$ (**224**)

Analog zur Synthese von **223** wird  $[Mn(\eta^5-C_5H_4Li)(\eta^6-C_6H_5Li)]\cdot(pmdta)$  (**216**) (0.33 g, 0.86 mmol) in Heptan (20 mL) mit einer Lösung von  $Cl_2SiMe^iPr$  (0.14 g, 0.86 mmol) in Heptan (6 mL) bei  $-78$  °C umgesetzt. Kristallisation bei  $-30$  °C liefert  $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)SiMe^iPr]$  (**224**) (0.16 g, 0.58 mmol, 67%) in Form eines rosafarbenen, kristallinen Feststoffs, welcher mit kaltem Pentan ( $-100$  °C,  $3\times 3$  mL) gewaschen und im HV getrocknet wird.

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.33 (s, 3H, *Me*), 1.18 (d, 3H,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz,  $CHMe_2$ ), 1.24 (d, 3H,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz,  $CHMe_2$ ), 1.34 (m, 1H,  $CHMe_2$ ), 3.69 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.14 (m, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.21 (m, 2H,  $C_6H_5$ ), 4.79 (m, 2H,  $C_6H_5$ ), 4.96 (m, 1H,  $C_6H_5$ );  $^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  =  $-9.40$  (*Me*), 9.80 ( $CHMe_2$ ), 16.33, 16.53 ( $CHMe_2$ ), 38.29, 38.61 (*i-C<sub>aryl</sub>*), 75.14, 75.27, 75.80, 76.92, 77.06, 77.20, 77.31, 82.56, 82.63 ( $C_{aryl}H$ );  $^{29}Si$ -NMR (99 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 8.4; **MS** (EI): *m/z* (%) = 282 (53)  $[M^+]$ , 240 (100)  $[M^+-C_3H_6]$ , 185 (35)  $[M^+-C_3H_6-Mn]$ , 135 (11)  $[CpSiMe^iPr^+]$ , 120 (25)  $[PhSiMe^+]$ , 105 (16)  $[PhSi^+]$ , 92 (13)  $[CpSi^+]$ , 55 (55)  $[Mn^+]$ ; **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{15}H_{19}MnSi$  (282.34): C 63.81, H 6.78; gef. C 63.75, H 6.83.

#### 7.5 Synthese von $[Mn(\eta^5-C_5H_4)Si(Me^iPr)Pt(PEt_3)_2(\eta^6-C_6H_5)]$ (**225**)

Ein verschließbares *J. Young*-NMR-Rohr wird mit  $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)SiMe^iPr]$  (**224**) (25.2 mg, 89.25  $\mu$ mol),  $[Pt(PEt_3)_3]$  (49.0 mg, 89.25  $\mu$ mol) und  $C_6D_6$  (0.6 mL) befüllt und über einen Zeitraum von 24 h auf 70 °C erhitzt. Die tiefrote Reaktionslösung wird im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, der Rückstand mit Heptan (4 mL) extrahiert und über ein Celite-Pad filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt und zur Kristallisation bei  $-30$  °C aufbewahrt. Hiernach kann das Produkt,  $[Mn(\eta^5-C_5H_4)Si(Me^iPr)Pt(PEt_3)_2(\eta^6-C_6H_5)]$  (**225**) (44.0 mg, 61.59  $\mu$ mol, 69%), in Form eines roten, kristallinen Feststoffs erhalten werden, welcher mit kaltem Pentan ( $-100$  °C,  $1\times 2$  mL) gewaschen und im HV getrocknet wird.

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.60–1.40 (m, 33H,  $PCH_2CH_3$  und *CMe*), 1.63 (m, 7H,  $CHMe_2$ ), 3.90 (bs, 1H,  $C_5H_4$ ), 4.03 (bs, 1H,  $C_5H_4$ ), 4.16 (bs, 2H,  $C_5H_4$ ), 4.62–5.00 (m, 5H,  $C_6H_5$ );  $^{31}P$ -NMR (87 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 7.62 (d,  $J_{P,P} = 18.3$  Hz,  $J_{P,Pt} = 2069.9$  Hz,  $PEt_3$  *cis* zu

SiMe<sup>i</sup>Pr), 8.53 (d,  $J_{P,P} = 18.3$  Hz,  $J_{P,Pt} = 880.9$  Hz, PEt<sub>3</sub> *trans* zu SiMe<sup>i</sup>Pr); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>27</sub>H<sub>49</sub>MnP<sub>2</sub>PtSi (713.73): C 45.44, H 6.92; gef. C 45.78, H 7.23.

### 7.6 Polymerisation von $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)SiMe^iPr]$ (**224**)

Eine Lösung von  $[Mn(\eta^5-C_5H_4)(\eta^6-C_6H_5)SiMe^iPr]$  (**224**) (20.0 mg, 70.84  $\mu$ mol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) wird in einem verschließbaren *J. Young*-NMR-Rohr mit Karstedt's Katalysator (18  $\mu$ L, 1.70  $\mu$ mol) über einen Zeitraum von 3 d bei RT zur Reaktion gebracht. Die entstandene rosafarbene Lösung wird in Hexan (2 mL) gegeben, wodurch das Produkt ausgefällt wird. Der Feststoff wird durch Zentrifugation abgetrennt und im HV getrocknet. Das Produkt,  $[(\eta^6-C_6H_5)Mn(\eta^5-C_5H_4)SiMe^iPr]_n$  (**226**) (9.0 mg, 31.88  $\mu$ mol, 45%), wird in Form eines blassrosafarbenen Pulvers erhalten. **226** erweist sich als unlöslich in allen gängigen Lösemitteln, weshalb eine direkte NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht möglich ist. Die Signale der finalen Reaktionsmischung deuten jedoch eindeutig auf die Gegenwart einer oligomeren bzw. polymeren Verbindung hin.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.19$  (bs, 3H, CMe), 1.08 (bs, 7H, CHMe<sub>2</sub>), 4.04 (bs, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.72 (bs, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

## 8 $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$ (**1**)

### 8.1 Darstellung von $[Fe(\eta^5-C_5H_4)B(Me)N(SiMe_3)SiMe_2(\eta^5-C_5H_4)]$ (**227**)

Ein verschließbares Schlenk-Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn wird mit  $[Fe(\eta^5-C_5H_4)_2BN(SiMe_3)_2]$  (**34**) (0.12 g, 0.34 mmol),  $[Pt(PEt_3)_3]$  (3.7 mg, 6.76  $\mu$ mol) und Benzol (5 mL) befüllt und über einen Zeitraum von 4 d auf 80 °C erhitzt. Die rote Reaktionslösung wird im HV zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Pentan (4 mL) extrahiert und über ein Celite-Pad filtriert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird  $[Fe(\eta^5-C_5H_4)B(Me)N(SiMe_3)SiMe_2(\eta^5-C_5H_4)]$  (**227**) (0.10 g, 0.29 mmol, 87%), in Form eines roten Öls erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.32$  (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.50 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.94 (s, 3H, BMe), 4.05 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.19 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.22 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.26 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); **<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 56.1$ ; **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.95$  (SiMe<sub>3</sub>), 5.63 (SiMe<sub>2</sub>), 67.26 (*i*-C<sub>aryl</sub>Si), 69.49, 73.84, 74.67, 74.84 (C<sub>aryl</sub>H); **<sup>29</sup>Si-NMR** (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.4, 3.6$ ;



**El. Anal.** (%) ber. für  $C_{16}H_{26}BFeNSi_2$  (355.21): C 54.10, H 7.38, N 3.94; gef. C 53.77, H 7.66, N 4.12.

### 8.2 Darstellung von $[Fe(\eta^5-C_5H_4B\{Me\}\{N(SiMe_3)(SiMe_2Cl)\})_2]$ (**231**)

Eine Suspension von  $[Fe(\eta^5-C_5H_4Li)_2]\cdot(tmeda)$  (**23**) (0.30 g, 0.95 mmol) in Hexan (25 mL) wird auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und über einen Zeitraum von 30 min tropfenweise mit einer Lösung von  $(Cl)(Me)BN(SiMe_3)(SiMe_2Cl)$  (0.23 g, 0.95 mmol) in Hexan (10 mL) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 2 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der Rückstand mit Pentan (15 mL) extrahiert. Entstandenes LiCl wird mit Hilfe einer Filterkanüle abfiltriert und das orangefarbene Filtrat auf ein Volumen von 4 mL eingengt. Kristallisation bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  liefert  $[Fe(\eta^5-C_5H_4B\{Me\}\{N(SiMe_3)(SiMe_2Cl)\})_2]$  (**231**) (0.19 g, 0.32 mmol, 33%) in Form eines orangefarbenen, kristallinen Feststoffs, welcher mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3\times 3\text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet wird.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.37$  (s, 18H,  $SiMe_3$ ),  $0.45$  (s, 12H,  $SiMe_2$ ),  $0.97$  (s, 6H,  $BMe$ ),  $4.27$  (m, 4H,  $C_5H_4$ ),  $4.31$  (m, 4H,  $C_5H_4$ );  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (160 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 57.1$ ;  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 4.89$  ( $SiMe_3$ ),  $8.05$  ( $SiMe_2Cl$ ),  $12.67$  ( $BMe$ ),  $73.78$ ,  $75.10$  ( $C_{aryl}H$ );  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (99 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 5.5$ ,  $11.3$ ; **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{22}H_{44}B_2Cl_2FeN_2Si_4$  (597.31): C 44.24, H 7.42, N 4.69; gef. C 44.29, H 7.56, N 4.48.

### 8.3 Darstellung von $[Fe(\eta^5-C_5H_4)_2Al(o-C_6H_4CH_2NMe_2)]_2$ (**239**)

Eine Suspension von  $[Fe(\eta^5-C_5H_4Li)_2]\cdot(tmeda)$  (**23**) (0.50 g, 1.59 mmol) in Toluol (30 mL) wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb 1 h tropfenweise mit einer Lösung von  $Cl_2Al(o-C_6H_4CH_2NMe_2)$  (**238**) (0.39 g, 1.67 mmol) in Toluol (10 mL) versetzt, nach 30 min langsam auf RT erwärmt und für 24 h bei RT gerührt. Das entstandene LiCl wird abfiltriert, mit Toluol ( $3\times 5\text{ mL}$ ) gewaschen und das Filtrat im HV zur Trockne gebracht. Der dunkelrote Rückstand wird in thf (2 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Hexan gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Heptan ( $3\times 3\text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet. Hiernach wird das Produkt,  $[Fe(\eta^5-C_5H_4)_2Al(o-C_6H_4CH_2NMe_2)]_2$  (**239**) (0.47 g, 0.68 mmol, 86%) in Form eines orangefarbenen Pulvers erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.75 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 3.33 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.99 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.44 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.53 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.19 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.98 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.32 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.44 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.57 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 45.62 (NMe<sub>2</sub>), 66.51 (CH<sub>2</sub>), 71.28, 71.39, 75.51, 75.86 (C<sub>aryl</sub>H), 124.48, 127.34, 138.02, 145.21 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 690 (100) [M<sup>+</sup>], 529 (13) [M<sup>+</sup>-Al(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)], 345 (23) [M<sup>2+</sup>], 186 (55) [Fc<sup>+</sup>], 135 (31) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>], 91 (23) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 56 (11) [Fe<sup>+</sup>]; **CV** (vs. Ferrocen):  $E_{1/2}$  = -316 mV,  $E_{1/2}$  = 15 mV.

#### 8.4 Versuchte Darstellung von [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Al(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (242)

Die Synthese von [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Al(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] wurde auf verschiedene Weise versucht, z.B.: Eine Suspension von [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li)<sub>2</sub>](tmeda) (**93**) (0.18 g, 0.54 mmol) in Toluol (20 mL) wird auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von Cl<sub>2</sub>Al(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>) (**238**) (0.13 g, 0.55 mmol) in Toluol (10 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach vollendeter Zugabe für weitere 2 h bei -78 °C gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach Entfernen aller unlöslichen Bestandteile durch Filtration wird das braune Filtrat auf ein Volumen von 4 mL eingengt und bei -70 °C aufbewahrt. Hiernach wird eine geringe Menge [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Al(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**242**) (0.01 g, 13.62  $\mu$ mol, 3%) in Form eines dunkelbraunen Feststoffs isoliert. Die Isolierung von größeren Mengen **242** scheitert bei allen weiteren Versuchen und es werden nur Bis(benzol)chrom und Zersetzungsprodukte isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.71 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 3.26 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.31 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.48 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.63 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.58 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.02 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.36 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.50 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.48 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); **MS** (EI):  $m/z$  (%) = 734 (12) [M<sup>+</sup>], 367 (21) [M<sup>2+</sup>], 238 (12) [PhAlC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>], 135 (18) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>], 91 (32) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 78 (100) [Ph<sup>+</sup>], 58 (60) [CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>], 52 (48) [Cr<sup>+</sup>], 44 (28) [NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>].

#### 8.5 Synthese von [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (248)

Eine Suspension von [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li)<sub>2</sub>](tmeda) (**93**) (0.51 g, 1.52 mmol) in Hexan (10 mL) wird bei -30 °C tropfenweise mit einer Lösung von Me<sub>3</sub>SiCl (0.41 g, 3.79 mmol) in Hexan (3 mL) versetzt, auf RT erwärmt und über einen Zeitraum von 18 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand mit Pentan (10 mL) extrahiert. Unlösliche Komponenten werden durch Filtration abgetrennt und die resultierende orangefarbene Lösung auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Lagerung bei -30 °C liefert [Cr( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**248**)

(0.38 g, 1.08 mmol, 71%) in Form eines orange-braunen, kristallinen Feststoffs, welcher mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3\times 3\text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet wird.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.25$  (bs, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 4.30 (bs, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.42$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 74.43, 76.19 ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ ), 76.73 ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ ), 78.26 ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.9$ ; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{CrSi}_2$  (352.58): C 61.32, H 8.00; gef. C 61.47, H 8.43.

### 8.6 Darstellung von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2]$ (**249**)

Eine Lösung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]\cdot(\text{tmeda})$  (**23**) (0.40 g, 1.27 mmol) in thf (20 mL) wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und über einen Zeitraum von 2 h tropfenweise mit einer Lösung von  $\text{Cl}_4\text{Si}_2\text{Mes}_2$  (0.56 g, 1.27 mmol) in thf (5 mL) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der Rückstand mit Heptan (20 mL) extrahiert. Entstandenes LiCl wird mit Hilfe einer Filterkanüle abfiltriert und das orangefarbene Filtrat auf ein Volumen von 10 mL eingengt. Kristallisation bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2]$  (**249**) (0.37 g, 0.67 mmol, 53%) in Form eines orangefarbenen Pulvers, welcher mit kaltem Pentan ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3\times 3\text{ mL}$ ) gewaschen und im HV getrocknet wird.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.03$  (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ ), 2.55 (s, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ ), 4.00 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.14 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.19 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.02 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.63 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 20.97$  ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ ), 25.70 ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ ), 70.56 ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ ), 72.98, 73.45, 73.96, 77.07 ( $\text{C}_{\text{arylH}}$ ), 129.85, 130.41, 140.83, 145.16 ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.4$ ; **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{FeSi}_2$  (549.46): C 61.21, H 5.50; gef. C 61.04, H 5.83.

### 8.7 Versuchte Darstellung von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}_2\text{Mes}_2]$ (**250**)

Die Synthese von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}_2\text{Mes}_2]$  (**250**) wird auf verschiedene Arten durch Reduktion von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2]$  (**249**) mit geeigneten Reduktionsmitteln versucht.

**a)** Wie aus Tabelle 14 hervorgeht, führen die Umsetzungen von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2]$  mit Li in  $\text{Et}_2\text{O}$ , mit Alkalimetallen (Na, K) in Toluol bzw. thf, mit BuLi bzw.  $^t\text{BuLi}$  in Heptan sowie mit  $\text{C}_8\text{K}$  in Toluol bzw. thf zu keiner Reaktion. In allen Fällen wird nach Entfernen der flüchtigen

Bestandteile im HV, Extraktion der Rückstände mit Heptan und NMR-spektroskopische Untersuchung der resultierenden orangefarbenen Lösungen lediglich die Ausgangsverbindung  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2]$  (**249**) identifiziert.

**b)** Die Reaktionen von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2]$  mit Li in thf, mit  $[\text{MC}_{10}\text{H}_8]$  (M = Li, Na) in thf sowie mit K/18-Krone-6 in thf liefern nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV schwarze Feststoffe, die in keinem gängigen organischen Lösemittel löslich sind, weshalb hier von Zersetzung ausgegangen werden muss.

**c)** Die Umsetzung einer Lösung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Mes}_2]$  (**249**) (0.10 g, 0.18 mmol) mit  $[\text{LiC}_{10}\text{H}_8]$  (0.36 mmol) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in dme (20 mL) führt zu einer sofortigen Entfärbung der grünen  $[\text{LiC}_{10}\text{H}_8]$ -Lösung. Der Ansatz wird für weitere 2 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und Extraktion des roten Rückstands mit Heptan (10 mL) liefert eine tiefrote Lösung, welche auf ein Volumen von 3 mL eingengt und bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  zur Kristallisation aufbewahrt wird. Da hierbei kein Feststoff erhalten werden kann, wird der Ansatz erneut zur Trockne gebracht und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Aufgrund der Gegenwart von mehreren Nebenprodukten können die Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale nicht zugeordnet werden. Die Zusammensetzung dieser Verbindung kann auch aus den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanzen ( $\delta = -40.3, -33.7, -22.1$ ) nicht abgeleitet werden.

## 9 DFT-Rechnungen

Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN 03 Programm-Paket durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten mit DFT-Methoden unter Verwendung des B3LYP Hybridfunktionals. Für alle Nichtmetallatome und Lithium wurden die 6-31G(d,p) Basissatzfunktionen verwendet, wohingegen für alle Schwermetallatome die relativistischen Stuttgart *small-core-ECP*-Basissatzfunktionen angewendet wurden. Die Geometrien aller berechneten Verbindungen wurde ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert ( $C_1$ -Symmetrie), mit Ausnahme des dilithiierten Mangan-Komplexes **216**; in diesem Fall wurden ausschließlich die kristallographischen Koordinaten verwendet. Die B3LYP-Methode führte in manchen Fällen zu Konvergenz-Problemen bei den Geometrieoptimierungen, weshalb in diesen Fällen das Integrationsgitter der numerischen Integration von dem Standardwert (95,590) auf (97,770) bzw,

(99,974) erhöht wurde. Die chemischen NMR-Verschiebungen wurden mit der GIAO-Methode berechnet und auf TMS ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR),  $\text{B}_2\text{H}_6$  ( $^{11}\text{B}$ -NMR; die Umrechnung auf den üblichen Standard  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  erfolgte mit dem Wert  $\delta = 16.6$  ppm für gasförmiges  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) oder  $\text{Me}_4\text{Sn}$  ( $^{119}\text{Sn}$ -NMR) referenziert. Die Elektronen-Lokalisierungs-Funktionen (ELF) wurden mit Hilfe des TopMoD-Programmpakets berechnet. Die Wiberg-Bindungsindizes wurden mit Hilfe des NBO 5-Programms bestimmt. Die Darstellungen der Molekülorbitale wurden mit Hilfe von Molekel 4.3 erstellt. Elektronische Anregungsenergien wurden unter Verwendung zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT, GAUSSIAN 03) berechnet.

**Tabelle 16.** Grundzustandsenergien [a.u.] für die berechneten Moleküle ( $C_1$ -Symmetrie).

Verbindung	$E_h$ [a.u.]
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ( <b>139</b> )	-551.4878519
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SiMe}_2]$ ( <b>140</b> )	-919.6194496
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ ( <b>142</b> )	-869.2221760
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ ( <b>187</b> )	-1448.5047054
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Si}_2\text{Me}_4]$ ( <b>191</b> )	-1288.999169
$\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{GeMe}_2$ ( <b>192</b> )	-2704.8545368
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{SnMe}_2]$ ( <b>193</b> )	-1252.82847536
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{Cl})\text{N}^i\text{Pr}_2)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{B}(\text{Cl})\text{N}^i\text{Pr}_2)]$ ( <b>194</b> )	-2104.2458404
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_3)]$ ( <b>195</b> )	-1368.8572478
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{GeMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{GeMe}_3)]$ ( <b>196</b> )	-4939.3258286
$[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{SnMe}_3)]$ ( <b>197</b> )	-796.5352048
$[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})_2\cdot(\text{pmdta})_2]$ ( <b>216</b> )	-2129.45579648



## VI Literatur

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [2] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 665–668.
- [3] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 146–148.
- [4] D. Seyferth, *Organometallics* **2002**, *21*, 1520–1530.
- [5] D. Seyferth, *Organometallics* **2002**, *21*, 2800–2820.
- [6] R. Toni, R. L. Haltermann, *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- [7] N. J. Long, *Metallocenes - An Introduction to sandwich complexes*, Blackwell Science Ltd., Oxford **1998**.
- [8] A. Togni, *Ferrocenes*, Wiley-VCH, Weinheim **1995**.
- [9] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217–295.
- [10] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1–17.
- [11] P. Jutzi, N. Burford, *Main Group Metallocenes in Metallocenesm*, Vol. I, 3-54, Wiley-VCH **1998**.
- [12] E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch* **1954**, *9b*, 618–619.
- [13] A. P. Cox, L. F. Thomas, J. Sheridan, *Nature* **1958**, *181*, 1157–1158.
- [14] A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 949–950; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, *11*, 930–932.
- [15] F. W. Siegert, H. J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 141–145.
- [16] O. Khan, A. Dormond, J. P. Letourneux, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 149–162.
- [17] R. D. Rogers, R. V. Bynum, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5238–5239.
- [18] E. O. Fischer, Y. Hristidu, *Z. Naturforsch* **1962**, *173*, 275–276.
- [19] T. J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2497–2499.
- [20] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143–1170.
- [21] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255–270.
- [22] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413–1418.
- [23] H. Braunschweig, M. Gross, M. Kraft, M. O. Kristen, D. Leusser, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3282–3283.
- [24] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [25] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schäfer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867–869.
- [26] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649–1651.
- [27] J. Okuda, S. Verch, T. P. Spaniol, R. Stürmer, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1429–1431.

- [28] F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 245–248.
- [29] J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 209–215.
- [30] E. W. Neuse, H. Rosenberg, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **1970**, 4, 1–145.
- [31] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, 13, 3703–3710.
- [32] H. Braunschweig, M. Groß, *persönliche Mitteilung*.
- [33] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1019–1021; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, 33, 989–991.
- [34] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2354–2356.
- [35] F. Schaper, O. Wrobel, R. Schwoerer, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **2004**, 23, 3552–3555.
- [36] M. J. Drewitt, S. Barlow, D. O'Hare, J. M. Nelson, P. Nguyen, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, 2153–2154.
- [37] S. Fox, J. P. Dunne, M. Tacke, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3039–3046.
- [38] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1927–1928; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 1803–1804.
- [39] C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 727–729; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 684–685.
- [40] W. Buchowicz, L. B. Jerzykiewicz, A. Krasinska, S. Losi, A. Pietrzykowski, P. Zanello, *Organometallics* **2006**, 25, 5076–5082.
- [41] K. L. Rinehart, R. J. Curby, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3290–3291.
- [42] M. Rausch, M. Vogel, H. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 900–903.
- [43] M. D. Rausch, D. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 127–136.
- [44] M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 76–82.
- [45] U. Vogel, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3383–3387; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 3321–3325.
- [46] C. Elschenbroich, F. Stohler, *Chimia* **1974**, 28, 730–731.
- [47] C. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics* **1990**, 9, 889–897.
- [48] C. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 157–163.
- [49] M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 279–291.
- [50] C. Elschenbroich, F. Paganelli, M. Nowotny, B. Neumueller, O. Burghaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1599–1606.



- [51] M. Walczak, K. Walczak, R. Mink, M. D. Rausch, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6382–6388.
- [52] I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. J. Rettig, *Organometallics* **1985**, *4*, 2196–2201.
- [53] W. Clegg, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, D. M. Tooke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4020–4023; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3902–3905.
- [54] P. C. Andrikopoulos, D. R. Armstrong, W. Clegg, C. J. Gilfillan, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, J. A. Parkinson, D. M. Tooke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11612–11620.
- [55] E. Hevia, G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. C. Sherrington, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 70–74; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 68–72.
- [56] K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **2001**, 1678–1679.
- [57] H. R. L. Barley, W. Clegg, S. H. Dale, E. Hevia, G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6172–6175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6018–6021.
- [58] J. Garcia-Alvarez, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1123–1126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1105–1108.
- [59] I. Saenger, J. B. Heilmann, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2006**, 2027–2029.
- [60] K. Venkatasubbaiah, A. G. DiPasquale, M. Bolte, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6992–6995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6838–6841.
- [61] H. Braunschweig, N. Buggisch, U. Englert, M. Homberger, T. Kupfer, D. Leusser, M. Lutz, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4840–4846.
- [62] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27–C28.
- [63] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2402–2406.
- [64] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Muller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433–2435; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2338–2340.
- [65] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jakle, A. Lough, I. Manners, *Abstr. Pap., 221<sup>st</sup> ACS National Meeting*, INOR–358, **2001**.
- [66] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 785–787.
- [67] C. L. Lund, J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2006**, *25*, 5817–5823.

- [68] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 4483–4488.
- [69] A. B. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Staley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6501–6506.
- [70] M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, K. H. Pannell, *Chem. Mat.* **1993**, *5*, 1389–1394.
- [71] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823–829.
- [72] K. H. Pannell, V. V. Dementiev, H. Li, F. Cervantes-Lee, M. T. Nguyen, A. F. Diaz, *Organometallics* **1994**, *13*, 3644–3650.
- [73] M. J. MacLachlan, A. J. Lough, W. E. Geiger, I. Manners, *Organometallics* **1998**, *17*, 1873–1883.
- [74] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *181*, 425–437.
- [75] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 4959–4966.
- [76] S. Zurcher, V. Gramlich, A. Togni, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 355–364.
- [77] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929–1931; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1805–1807.
- [78] F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117–2128.
- [79] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, J. S. Mahmoud, K. H. Pannell, *Organometallics* **1999**, *18*, 399–403.
- [80] T. Baumgartner, F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10062–10070.
- [81] D. Seyferth, H. P. Withers, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, C1–C5.
- [82] D. Seyferth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275–1282.
- [83] H. P. Withers, D. Seyferth, J. D. Fellmann, P. E. Garrou, S. Martin, *Organometallics* **1982**, *1*, 1283–1288.
- [84] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig, A. J. Willis, *Organometallics* **1983**, *2*, 128–135.
- [85] C. H. Honeyman, D. A. Foucher, F. Y. Dahmen, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5503–5512.
- [86] M. Herberhold, F. Hertel, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 352–357.

- [87] M. Herberhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1985–1987; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1837–1839.
- [88] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1633–1635; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1506–1508.
- [89] R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976–10986.
- [90] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817–1822.
- [91] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [92] K. L. Rinehart, A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4111–4112.
- [93] M. B. Laing, K. N. Trueblood, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1965**, *19*, 373–381.
- [94] H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 4343–4351.
- [95] J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035–7036.
- [96] J. M. Nelson, P. Nguyen, R. Petersen, H. Rengel, P. M. Macdonald, A. J. Lough, I. Manners, N. P. Raju, J. E. Greedan, S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 573–584.
- [97] V. V. Dement'ev, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, H. Sharma, K. H. Pannell, M. T. Nguyen, A. Diaz, *Organometallics* **1993**, *12*, 1983–1987.
- [98] K. Mochida, N. Shibayama, M. Goto, *Chem. Lett.* **1998**, 339–340.
- [99] H. R. Allcock, K. D. Lavin, G. H. Riding, P. R. Suszko, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2337–2347.
- [100] R. A. Saraceno, G. H. Riding, H. R. Allcock, A. G. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 980–982.
- [101] V. K. Aggarwal, D. Jones, M. L. Turner, H. Adams, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 263–266.
- [102] M. A. Buretea, T. D. Tilley, *Organometallics* **1997**, *16*, 1507–1510.
- [103] R. Resendes, J. M. Nelson, A. Fischer, F. Jäkle, A. Bartole, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2116–2126.
- [104] A. Bartole-Scott, R. Resendes, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2004**, *23*, 6116–6126.
- [105] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 91–101.

- [106] P. J. Sinnema, P. J. Shapiro, D. M. J. Foo, B. Twamley, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10996–10997.
- [107] A. Davison, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, 321–334.
- [108] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, H. E. Maisel, W. Milius, M. Herberhold, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1703–1710.
- [109] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742.
- [110] S. Barlow, M. J. Drewitt, T. Dijkstra, J. C. Green, D. O'Hare, C. Whittingham, H. H. Wynn, D. P. Gates, I. Manners, J. M. Nelson, J. K. Pudelski, *Organometallics* **1998**, *17*, 2113–2120.
- [111] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 263–272.
- [112] S. Evans, J. C. Green, S. E. Jackson, B. Higginson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 304–311.
- [113] J. C. Green, S. E. Jackson, B. Higginson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 403–409.
- [114] C. Cauletti, J. C. Green, M. R. Kelly, P. Powell, J. Van Tilborg, J. Robbins, J. Smart, *J Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, *19*, 327–353.
- [115] J. C. Green, *Structure and Bonding* **1981**, *43*, 37–112.
- [116] D. L. Zechel, D. A. Foucher, J. K. Pudelski, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1893–1899.
- [117] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, A. J. Lough, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Organometallics* **1995**, *14*, 2470–2479.
- [118] D. P. Gates, R. Rulkens, R. Dirk, P. Nguyen, J. K. Pudelski, R. Resendes, H. Braunschweig, I. Manners, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *124&125*, 561–565.
- [119] A. Houlton, J. R. Miller, R. M. G. Roberts, J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2181–2184.
- [120] J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3513–3516.
- [121] R. H. Herber, K. Temple, I. Manners, M. Buretea, T. D. Tilley, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *287*, 152–158.
- [122] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131–168.
- [123] I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857–865.
- [124] P. Nguyen, P. Gomez-Elipse, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515–1548.
- [125] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5174–5197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104.
- [126] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.

- [127] O. E. Ayers, S. P. McManus, C. U. Pittman, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1973**, *11*, 1201–1212.
- [128] Y. Sasaki, L. L. Walker, E. L. Hurst, C. U. Pittman, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1973**, *11*, 1213–1224.
- [129] N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *41*, 149–179.
- [130] A. Abe, N. Kimura, S. Tabata, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6238–6243.
- [131] J. E. Sheats, C. E. Carraher, C. U. Pittmans, *Metal Containing Polymer Systems*, Plenum, New York **1985**.
- [132] R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2. Aufl., Chapman & Hall, London **1991**.
- [133] R. Rulkens, R. Resendes, A. Verma, I. Manners, K. Murti, E. Fossum, P. Miller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8165–8171.
- [134] D. A. Foucher, C. H. Honeyman, J. M. Nelson, B. Z. Tang, I. Manners, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1843–1845; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 1709–1711.
- [135] I. Manners, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 68–71.
- [136] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797–798.
- [137] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121–12122.
- [138] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102–4114.
- [139] Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637–641.
- [140] N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **1995**, 2263–2264.
- [141] K. Temple, F. Jäkle, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1355–1364.
- [142] P. Gomez-Elipe, R. Resendes, P. M. Macdonald, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8348–8356.
- [143] J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, *15*, 2195–2197.
- [144] K. Temple, A. J. Lough, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2799–2806.
- [145] J. B. Sheridan, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 711–713.
- [146] T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, *19*, 5005–5009.
- [147] M. Tanabe, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11434–11435.
- [148] R. Resendes, P. Nguyen, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **1998**, 1001–1002.
- [149] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926–1927.

- [150] S. Barlow, A. L. Rohl, S. Shi, C. M. Freeman, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7578–7592.
- [151] M. J. MacLachlan, I. Manners, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 675–681.
- [152] M. Ginzburg, J. Galloro, F. Jäkle, K. N. Power-Billard, S. Yang, I. Sokolov, C. N. C. Lam, A. W. Neumann, I. Manners, G. A. Ozin, *Langmuir* **2000**, *16*, 9609–9614.
- [153] I. Manners, *Science* **2001**, *294*, 1664–1666.
- [154] J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, G. J. Vancso, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1599–1602.
- [155] G. E. Southard, M. D. Curtis, *Organometallics* **2001**, *20*, 508–522.
- [156] X. S. Wang, A. Arsenault, G. A. Ozin, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12686–12687.
- [157] S. B. Clendenning, S. Han, N. Coombs, C. Paquet, M. S. Rayat, D. Grozea, P. M. Brodersen, R. N. S. Sodhi, C. M. Yip, Z. H. Lu, I. Manners, *Adv. Mat.* **2004**, *16*, 291–296.
- [158] S. B. Clendenning, S. Aouba, M. S. Rayat, D. Grozea, J. B. Sorge, P. M. Brodersen, R. N. S. Sodhi, Z. H. Lu, C. M. Yip, M. R. Freeman, H. E. Ruda, I. Manners, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 215–219.
- [159] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Science* **2000**, *287*, 1460–1463.
- [160] J. A. Massey, M. A. Winnik, I. Manners, V. Z. H. Chan, J. M. Ostermann, R. Enchelmaier, J. P. Spatz, M. Möller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3147–3148.
- [161] T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2068–2069.
- [162] M. Tanabe, S. C. Bourke, D. E. Herbert, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6036–6040; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5886–5890.
- [163] S. C. Bourke, M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1989–2000.
- [164] T. Mizuta, M. Onishi, T. Nakazono, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics* **2002**, *21*, 717–726.
- [165] T. Mizuta, T. Yamasaki, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics* **1996**, *15*, 1093–1100.
- [166] W. Finckh, B. Z. Tang, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1992**, *11*, 2904–2911.
- [167] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1545–1546; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1508–1510.
- [168] W. Uhl, I. Hahn, A. Jantschak, T. Spies, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 300–303.

- [169] A. Althoff, P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, A. Stammler, H. G. Stammler, *Organometallics* **2002**, *21*, 3018–3022.
- [170] A. Althoff, P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, A. Stammler, H. G. Stammler, *Organometallics* **2003**, *22*, 2766–2774.
- [171] J. C. Smart, B. L. Pinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 956–957.
- [172] M. Scheibitz, R. F. Winter, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 954–957; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 924–927.
- [173] J. A. Schachner, G. A. Orłowski, J. W. Quail, H. B. Kraatz, J. Müller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 454–459.
- [174] U. T. Müller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700–716; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 702–717.
- [175] G. Calleja, F. Carre, G. Cerveau, P. Labbe, L. Coche-Guerente, *Organometallics* **2001**, *20*, 4211–4215.
- [176] A. Clearfield, C. J. Simmons, H. P. Withers, D. Seyferth, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *75*, 139–144.
- [177] G. Utri, K. E. Schwarzahans, G. M. Allmaier, *Z. Naturforsch.* **1990**, *B45*, 755–762.
- [178] H. Brunner, J. Klankermayer, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 211–219.
- [179] Y. Imamura, T. Mizuta, K. Miyoshi, *Organometallics* **2006**, *25*, 882–886.
- [180] J. L. Atwood, B. L. Bailey, B. L. Kindberg, W. J. Cook, *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 2297–2298.
- [181] J. L. Atwood, A. L. Shoemaker, *Chem. Commun.* **1976**, 536–537.
- [182] R. D. Rogers, W. J. Cook, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 279–282.
- [183] H. Braunschweig, G. K. B. Clentsmith, S. Hess, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1274–1277.
- [184] H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1968–1970.
- [185] C. Elschenbroich, A. Bretschneider-Hurley, J. Hurley, W. Massa, S. Wocadlo, J. Pebler, E. Reijerse, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5421–5424.
- [186] C. Elschenbroich, A. Bretschneider-Hurley, J. Hurley, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, E. Reijerse, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 743–745.
- [187] K. C. Hultsch, J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5496–5502.
- [188] C. Elschenbroich, E. Schmidt, R. Gondrum, B. Metz, O. Burghaus, W. Massa, S. Wocadlo, *Organometallics* **1997**, *16*, 4589–4596.

- [189] C. Elschenbroich, E. Schmidt, B. Metz, K. Harms, *Organometallics* **1995**, *14*, 4043–4045.
- [190] C. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 560–561; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 531–532.
- [191] M. L. H. Green, I. Treurnicht, J. A. Bandy, A. Gourdon, K. Prout, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 145–165.
- [192] H. Braunschweig, *persönliche Mitteilung*.
- [193] A. Berenbaum, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 2057–2058.
- [194] K. Jonas, W. Ruessler, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 904–905; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 927–928.
- [195] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2213–2226.
- [196] H. P. Fritz, J. Manchot, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 8–14.
- [197] R. G. Denning, R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4619–4622.
- [198] S. Evans, J. C. Green, S. E. Jackson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1972**, *68*, 249–258.
- [199] S. Yu. Ketkov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, C38–C40.
- [200] S. Y. Ketkov, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 225–231.
- [201] D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, C60–C62.
- [202] D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 421–429.
- [203] D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 83–88.
- [204] M. Buhl, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *107*, 336–342.
- [205] A. J. Bridgeman, C. J. Empson, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2252–2262.
- [206] M. Herberhold, T. Hofmann, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 175–183.
- [207] B. Wrackmeyer, T. Hofmann, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 255–258.
- [208] M. Herberhold, T. Hofmann, S. Weinberger, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **1997**, *B52*, 1037–1042.
- [209] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5646–5650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5530–5534.
- [210] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones, *Organometallics* **2007**, *26*, 417–424.
- [211] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25*, 4433–4435.



- [212] A. Bartole-Scott, H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, I. Manners, T. L. Nguyen, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1266–1273.
- [213] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792–5796; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651.
- [214] M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2005**, 1729–1731.
- [215] I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2328–2330; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2158–2160.
- [216] N. Wiberg, H. S. Hwang-Park, P. Mikulcik, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 239–253.
- [217] M. Nanjo, E. Nanjo, K. Mochida, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2961–2967.
- [218] R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6048–6055.
- [219] T. L. Brown, L. M. Seitz, B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3245.
- [220] W. M. Scovell, B. Y. Kimura, T. G. Spiro, *J. Coord. Chem.* **1971**, *1*, 107–114.
- [221] E. O. Fischer, H. P. Fritz, J. Manchot, E. Priebe, R. Schneider, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1418–1423.
- [222] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance, Spectroscopy of Boron Compounds*, Vol.14, in *NMR: Basic Principles and Progress*, Springer, Berlin **1978**.
- [223] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722.
- [224] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [225] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [226] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [227] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [228] T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392–402.
- [229] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4032–4037.
- [230] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694.
- [231] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.
- [232] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.

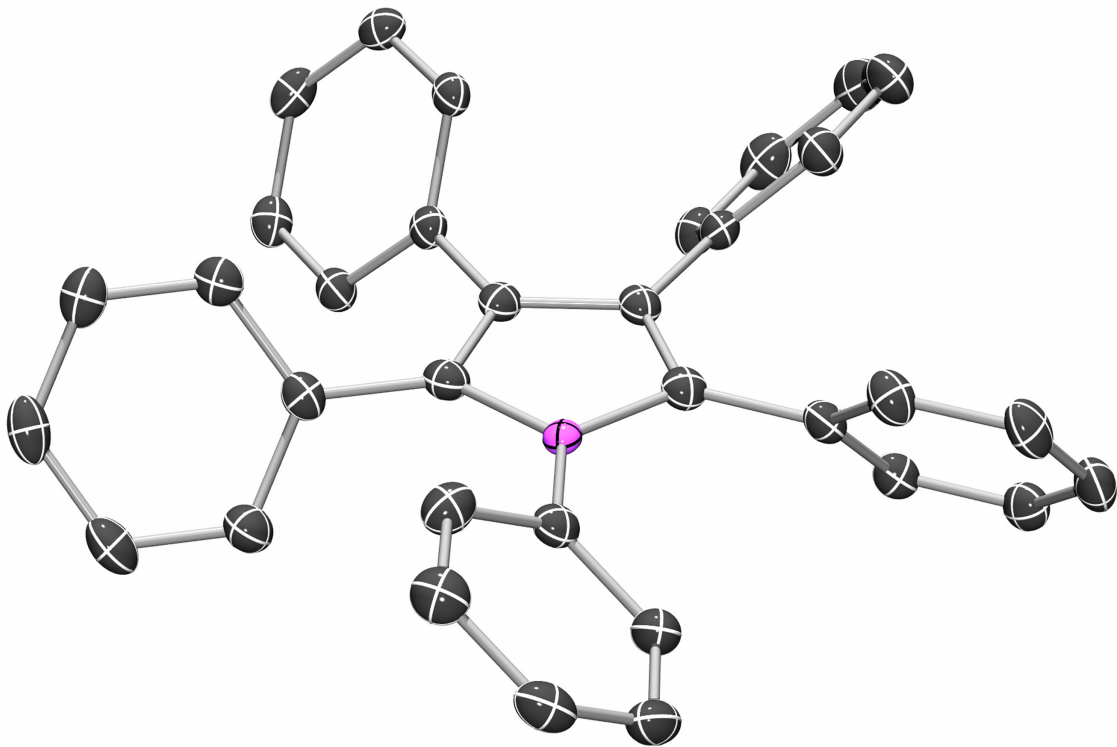
- [233] C. Elschenbroich, J. Plackmeyer, M. Nowotny, A. Behrendt, K. Harms, J. Pebler, O. Burghaus, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7427–7439.
- [234] C. Elschenbroich, M. Wünsch, A. Behrend, B. Metz, B. Neumüller, K. Harms, *Organometallics* **2005**, *24*, 5509–5517.
- [235] V. Beck, A. R. Cowley, D. O'Hare, *Organometallics* **2004**, *23*, 4265–4270.
- [236] J. Wang, P. H. Acioli, J. Jellinek, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2812–2813.
- [237] A. Holladay, M. R. Churschill, J. A. A. Wong, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2195–2198.
- [238] H. Hommer, H. Nöth, H. Sachdev, M. Schmidt, H. Schwenk, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1187–1194.
- [239] K. Biermann, P. Pätzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2313–2315.
- [240] P. S. Engel, W. X. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1830–1835.
- [241] D. S. Laitar, E. Y. Tsui, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11036–11037.
- [242] N. J. Bell, A. J. Cox, N. R. Cameron, J. S. O. Evans, T. B. Marder, M. A. Duin, C. J. Elsevier, X. Baucherel, A. A. D. Tulloch, R. P. Tooze, *Chem. Commun.* **2004**, 1854–1855.
- [243] R. S. Paonessa, A. L. Prigano, W. C. Trogler, *Organometallics* **1985**, *4*, 647–657.
- [244] M. Suginome, Y. Ito, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1925–1934.
- [245] M. Suginome, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 218–229.
- [246] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2905–2917.
- [247] C. J. Groenenboom, H. J. de Liefde Meijer, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 235–240.
- [248] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 94–95; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, *2*, 44.
- [249] B. Demerseman, P. H. Dixneuf, J. Douglade, R. Mercier, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3942–3947.
- [250] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, R. Schmid, *Organometallics* **2005**, *24*, 3163–3171.
- [251] K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, S. Yu. Ketkov, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 130–141.
- [252] G. Menconi, N. Kaltsoyannis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1189–1197.
- [253] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407–447.
- [254] J. F. Harrod, A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1133–.
- [255] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21.
- [256] M. A. Schröder, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 345–358.
- [257] C. L. Randolph, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3366–3374.

- [258] W. S. Palmer, K. A. Wörpel, *Organometallics* **1997**, *16*, 1097–1099.
- [259] A. Naka, S. Okazaki, M. Hayashi, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 35–41.
- [260] H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 931–932.
- [261] D. Seyferth, E. W. Goldman, J. Escudie, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 337–352.
- [262] C. W. Carlson, R. West, *Organometallics* **1983**, *2*, 1801–1807.
- [263] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1987**, S1–.
- [264] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8893–8906.
- [265] C. L. Lund, J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9313–9320.
- [266] R. A. Brown, A. Houlton, R. M. G. Roberts, J. Silver, C. S. Frampton, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2611–2619.
- [267] A. J. Blake, F. R. Mayers, A. G. Osborne, D. R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2379–2383.
- [268] M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Meade, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 1–11.
- [269] G. Masson, P. Beyer, P. W. Cyrund, A. J. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3720–3730.
- [270] M. Ciampolini, G. P. Speroni, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 45–49.
- [271] F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, E. Vanni, *C. R. Chimie* **1999**, *2*, 311–319.
- [272] P. Sobota, J. Utko, S. Szafert, Z. Janas, T. Glowiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3469–3473.
- [273] H. C. Brown, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 675–683.
- [274] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [275] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [276] R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1451–1452; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1336–1338.
- [277] H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2547–2550; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2441–2444.
- [278] L. B. Han, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **1999**, 395–402.
- [279] P. Pätzold, H. Grundke, *Synthesis* **1973**, 635–660.
- [280] P. Pätzold, H. P. Biermann, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3678–3688.
- [281] P. Pätzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811–3827.
- [282] P. Pätzold, T. Schmitz, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 747–750.

- [283] H. Braunschweig, K. Uttinger, *persönliche Mitteilung*.
- [284] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H. W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584–603.
- [285] E. A. Seibold, L. E. Sutton, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1967.
- [286] H. Braunschweig, C. Burschka, G. K. B. Clentsmith, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4906–4908.
- [287] H. Braunschweig, J. Müller, B. Ganter, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7443–7444.
- [288] A. Haarland, In *Coordination Chemistry of Aluminium*, G. H. Robinson (Hrsg.), Wiley–VCH, Weinheim **1993**.
- [289] M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 904–913.
- [290] M. A. Carroll, D. A. Widdowson, D. J. Williams, *Synlett* **1994**, 1025–1026.
- [291] C. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 677–683.
- [292] E. Weiss, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 142–145.
- [293] D. A. Foucher, C. H. Honeyman, A. J. Lough, I. Manners, J. M. Nelson, *Acta Cryst., Section C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *51*, 1795–1799.
- [294] E. O. Fischer, A. Reckziegel, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2204–2208.
- [295] W. E. Silverthorn, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 54–61.
- [296] P. Geymayer, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 499–500.
- [297] W. Haubold, U. Kraatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *421*, 105–110.
- [298] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401–410.
- [299] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 119–121.
- [300] J. E. Baeckvall, J. E. Nystroem, R. E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3676–3686.
- [301] R. E. Ireland, R. S. Meissner, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4566–4568.
- [302] P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, C. Herber, S. T. Liddle, D. Lorono-Gonzalez, A. Parkin, S. Parsons, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4820–4828.
- [303] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877–878.
- [304] P. Brown, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 265–273.
- [305] J. Müller, U. Englert, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 493–497.
- [306] J. L. Shibley, R. West, C. A. Tessier, R. K. Hayashi, *Organometallics* **1993**, *12*, 3480–3484.

## Kapitel 2

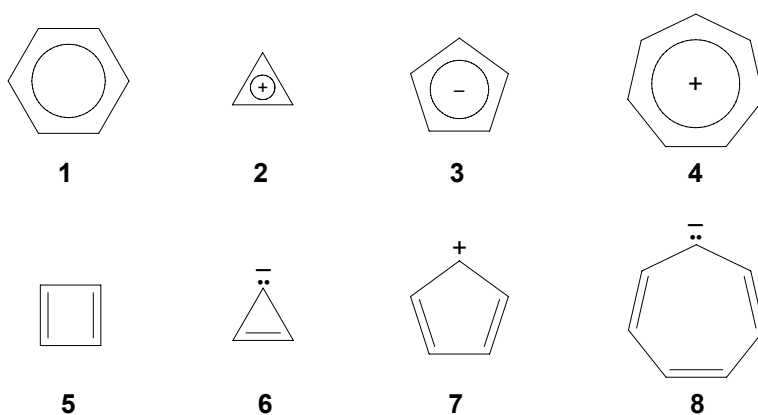
# Darstellung und Charakterisierung von Borolen





## I Einleitung

Aromatizität gehört zu den wichtigsten Konzepten in der Chemie. Wie die in den letzten Jahren zahlreich erschienenen Sonderausgaben<sup>[1]</sup> und Übersichtsartikel<sup>[2]</sup> belegen, ist sie auch heute noch von aktuellem Interesse und dies 182 Jahre nach der Entdeckung von Benzol (**1**) durch *M. Faraday*<sup>[3]</sup> und 142 Jahren nach der ersten Formulierung der Benzolstruktur durch *A. Kekulé*.<sup>[4;5]</sup> Wie viele weitere wichtige chemische Konzepte (z.B. Elektronegativität, van der Waals Radien, etc.) stellt die Aromatizität keine direkt messbare Größe dar und ist deshalb schwer zu definieren.<sup>[6;7]</sup> Der Begriff Aromatizität wurde ursprünglich zur Beschreibung der außergewöhnlichen Stabilität und Struktur von Benzol (**1**) bzw. Benzol-Derivaten eingeführt. Vor 70 Jahren hat *E. Hückel*<sup>[8-10]</sup> auf der Basis der von ihm entwickelten Molekülorbital-Theorie (HMO-Theorie) erstmals erklärt, warum zyklisch delokalisierte  $\pi$ -Systeme mit  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronen ähnlich wie Benzol ( $n = 1$ , 6  $\pi$ -Elektronen) besonders stabil sein sollen und damit als aromatisch zu klassifizieren sind. Zu den weiteren klassischen Beispielen für aromatische  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronensysteme zählen unter anderem auch das Cyclopropenyl-Kation (**2**), das Cyclopentadienyl-Anion (**3**) sowie das Tropylium-Kation (**4**) (Abb. 1).

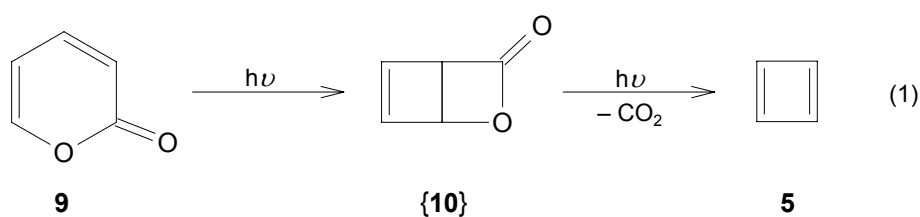


**Abbildung 1.** Aromatische  $4n + 2$  (**1–4**) und antiaromatische  $4n$   $\pi$ -Elektronensysteme (**5–8**).

Als Aromatizitätskriterien<sup>[11]</sup> werden heute im Allgemeinen die durch Bindungsdelokalisierung<sup>[12]</sup> bedingten strukturellen, energetischen und magnetischen Eigenschaften wie der Längenausgleich von formalen Einfach- und Doppelbindungen,<sup>[13]</sup> die aromatische Stabilisierungsenergie (*aromatic stabilization energy*, ASE),<sup>[6;14]</sup> die kernunabhängige chemische Verschiebung (*nucleus independent chemical shift*, NICS)<sup>[15;16]</sup> und die Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität angeführt.<sup>[17]</sup> Die Triebkraft für die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in diesen Systemen und damit deren Eigenschaften wurde ursprünglich

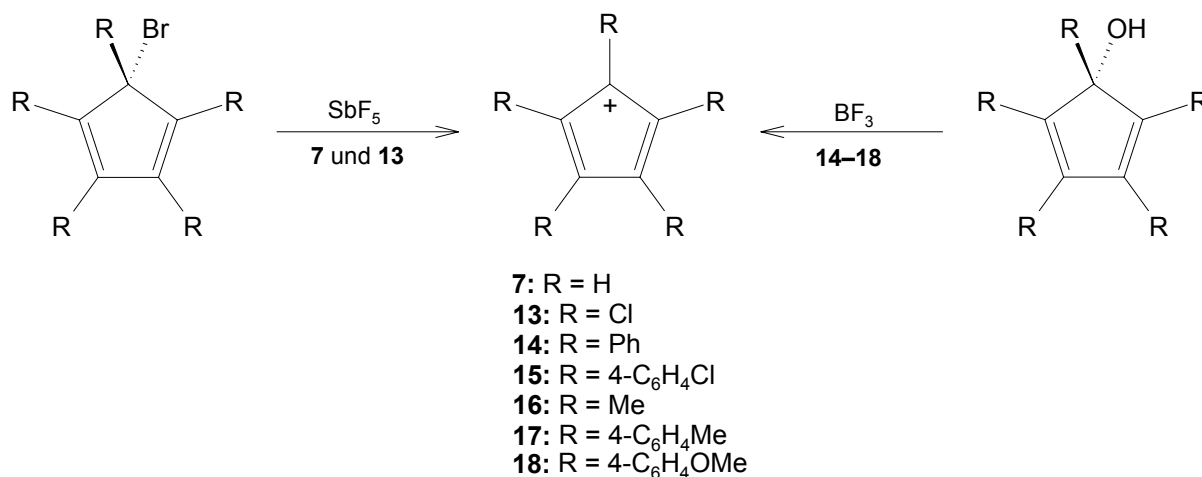
ausschließlich auf die zyklische Konjugation der  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronen zurückgeführt.<sup>[18]</sup> Eingehende theoretische Untersuchungen unter Verwendung von VB- (*valence bond*)<sup>[19-25]</sup> bzw. MO-Methoden<sup>[26]</sup> belegen, dass die thermodynamische Stabilität und die magnetischen Eigenschaften von aromatischen Systemen tatsächlich durch die Konjugation der  $\pi$ -Elektronen bestimmt werden. Seit den 1950er Jahren mehren sich jedoch die Hinweise, dass der Längenausgleich der Bindungen in Benzol (**1**) und dementsprechend die  $D_{6h}$ -Symmetrie nicht aus der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen hervorgeht, sondern ausschließlich aus den abstoßenden Orbitalwechselwirkungen des  $\sigma$ -Bindungsgerüsts ( $\Delta E_{\text{Pauli}}$ ), die aus einer Bindungslokalisierung resultieren würden.<sup>[27-34]</sup>

Der HMO-Methode nach sollten planare Moleküle wie Cyclobutadien (**5**), das Cyclopropenyl-Anion (**6**), das Cyclopentadienyl-Kation (**7**) oder das Cycloheptatrienyl-Anion (**8**) mit  $4n$   $\pi$ -Elektronen offenschalige Strukturen mit einem Triplett-Grundzustand aufweisen. Aus der geringen Acidität von substituierten Cyclopropenen hat später *R. Breslow* geschlossen, dass die zyklische Konjugation von  $4n$   $\pi$ -Elektronen zu einer als antiaromatisch bezeichneten Destabilisierung des Systems führt.<sup>[35-37]</sup> Aufgrund der  $D_{nh}$ -Symmetrie und der Orbitalentartung ist jedoch zusätzlich noch ein Singulett-Zustand mit einer auf die Jahn-Teller-Verzerrung zurückzuführenden deformierten Molekülstruktur zu berücksichtigen, welcher unter bestimmten Umständen energetisch günstiger werden kann als der Triplett-Grundzustand.<sup>[38-41]</sup> Wie aus theoretischen Berechnungen hervorgeht, sollten **5** und **6** nicht planare Singulett-Grundzustände aufweisen, wohingegen bei **7** und **8** der  $D_{nh}$ -symmetrische Triplett-Zustand energetisch tiefer liegend ist.<sup>[11;42;43]</sup> Die Instabilität von zyklischen Verbindungen mit  $4n$   $\pi$ -Elektronen wird dadurch belegt, dass die Darstellung und insbesondere die Isolierung derartiger Spezies aufgrund der hohen Reaktivität bisher nur für einige wenige Beispiele bekannt ist. Cyclobutadien (**5**) ist hierbei das am besten untersuchte antiaromatische System und dessen Darstellung und Reaktivität war Gegenstand einer Reihe von Übersichtsartikeln.<sup>[44-51]</sup> Die Existenz von **5** konnte erstmals im Verlauf der Photolyse von  $\alpha$ -Pyron (**9**) in einer Argon-Matrix nachgewiesen werden (Gl. 1), wobei eine Isolierung aufgrund der ausgeprägten Reaktivität nicht möglich war.<sup>[52]</sup>





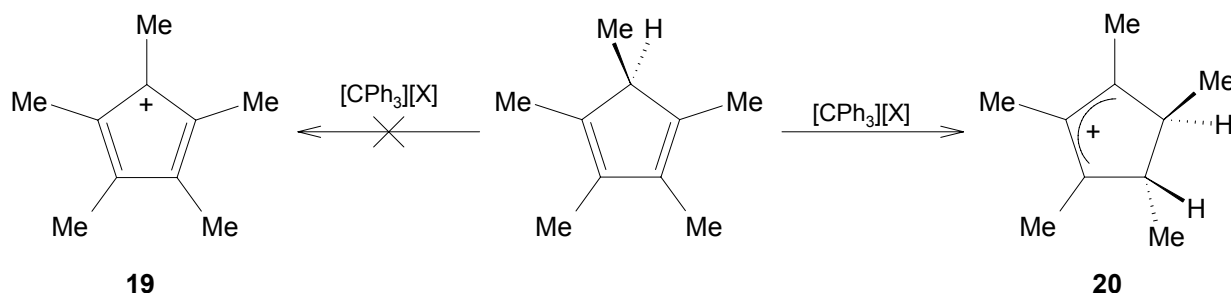
Sobald die Temperatur der Matrix erhöht wird und dementsprechend molekulare Diffusionsprozesse an Bedeutung gewinnen, geht **5** eine quantitative Dimerisierungsreaktion ein. Eine kinetische Stabilisierung wird sowohl durch  $\eta^4$ -Koordination an verschiedene Übergangsmetallzentren,<sup>[44;47]</sup> in Form von *push-pull*-Systemen, als auch durch Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten erreicht, wodurch eine Reihe von Derivaten dargestellt und vollständig charakterisiert werden konnten.<sup>[11;49]</sup> Im Gegensatz zum Grundkörper  $C_4H_4$  (**5**) sind  $C_4H^tBu_3$  (**11**) und  $C_4^tBu_4$  (**12**) stabile Moleküle, deren Molekülstrukturen im Kristall mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen bestimmt wurden. Während beispielsweise **12** bei Raumtemperatur eine nahezu ideale  $D_{4h}$ -Symmetrie aufweist, wird die theoretisch und experimentell vorhergesagte Bindungsalternanz und demnach die rechteckige  $D_{2h}$ -symmetrische Konstitution bei einer Messtemperatur von  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  bestätigt.<sup>[53-56]</sup> Die Bildungsenthalpie von Cyclobutadien (**5**) wurde mit Hilfe von verschiedenen experimentellen und quantenchemischen Experimenten bestimmt.<sup>[57;58]</sup> Kürzlich veröffentlichte Studien berichten einen Wert von  $(428\pm 16)\text{ kJ mol}^{-1}$ , woraus eine Ringspannung von  $(149\pm 12)\text{ kJ mol}^{-1}$  und eine antiaromatische Destabilisierungsenergie (ADE) von  $165\text{ kJ mol}^{-1}$  abgeleitet wurden.<sup>[58]</sup>



**Schema 1.** Generierung der antiaromatischen Cyclopentadienyl-Kationen **7** und **13–18** in Lösung.

Das Cyclopentadienyl-Kation (**7**) und dessen Derivate wurden insbesondere von *R. Breslow* intensiv untersucht.<sup>[59-62]</sup> Die unsubstituierte Stammverbindung  $C_5H_5^+$  (**7**) konnte durch Umsetzung von  $C_5H_5Br$  mit  $SbF_5$  bei 78 K generiert und EPR-spektroskopisch charakterisiert werden (Schema 1).<sup>[61]</sup> In Übereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen besitzt **7** eine planare,  $D_{5h}$ -symmetrische Struktur und einen Triplett-Grundzustand. Die ADE wurde mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen auf  $130\text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt.<sup>[15;16;63-66]</sup> Eine Reihe weiterer Derivate wurde durch Umsetzung der entsprechenden Cyclopentadienole mit starken Säuren wie

$\text{BF}_3$  bei tiefen Temperaturen dargestellt und spektroskopisch charakterisiert. Es hat sich gezeigt, dass neben **7** lediglich das Chlor-substituierte Derivat  $\text{C}_5\text{Cl}_5^+$  (**13**) einen Triplett-Grundzustand besitzt, wohingegen die Einführung größerer Substituenten in **14–18** zu einem energetisch tiefer liegenden Singulett-Grundzustand führen (Schema 1).<sup>[59]</sup> Diese Spezies wurden jedoch nicht isoliert, sondern durch Abfangreaktionen mit Methanol weitergehend untersucht. Durch ein spezielles Substitutionsmuster mit Stickstoffdonoren können stabile Cyclopentadienyl-Kationen als Feststoffe erhalten werden,<sup>[67]</sup> welche auch in Lösung bis zu einer Temperatur von 40 °C keine Anzeichen von Zersetzung zeigen. Bisher ist die eindeutige strukturelle Charakterisierung eines einfachen Cyclopentadienyl-Kations in keinem Fall beschrieben worden. *J. B. Lambert* und Mitarbeiter berichteten 2002 über die Reaktion von  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$  mit  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , wodurch  $[\text{C}_5\text{Me}_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (**19**), angeblich in Form einer thermisch stabilen und diamagnetischen Verbindung, isoliert und strukturell charakterisiert werden konnte.<sup>[68]</sup> Kurze Zeit später konnte von *G. Bertrand* aufgrund der kristallographischen und spektroskopischen Parameter jedoch gezeigt werden, dass die Formulierung von **19** als Cyclopentadienyl-Kation nicht korrekt ist, sondern dass **19** vielmehr ein Cyclopentenyl-Kation (**20**) darstellt (Schema 2).<sup>[69]</sup>

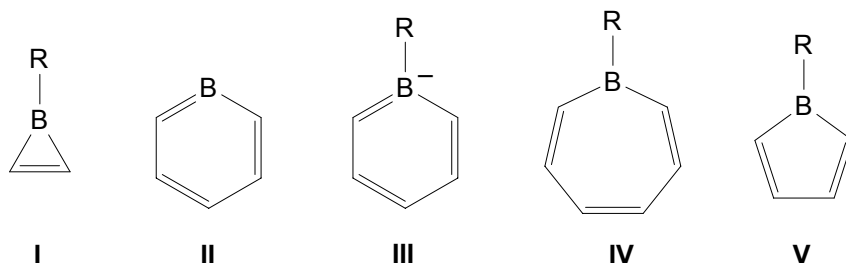


**Schema 2.** Darstellung des Cyclopentenyl-Kations **20**.

Das Cyclopropenyl-Anion (**6**)<sup>[35-37]</sup> und das Cycloheptatrienyl-Anion (**7**)<sup>[70-72]</sup> bzw. Derivate dieser Spezies konnten bisher nur in Lösung generiert und mit Hilfe von Abfangexperimenten sowie spektroskopischen Methoden charakterisiert werden.

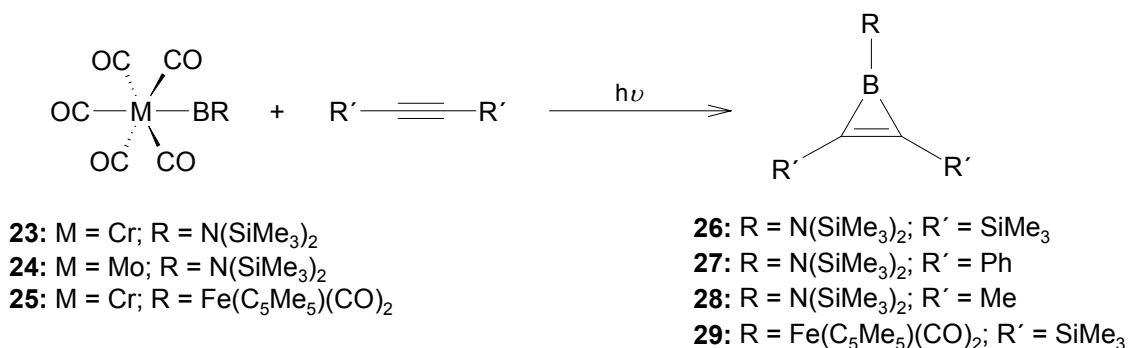
Der Austausch einer CR-Einheit in den carbozyklischen Systemen **1**, **2**, **4** und **7** durch ein Borzentrum oder ein BR-Fragment liefert die isoelektronischen Spezies **I–V** (Abb. 2). Diese ungesättigten, Bor-haltigen Heterozyklen sind aufgrund ihrer elektronischen Struktur von grundlegendem Interesse. Insbesondere die Fragestellung, inwieweit das  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Boratom die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in diesen konjugierten Systemen beeinflusst, wurde in der Vergangenheit eingehend untersucht. Eine Wechselwirkung des leeren  $\text{p}_z$ -Orbitals am Bor

mit dem Kohlenstoffgrundgerüst sollte zu zyklisch konjugierten  $4n + 2$  (I–IV) und  $4n$   $\pi$ -Elektronensystemen (V) und somit zu einer aromatischen Stabilisierung bzw. zu einer antiaromatischen Destabilisierung des gesamten  $\pi$ -Systems führen.



**Abbildung 2.** Potenziell aromatische (I–IV) bzw. antiaromatische (V) Bor-Heterozyklen.

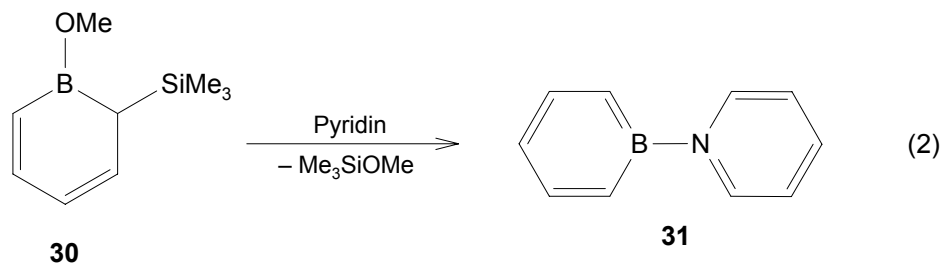
Boriren (I; R = H) ist isoelektronisch zum Cyclopropenyl-Kation (2) und stellt somit das einfachste Bor-haltige Ringsystem dar, das eine aromatische Stabilisierung durch zwei  $\pi$ -Elektronen erfahren könnte.<sup>[73-76]</sup> Die Synthesewege für Borirene sind auf wenige Beispiele beschränkt.<sup>[77-83]</sup> Das erste Boriren  $\text{MeBC}_2\text{tBu}_2$  (21) wurde 1983 von *S. M. van der Kerk* durch Reduktion von  $\text{MeBBr}_2$  mit  $\text{C}_8\text{K}$  in Gegenwart des entsprechenden Alkins in geringen Ausbeuten erhalten, konnte jedoch nicht von den Nebenprodukten abgetrennt werden.<sup>[84]</sup> In den darauf folgenden Jahren wurden einige weitere Synthesestrategien entwickelt, welche sich als geeigneter für die Darstellung von substituierten Borirenen erwiesen. So berichteten *J. Eisch* und Mitarbeiter z.B. über die Photoisomerisierung von Diaryl(arylethynyl)boranen, die unter anderem in der Isolierung und strukturellen Charakterisierung von 2-(2,6-Dimethyl-phenyl)-1,3-dimesitylboriren (22) resultierte, welches die aufgrund theoretischer Studien vorhergesagte Aromatizität dieser Substanzklasse erstmalig experimentell bestätigen konnte.<sup>[80;81]</sup>



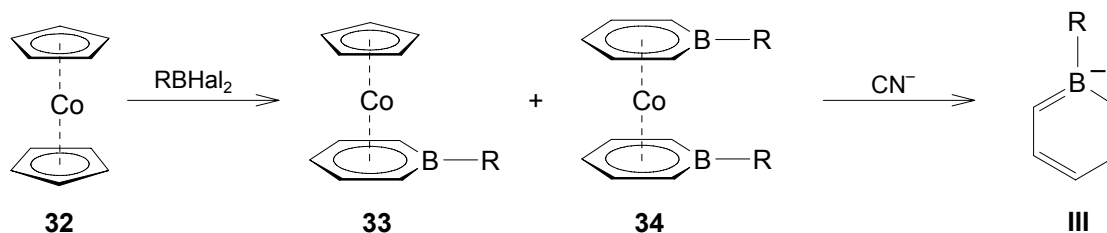
**Schema 3.** Darstellung der Borirene 26–29 durch photochemischen Boryltransfer auf Alkine.

Kürzlich gelang es der Arbeitsgruppe um *H. Braunschweig* Amino- bzw. Ferroborene **26–29** gezielt durch einen photochemischen Boryltransfer von  $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**23**:  $\text{M} = \text{Cr}$ ; **24**:  $\text{M} = \text{Mo}$ ) bzw.  $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{B}-\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2]$  (**25**) auf die entsprechenden Alkine darzustellen (Schema 3).<sup>[83;85]</sup> Sowohl die kristallographischen und spektroskopischen Parameter der bislang zugänglichen Borene, als auch die Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen lassen eine erhebliche aromatische Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in diesen  $2n$   $\pi$ -Ring-systemen ( $n = 0$ ) vermuten.

Obwohl Borabenzol (**II**) ein  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronensystem und dementsprechend isoelektronisch zu Benzol (**1**) ist,<sup>[86]</sup> erweist sich die Stammverbindung als hochreaktiv und konnte bislang nicht erfolgreich isoliert werden. Erst die Stabilisierung durch Bildung von Basenaddukten ermöglichte die Darstellung des Pyridinaddukts **31** durch  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ -Eliminierung ausgehend von dem entsprechend substituierten Boracyclohexadien **30**, wobei die NMR-spektroskopischen und kristallographischen Daten von **31** den aromatischen Charakter belegen (Gl. 2).<sup>[87;88]</sup> Wie zudem experimentelle und theoretische Arbeiten gezeigt haben, ist Borabenzol sogar in der Lage,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$  an das Lewis-saure Borzentrum zu koordinieren.<sup>[89;90]</sup>

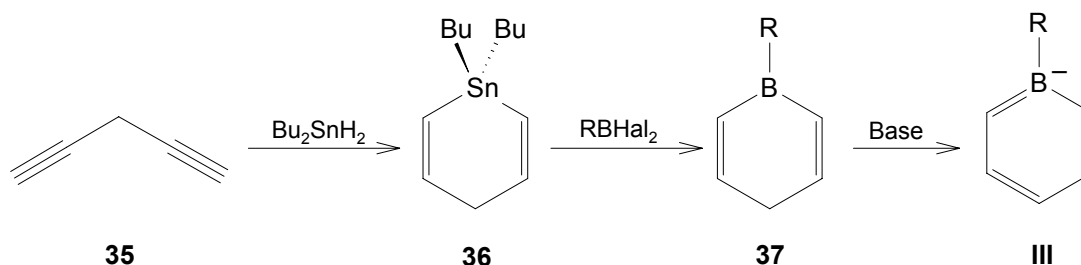


Im Gegensatz hierzu ist die analoge anionische Verbindung Boratabenzol (**III**) deutlich stabiler und folglich auch intensiver untersucht. Über die Darstellung des ersten Boratabenzol-Derivats wurde bereits 1970 durch *G. E. Herberich* und Mitarbeiter berichtet.<sup>[91]</sup> Die Umsetzung von Kobaltocen (**32**) mit Halogenboranen resultiert hierbei in einer Insertion der Borylen-Einheit in die C–C-Bindung der Cp-Ringe unter Bildung der Komplexe **33** und **34**. Die gezielte Zersetzung der Sandwichstruktur mit  $\text{CN}^-$  ermöglichte zudem die Isolierung der entsprechenden Alkalimetallsalze,<sup>[92]</sup> welche in der Synthese einer Vielzahl weiterer Übergangsmetallkomplexe erfolgreich eingesetzt wurden (Schema 4).<sup>[93-95]</sup>



**Schema 4.** Darstellung von Boratabenzol (**III**) durch Umsetzung von Kobaltocen (**32**) mit Halogenboranen.

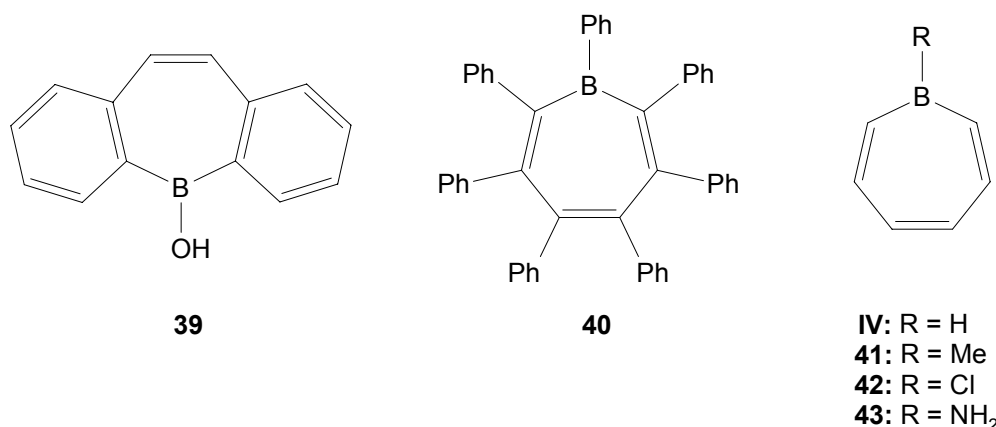
Zeitgleich entwickelte die Arbeitsgruppe um *A. J. Ashe III* einen allgemeinen Zugang zu Derivaten des Boratabenzols. Die Hydrostannylierung von 1,4-Pentadiinen (**35**) mit  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  liefert Stannacyclohexadiene (**36**), welche durch einen Zinn-Bor-Austausch mit Halogenboranen zu den Boracyclohexadienen (**37**) umgewandelt werden können. Die Deprotonierung mit verschiedenen Basen führt anschließend zur Bildung der entsprechenden Lithiumsalze des Boratabenzols (**III**),<sup>[96]</sup> welche erneut erfolgreich zur Darstellung einer Reihe von Übergangsmetallkomplexen Anwendung gefunden haben (Schema 5).<sup>[86;97-100]</sup> Seitdem wurden noch weitere vielseitig anwendbare Syntheserouten zur Darstellung von Boratabenzol-Derivaten beschrieben, wodurch der Zugang zu dieser Verbindungsklasse auf einer breiten Ebene ermöglicht wurde.<sup>[101-103]</sup>



**Schema 5.** Darstellung von Boratabenzol (**III**) durch Hydrostannylierung und Bor-Zinn-Austausch.

Wie aus den experimentellen und theoretischen Arbeiten hervorgeht, ist Boratabenzol (**III**) ein delokalisiertes, aromatisches  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronensystem, welches aufgrund des anionischen Charakters vergleichbar mit dem Cyclopentadienyl-Anion ist. So besitzen *N,N'*-Diisopropyl-1-amino-boracyclohexadiene in DMSO eine ähnliche Acidität wie die entsprechenden Cyclopentadiene,<sup>[104]</sup> und  $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BMe}_2)_2]$  (**38**) zeigt analoge Eigenschaften wie Ferrocen.<sup>[97]</sup> In den letzten 10 Jahren waren vor allem Boratabenzol-substituierte Komplexe der Gruppe 4 Metalle von besonderem Interesse, welche eine überaus hohe Aktivität als Polymerisationskatalysatoren in der Olefin-Polymerisation aufweisen.<sup>[105-109]</sup>

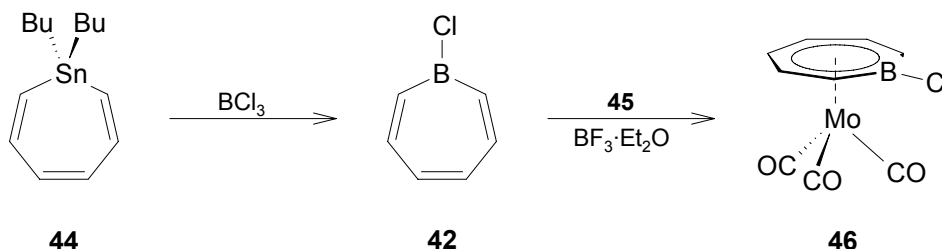
Borepin (**IV**) ist ein neutraler, Bor-haltiger Heterozyklus, welcher isoelektronisch mit dem Tropylium-Kation (**4**) ist. Bereits vor 50 Jahren vermutete *M. E. Vol'pin*, dass Borepin ein aromatisches  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronensystem ist, was eine Reihe an experimentellen und theoretischen Studien zur Folge hatte.<sup>[110]</sup> Während in den darauf folgenden 30 Jahren lediglich hochsubstituierte Derivate wie beispielsweise das Hydroxydibenzoborepin **39**<sup>[111]</sup> oder das Heptaphenyl-Derivat **40**<sup>[112]</sup> dargestellt werden konnten, wurden in neuerer Zeit auch die Stammverbindung **IV**<sup>[113]</sup> sowie die 1-Methyl-, 1-Chloro- und 1-Aminoborepine **41–43** erfolgreich erhalten (Abb. 3).<sup>[114–121]</sup>



**Abbildung 3.** Ausgewählte substituierte Borepine **39–43** und die Stammverbindung **IV**.

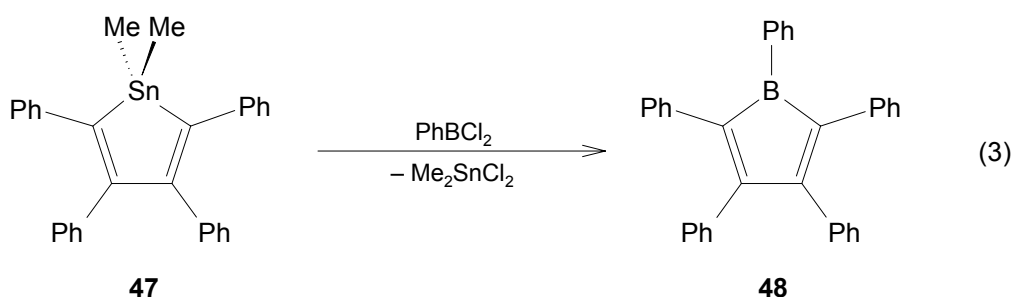
Die Darstellung der Borepine erfolgt hierbei größtenteils durch eine Synthesestrategie, die sich bereits bei den oben diskutierten Boracyclohexadienen **37** als geeignet erwiesen hat, d.h. durch einen Zinn-Bor-Austausch in den entsprechenden Stannacycloheptatrien-Vorstufen (**44**) mit Halogenboranen (Schema 6).<sup>[113;117;118;122]</sup> Einen alternativen Zugang insbesondere zu hochsubstituierten Derivaten wie **40** bietet die Umsetzung von Borolen (**V**) mit geeigneten Alkinen in einer Diels-Alder-Reaktion und nachfolgender thermischer Umlagerung (*siehe unten*).<sup>[112;123]</sup> Wie sich gezeigt hat, können Borepine als  $\eta^7$ -koordinierte Liganden in verschiedenen Übergangsmetallkomplexen dienen.<sup>[113;117;118;122]</sup> So lieferte beispielsweise die Umsetzung des 1-Chlorborepins **42** mit  $[(C_5H_5N)_3Mo(CO)_3]$  (**45**) und  $BF_3 \cdot Et_2O$  den Halbsandwichkomplex **46** (Schema 6).<sup>[117]</sup> Theoretische Studien schreiben den Borepin (**IV**) und seinen Derivaten eine planare Struktur mit einem Singulett-Grundzustand zu, wobei auf Basis der thermochemischen Eigenschaften, der Bindungslängenalternanz und der magnetischen Eigenschaften ein lediglich gering ausgeprägter aromatischer Charakter abgeleitet wurde.<sup>[124–129]</sup>

Die spektroskopischen Eigenschaften der erhältlichen Borepin-Derivate sowie die Kristallstrukturanalyse von **42** bestätigen die Einbindung des Borzentrums in die Delokalisierung der  $4n + 2 \pi$ -Elektronen.



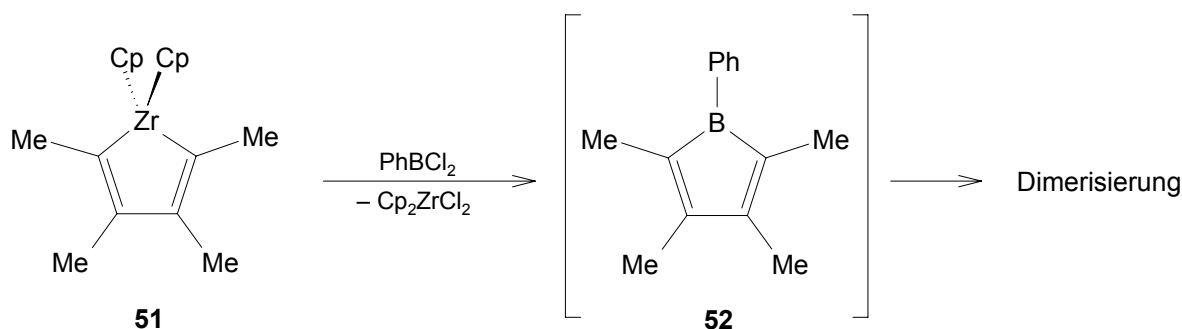
**Schema 6.** Synthese von 1-Chlorborepin (**42**) durch Zinn-Bor-Austausch und Einbindung in den Komplex **46**.

Borole (**V**) besitzen ein planares  $4n \pi$ -Elektronensystem und sind dementsprechend isoelektronisch mit dem Cyclopentadienyl-Kation. Die Möglichkeit einer Wechselwirkung des leeren  $p_z$ -Orbitals am Borzentrum ist hierbei von besonderem Interesse, da aus der Konjugation der  $\pi$ -Elektronen ein potenzielles antiaromatisches System resultiert. Freies und unsubstituiertes Borol (**V**) ist unbekannt und konnte bislang nur in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen verwirklicht werden.<sup>[130]</sup> Das erste gesicherte Beispiel eines freien Borol-Derivats wurde 1969 von *J. Eisch* publiziert,<sup>[131]</sup> wobei Pentaphenylborol  $\text{PhBC}_4\text{Ph}_4$  (**48**) durch einen Zinn-Bor-Austausch in dem entsprechenden Stannol **47** mit  $\text{PhBCl}_2$  erhalten wurde (Gl. 3).<sup>[123;132]</sup>



Auf diese Weise gelingt auch die Darstellung von weiteren Derivaten  $\text{ArBC}_4\text{Ar}_4$  ( $\text{Ar} = \text{Aryl}$ ) wobei jedoch ausschließlich die Verwendung von sterisch anspruchsvollen, Aryl-substituierten Stannolen als Vorläufer beschrieben wurde. Es sollte erwähnt werden, dass nach dieser Methode das bislang einzige monomere Borol (**48**) erhalten wurde, welches erfolgreich isoliert und spektroskopisch vollständig charakterisiert werden konnte.<sup>[123;132]</sup>

Eine alternative Syntheseroute für **48** ist durch die Umsetzung des dimetallierten Butadien-Derivats 1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbutadien (**49**) mit  $\text{PhBCl}_2$  in einer Salzeliminierungsreaktion gegeben. Hierbei wird zuerst das Etheraddukt von **48**,  $\text{PhBC}_4\text{Ph}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (**50**), gebildet, das anschließend im HV zu **48** umgewandelt werden kann.<sup>[132;133]</sup>



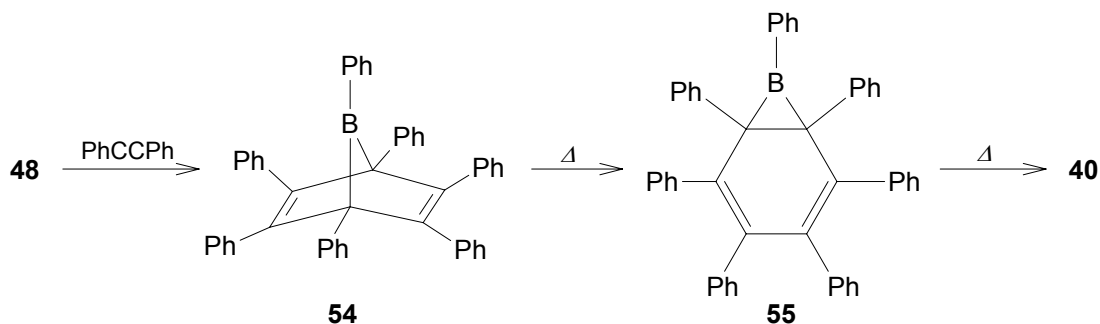
**Schema 7.** Darstellung von Alkyl-substituierten Borolen (**52**) durch Umsetzung von  $\text{PhBCl}_2$  mit **51**.

Ein weiterer Ansatz zur Darstellung von Borol-Derivaten (**51**) mit Alkylsubstituenten wurde kürzlich entwickelt, wobei die resultierenden Spezies aufgrund der kleineren Substituenten und der hohen Reaktivität von Borolen im Allgemeinen jedoch nur in Form ihrer Diels-Alder-Dimere (**52**) isoliert werden können (Schema 7).<sup>[134;135]</sup>

Theoretische Studien schreiben dem unsubstituierten Borol (**V**) eine planare Struktur mit stark alternierenden Bindungslängen sowie einen Singulett-Grundzustand zu.<sup>[64;136]</sup> Der antiaromatische Charakter wird durch die Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität (*magnetic susceptibility exaltation*,  $\Lambda$ ), einen positiven NICS-Wert sowie einer negativen ASE belegt.<sup>[137]</sup> Die Wechselwirkung der  $4\pi$ -Elektronen des Kohlenstoffgrundgerüsts mit dem leeren  $p_z$ -Orbitals am Borzentrum wird durch UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen sowie Reaktivitätsstudien experimentell veranschaulicht: 1) Während **48** eine charakteristische blaue Farbe sowohl im Festkörper, als auch in Lösung besitzt, zeigt das analoge Pyridinaddukt  $\text{PhBC}_4\text{Ph}_4\cdot(\text{NC}_5\text{H}_5)$  (**53**) lediglich eine schwach gelbe Färbung. In Übereinstimmung mit einer signifikanten Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems wird der entsprechende elektronische Übergang im UV-Vis-Spektrum von **48** bei  $\lambda_{\text{max}} = 540\text{--}605$  nm beobachtet, wohingegen diese Bande in **53** bei  $\lambda_{\text{max}} = 330$  nm signifikant blauverschoben aufgefunden wird.<sup>[132]</sup> 2) Das antiaromatische Dien-System von **48** erweist sich als außergewöhnlich stark aktiviert gegenüber Diels-Alder-Reaktionen und reagiert bei RT sogar mit unreaktiven Alkinen wie beispielsweise Diphenylacetylen. Die Umsetzung führt zu der bityklichen Verbindung **54**, die bei Erhitzen eine Umlagerungsreaktion unter Bildung von Heptaphenylborepin  $\text{PhBC}_6\text{Ph}_6$  (**40**; Schema 8)

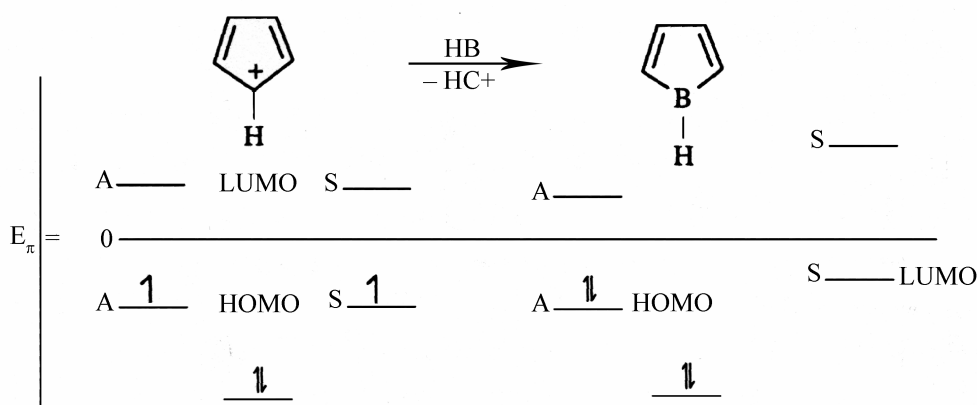


eingeht;<sup>[112;123;132]</sup> 3) Im Gegensatz zur moderaten Stabilität des Pyridinaddukts **53** gegenüber Sauerstoff und protischen Medien wird **48** rasch durch Sauerstoff oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Spaltung beider B–C-Bindungen zersetzt;<sup>[132]</sup> 4) Borole zeigen eine bemerkenswert hohe Lewis-Acidität und bilden sogar bereitwillig Komplexe mit relativ schwachen Donoren wie Ethern oder Nitrilen.<sup>[132]</sup>



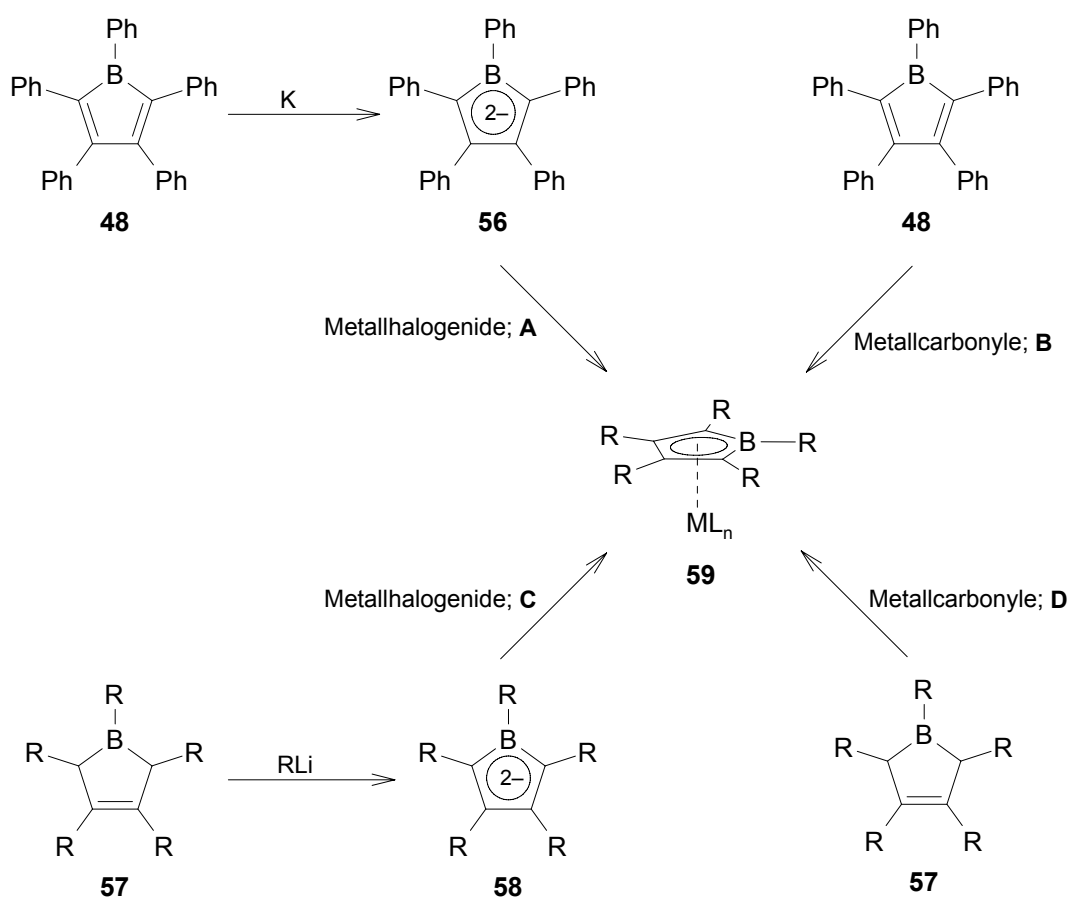
**Schema 8.** Umwandlung des Borols **48** in das Borepin **40** durch Umsetzung mit Diphenylacetylen.

Diese Befunde deuten darauf hin, dass die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in Borolen (V) eine Destabilisierung des gesamten Systems zur Folge hat und somit in einem antiaromatischen  $4n$   $\pi$ -Elektronensystem resultiert. Diese Reaktivität kann durch ein einfaches Molekülorbitaldiagramm veranschaulicht werden (Abb. 4). Wie aus HMO-Rechnungen hervorgeht, führt der Einbau eines Borzentrums zu einer Aufhebung der Orbitalentartung der beiden entarteten HOMOs des Cyclopentadienyl-Kations (**7**), wobei das symmetrische MO (S) energetisch angehoben und das antisymmetrische MO (A) energetisch abgesenkt wird.<sup>[132]</sup>



**Abbildung 4.** Qualitative Molekülorbitalschemata der  $\pi$ -Elektronensysteme des Cyclopentadienyl-Kations **3** (links) bzw. von Borol **V** (rechts).

Aus diesem Grund eignet sich diese Verbindungsklasse besonders gut als Reaktionspartner in Diels-Alder-Reaktionen sowohl mit sich selbst, als auch mit einer Reihe von Alkenen und Alkinen. Eine weitere Konsequenz der fehlenden Orbitalentartung ist die doppelte Besetzung des HOMOs in Borolen, was im Einklang mit einem Singulett-Grundzustand und dem beobachteten Diamagnetismus dieser Systeme steht. Da die langwelligste Absorption von **48** bzw. dessen Pyridinaddukt **53** in den elektronischen Spektren einem  $p_{\pi}-\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden kann, ist die signifikante Rotverschiebung von **48** im Vergleich zu **53** eine direkte Folge der Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstands.<sup>[132]</sup> Trotz der spektroskopischen und experimentellen Bestätigung der Antiaromatizität von Borolen (**V**) sind bisher keine Kristallstrukturanalysen von monomeren, nicht-annelierten und nicht Metall-komplexierten Borol-Derivaten bekannt, wobei jedoch gerade strukturelle Daten zur Bestimmung der derer Konsequenzen einer Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen von besonderem Interesse sind.



**Schema 9.** Synthesestrategien zur Darstellung von  $\eta^5$ -kooordinierten, Borol-haltigen Übergangsmetallkomplexen.

Es konnte zudem gezeigt werden, dass **48** aufgrund des energetisch tief liegenden LUMOs verhältnismäßig einfach zu dem entsprechenden Dianion (**56**) reduziert werden kann.<sup>[138]</sup> Ausgehend von **56** ist die Darstellung einer Reihe von Übergangsmetallkomplexen gelungen, in

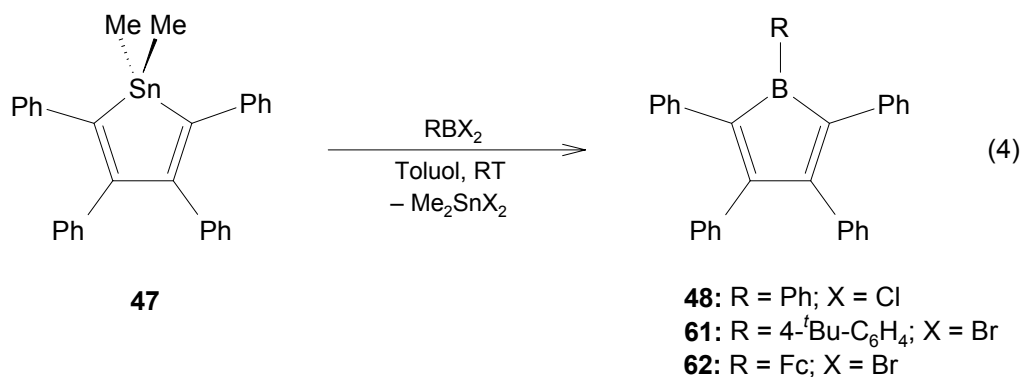
denen die Borol-Einheit als  $\eta^5$ -koordinierter  $6\pi$ -Elektronendonator fungiert und demnach mit dem Cyclopentadienyl-Anion (**3**) bzw. dem Boratabenzol-Anion (**III**) vergleichbar ist (A; Schema 9).<sup>[138]</sup> Die direkte Umsetzung von **48** mit verschiedenen Metallcarbonylen führt in einzelnen Fällen ebenfalls zur Bildung von Übergangsmetallkomplexen **59** (B; Schema 9).<sup>[139]</sup> Diese beiden Ansätze wurden bisher nur für das Pentaphenylborol **48** erfolgreich angewendet, da für diese Synthesestrategien das freie Borol notwendig ist. Die Darstellung von Übergangsmetallkomplexen mit einem breiteren Substitutionsmuster gelingt durch die Verwendung von 2,5-Dihydro-1*H*-borolen (**57**). Zum einen können diese in einigen wenigen Beispielen direkt mit Metallcarbonylen zu **59** umgesetzt werden (C; Schema 9).<sup>[140-143]</sup> Zum anderen führt die Deprotonierung mit sterisch anspruchsvollen Lithiumalkylen zu den Dianionen **58**, welche durch sukzessive Umsetzung mit Metallhalogeniden zu Derivaten von **59** umgewandelt werden können (D; Schema 9).<sup>[130;144-146]</sup> Unter Verwendung dieser Methoden konnten zahlreiche Übergangsmetallkomplexe erhalten werden, die unter anderem auch nur am Borzentrum substituiert waren und erlaubte zudem die Generierung und Stabilisierung der bis zu diesem Zeitpunkt unbekanntem Borol-Stammverbindung (V) in  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BH}_2)_2]$  (**60**).<sup>[130]</sup> In jüngster Zeit haben insbesondere elektronenreiche Borol-Systeme steigendes Interesse als wirksame Lewis-Säuren in der Ethylen-Polymerisation, als neuartige Fluoreszenzsensoren sowie aufgrund ihrer interessanten photophysikalischen Eigenschaften geweckt.<sup>[147-150]</sup>

Der zweite Abschnitt dieser Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung von monomeren Borolen. Ziel ist hierbei die Synthese von verschiedenen Borol-Derivaten durch Zinn-Bor-Austausch in  $\text{Me}_2\text{SnC}_4\text{Ph}_4$  (**47**) mit geeigneten Dihalogenboranen. Von besonderem Interesse ist die strukturelle Charakterisierung dieser Spezies durch Kristallstrukturanalysen, wodurch erstmalig die strukturellen Konsequenzen einer  $p_\pi\text{-}\pi^*$ -Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems direkt untersucht werden könnten. Ein weiterer Aspekt beschäftigt sich mit theoretischen Untersuchungen an diesen Systemen, welche im Rahmen einer Kooperation mit *G. Frenking* durchgeführt werden. Die hohe Reaktivität dieser Verbindungsklasse zur weiteren Funktionalisierung soll zudem durch eingehende Reaktivitätsstudien demonstriert werden.



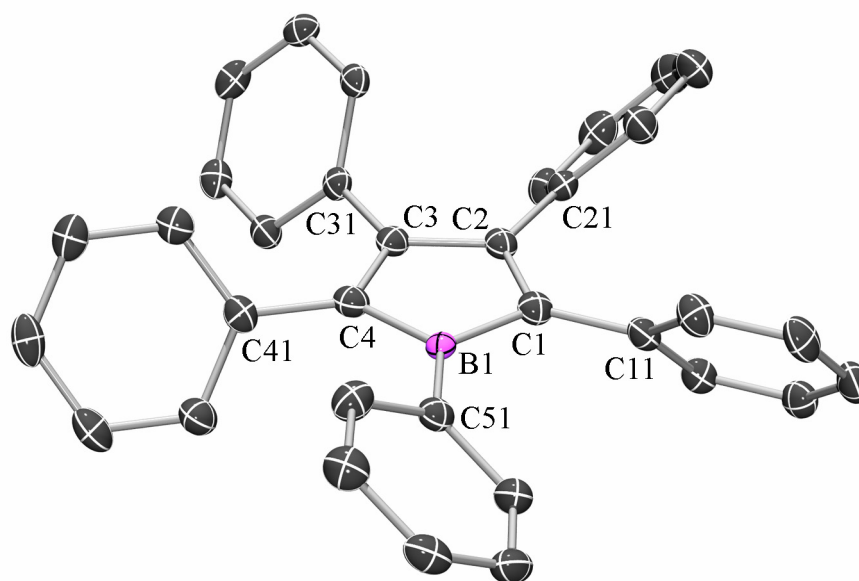
## II Ergebnisse und Diskussion

1 Synthese, Eigenschaften, Struktur und Reaktivität von  $\text{RBC}_4\text{Ph}_4$  [**48**: R = Ph; **61**: R = 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **62**: R = ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) = Fc]



Die Darstellung der Aryl-substituierten Borole **48** und **61** gelingt nach der von *J. Eisch* publizierte Syntheseroute.<sup>[132]</sup> Die Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnC}_4\text{Ph}_4$  (**47**) mit einer äquimolaren Menge  $\text{PhBCl}_2$  bzw.  $(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)\text{BBR}_2$  in Toluol bei RT ist innerhalb von 5 min mit einem allmählichen Farbwechsel der gelben Reaktionslösung nach türkis verbunden (Gl. 4). Es sollte erwähnt werden, dass die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen einen quantitativen Umsatz anzeigt und keine Hinweise auf die Bildung von Neben- oder Zersetzungsprodukten liefert. Filtration des entstandenen Feststoffs und Umkristallisation aus Toluol bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  liefert die Borole  $\text{PhBC}_4\text{Ph}_4$  (**48**) und  $(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)\text{BC}_4\text{Ph}_4$  (**61**) analytisch rein in Form von tiefblauen Feststoffen mit Ausbeuten von 70% bzw. 64%. Während **48** in allen gängigen organischen Lösemitteln nur mäßig löslich ist, zeigt **61** in polaren Solventien wie Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eine deutlich bessere Löslichkeit. Die Umsetzung mit koordinierenden Lösemitteln wie  $\text{Et}_2\text{O}$  oder thf resultiert in der sofortigen Bildung von blass-gelben Lösungen der entsprechenden Donoraddukte. Beide Verbindungen erweisen sich erwartungsgemäß als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und sind sowohl in Lösung, als auch im Festkörper thermisch labil. Eine Aufbewahrung von **48** und **61** ist bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  unter einer Argonatmosphäre jedoch über mehrere Wochen ohne Anzeichen von Zersetzung möglich. Die Halbwertszeit einer gesättigten Lösung in Benzol beträgt bei RT in beiden Fällen etwa 36 h. Die Identität von **48** wird mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie und einer Elementaranalyse belegt, wobei die erhaltenen Daten in exzellenter Übereinstimmung mit den in der Literatur berichteten Werten sind.<sup>[132]</sup> Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **48** und **61** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigen demnach eine Reihe von komplexen Multipletts in einem Bereich von  $\delta = 6.78\text{--}7.44$  (**48**) bzw.  $\delta = 6.79\text{--}7.26$  (**61**),

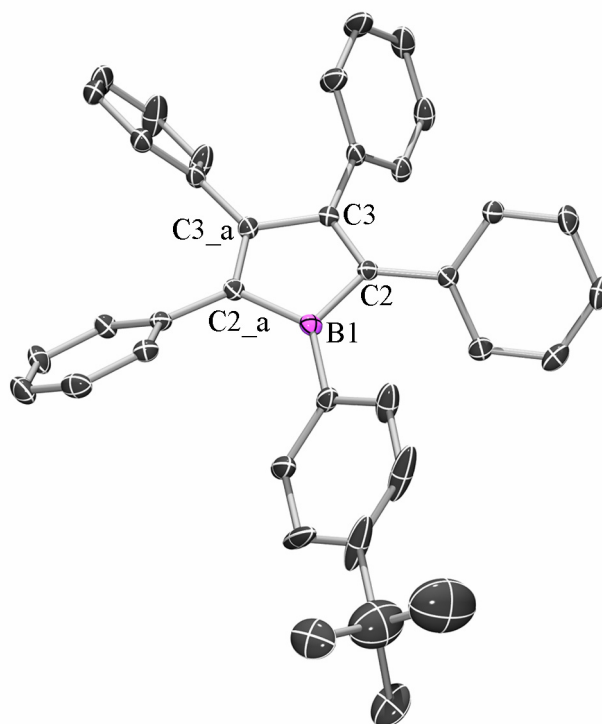
während im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **61** zusätzlich ein scharfes Singulett für die  $^t\text{Bu}$ -Gruppe ( $\delta = 1.23$ ) mit einem relativen Integrationsverhältnis von 9:24 beobachtet wird. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen werden in Form von breiten Signalen detektiert (**48**:  $\delta = 65.4$ ; **61**:  $\delta = 66.1$ ) und weisen im Vergleich zu den entsprechenden Dihalogenboranen einen geringfügigen Tieffeldshift auf [ $\text{PhBCl}_2$ :  $\delta = 58.3$ ;  $(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)\text{BBR}_2$ :  $\delta = 56.1$ ].<sup>[151;152]</sup> Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten deuten auf die Gegenwart von  $C_{2v}$ -symmetrischen Spezies in Lösung hin und unterstützen somit die vorgeschlagene Konstitution von **48** bzw. **61**. Demnach verursachen die chemisch und magnetisch nichtäquivalenten Kohlenstoffatome der Phenyl- bzw. Arylsubstituenten zwölf Signale in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (**48**: 125.56–139.40; **61**: 124.38–140.49), wohingegen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der Kohlenstoffatome der zentralen Ring-Einheit einen deutlichen Tieffeldshift aufweisen (**48**: 137.85, 162.13; **61**: 157.17, 162.66). Die Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall ermöglicht tiefere Einblicke in die strukturellen Parameter von **48** (Abb. 5). Geeignete Einkristalle werden in Form von tiefblauen Nadeln durch Umkristallisation aus einer gesättigten Lösung von **48** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.



**Abbildung 5.** Molekülstruktur von  $\text{PhBC}_4\text{Ph}_4$  (**48**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. Berechnete Werte (BP86/def2-SVP) sind in Klammern gegeben: B1–C1 1.5259(19) (*1.595*), B1–C4 1.5394(19) (*1.595*), C1–C2 1.4282(18) (*1.380*), C2–C3 1.4698(18) (*1.533*), C3–C4 1.4255(19) (*1.380*), B1–C51 1.5158(19) (*1.556*), C1–C11 1.4902(18) (*1.480*), C2–C21 1.4794(18) (*1.482*), C3–C31 1.4772(18) (*1.482*), C4–C41 1.4901(19) (*1.480*), C1–B1–C4 105.41(11) (*105.2*), B1–C1–C2 107.45(11) (*106.1*), C1–C2–C3 109.89(11) (*111.3*), C2–C3–C4 109.79(11) (*111.3*), C3–C4–B1 107.29(11) (*106.1*), C1–B1–C51 127.64(12) (*127.4*), C4–B1–C51 126.94(12) (*127.4*).

Die Festkörperstruktur von **48** ist durch einen planaren BC<sub>4</sub>-Fünfring charakterisiert (mittlere Abweichung = 0.0175 Å), wie aus den internen Torsionswinkeln C4–B1–C1–C2 = 4.13(14)°, B1–C1–C2–C3 = –3.66(15)°, C1–C2–C3–C4 = 1.68(16)°, C2–C3–C4–B1 = 1.02(15)° sowie C3–C4–B1–C1 = –3.13(14)° abgeleitet werden kann. Aufgrund des sterischen Anspruchs werden die fünf Phenylsubstituenten gegeneinander verdreht in einer Propeller-Anordnung aufgefunden, was z.B. durch die Torsionswinkel C1–B1–C51–C52 = –32.87(21)° (–35.09°), B1–C4–C41–C46 = –51.30(20)° (–51.34°) oder C2–C3–C31–C32 = –52.08(19)° (–49.91°) veranschaulicht wird (die in Klammern angegebenen Werte wurden durch quantenchemische Rechnungen erhalten, die später ausführlich diskutiert werden). Die Bindungen der zentralen Ringeinheit zeigen eine signifikante Längenalternanz, wobei die Unterschiede jedoch weniger stark ausgeprägt sind, als aus den theoretischen Studien zur Stammverbindung V<sup>[64]</sup> bzw. zu **48** hervorgeht (siehe unten). So sind die B–C-Bindungslängen [1.5158(19)–1.5394(19) Å (1.595 Å)] im Vergleich zu dem typischen Wert einer B–C-Einfachbindung [1.61 Å] deutlich kleiner, wohingegen die Abstände der C1–C2- [1.4282(18) Å (1.380 Å)] bzw. C3–C4-Bindungen [1.4255(19) Å (1.380 Å)] deutlich länger sind als eine typische C=C-Doppelbindung [1.32 Å]. Diese Werte liegen vielmehr in einem Bereich, der auch in delokalisierten Ringsystemen beobachtet wird [1.40 Å]. Im Gegensatz hierzu ist die formale C2–C3-Einfachbindung [1.4698(18) Å (1.533 Å)] etwas kürzer als eine isolierte C–C-Einfachbindung [1.54 Å] bzw. als eine Einfachbindung zwischen unkonjugierten sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatomen [1.49 Å]. Diese strukturellen Parameter deuten auf eine signifikante Wechselwirkung zwischen dem sp<sup>2</sup>-hybridisierten Borzentrum und dem ungesättigten Kohlenstoffgrundgerüst hin. An dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, dass der kristallographische Datensatz eine hervorragende Qualität aufweist und demnach trotz der hohen Symmetrie von **48** keine Hinweise auf eine Fehlordnung liefert. Während im Zusammenhang mit der Kristallstruktur des verwandten Trimestitylborirens MesBC<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub> (**63**) große Schwierigkeiten bei der Zuordnung der Ringatome beschrieben wurden,<sup>[80]</sup> kann die Zuordnung der Bor- und Kohlenstoffatome der zentralen Ringeinheit in **48** eindeutig aus den beobachteten Bindungslängen und -winkeln sowie den thermischen Ellipsoiden abgeleitet werden, welche als nahezu isotrop vorgefunden werden. Mit Hilfe von VT-NMR- und EPR-Experimenten sowie von magnetischen SQUID-Messungen wird die Spinmultiplizität von **48** näher untersucht, um eine eventuelle Besetzung des angeregten Triplett-Zustands ausschließen zu können. Die NMR-Spektren von **48** zeigen erwartungsgemäß keine sichtbare Temperaturabhängigkeit über einen Bereich von 20 °C bis –80 °C. Dementsprechend werden in den EPR-Spektren von **48** im Festkörper bzw. in (starrer) Lösung sowohl bei RT, als auch bei 6 K keine detektierbaren Triplett-Signale beobachtet. Auch die

direkte Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers offenbart lediglich starke diamagnetische Beiträge. Diese Resultate sind somit in guter Übereinstimmung mit den scharfen  $^1\text{H-NMR}$ -Signalen von **48** in Lösung, weshalb die Gegenwart von ungepaarten Elektronen konsequenterweise ausgeschlossen werden kann. Um eine eventuelle Fehlordnung in der Molekülstruktur von **48** aufdecken zu können, wird das unsymmetrische Borol  $(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)\text{BC}_4\text{Ph}_4$  (**61**) kristallographisch untersucht (Abb. 6). **61** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  und weist eine schwerwiegende Fehlordnung des  $4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4$ -Fragments auf, welche im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht hinreichend gut beschrieben werden kann. Somit kann zwar die Zusammensetzung von **61** belegt werden, eine Diskussion der Strukturparameter und damit die Bestätigung einer eventuellen Fehlordnung in **48** sind jedoch nicht möglich.



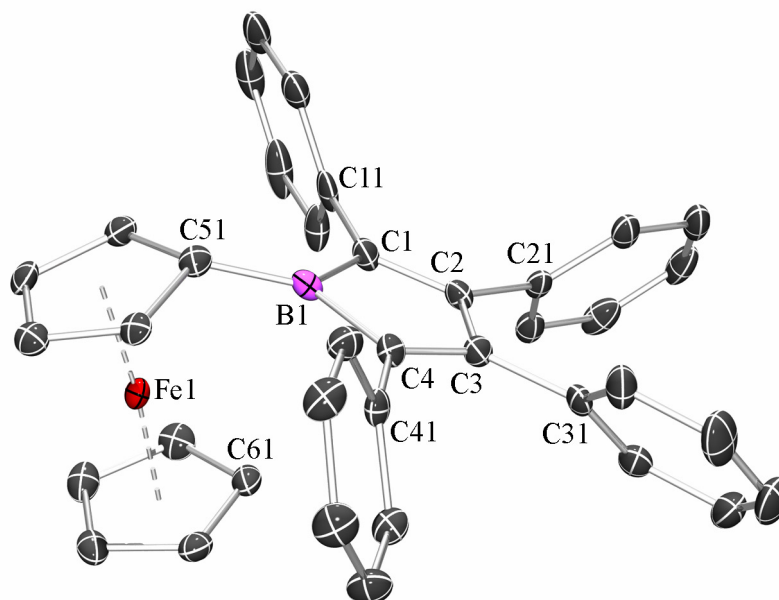
**Abbildung 5.** Molekülstruktur von  $(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)\text{BC}_4\text{Ph}_4$  (**61**). Symmetrie-verwandte Atompositionen sind mit  $\text{\_a}$  gekennzeichnet  $(-x+1, -y, -z+1/2)$ . Nur eine fehlgeordnete  $4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4$ -Einheit ist gezeigt.

Das Ferrocenylborol  $\text{FcBC}_4\text{Ph}_4$  [**62**;  $\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$ ] ist durch Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SnC}_4\text{Ph}_4$  (**47**) mit äquimolaren Mengen  $\text{FcBBr}_2$  bei RT in Toluol zugänglich. Im Verlauf der Umsetzung sind hierbei eine Farbintensivierung der hellbraunen Reaktionsmischung sowie die Bildung eines rot-braunen Niederschlags zu beobachten. Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle lässt einen vollständigen Umsatz erkennen und deutet an, dass im Verlauf der



Reaktion keine Neben- oder Zersetzungsprodukte gebildet werden. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Toluol bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird  $\text{FcBC}_4\text{Ph}_4$  (**62**) analysenrein in Form eines tiefroten Feststoffs mit einer Ausbeute von 90% erhalten. Im Gegensatz zur thermischen Empfindlichkeit von **48** und **61** erweist sich **62** als deutlich stabiler. So gelingt die Abtrennung von  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  aus der Reaktionsmischung durch Sublimation bei  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-3}$  mbar, während die Borole **48** und **61** unter diesen Bedingungen schon eine deutliche Zersetzungstendenz erkennen lassen. Die außergewöhnlich luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung kann unter einer Schutzgasatmosphäre bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  über mehrere Monate ohne erkennbare Zersetzung aufbewahrt werden. Die Löslichkeit von **62** ist in aliphatischen Lösemitteln erwartungsgemäß schlecht, in Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  jedoch deutlich besser. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt das charakteristische Aufspaltungsmuster eines einfach-substituierten Ferrocen-Derivats. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ringprotonen werden in Form zweier deutlich getrennter Multipletts beobachtet ( $\delta = 3.77, 4.75$ ), wohingegen die unsubstituierte  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Einheit ein scharfes Singulett ( $\delta = 4.20$ ) mit einem relativen Integrationsverhältnis von 2:2:5 bedingt. Vier Multipletts im Bereich von  $\delta = 6.94\text{--}7.25$  können eindeutig den aromatischen Protonen der Phenylsubstituenten zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz von **62** ( $\delta = 47.4$ ) liegt in einem ähnlichen Bereich wie die der Ausgangsverbindung  $\text{FcBBr}_2$  ( $\delta = 46.7$ ),<sup>[153]</sup> weist jedoch im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von **48** ( $\delta = 65.4$ ) bzw. **61** ( $\delta = 66.1$ ) einen erheblichen Hochfeldshift auf und lässt somit eine deutlich unterschiedliche elektronische Umgebung des Boratoms in **62** vermuten. Um die Unterschiede in den elektronischen Strukturen sowie den thermischen Stabilitäten von **48**, **61** und **62** aufzuklären wird die Festkörperstruktur von **62** durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt (Abb. 7). **62** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Ein Molekül zeigt hierbei eine schwach ausgeprägte Fehlordnung innerhalb einer der Kohlenstoff-gebundenen Phenylgruppen, weshalb im Folgenden nur die nicht fehlgeordnete Struktur diskutiert wird. Das auffälligste strukturelle Merkmal ist durch die Abwinkelung der Borol-Einheit in Richtung des Eisenzentrums mit einem dip-angle  $\alpha^* = 29.4^\circ$  ( $23.2^\circ$ ) gegeben, wodurch eine Stabilisierung des ungesättigten Borzentrums erreicht wird. Im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten  $\alpha^* = 18.9^\circ$  bzw.  $17.7^\circ$  in  $\text{FcBBr}_2$ <sup>[154]</sup> oder der auf Grundlage von theoretischen Studien prognostizierten Abwinkelung  $\alpha^* = 21.6^\circ$  in  $\text{FcBH}_2$ <sup>[154]</sup> erscheint der dip-angle  $\alpha^*$  in **62** signifikant vergrößert. Aufgrund der Abwinkelung wird zudem ein sehr kurzer Fe...B-Kontakt [ $2.664\text{ \AA}$  ( $2.825\text{ \AA}$ )] beobachtet, der deutlich kürzer ist als der entsprechende Abstand in  $\text{FcBBr}_2$  [ $2.840\text{ \AA}$ ]<sup>[154]</sup> und der folglich die außergewöhnlich hohe Lewis-Acidität der antiaromatischen Borol-Systeme eindrucksvoll demonstriert. Analoge stabilisierende Wechselwirkungen des

Boratoms mit dem Eisenzentrum in Boryl-substituierten Ferrocenen wurden vor kurzem von *M. Wagner* und *M. C. Holthausen* et al. beschrieben und ausführlich diskutiert.<sup>[154]</sup> Die bemerkenswert starke Abwinkelung in **62** belegt, dass eine derartige Fe–B-Wechselwirkung auch in diesem Fall anzunehmen ist.



**Abbildung 7.** Molekülstruktur von  $\text{FeBC}_4\text{Ph}_4$  (**62**). Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. Berechnete Werte (BP86/def2-SVP) sind in Klammern gegeben: B1–C1 1.5970(34) (1.600), B1–C4 1.5815(33) (1.599), C1–C2 1.3578(31) (1.379), C2–C3 1.5182(30) (1.525), C3–C4 1.3532(32) (1.381), B1–C51 1.5248(35) (1.540), C1–C11 1.4766(31) (1.488), C2–C21 1.4919(32) (1.486), C3–C31 1.4884(31) (1.483), C4–C41 1.4841(31) (1.483), Fe1–C<sub>Cp</sub> 2.0212(22) (2.040)–2.0679(23) (2.072), Fe1–B1 2.664 (2.825), C1–B1–C4 103.55(19) (104.5), B1–C1–C2 106.35(19) (106.5), C1–C2–C3 111.79(19) (111.2), C2–C3–C4 110.52(19) (111.4), C3–C4–B1 107.76(19) (106.3), C1–B1–C51 129.40(20) (126.3), C4–B1–C51 127.05(20) (129.2),  $\alpha^* = 29.4$  (23.2).

Eine direkte Folge der Fe–B-Wechselwirkung ist, dass die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in der Borol-Einheit, d.h. die elektronische Wechselwirkung des ungesättigten Kohlenstoffgrundgerüsts mit dem vormals leeren  $p_z$ -Orbital am Boratom zumindest teilweise gestört ist, weshalb der antiaromatische Charakter von **62** im Vergleich zu den Borol-Derivaten **48** und **61** weit weniger stark ausgeprägt ist. Mit diesem Hintergrund lassen sich zudem die hohe thermische Stabilität von **62**, das Fehlen der charakteristischen blauen Borol-Farbe sowie die hochfeldverschobene  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz zwangsläufig ableiten. Analog zu der Molekülstruktur von **48** ist der zentrale  $\text{BC}_4$ -Fünfring mit Torsionswinkeln  $\text{C4–B1–C1–C2} = 0.90(24)^\circ$ ,  $\text{B1–C1–C2–C3} = -1.90(26)^\circ$ ,  $\text{C1–C2–C3–C4} = 2.39(28)^\circ$ ,  $\text{C2–C3–C4–B1} = -1.63(26)^\circ$  und

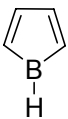
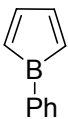
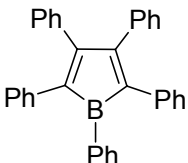
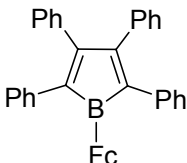
$C3-C4-B1-C1 = 0.51(24)$  nahezu planar (mittlere Abweichung =  $0.0087 \text{ \AA}$ ), während die stark ausgeprägte Bindungslängenalternanz die verringerte Wechselwirkung des Borzentrums mit dem  $\pi$ -Elektronensystem in **62** widerspiegelt. Im Gegensatz zu den deutlich verkürzten B–C-Bindungen in Pentaphenylborol (**48**) liegen demnach die entsprechenden Abstände in **62** [ $1.5815(33) \text{ \AA}$  ( $1.599 \text{ \AA}$ ) und  $1.5970(34) \text{ \AA}$  ( $1.600 \text{ \AA}$ )] in einem typischen Bereich für B–C-Einfachbindungen [ $1.61 \text{ \AA}$ ]. Gleichmaßen unterscheiden sich die C–C-Bindungslängen [ $C1-C2 = 1.3578(31) \text{ \AA}$  ( $1.379 \text{ \AA}$ );  $C3-C4 = 1.3532(32) \text{ \AA}$  ( $1.381 \text{ \AA}$ );  $C2-C3 = 1.5182(30) \text{ \AA}$  ( $1.525 \text{ \AA}$ )] grundlegend von denjenigen in **48**. Zum einen sind die Abstände der formalen Doppelbindungen [ $C1-C2$  und  $C3-C4$ ] nur geringfügig länger als die einer normalen C=C-Doppelbindung [ $1.32 \text{ \AA}$ ]. Zum anderen wird die formale Einfachbindung [ $C2-C3$ ] in einem Bereich zwischen dem Abstand einer typischen C–C-Einfachbindung und dem einer Einfachbindung zwischen unkonjugierten  $sp^2$ -Kohlenstoffatomen aufgefunden. Vergleichbare Bindungslängen wurden beispielsweise in *cis,cis*-1,2,3,4-Tetraphenylbuta-1,3-dien beobachtet [**64**:  $1.356 \text{ \AA}$  und  $1.484 \text{ \AA}$ ].<sup>[155]</sup> Somit kann die Bindungssituation in **62** am besten durch ein nicht wechselwirkendes Dien-System beschrieben werden, welches durch ein Borzentrum miteinander verbrückt wird.

Eine detaillierte Analyse der Molekülstrukturen und Bindungsverhältnisse erfolgt in Zusammenarbeit mit *G. Frenking* durch DFT-Rechnungen (BP86/def2-SVP) an der Stammverbindung **V**, dem Phenyl-substituierten Derivat **V**·Ph, **48** sowie **62**. Relevante Strukturparameter der optimierten Geometrien von **48** und **62** in den elektronischen Singulett-Zuständen sind in den Abbildungen **5** und **7** aufgeführt. Das auffälligste Merkmal der Strukturdaten von Pentaphenylborol (**48**) ist der signifikante Unterschied zwischen den experimentell bzw. theoretisch bestimmten Bindungslängen der zentralen Borol-Einheit. So liefern die Rechnungen deutlich längere B–C-Bindungen [ $1.595 \text{ \AA}$ ] als die Kristallstrukturanalyse [ $1.526\text{--}1.539 \text{ \AA}$ ] und eine deutlich stärker ausgeprägte Bindungslängenalternanz [Theorie:  $1.380 \text{ \AA}$  und  $1.533 \text{ \AA}$ ; Experiment:  $1.426 \text{ \AA}$  und  $1.470 \text{ \AA}$ ]. Vergleichbare Bindungslängen und -winkel werden auch bei der Geometrieoptimierung unter Verwendung von B3LYP/def2-SVP bzw. RI-MP2/def2-SVP erhalten, weshalb die gefundenen Abweichungen nicht auf die verwendete quantenchemische Methode (BP86/def2-SVP) zurückzuführen sind. Die Optimierung von **48** im elektronischen Triplett-Zustand (BP86/def2-SVP) deutet auf eine stärker ausgeprägte Konjugation des Borol-Rings und der berechneten Bindungsabstände hin [ $B1-C1/C4 = 1.595 \text{ \AA}$ ;  $C1-C2 = 1.459 \text{ \AA}$ ;  $C2-C3 = 1.431 \text{ \AA}$ ] und erscheint in besserer Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten als die theoretisch erhaltenen Abstände im elektronischen Singulett-Zustand.

Die Berechnungen sagen jedoch eine entgegengesetzte Abfolge der C–C-Bindungslängen vorher, d.h.  $C1-C2 > C2-C3$ , während die kristallographischen Daten  $C1-C2 < C2-C3$  aufzeigen. Der elektronische Triplett-Zustand liegt zudem energetisch  $14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem Singulett-Zustand, weshalb in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten davon auszugehen ist, dass **48** einen elektronischen Singulett-Grundzustand besitzt. Die Optimierung von **48** im elektronischen Singulett-Zustand unter Verwendung der kristallographischen C–C- und B–C-Bindungslängen der zentralen Borol-Einheit liefert eine Spezies, welche energetisch  $5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  über der vollständig optimierten Struktur liegt. Somit besteht die Möglichkeit, dass die geringe Energiedifferenz, die für die Änderungen der Bindungslängen in **48** notwendig ist, durch Festkörpereffekte aufgebracht werden kann, wodurch die Unterschiede in den experimentell und theoretisch bestimmten Molekülstrukturen erklärt werden könnten.

Im Gegensatz zu **48** zeigen die experimentell und theoretisch bestimmten Strukturparameter von **62** mit Ausnahme des Fe–B-Abstands eine exzellente Übereinstimmung (Abb. 7). Der kristallographisch ermittelte Fe–B-Abstand [ $2.664 \text{ \AA}$ ] ist signifikant kürzer als der berechnete Wert [ $2.825 \text{ \AA}$ ]. Da eine derartige Fe–B-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung als eher schwach eingestuft werden kann, könnten Festkörpereffekte in einer deutlichen Verkürzung dieser Bindung resultieren, was zudem durch eine kürzlich veröffentlichte Studie über die Länge von Donor-Akzeptor-Bindungen in der Gasphase und in kondensierter Phase bestätigt wird.<sup>[156]</sup>

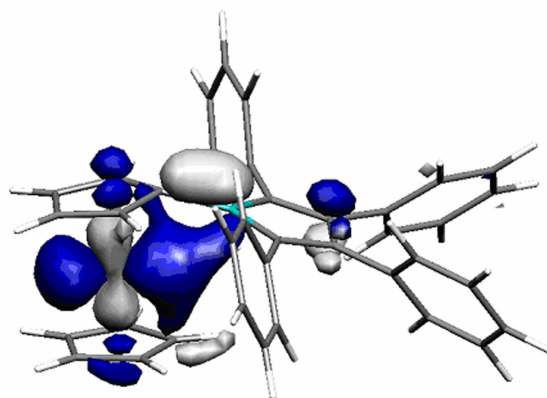
**Tabelle 1.** NBO-Besetzung des  $p_z$ -Orbitals am Boratom und NICS-Werte [ppm].

				
	<b>V</b>	<b>V·Ph<sup>a</sup></b>	<b>48</b>	<b>62</b>
NICS(0)	+21.33	+17.92	+13.52	+9.46
NICS(1)	+12.46	+10.49	+7.14	+4.74
NICS(1) <sub>zz</sub>	+41.08	+34.53	+24.98	+15.57
$p_z(\text{B})$ -Besetzung	0.14	0.23	0.26	0.41

<sup>a</sup> Berechnet mit einer verdrehten Phenyl-Gruppe (vgl. **48**). Die optimierte Geometrie von V·Ph ist planar.

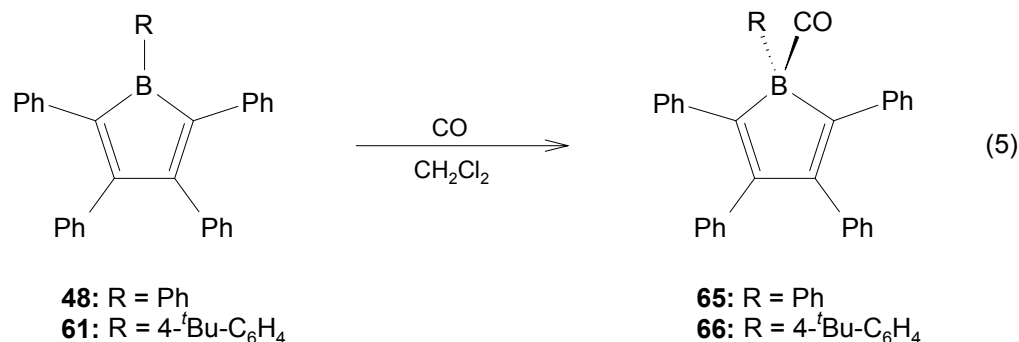
In Tabelle 1 ist die Besetzung des  $p_z$ -Orbitals am Boratom in **V**, **V·Ph**, **48** und **62** aufgeführt, wobei der Wert  $p_z(\text{B}) = 0.14$  in **V** als Referenzwert für die Stärke der  $\pi$ -Konjugation zwischen dem Butadien-Fragment und dem Borzentrum in Borolen angesehen werden kann. Die im

Vergleich hierzu stärkere Besetzung  $p_z(\text{B}) = 0.26$  in **48** ist größtenteils auf die  $\sigma$ -Bindung des Bor-gebundenen Phenylsubstituenten zurückzuführen, wie aus den Rechnungen zu **V-Ph** [ $p_z(\text{B}) = 0.23$ ] abgeleitet werden kann. Der aus der zyklischen Konjugation der  $4\pi$ -Elektronen resultierende antiaromatische Charakter von Borolen kann zudem durch die Bestimmung der NICS-Werte für den zentralen Borol-Ring abgeschätzt werden. Hierfür eignen sich insbesondere die NICS(1)<sub>zz</sub>-Werte, da diese direkt mit dem Ringstrom verbunden sind.<sup>[157]</sup> Wie aus den positiven NICS(1)<sub>zz</sub>-Werten hervorgeht, können alle berechneten Borole als antiaromatische Systeme beschrieben werden. Es hat sich gezeigt, dass ein gesteigerter Besetzungsgrad des  $p_z$ -Orbitals am Boratom erwartungsgemäß mit einer Abschwächung des antiaromatischen Charakters verbunden ist.<sup>[26]</sup> Aufgrund der Wechselwirkung des Eisenzentrums mit dem Borkern ist insbesondere die Besetzung des  $p_z$ -Orbitals in **62** vergleichsweise hoch [ $p_z(\text{B}) = 0.41$ ]. Die Fe–B-Wechselwirkung kann vor allem durch das HOMO–3, ein bindendes Dreizentren-Orbital unter Einbeziehung des Fe-, des  $C_{\text{ipso}}$ - und des B-Atoms, beschrieben werden (Abb. 8). In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden weist **62** demnach einen geringeren antiaromatischen Charakter auf als **48**.



**Abbildung 8.** Bindendes Orbital (HOMO–3) unter Einbeziehung des Fe-, des  $C_{\text{ipso}}$ - und des B-Atoms in **62**.

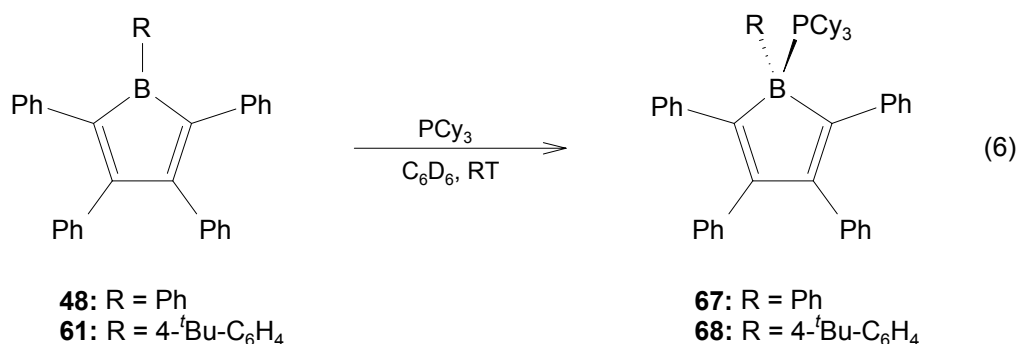
Die hohe Lewis-Acidität der substituierten Borole und insbesondere von **48** bzw. **61** lässt eine ausgeprägte Folgechemie erwarten. Erste Reaktivitätsstudien konzentrieren sich hierbei auf die Darstellung und Isolierung von ungewöhnlichen Donor-Akzeptor-Komplexen von **48** und **61** mit CO und Übergangsmetallbasen. Wie aus theoretischen Studien von *G. Frenking* und Mitarbeitern hervorgeht, sollten **48** und **61** zur Ausbildung von stabilen CO-Komplexen  $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BR}\cdot(\text{CO})$  (**65**: R = Ph; **66**: R = 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) befähigt sein.



Die Umsetzung  $\text{RBC}_4\text{Ph}_4$  (**48**: R = Ph; **61**: R = 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) mit einem CO-Druck von 1.5 atm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  führt innerhalb von 5 min zu einem Verschwinden der blauen Farbe und zur Bildung einer orangefarbenen Lösung (Gl. 5). Dieser Farbwechsel hat sich als ein charakteristisches Merkmal für die Entstehung von vierfach koordinierten Borol-Derivaten, d.h. für die Bildung von Donoraddukten, erwiesen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen bestätigt den Verbrauch der Ausgangsverbindungen und deutet auf die unselektive Bildung von mehreren neuen Spezies hin. In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren kann jeweils ein sehr breites Signal bei  $\delta = 43.7$  (**65**) bzw.  $\delta = 44.6$  (**66**) beobachtet werden, welches im Vergleich zu **48** ( $\delta = 65.4$ ) und **61** ( $\delta = 66.1$ ) bei höherem Feld aufgefunden wird. Eine derartige chemische Verschiebung ist für ein vierfach koordiniertes Boratom jedoch eher untypisch und sollte vielmehr bei ca.  $\delta = 0.0$  liegen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen im Bereich der Phenylsubstituenten eine Vielzahl von komplexen Multipletts, die keiner definierten Verbindung zuzuordnen sind. Das Auftreten von drei neuen Signalen für die <sup>t</sup>Bu-Gruppe in der Reaktion von **61** belegt erneut die Bildung von mindestens drei neuen Verbindungen bzw. einer Spezies mit einer komplexen Struktur. Es sollte auch erwähnt werden, dass die Reaktionen nicht reversibel sind und dementsprechend die orange Farbe auch nach Entgasen im HV erhalten bleibt. In den IR-Spektren der entgasten Reaktionsansätze sind zudem jeweils drei Banden bei ca.  $2300\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die zwar vermutlich einer CO-Streckschwingung zugeordnet werden können, jedoch in einem Bereich liegen, der bislang noch nicht für koordiniertes CO beobachtet wurde. Nach Aufarbeitung können in beiden Fällen homogene, orangefarbene Pulver isoliert werden, welche die gleichen NMR-spektroskopischen Daten zeigen wie die Reaktionsmischungen. Durch Umkristallisation aus Heptan, Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei verschiedenen Temperaturen können keine Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Es bleibt somit offen, ob sich die CO-Addukte  $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BR}\cdot(\text{CO})$  (**65**: R = Ph; **66**: R = 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) im Verlauf der Reaktion gebildet haben und welche Nebenprodukte zusätzlich entstanden sind. Des Weiteren kann auch die Bildung einer komplexen, mehrkernigen Struktur nicht ausgeschlossen werden. Die

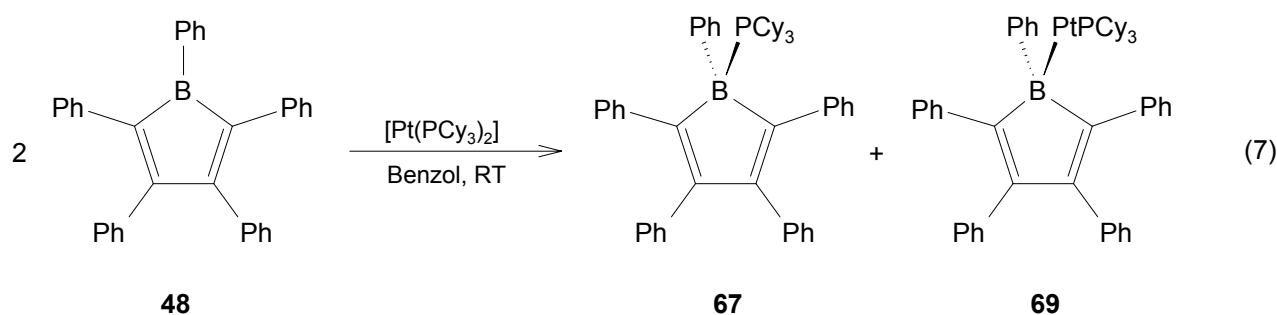
Tatsache, dass diese Reaktionen reproduzierbar sind, bei sehr tiefen Temperaturen ablaufen und auch in verschiedenen Lösemitteln immer den gleichen Reaktionsverlauf zeigen, deutet jedoch daraufhin, dass es sich hierbei nicht nur um eine Zersetzung der Ausgangsverbindungen handelt.

Die Darstellung von Übergangsmetall-Boran-Komplexen ist von besonderem Interesse, da bislang kaum strukturell charakterisierte Derivate in der Literatur beschrieben werden. Die hohe Lewis-Acidität der Borole **48** und **61** sollte jedoch auch eine  $\eta^1$ -Koordination an ein geeignetes Übergangsmetall-Fragment erlauben. Wie der Arbeitskreis um *H. Braunschweig* zeigen konnte, ist vor allem das  $[M(PCy_3)]$ -Fragment ( $M = Pd, Pt$ ;  $Cy = Cyclohexyl$ ) dazu in der Lage, als Übergangsmetallbase ungesättigte Borylen-Einheiten zu stabilisieren.<sup>[158;159]</sup> Da aus der Umsetzung von **48** und **61** mit  $[Pd(PCy_3)]_2$  ( $M = Pd, Pt$ ) die Bildung von jeweils einem Äquivalent Borol-Phosphan-Addukt zu erwarten ist, wird zunächst die Reaktivität gegenüber  $PCy_3$  untersucht.



Die Reaktion von  $\text{RBC}_4\text{Ph}_4$  (**48**: R = Ph; **61**: R = 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) mit einem Äquivalent  $PCy_3$  in  $C_6D_6$  bei RT ist mit einer umgehenden Entfärbung der tiefblauen Reaktionslösung verbunden. Die Analyse der Reaktionsgemische mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie zeigt den vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindungen sowie die selektive Bildung der Borol-Phosphan-Addukte **67** und **68** an. Aufarbeitung liefert  $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BR} \cdot (\text{PCy}_3)$  (**67**: R = Ph; **68**: R = 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) analytisch rein in Form von blass-gelben Feststoffen mit quantitativen Ausbeuten. Die Verbindungen erweisen sich im Vergleich zu **48** bzw. **61** erwartungsgemäß als verhältnismäßig wenig empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und zeigen bei RT sowohl in Lösung, als auch im Festkörper keine Zersetzungstendenz. Während **68** in polaren Lösemitteln wie Benzol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  relativ gut löslich ist, besitzt **67** in allen gängigen organischen Solventien nur eine schlechte Löslichkeit. Die <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen werden in Übereinstimmung mit einer Vierfachkoordination der Borkerne (**67**:  $\delta = -4.2$ ; **68**:  $\delta = -5.9$ ) bei deutlich höherem Feld beobachtet als die Ausgangsverbindungen (**48**:  $\delta = 65.4$ ; **61**:  $\delta = 66.1$ ) und

liegen somit in einem Bereich, der auch bei den analogen Pyridin- und thf-Addukten beschrieben wurde.<sup>[132]</sup> Im Gegensatz hierzu wird die Lage der Signale für die Phosphorkerne in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (**67**:  $\delta = 12.91$ ; **68**:  $\delta = 13.02$ ) kaum durch die Koordination an das Borzentrum beeinflusst (vgl. PCy<sub>3</sub>:  $\delta = 10.08$ ). Die aromatischen Protonen der Arylsubstituenten (**67**:  $\delta = 6.63$ – $8.09$ ; **68**:  $\delta = 6.78$ – $8.05$ ) sowie der Cyclohexylgruppen (**67**:  $\delta = 0.82$ – $2.15$ ; **68**:  $\delta = 0.92$ – $2.22$ ) verursachen erwartungsgemäß eine Reihe von komplexen Multipletts in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, deren relatives Integrationsverhältnis jedoch jeweils die vorgeschlagene Zusammensetzung widerspiegelt. Die geringe Löslichkeit von **67** in allen gängigen organischen Lösemitteln erweist sich in weiterführenden Experimenten zur Reaktivität gegenüber [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] als vorteilhaft, da somit eine einfache Abtrennung dieses Nebenprodukts möglich wird.

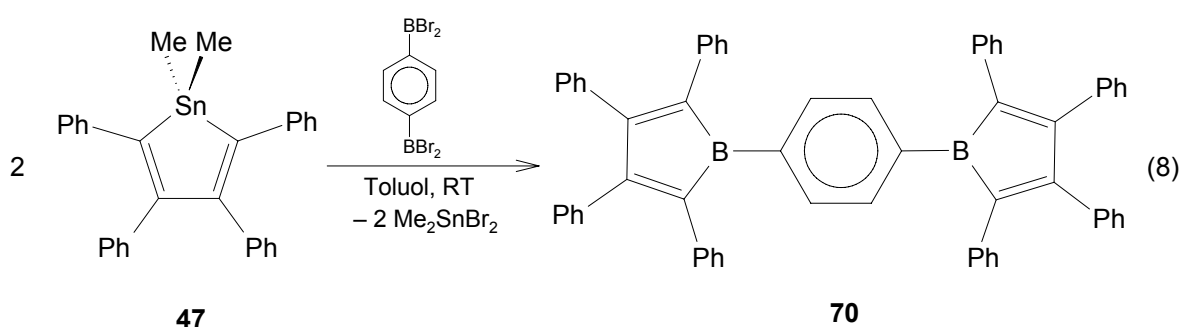


Die Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit zwei Äquivalenten PhBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**48**) bei RT in Benzol ist von einem allmählichen Farbwechsel der tiefblauen Lösung nach orange-rot sowie der Bildung eines blass-gelben Niederschlags von Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BPh(PCy<sub>3</sub>) (**67**) begleitet (Gl. 7). Die Reaktion kann mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt werden, und die erhaltenen Daten belegen den sukzessiven Verbrauch der Ausgangsverbindungen und die Entstehung von **67** zusammen mit weiteren Produkten. Die nach Abtrennung von **67** aus der Reaktionsmischung erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten des Rohprodukts liefern erste Hinweise auf die erfolgreiche Synthese des  $\eta^1$ -gebundenen Pt-Boran-Komplexes [(Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BPh)Pt(PCy<sub>3</sub>)] (**69**), wobei die Reaktion nicht vollständig selektiv verläuft. In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Konstitution von **69** wird im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein scharfes Singulett für den Pt-gebundenen Phosphorkern ( $\delta = 45.56$ ) mit den charakteristischen <sup>31</sup>P–<sup>195</sup>Pt-Satelliten und einer Kopplungskonstante  $J_{\text{P,Pt}} = 3324.2$  Hz detektiert, welche im Vergleich zu [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $\delta = 62.09$ ) deutlich abgeschirmt aufgefunden wird. Zusätzlich werden noch zwei weitere <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen ( $\delta = 38.87$ ,  $52.41$ ) mit geringer Intensität beobachtet, die keiner definierten Verbindung zugeordnet werden können. Die <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz von **69** wird erwartungsgemäß in Form eines sehr breiten, hochfeldverschobenen Signals bei  $\delta = -5.0$  aufgefunden, welches zudem in



einem vergleichbaren Bereich liegt wie das entsprechende Signal des Boran-Phosphan-Addukts **67** ( $\delta = -4.2$ ). Aufgrund der großen Anzahl und der Komplexität der Signale der  $C_6H_5$ -Protonen bzw. der  $C_6H_{11}$ -Wasserstoffatome sowie der vorhandenen Nebenprodukte ist eine eindeutige Zuordnung der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-spektroskopischen Daten von **69** im Rahmen des Rohprodukts nicht möglich. Die Aufarbeitung, Isolierung und eindeutige Charakterisierung von  $[(Ph_4C_4BPh)Pt(PCy_3)]$  (**69**) gelingt bisher nicht, die spektroskopischen Daten deuten jedoch auf dessen erfolgreiche Darstellung hin.

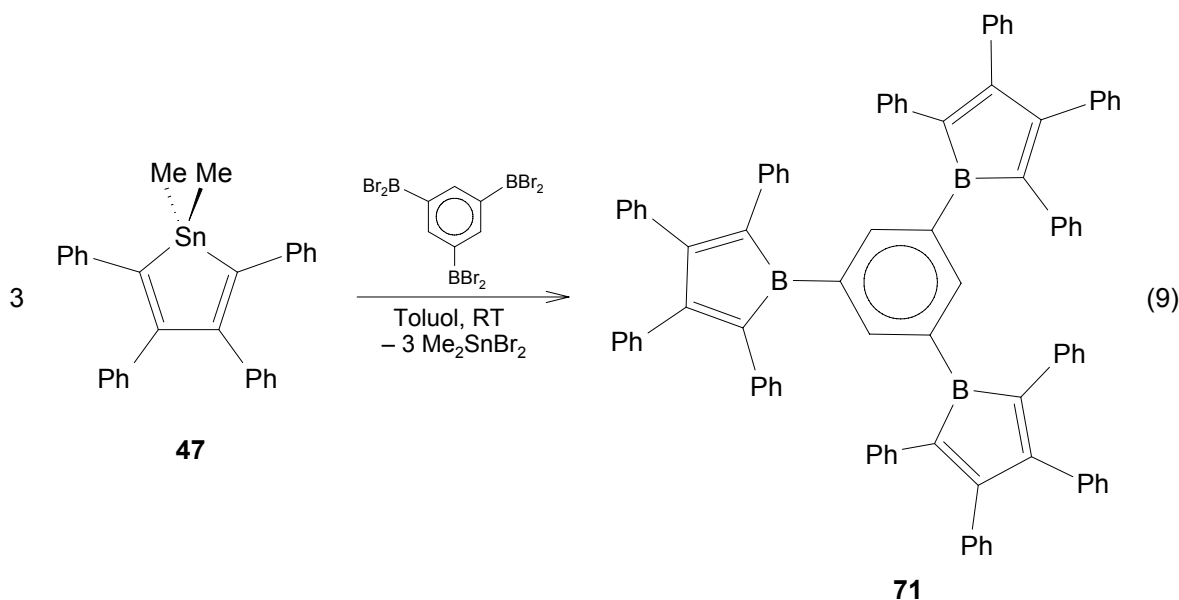
## 2 Synthese und Eigenschaften von 1,4-( $C_4Ph_4B$ ) $_2$ - $C_6H_4$ (**70**)



Aufgrund der elektronischen Eigenschaften ist die Darstellung von konjugierten antiaromatischen Systemen von besonderem Interesse. Die Umsetzung von 1,4-( $BBr_2$ ) $_2$ - $C_6H_4$  bei RT in Toluol mit zwei Äquivalenten  $Me_2SnC_4Ph_4$  (**47**) ist mit einem sofortigen Farbwechsel der Reaktionslösung von gelb nach tiefblau sowie der allmählichen Bildung eines Feststoffs verbunden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt bereits nach 10 min einen quantitativen Umsatz der Ausgangsverbindungen sowie die Bildung von  $Me_2SnBr_2$  an, wobei keine Hinweise auf die Bildung von Neben- oder Zersetzungsprodukten erhalten werden. Durch Filtration und Waschen mit Toluol wird 1,4-( $C_4Ph_4B$ ) $_2$ - $C_6H_4$  (**70**) analysenrein in Form eines tiefblauen, nahezu schwarzen Feststoffs mit einer Ausbeute von 76% erhalten. **70** erweist sich als außergewöhnlich empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und Hitze und kann lediglich in Substanz bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  unter einer Schutzgasatmosphäre über einige Wochen aufbewahrt werden. In Lösung wird sowohl bei RT, als auch bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 24 h vollständige Zersetzung unter Bildung einer blass-gelben Lösung beobachtet, wohingegen in fester Phase nach ca. 3–4 d Zersetzung eintritt. Die thermische Labilität kann vermutlich auf die Konjugation der beiden antiaromatischen Borol-Fragmente zurückgeführt werden. Die Löslichkeit von **70** ist in allen gängigen organischen Lösemitteln äußerst schlecht, wobei die Verwendung von koordinierenden Lösemitteln aufgrund der Bildung von Donoraddukten nicht

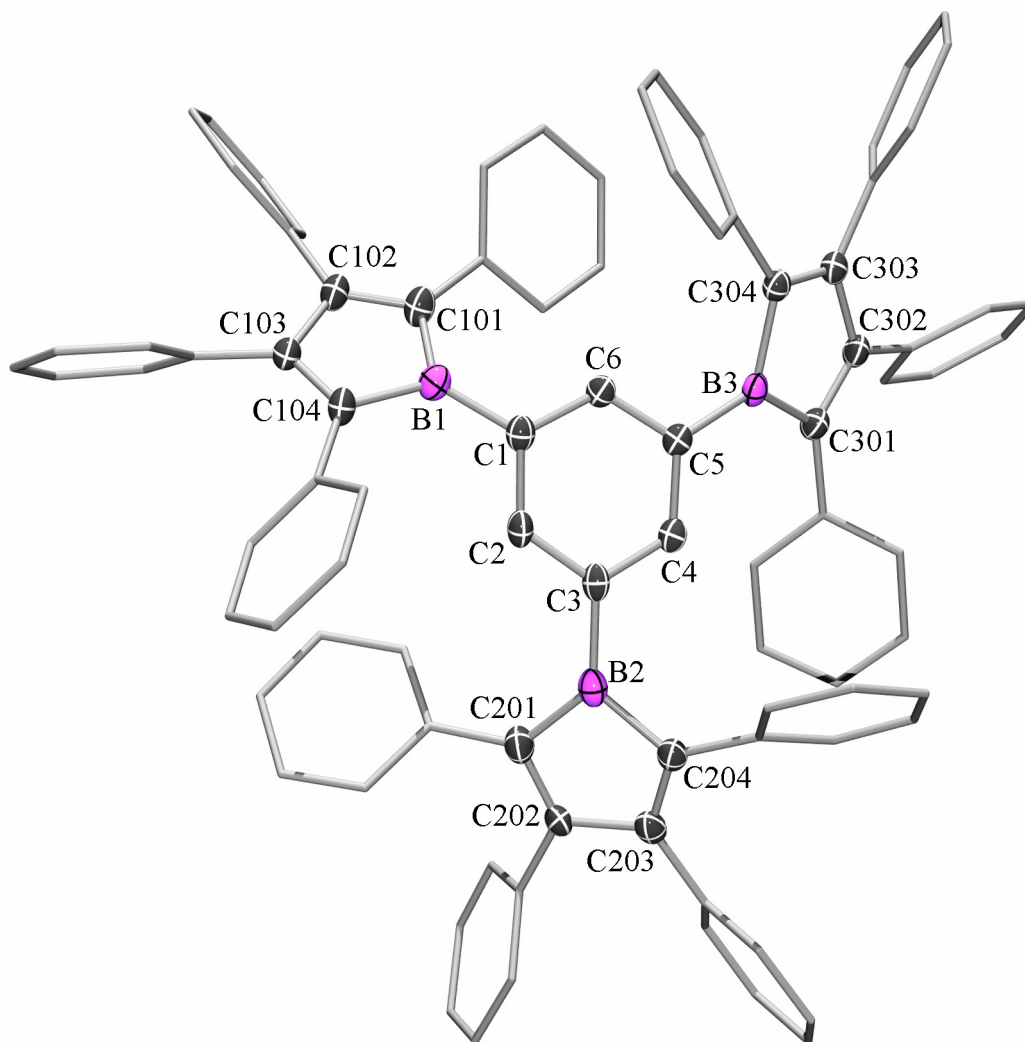
möglich ist. Die eindeutige Charakterisierung gelingt mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie und einer Elementaranalyse. In Übereinstimmung mit  $D_{2h}$ -Symmetrie in Lösung werden die Protonen des zentralen Phenylen-Spacers im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **70** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  in Form eines Singulets ( $\delta = 6.99$ ) beobachtet, während die Protonen der Phenylsubstituenten zahlreiche komplexe Multipletts in einem Bereich von  $\delta = 6.76$ – $7.26$  verursachen. Die vorgeschlagene Konstitution wird hierbei durch deren relatives Integrationsverhältnis von 4:40 bestätigt. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt lediglich ein sehr breites Signal bei  $\delta = 70.7$ , welches auch mit einem hochauflösenden NMR-Spektrometer nicht befriedigend aufgelöst werden kann. Die chemische Verschiebung dieser Resonanz wird im Vergleich zu derjenigen der Ausgangsverbindung ( $\delta = 57.5$ ) erwartungsgemäß bei deutlich tieferem Feld aufgefunden<sup>[160]</sup> und liegt in einem Bereich, der schon bei den monomeren Borolen **48** ( $\delta = 65.4$ ) bzw. **61** ( $\delta = 66.1$ ) beobachtet werden konnte. Durch Umkristallisation aus Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw. Mischungen dieser Lösemittel bei verschiedenen Temperaturen können keine geeigneten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Zukünftige Experimente werden zeigen, inwieweit die Konjugation zweier antiaromatischer Systeme die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften beeinflusst.

### 3 Synthese, Eigenschaften und Struktur von 1,3,5-( $\text{C}_4\text{Ph}_4\text{B}$ ) $_3$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ (**71**)



Die Darstellung des dreifach Borol-substituierten Benzol-Derivats **71** gelingt durch Umsetzung von 1,3,5-( $\text{BBr}_2$ ) $_3$ - $\text{C}_6\text{H}_3$  mit drei Äquivalenten  $\text{Me}_2\text{SnC}_4\text{Ph}_4$  (**47**) bei RT in Toluol. Die Reaktion führt hierbei zu einer schwarzen Reaktionslösung sowie der Bildung eines dunkelblauen

Feststoffs (Gl. 9). Die Reaktion kann mit Hilfe von NMR-Spektroskopie verfolgt werden, und die erhaltenen Daten belegen den vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindungen innerhalb von 15 min sowie die Entstehung von  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  und **71** ohne weitere Neben- oder Zersetzungsprodukte. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  wird 1,3,5-( $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{B}$ ) $_3$ - $\text{C}_6\text{H}_3$  (**71**) analytisch rein in Form eines schwarzen, mikrokristallinen Feststoffs mit einer Ausbeute von 57% isoliert. Die Löslichkeit von **71** ist in polaren Lösemitteln wie Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nur mäßig, im Vergleich zu **70** jedoch deutlich besser. **71** zeigt sowohl in Lösung, als auch als Feststoff eine extrem hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft, Feuchtigkeit, Lewis-Basen und Hitze und zersetzt sich bei RT in Lösung quantitativ innerhalb von 16 h, ist bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  jedoch über mehrere Tage haltbar. Im Gegensatz zu **70** erweist sich **71** in fester Phase als thermisch deutlich stabiler und kann unter einer Argonatmosphäre bei RT über einen Zeitraum von 10–14 d bzw. bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  unbegrenzt gelagert werden. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **71** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  stehen im Einklang mit einer Formulierung als eine  $D_{3d}$ -symmetrische Spezies in Lösung. So verursachen die Protonen der zentralen  $\text{C}_6\text{H}_3$ -Einheit ein scharfes Singulett ( $\delta = 7.18$ ) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, wohingegen die Protonen der Ph-Substituenten in Form dreier Multipletts ( $\delta = 6.57, 6.72, 7.06$ ) mit einem relativen Integrationsverhältnis von 3:60 beobachtet werden. Die hohe Symmetrie bedingt zudem das Auftreten von lediglich je zwei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen für die Kohlenstoffatome der drei  $\text{BC}_4$ -Ringe ( $\delta = 139.22$  und  $162.77$ ) und des zentralen  $\text{C}_6\text{H}_3$ -Rings ( $\delta = 128.42$  und  $129.23$ ) sowie von acht Signalen für die Kohlenstoffatome der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Liganden ( $\delta = 125.49$ – $138.72$ ). Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von **71** ( $\delta = 72.3$ ) entspricht erwartungsgemäß in etwa derjenigen von 1,4-( $\text{C}_4\text{Ph}_4\text{B}$ ) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$  (**70**) und weist im Vergleich zur Ausgangsverbindung ( $\delta = 56.9$ ) ebenfalls einen signifikanten Tieffeldshift auf.<sup>[160]</sup> Durch langsame Kristallisation von **71** aus Toluol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  werden geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten. **71** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und enthält mehrere in das Kristallgitter eingebaute Lösemittelmoleküle (Toluol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), die im Rahmen der Strukturverfeinerung nicht befriedigend beschrieben werden können und deshalb unter Verwendung des PLATON-Programmpakets von der Verfeinerung ausgeschlossen wurden (SQUEEZE). Die zentrale  $\text{C}_6\text{H}_3$ -Einheit ist trotz der Substitution mit den sterisch anspruchsvollen  $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{B}$ -Fragmenten in den 1,3,5-Positionen planar (mittlere Abweichung =  $0.0076\text{ \AA}$ ) und weist, wie zu erwarten, nahezu identische C–C-Bindungslängen auf [ $1.3938(34)$ – $1.4127(34)\text{ \AA}$ ].

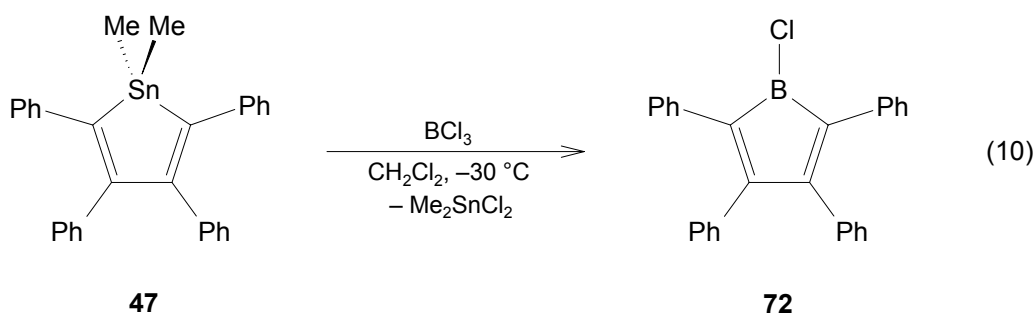


**Abbildung 9.** Molekülstruktur von 1,3,5-(Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**71**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.5449(36), B1–C101 1.5781(36), B1–C104 1.5870(36), C101–C102 1.3387(35), C102–C103 1.5251(34), C103–C104 1.3620(35), C101–B1–C104 104.74(20), B1–C101–C102 106.71(21), C101–C102–C103 111.63(21), C102–C103–C104 110.98(22), C103–C104–B1 105.84(21), C101–B1–C1 127.42(22), C104–B1–C1 127.62(22), B2–C3 1.5476(38), B2–C201 1.5750(37), B2–C204 1.5899(38), C201–C202 1.3543(35), C202–C203 1.5177(35), C203–C204 1.3527(37), C201–B2–C204 104.90(21), B2–C201–C202 106.43(22), C201–C202–C203 110.25(22), C202–C203–C204 112.72(22), C203–C204–B2 104.70(22), C201–B2–C3 125.94(23), C204–B2–C3 127.11(23), B3–C5 1.5444(37), B3–C301 1.5695(38), B3–C304 1.5851(38), C301–C302 1.3603(35), C302–C303 1.5078(36), C303–C304 1.3530(36), C301–B3–C304 104.92(21), B3–C301–C302 106.26(22), C301–C302–C303 111.20(22), C302–C303–C304 111.74(22), C303–C304–B3 105.82(23), C301–B3–C5 128.57(23), C304–B3–C5 125.76(56), C1–C2 1.4099(33), C2–C3 1.3938(34), C3–C4 1.4127(34), C4–C5 1.3998(34), C5–C6 1.4078(34), C6–C1 1.3954(33), X<sub>ph</sub>–C1–B1 168.4, X<sub>ph</sub>–C3–B2 169.3, X<sub>ph</sub>–C5–B3 168.8 (X<sub>ph</sub> = Ringmittelpunkt des C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Rings).

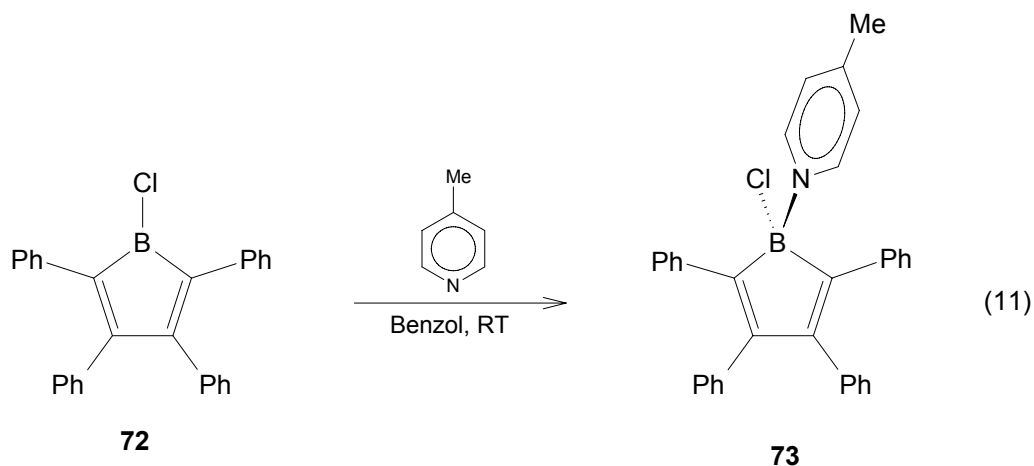
Die Borol-Gruppen werden vermutlich aufgrund von Kristallpackungseffekten zum einen gegeneinander verdreht in einer Propeller-Anordnung aufgefunden, wie durch die entsprechenden Torsionswinkeln verdeutlicht wird; z.B.  $C6-C1-B1-C101 = 32.94(34)^\circ$ ,  $C2-C3-B2-C201 = 23.20(36)^\circ$  oder  $C4-C5-B3-C301 = 31.98(38)^\circ$ . Zum anderen geht aus den Winkeln  $X_{Ph}-C1-B1 = 168.4^\circ$ ,  $X_{Ph}-C3-B2 = 169.3^\circ$  und  $X_{Ph}-C5-B3 = 168.8^\circ$  hervor ( $X_{Ph}$  = Ringmittelpunkt des  $C_6H_3$ -Rings), dass die Borzentren der drei  $Ph_4C_4B$ -Substituenten jeweils unterhalb der Ebene des zentralen Sechsrings angeordnet sind. In Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen von **48** und **62** zeigen die  $BC_4$ -Fragmente von **71** eine annähernd planare Struktur (mittlere Abweichung von  $B1-C104 = 0.0145 \text{ \AA}$ ,  $B2-C204 = 0.0440 \text{ \AA}$ ,  $B3-C304 = 0.0104 \text{ \AA}$ ) mit internen Torsionswinkeln zwischen  $-3.33(26)^\circ$  und  $3.10(27)^\circ$ . Aufgrund des antiaromatischen Charakters von **71** weisen die Bindungslängen des  $BC_4$ -Rings eine deutliche Alternanz auf, welche beim analogen Borol **48** experimentell nicht beobachtet, theoretisch jedoch vorhergesagt wurde. So werden die B-C-Bindungslängen [ $1.5695(38)$ – $1.5899(38) \text{ \AA}$ ] in einem typischen Bereich für eine B-C-Einfachbindung [ $1.61 \text{ \AA}$ ] aufgefunden. Sowohl die formalen C-C-Einfachbindungen [ $C102-C103 = 1.5251(34) \text{ \AA}$ ;  $C202-C203 = 1.5177(35) \text{ \AA}$ ;  $C302-C303 = 1.5078(36) \text{ \AA}$ ], als auch die formalen C-C-Doppelbindungen [ $1.3387(35)$ – $1.3620(35) \text{ \AA}$ ] zeigen Abstände, die im Einklang mit einer Formulierung als Einfachbindungen zwischen zwei unkonjugierten  $sp^2$ -Kohlenstoffatomen [ $1.49 \text{ \AA}$ ] bzw. als C=C-Doppelbindungen [ $1.32 \text{ \AA}$ ] sind. Die Strukturdaten sind somit in Übereinstimmung mit den für ein antiaromatisches System erwarteten Parametern. Durch die Bestimmung der Kristallstruktur von **71** ist es zudem erstmals gelungen, ein Molekül mit mehreren integrierten antiaromatischen Ringsystemen erfolgreich darzustellen und vollständig zu charakterisieren.

#### 4 Synthese, Eigenschaften und Reaktivität von $ClBC_4Ph_4$ (**72**)

Alle bisher beschriebenen Borol-Systeme tragen einen Arylsubstituenten und erlauben demnach keine weitere Substitutionschemie unter Erhalt der Dreifachkoordination des Borzentrums. Ein Halogen-substituiertes Borol-Derivat hingegen lässt eine ausgeprägte Reaktivität und eine Verwendung als Syntheseäquivalent zur Übertragung des Borol-Fragments erwarten. Die Umsetzung von  $Me_2SnC_4Ph_4$  (**47**) mit einer äquimolaren Menge  $BCl_3$  bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $CH_2Cl_2$  liefert innerhalb von wenigen Sekunden eine tiefblaue Lösung (Gl. 10).

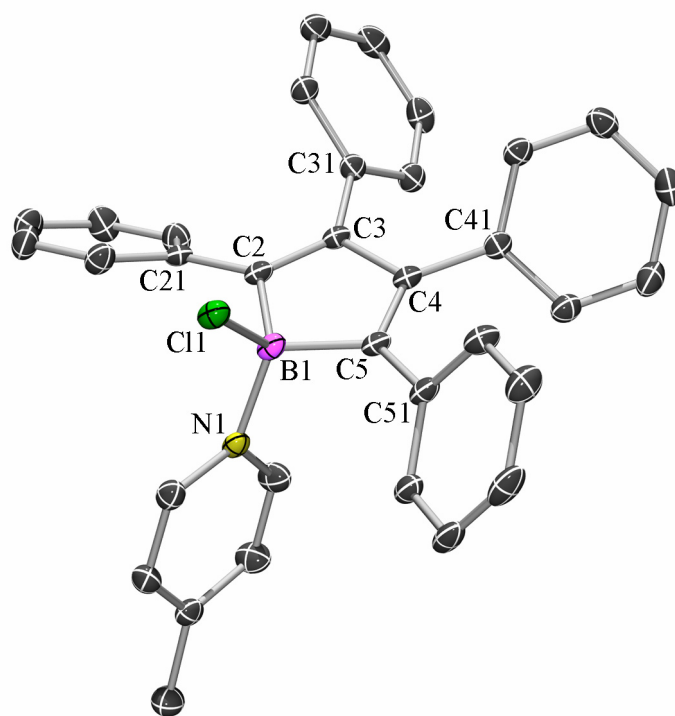


Die Reaktion wird mit Hilfe von  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt und erweist sich bereits nach 5 min als quantitativ, wobei keine Hinweise auf die Bildung von Neben- oder Zersetzungsprodukten erhalten werden können. Aufgrund der thermischen Empfindlichkeit des Produkts erfolgt die Aufarbeitung bei Temperaturen von unter  $0^\circ\text{C}$ . Lediglich zur Abtrennung des entstandenen  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  durch Sublimation ( $10^{-3}$  mbar) wird die Temperatur kurzzeitig auf  $50^\circ\text{C}$  erhöht, wobei darauf geachtet werden muss, dass hierzu ein Zeitraum von etwa 30 min nicht überschritten wird. Durch Kristallisation aus Toluol bei  $-60^\circ\text{C}$  wird das Chlorborol  $\text{ClBC}_4\text{Ph}_4$  (**72**) analytisch rein in Form eines tiefblauen Feststoffs mit einer Ausbeute von 87% isoliert. **72** zeigt erwartungsgemäß eine starke Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit und ist bei RT sowohl in Lösung, als auch als Feststoff nur für kurze Zeit haltbar. Die Halbwertszeit einer Lösung von **72** in Benzol beträgt bei RT ca. 14 h, in Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-35^\circ\text{C}$  einige Tage. Im Gegensatz hierzu kann **72** als Feststoff bei  $-35^\circ\text{C}$  unter einer Argonatmosphäre über mehrere Monate ohne erkennbare Zersetzung gelagert werden. Die Löslichkeit von **72** ist in aliphatischen Lösemitteln mäßig bis gut, in polarerer Solventien wie Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dagegen sehr gut, womit sich **72** deutlich von den bisher diskutierten Borol-Derivaten unterscheidet. Die eindeutige Charakterisierung gelingt mit Hilfe von NMR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **72** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  sind vergleichbar mit denen von Pentaphenylborol (**48**) und lassen  $C_{2v}$ -Symmetrie in Lösung vermuten. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites, im Vergleich zu  $\text{BCl}_3$  deutlich tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = 66.4$ , welches in einem ähnlichen Bereich aufgefunden wird wie die entsprechende Resonanz in **48** ( $\delta = 65.4$ ) und **61** ( $\delta = 66.1$ ). Durch Umkristallisation aus Heptan, Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei verschiedenen Temperaturen werden keine geeigneten Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten. Aufgrund der optischen und spektroskopischen Eigenschaften kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der antiaromatische Charakter von **72** ähnlich stark ausgeprägt ist wie bei **48** oder **61**.



Die strukturelle Charakterisierung von **72** gelingt in Form des 4-Picolinaddukts **73**. Die Reaktion von  $\text{ClBC}_4\text{Ph}_4$  (**72**) mit einem Äquivalent 4-Picolin ( $4\text{-Me-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) in Benzol bei RT ist innerhalb von wenigen Sekunden mit einem Farbwechsel der tiefblauen Reaktionslösung nach blass-gelb verbunden (Gl. 11). Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle lässt einen quantitativen Umsatz der Ausgangsverbindungen unter Bildung des entsprechenden Addukts (**73**) erkennen und liefert keine Hinweise auf die Gegenwart von Zersetzungs- oder Nebenprodukten.  $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BCl}\cdot(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})$  (**73**) wird nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Heptan bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  analysenrein in Form eines gelben Feststoffs mit einer Ausbeute von 85% erhalten. **73** weist im Vergleich zu  $\text{ClBC}_4\text{Ph}_4$  (**72**) erwartungsgemäß eine deutlich geringere Empfindlichkeit gegenüber Luft, Feuchtigkeit und Hitze auf und kann bei RT unter einer Argonatmosphäre ohne Anzeichen von Zersetzung unbegrenzt aufbewahrt werden. Gleichmaßen zeigen Lösungen von **73** in Benzol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei RT unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit keinerlei Tendenz zur Zersetzung. Analog zur Ausgangsverbindung **72** ist die Löslichkeit von **73** in aliphatischen Lösmitteln wie Hexan oder Heptan mäßig, in polarerer Lösemitteln wie Benzol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  jedoch sehr gut. Trotz der Symmetrierniedrigung von  $C_{2v}$  in  $\text{ClBC}_4\text{Ph}_4$  (**72**) nach  $C_s$  in **73** durch die Koordination von 4-Picolin an das Borzentrum unterscheiden sich die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen kaum. Die Signale der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Protonen ( $\delta = 6.84\text{--}7.08$ ) werden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **73** wie erwartet in einem ähnlichen Bereich aufgefunden wie bei der Ausgangsverbindung **72** ( $\delta = 6.60\text{--}7.23$ ). Das koordinierte 4-Picolin wird in Form eines Singuletts ( $\delta = 2.50$ ) für die  $\text{CH}_3$ - bzw. zwei Multipletts ( $\delta = 7.42, 8.81$ ) für die aromatischen  $\text{NC}_5\text{H}_4$ -Protonen detektiert, wobei die Signale im Vergleich zu freiem 4-Picolin ( $\delta = 2.37, 7.13, 8.45$ ) jeweils einen geringen bis deutlichen Tieffeldshift aufweisen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen des zentralen  $\text{BC}_4$ -Fünfrings ( $\delta = 150.52, 155.58$ ) werden wie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **72** ( $\delta = 163.56, 165.14$ ) deutlich separiert von

den Signalen der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Kohlenstoffatome ( $\delta = 126.13\text{--}140.83$ ) beobachtet [vgl. ClBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**72**):  $\delta = 126.37\text{--}136.49$ ]. Die chemische Verschiebung der <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz von **73** ( $\delta = 5.6$ ) weist im Vergleich zum entsprechendem Signal der Ausgangsverbindung **72** ( $\delta = 66.4$ ) einen signifikanten Hochfeldshift auf, was eindeutig auf die Vierfachkoordination des Boratoms zurückzuführen ist. Vergleichbare chemische Verschiebungen werden beispielsweise auch in den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren der verwandten Borol-Phosphan-Addukte **67** ( $\delta = -4.2$ ) und **68** ( $\delta = -5.9$ ) aufgefunden. Die Bestimmung der Molekülstruktur von **73** im Kristall belegt sowohl die Koordination von 4-Picolin an das Borzentrum, als auch die erfolgreiche Synthese der Ausgangsverbindung ClBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**72**). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden durch langsames Verdampfen einer Lösung von **73** in Benzol bei RT erhalten (Abb. 10).

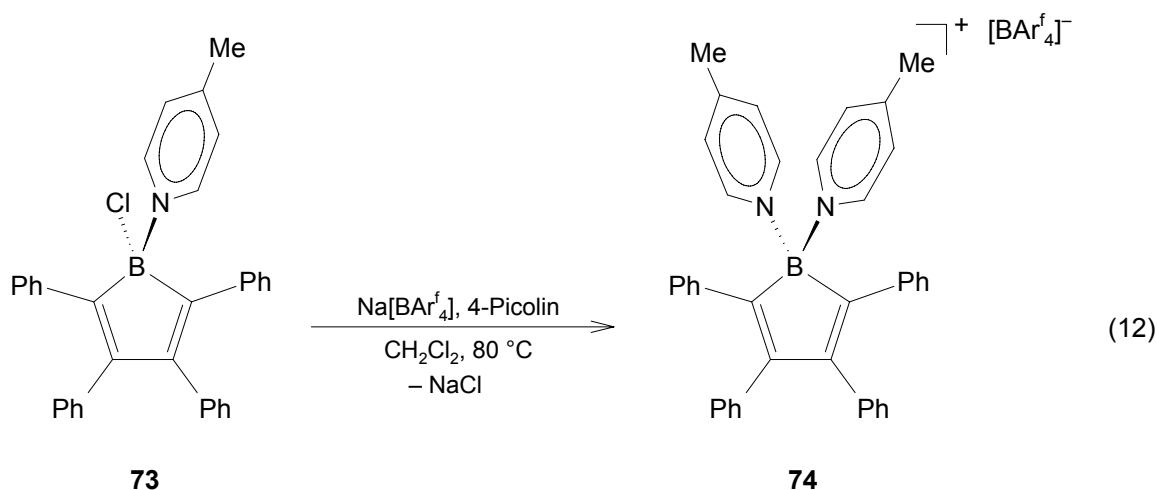


**Abbildung 10.** Molekülstruktur von Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BCl·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me) (**73**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.6022(25), B1–Cl1 1.8757(19), B1–C2 1.6098(24), B1–C5 1.6099(28), C2–C3 1.3563(25), C3–C4 1.5095(24), C4–C5 1.3600(24), C2–B1–C5 102.02(14), C2–B1–Cl1 114.07(12), C2–B1–N1 109.30(14), C5–B1–Cl1 108.38(13), C5–B1–N1 113.94(14), Cl1–B1–N1 109.10(12), B1–C2–C3 107.29(15), C2–C3–C4 111.94(14), C3–C4–C5 110.94(16), C4–C5–B1 107.71(15).

Aufgrund der starren Molekülgeometrie ist der zentrale BC<sub>4</sub>-Borolring nahezu planar (mittlere Abweichung = 0.0135 Å), wie aus den internen Torsionswinkeln C5–B1–C2–C3 = –2.02(18)°, B1–C2–C3–C4 = 0.43(19)°, C2–C3–C4–C5 = 1.72(21)°, C3–C4–C5–B1 = –2.99(19)° und C4–C5–B1–C2 = 3.05(18)° abgeleitet werden kann. In Analogie zu den Molekülstrukturen der



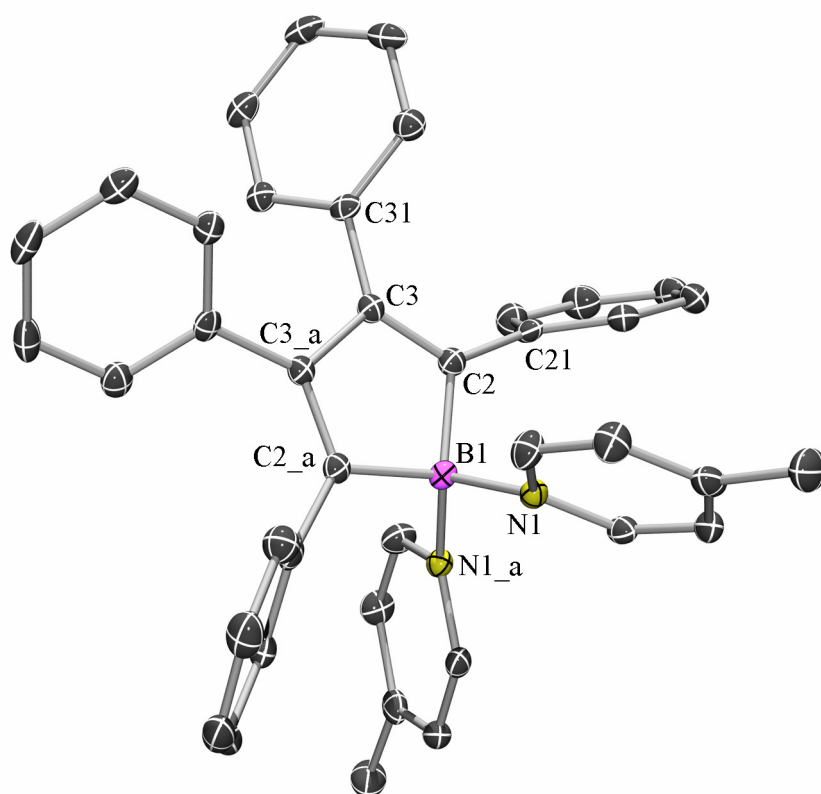
bisher diskutierten Borol-Derivate werden die  $C_6H_5$ -Substituenten erneut verdreht zueinander in einer Propeller-Anordnung aufgefunden, was durch die entsprechenden Torsionswinkel veranschaulicht wird; z.B.  $B1-C2-C21-C22 = 35.61(25)^\circ$ ,  $C2-C3-C31-C32 = 49.53(25)^\circ$  oder  $C3-C4-C41-C42 = 43.79(24)^\circ$ . Das vierfach koordinierte Boratom befindet sich erwartungsgemäß in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, wobei die B-C- [B1-C2 = 1.6098(24) Å; B1-C5 = 1.6099(28) Å], die B-N- [1.6022(25) Å] und die B-Cl-Abstände [1.8757(19) Å] in einem typischen Bereich für derartige Einfachbindungen liegen. Für die Koordination von 4-Picolin wird das vormals leere  $p_z$ -Orbital am Borzentrum in Anspruch genommen, weshalb eine zyklische Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems in **73** nicht länger möglich ist und **73** demnach kein antiaromatischer Charakter mehr zugesprochen werden kann. Dementsprechend kann die zentrale  $BC_4$ -Einheit als ein isoliertes Dien-System angesehen werden. Dies geht zum einen aus den oben diskutierten B-C-Bindungslängen hervor und wird zum anderen durch die C-C-Abstände [C2-C3 = 1.3563(25) Å; C3-C4 = 1.5095(24) Å; C4-C5 = 1.3600(24) Å] zusätzlich unterstrichen, welche typischerweise auch für die C-C-Einfach- bzw. C=C-Doppelbindungen in normalen Dienen wie beispielsweise **64** [1.356 Å und 1.484 Å] beschrieben werden.<sup>[155]</sup>



Die Reaktivität der B-Cl-Bindung in **73** kann für eine weiterführende Funktionalisierung des vierfach koordinierten Borzentrums ausgenutzt werden. Die Umsetzung von **73** mit jeweils einem Äquivalent  $\text{Na[BAr}_f\text{]}_4$  und 4-Picolin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $80^\circ\text{C}$  führt zur Chlorid-Abstraktion unter Bildung des Basen-stabilisierten Boronium-Kations **74** (Gl. 12). Im Verlauf der Umsetzung ist hierbei ein Farbwechsel der gelben Reaktionslösung nach orange sowie der Bildung eines feinen NaCl-Niederschlags zu beobachten. Die Reaktion kann mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt werden, und die erhaltenen Daten belegen den allmählichen und

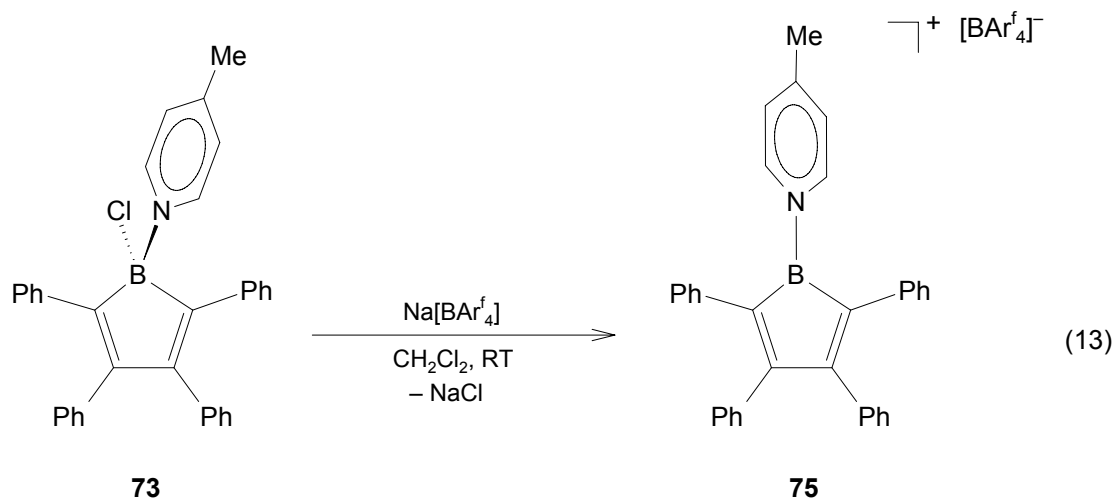
vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindungen über einen Zeitraum von 2 h sowie die selektive Entstehung von **74** als einziges lösliches Produkt. Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan bei -35 °C liefert [Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**74**) analytisch rein in Form eines blass-gelben, kristallinen Feststoffs mit einer Ausbeute von 77%. Das Boronium-Kation **74** erweist sich als stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich, ist jedoch thermisch stabil und kann bei RT unter einer Argonatmosphäre über mehrere Monate ohne erkennbare Zersetzung aufbewahrt werden. Die Löslichkeit von **74** ist in aliphatischen und aromatischen Lösemitteln erwartungsgemäß gering, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> jedoch deutlich besser. Die NMR-spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit der Formulierung von **74** als eine C<sub>2v</sub>-symmetrische Spezies in Lösung. Neben den Signalen der Protonen der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Substituenten ( $\delta = 6.57, 6.93\text{--}7.12$ ) und des [BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>]-Anions ( $\delta = 7.58, 7.76$ ) werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett ( $\delta = 2.53$ ) und zwei Multipletts ( $\delta = 7.53, 8.43$ ) für die Me- bzw. die aromatischen NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Protonen beobachtet. Die Koordination eines zweiten Moleküls 4-Picolin und die Einführung einer positiven Ladung am Borzentrum führen demnach zu einem deutlichen Hochfeldshift der Resonanz der *ortho*-ständigen NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Protonen ( $\delta = 8.43$ ) im Vergleich zu dem entsprechenden Signal der Ausgangsverbindung ( $\delta = 8.81$ ), wohingegen die anderen <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen kaum beeinflusst werden. In Übereinstimmung mit der Gegenwart von zwei chemisch nichtäquivalenten Boratomen zeigt das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **74** zeigt eine scharfe Resonanz für das Boratom des [BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions ( $\delta = -7.5$ ) sowie ein breites Signal bei  $\delta = 7.1$ , welches dem kationischen Borzentrum zugeordnet werden kann. Die chemische Verschiebung des Letzteren ist hierbei vergleichbar mit dem bei der neutralen Ausgangsverbindung **73** beobachteten Wert ( $\delta = 5.6$ ). Die Molekülstruktur von **74** im Kristall wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt, womit die Bildung eines Boronium-Kations bestätigt wird (Abb. 11). Die Konstitution zeichnet sich durch ein Boronium-Kation und ein [BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion aus, wobei die strukturellen Parameter des [BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anions keine Besonderheiten aufweisen und deshalb im Folgenden nicht diskutiert werden. Im Einklang mit der Molekülstruktur von **73** kann die zentrale BC<sub>4</sub>-Einheit als ein typisches, isoliertes Dien-System beschrieben werden. Die Planarität des BC<sub>4</sub>-Fünfrings (mittlere Abweichung = 0.0063 Å) wird durch die internen Torsionswinkel C2<sub>a</sub>-B1-C2-C3 = -0.51(8)°, B1-C2-C3-C3<sub>a</sub> = 1.29(20)° und C2-C3-C3<sub>a</sub>-C2<sub>a</sub> = -1.80° demonstriert. Die Abstände der B-C- [1.6177(20) Å] sowie der C-C-Bindungen [C2-C3 = 1.3508(21) Å, C3-C3<sub>a</sub> = 1.5087(25) Å] liegen in einem typischen Bereich für eine B-C-Einfachbindung [1.61 Å] bzw. für C-C-Einfach- [1.48 Å] und C=C-Doppelbindungen [1.36 Å] in isolierten Diensystemen und unterscheiden sich zudem kaum von den in der Kristallstruktur der neutralen Ausgangsverbindung **73** gefundenen Werten (*siehe oben*). Das kationische Borzentrum ist verzerrt tetraedrisch von zwei Kohlenstoffatomen des

Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B-Fragments sowie von zwei 4-Picolin Donormolekülen umgeben, wobei die Bindungswinkel [101.81(16)°–112.79(7)°] und die B–N-Bindungslängen [1.5972(18) Å] erneut in einer vergleichbaren Größenordnung aufgefunden werden wie bei **73** [1.6022(25) Å; 102.02(14)°–114.07(12)°]. Aufgrund der sterischen Überfrachtung des Boratoms werden die benachbarten Phenylsubstituenten der Borol-Einheit besonders stark aus der BC<sub>4</sub>-Ebene gedreht aufgefunden, was durch den verhältnismäßig großen Wert des entsprechenden Torsionswinkels B1–C2–C21–C22 = –68.03(19)° veranschaulicht wird.

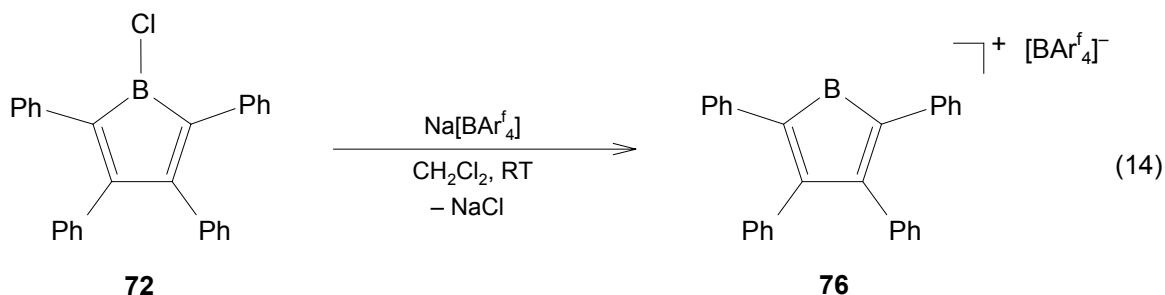


**Abbildung 11.** Molekülstruktur von [Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>][BAR<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**74**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das [BAR<sup>f</sup><sub>4</sub>]-Anion nicht dargestellt. Symmetrie-verwandte Atompositionen sind mit \_a gekennzeichnet ( $-x+1/2, y, -z+3/2$ ). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.5972(18), B1–C2 1.6177(20), C2–C3 1.3508(21), C3–C3<sub>a</sub> 1.5087(25), C2–B1–C2<sub>a</sub> 101.81(16), C2–B1–N1 109.35(7), C2–B1–N1<sub>a</sub> 112.79(7), N1–B1–N1<sub>a</sub> 110.53(17), B1–C2–C3 107.32(12), C2–C3–C3<sub>a</sub> 111.77(8).

Die Darstellung des verwandten Borenium-Kations  $[\text{Ph}_4\text{C}_4\text{B}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})][\text{BAr}^f_4]$  (**75**) durch Umsetzung von  $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BCl}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})$  (**73**) mit  $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$  in Abwesenheit eines weiteren Äquivalents 4-Picolin bei RT in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelingt bisher nicht zweifelsfrei (Gl. 13). Die Reaktion ist über einen Zeitraum von 48 h mit einem allmählichen Farbwechsel der gelben Reaktionslösung nach rot-blau sowie der Bildung eines feinen Niederschlags verbunden.



Obwohl für ein Borol-Derivat mit einem dreifach koordinierten Borzentrum eine blaue Färbung zu erwarten ist, liefert die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung keine endgültigen Hinweise auf eine erfolgreiche Synthese von **75**. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum belegt den vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindung **73** und lässt die Bildung einer neuen Spezies mit einer  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = -0.1$  erkennen, dessen chemische Verschiebung jedoch nicht in einem Bereich liegt, der typischerweise bei dreifach koordinierten Bor-Verbindungen beobachtet wird. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zahlreiche komplexe Multipletts, die eine unselektive Reaktion vermuten lassen und keiner definierten Verbindung zugeordnet werden können. Lediglich das Signal der *ortho*-ständigen  $\text{NC}_5\text{H}_4$ -Protonen ( $\delta = 8.40$ ) kann eindeutig identifiziert werden und wird im Vergleich zu der entsprechenden Resonanz der Ausgangsverbindung ( $\delta = 8.81$ ) bei deutlich höherem Feld detektiert. Ein analoger Hochfeldshift konnte bereits bei der Synthese des Borenium-Kations **74** beobachtet werden ( $\delta = 8.40$ ), was die Gegenwart einer positiven Ladung am Boratom und demnach die Entstehung des Borenium-Kations **75** plausibel erscheinen lässt. Eine Isolierung und vollständige Charakterisierung der im Verlauf dieser Reaktion gebildeten Spezies gelingt nicht. Somit können zwar Hinweise auf die erfolgreiche Darstellung von  $[\text{Ph}_4\text{C}_4\text{B}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})][\text{BAr}^f_4]$  (**75**) erhalten werden, die eindeutige Charakterisierung ist jedoch bisher nicht erfolgt.



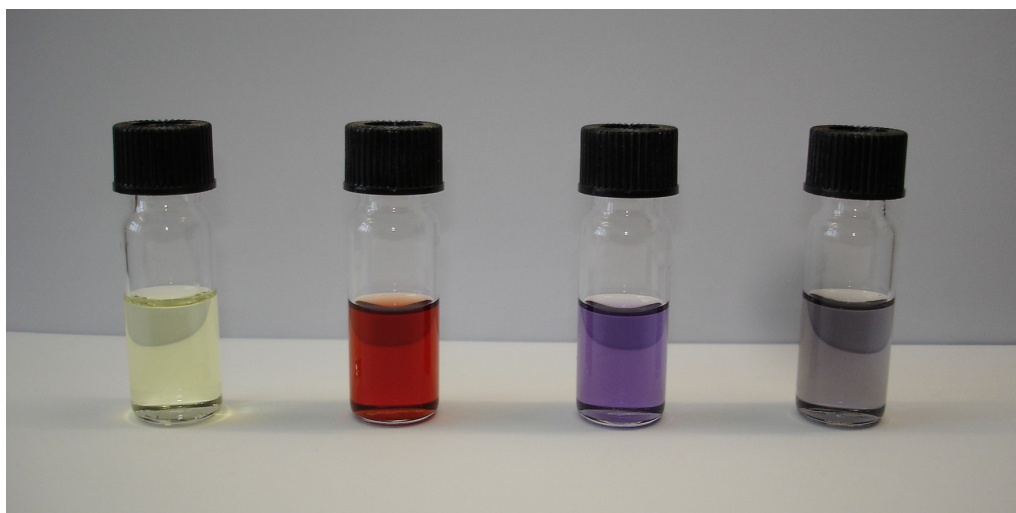
Die Abstraktion des Chloridsubstituenten in **72** durch  $\text{Na[BAr}^f_4]$  ist von besonderem Interesse. Aus dieser Umsetzung könnte  $[\text{Ph}_4\text{C}_4\text{B}][\text{BAr}^f_4]$  (**76**) resultieren, welches das erste Beispiel eines Borinium-Kations ohne stabilisierende Donorliganden darstellen würde.<sup>[161]</sup> Die Reaktion von  $\text{CIBc}_4\text{Ph}_4$  (**72**) mit einem Äquivalent  $\text{Na[BAr}^f_4]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei RT führt über einen Zeitraum von 20 min zu einer deutlichen Farbintensivierung der tiefblauen Reaktionslösung sowie der Bildung eines feinen Feststoffs. Die Reaktion wird mit Hilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt, und die erhaltenen Daten belegen den quantitativen Verbrauch der Ausgangsverbindung sowie die Entstehung einer neuen Verbindung. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt jedoch zahlreiche komplexe Multipletts, die bislang nicht eindeutig zugeordnet werden können. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein neues Signal bei  $\delta = 23.3$  zu beobachten, welches im Vergleich zur  $\text{CIBc}_4\text{Ph}_4$  (**72**;  $\delta = 66.4$ ) zu deutlich höherem Feld verschoben ist. Die Erniedrigung der Koordinationszahl von Bor ist jedoch üblicherweise mit einem Tieffeldshift der entsprechenden  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz verbunden, weshalb die Bildung von **76** auf den ersten Blick zweifelhaft erscheint. Da das Boratom in ein antiaromatisches  $\pi$ -Elektronensystem eingebunden ist, könnte die besondere elektronische Struktur jedoch zu einem ungewöhnlichen Hochfeldshift der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz führen. Alle Versuche, eine definierte Verbindung zu isolieren schlagen bislang fehl, was auf die Labilität der entstandenen Spezies zurückzuführen ist. So kann bereits nach 14 h bei  $-35^\circ\text{C}$  keine Bor-haltige Verbindung mehr im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert werden, weshalb von Zersetzung ausgegangen werden muss. Der Erhalt der blauen Farbe und die Bildung eines Feststoffs sowie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse deuten jedoch daraufhin, dass die Reaktion nicht nur mit der Zersetzung der Ausgangsverbindung verbunden ist, sondern dass  $[\text{Ph}_4\text{C}_4\text{B}][\text{BAr}^f_4]$  (**76**) als eine äußerst labile Verbindung gebildet wird.

Erste Versuche zur nukleophilen Substitution des Chlorliganden in **72** lassen dessen potenzielle Eignung als ein Syntheseäquivalent für das  $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{B}$ -Fragment erkennen. So verlaufen die Umsetzungen von  $\text{CIBc}_4\text{Ph}_4$  (**72**) mit einem Äquivalent  $^t\text{BuAlH}$  oder  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  in

Benzol unter Erhalt der charakteristischen blauen Farbe eines dreifach koordinierten Borols ab, d.h. die Bildung von Boraten durch eine nukleophile Addition kann ausgeschlossen werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs belegt zudem den allmählichen Verbrauch der Ausgangsverbindungen sowie die Bildung neuer Bor-haltiger Produkte, deren chemische Verschiebungen in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren jeweils im erwarteten Bereich für derartige Verbindungen liegen. Unter den bislang gewählten Reaktionsbedingungen kann jedoch keine selektive und keine vollständige Umsetzung erreicht werden, weshalb eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich ist. Diese Experimente belegen jedoch das Potenzial von **72** zur weiteren Funktionalisierung und lassen einen breiten Anwendungsbereich von **72** in der organischen bzw. metallorganischen Synthese erahnen.

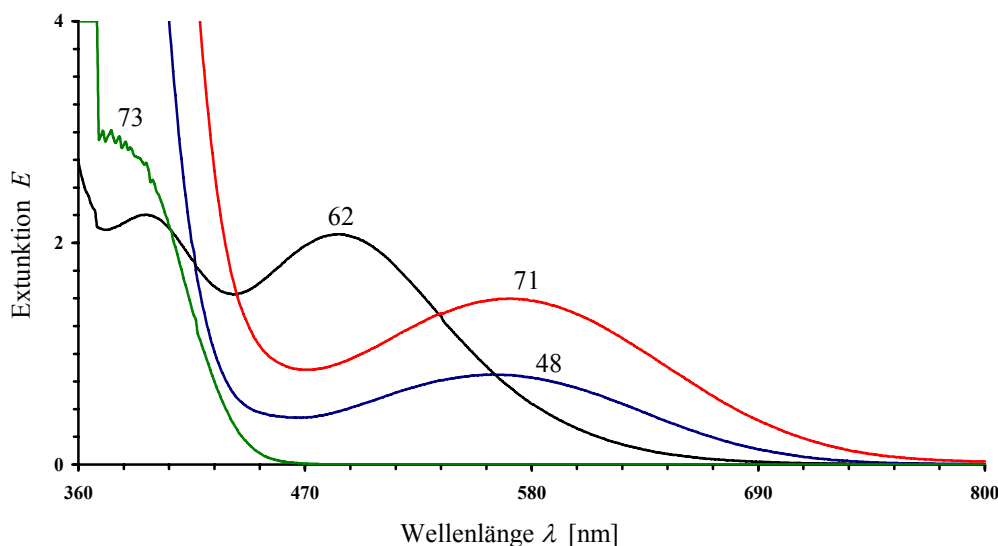
## 5 UV-Vis-Spektroskopie

Die Frage, inwieweit das ungesättigte Borzentrum von Borolen in eine  $p_\pi-\pi^*$ -Konjugation des gesamten  $\pi$ -Elektronensystems involviert ist, kann mit Hilfe von UV-Vis-Spektroskopie qualitativ untersucht werden. Hierdurch können dementsprechend auch Rückschlüsse auf das Ausmaß des antiaromatischen Charakters erhalten werden. Um genauere Einblicke in die elektronische Struktur der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Borol-Derivate zu erlangen, werden die Lösungs-UV-Vis-Spektren von **48**, **62**, **71** und **73** in einem Bereich von 200–800 nm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bestimmt.



**Abbildung 12.** Lösungen von **73** (links), **62** (2.v.l.), **48** (2.v.r.) und **71** (rechts) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Einen ersten Hinweis auf den antiaromatischen Charakter liefert die intensive Färbung der tiefblauen Borole  $\text{PhBC}_4\text{Ph}_4$  (**48**) und  $1,3,5\text{-(Ph}_4\text{C}_4\text{B)}_3\text{-C}_6\text{H}_3$  (**71**), deren Strukturen ein ungestörtes  $\pi$ -Elektronensystem vermuten lassen (Abb. 12). Im Gegensatz hierzu zeigen die Borole  $\text{FcBC}_4\text{Ph}_4$  (**62**) und  $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BCl}\cdot(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})$  (**73**) lediglich eine rote bzw. gelbe Farbe, was auf eine teilweise bzw. vollständige Unterbrechung der  $p_\pi\text{-}\pi^*$ -Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems hinweist (Abb. 12). Wie bereits in der Einleitung diskutiert wurde, resultiert die Einführung des Borzentrums zu einer Aufhebung der Orbitalentartung der beiden entarteten HOMOs des kationischen Cyclopentadienyl-Referenzsystems (**7**) und demnach zu einer Verkleinerung des HOMO–LUMO-Abstands in Borolen (Abb. 4).<sup>[132]</sup> Üblicherweise ist die elektronische Anregung bei Bor-haltigen  $\pi$ -Elektronensystemen mit einem  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang verbunden, der in erster Linie dem HOMO–LUMO-Übergang zugeordnet werden kann.<sup>[162]</sup> Die Erhöhung der Elektronendichte am Boratom durch eine Wechselwirkung des freien  $p_z$ -Orbitals mit einem Elektronendonator führt zu einer signifikanten Vergrößerung des HOMO–LUMO-Abstands. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass aufgrund der Besetzung des LUMOs  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge nur noch in energetisch deutlich höher liegende, antibindende Orbitale möglich sind.<sup>[132]</sup>



**Abbildung 13.** Ausschnitte aus den UV-Vis-Spektren von **48** (blau), **62** (schwarz), **71** (rot) und **73** (grün) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (**62**, **71**, **73**) bzw.  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (**48**).

Demnach lässt die Lage der langwelligsten Absorptionen der Borol-Derivate **48** ( $\lambda_{\text{max}} = 561 \text{ nm}$ ;  $\varepsilon = 361 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und **71** ( $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$ ;  $\varepsilon = 1367 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) auf einen relativ kleinen HOMO–LUMO-Abstand und dementsprechend auf eine signifikante Einbeziehung des freien

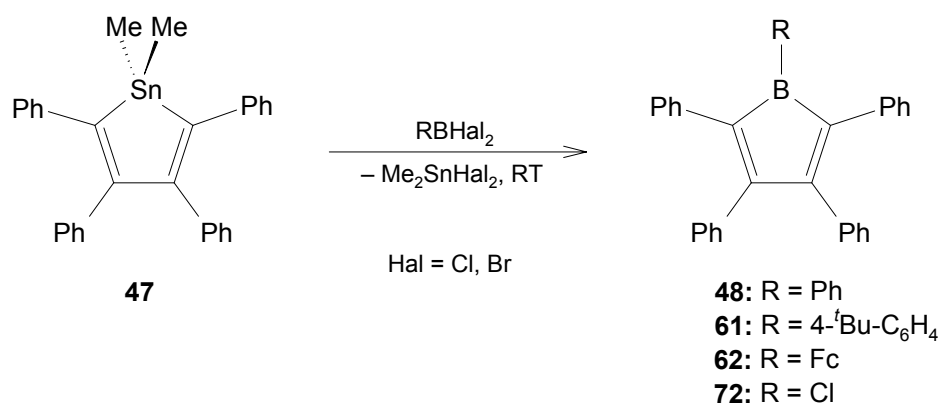
$p_z$ -Orbitals am Boratom in die  $p_\pi-\pi^*$ -Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems schließen (Abb. 13). Die Beobachtung, dass beide Absorptionen in einem ähnlichen Bereich beobachtet werden, deutet auf die Gegenwart von drei isolierten Borol-Fragmenten in **71** hin. Im Gegensatz hierzu werden die entsprechenden Absorptionsbanden in den UV-Vis-Spektren von **62** ( $\lambda_{\max} = 390$  nm;  $\varepsilon = 2175$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) und **73** ( $\lambda_{\max} = 382$  nm;  $\varepsilon = 3520$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) deutlich blauverschoben und lediglich als Schulter im Verlauf der sehr intensiven Absorptionen der aromatischen Phenylliganden aufgefunden. Die erhebliche Blauverschiebung ist zum einen auf die elektronische Wechselwirkung des  $p_z$ -Orbitals am Boratom mit dem Ferrocen-Eisenatom in **62** und zum anderen auf die Koordination des Elektronendonors 4-Picolin in **73** zurückzuführen, wodurch die  $p_\pi-\pi^*$ -Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems unterbunden wird. Das UV-Vis-Spektrum von **62** zeigt zudem eine weitere Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 485$  nm ( $\varepsilon = 1645$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), die den elektronischen Übergängen der Ferroceneinheit zuzuordnen ist (Abb. 13). Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Borole durch UV-Vis-Spektroskopie bestätigt somit die experimentellen und theoretischen Ergebnisse, dass die Derivate **48** und **71** als antiaromatische Ringsysteme beschrieben werden können, wohingegen der antiaromatische Charakter in den Borolen **62** und **73** kaum noch vorhanden ist.



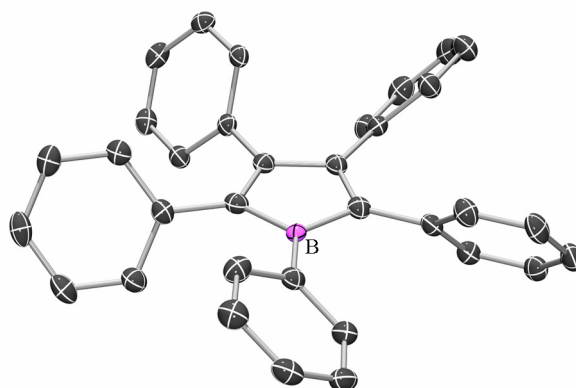
### III Zusammenfassung

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit (Zusammenfassung Kapitel 1: siehe Seite 183) konnten verschiedene Borol-Derivate dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Hierdurch ist es erstmals gelungen, die Konsequenzen einer  $\pi$ -Delokalisierung in diesen antiaromatischen Bor-haltigen Heterozyklen mit einem zyklisch konjugierten  $4n$   $\pi$ -Elektronensystem auf die strukturellen Parameter zu beleuchten. Die elektronischen und chemischen Eigenschaften dieser Spezies wurden sowohl spektroskopisch, als auch theoretisch untersucht, und es wurde versucht, die hohe Reaktivität dieser Verbindungsklasse zur weiteren Funktionalisierung auszunutzen.

Durch einen Zinn-Bor-Austausch von  $\text{Me}_2\text{SnC}_4\text{Ph}_4$  (**47**) mit den entsprechenden Dihalogenboranen sind die substituierten Borol-Derivate  $\text{PhBC}_4\text{Ph}_4$  (**48**),  $(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)\text{BC}_4\text{Ph}_4$  (**61**),  $\text{FcBC}_4\text{Ph}_4$  [**62**:  $\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$ ] sowie  $\text{ClBC}_4\text{Ph}_4$  (**72**) in exzellenten Ausbeuten zugänglich (Schema 9). Die Borole konnten größtenteils sowohl in Lösung mit Hilfe von NMR-Spektroskopie, als auch im Festkörper durch Kristallstrukturanalysen vollständig charakterisiert werden. Während die Geometrie des zentralen  $\text{BC}_4$ -Fünfrings in der Molekülstruktur von Pentaphenylborol (**48**; Abb. 14) aufgrund von angeglichenen Bindungslängen eine Wechselwirkung des freien  $p_z$ -Orbitals am Boratom mit dem  $\pi$ -Elektronensystem des Kohlenstoffgrundgerüsts vermuten lässt, prognostizieren theoretische Studien eine signifikante Bindungslängenalternanz. Der Hintergrund der Diskrepanz zwischen den experimentellen und theoretischen Ergebnissen ist bisher noch nicht eindeutig geklärt, kann jedoch möglicherweise auf Festkörpereffekte zurückgeführt werden. Der antiaromatische Charakter hingegen wird sowohl durch die Lage der langwelligsten Absorption im UV-Vis-Spektrum von **48** ( $\lambda_{\text{max}} = 561 \text{ nm}$ ), als auch durch den stark positiven  $\text{NICS}(1)_{zz}$ -Wert (+24.98) belegt.

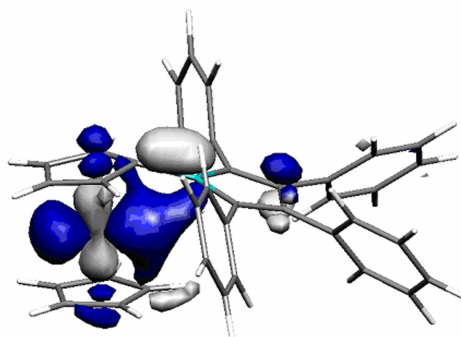


**Schema 9.** Durch Zinn-Bor-Austausch dargestellte Borol-Derivate **48**, **61**, **62** und **72**.



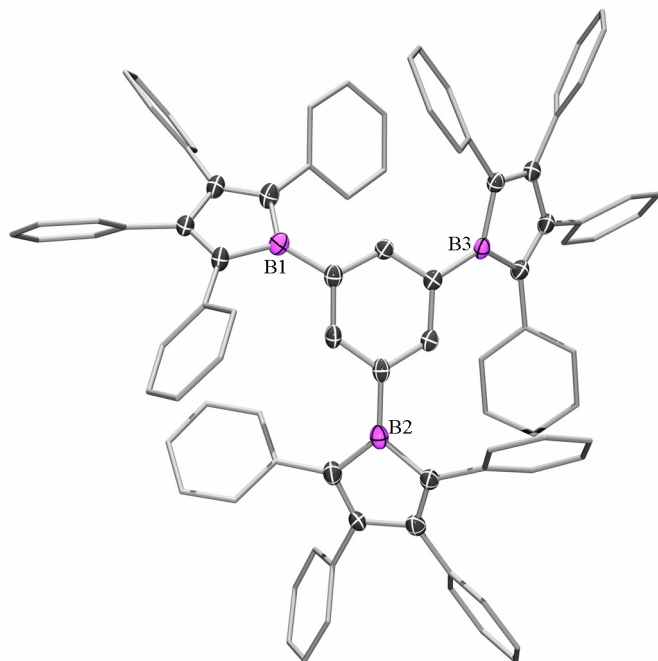
**Abbildung 14.** Molekülstruktur von PhBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**48**) im Kristall.

Die außergewöhnlich hohe Lewis-Acidität der antiaromatischen Borol-Systeme wird durch die Molekülstruktur von FcBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**62**) eindrucksvoll demonstriert. Das ungesättigte Borzentrum wird hierbei durch eine Wechselwirkung mit dem Eisenzentrum des Ferrocen-Fragments elektronisch stabilisiert, wie aus der stark ausgeprägte Abwinkelung der Borol-Einheit in Richtung des Fe-Atoms (dip-angle  $\alpha^* = 29.4^\circ$ ) sowie dem sehr kurzem Fe...B-Kontakt [2.664 Å] hervorgeht. Quantenchemische Rechnungen liefern vergleichbare Ergebnisse, wobei die Fe–B-Wechselwirkung auf ein bindendes Dreizentren-Orbital (HOMO–3) zurückzuführen ist (Abb. 15). Als Konsequenz dieser Wechselwirkung ist die  $p_\pi-\pi^*$ -Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems unter Einbeziehung des teilweise besetzten  $p_z$ -Orbital am Borzentrum nur noch eingeschränkt möglich. Folglich weist **62** im Vergleich zu **48** einen deutlich verringerten antiaromatischen Charakter auf, was einee signifikante Blauverschiebung der langwelligsten Absorptionsbande im UV-Vis-Spektrum von **62** ( $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$ ) und einen verkleinerten NICS(1)<sub>zz</sub>-Wert (+15.57) zur Folge hat.



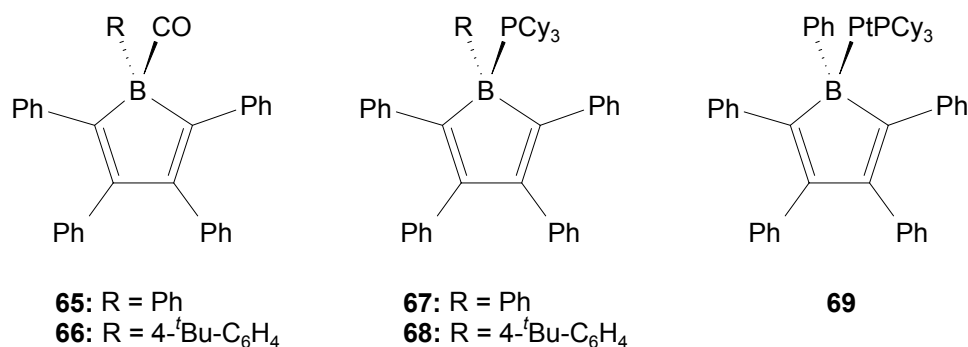
**Abbildung 15.** Graphische Darstellung der stabilisierenden Fe–B-Wechselwirkung in FcBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**62**; HOMO–3).

Analog zur Darstellung der einfachen Borole **48**, **61**, **62** und **72** sind auch die zwei- bzw. dreifach Borol-substituierten Benzol-Derivate 1,4-(C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>B)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**70**) und 1,3,5-(C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>B)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**71**) zugänglich (Abb. 16), deren Synthesen erstmalig die erfolgreiche Einführung von mehreren antiaromatischen Substituenten in ein Molekül erlaubt haben. Wie aus der Kristallstrukturanalyse und den Lösungs-UV-Vis-Spektrum von **71** ( $\lambda_{\max} = 570$  nm) hervorgeht, besitzt **71** drei isolierte und eindeutig antiaromatische Borol-Einheiten.



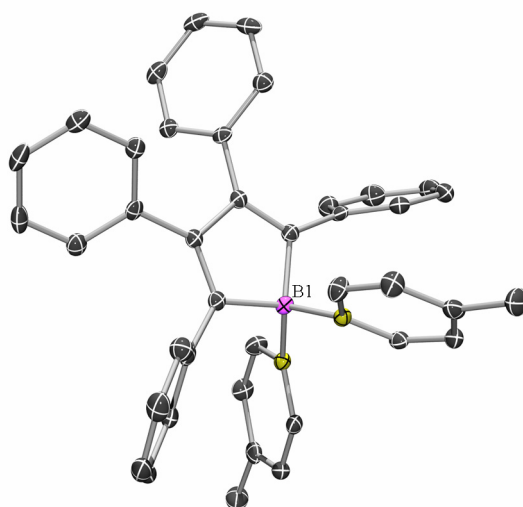
**Abbildung 16.** Molekülstruktur von 1,3,5-(C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>B)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**71**) im Kristall.

Die hohe Lewis-Acidität der elektronisch nicht stabilisierten Borole **48** und **61** wird durch deren Reaktivität gegenüber Donormolekülen bestätigt. So resultiert die Umsetzung mit PCy<sub>3</sub> innerhalb von Sekunden in der Bildung der entsprechenden Addukte Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BR·(PCy<sub>3</sub>) (**67**: R = Ph; **68**: R = 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), während die Reaktion von **48** mit [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] neben dem Borol-Phophan-Addukt **67** den  $\eta^1$ -koordinierten Borol-Komplex [(Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BPh)Pt(PCy<sub>3</sub>)] (**69**) liefert (Abb. 17). Zudem konnten im Verlauf der Umsetzung von **48** bzw. **61** mit CO erste Hinweise auf die Entstehung der CO-Addukte Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BR·(CO) (**65**: R = Ph; **66**: R = 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) erhalten werden. Die PCy<sub>3</sub>-Addukte **67** und **68** konnten hierbei isoliert und spektroskopisch vollständig charakterisiert werden, wohingegen die Bildung von **65**, **66** und **69** bislang nur auf Grundlage der spektroskopischen Daten der Reaktionslösungen sowie des Reaktionsverlaufs abgeleitet werden konnte.



**Abbildung 17.** Produkte der Umsetzung von **48** und **61** mit Donormolekülen.

Das Chlorborol ClBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**72**) vereint die hohe Lewis-Acidität der antiaromatischen Borol-Systeme mit der Möglichkeit einer weiteren Funktionalisierung der reaktiven B–Cl-Bindung. So ist das Addukt Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BCl·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me) (**73**) beispielsweise durch stöchiometrische Umsetzung mit 4-Picolin in nahezu quantitativen Ausbeuten leicht zugänglich, wobei die Aufklärung der Molekülstruktur von **73** im Kristall zudem die erfolgreiche Synthese von **72** belegt. Die Koordination von 4-Picolin resultiert in einer vollständigen Unterbindung der p<sub>π</sub>–π\*-Konjugation des gesamten π-Elektronensystems, wie aus der Lage der langwelligsten Absorptionsbande im UV-Vis-Spektrum von **73** (λ<sub>max</sub> = 382 nm) hervorgeht. Folglich ist davon auszugehen, dass **73** keinen antiaromatischen Charakter mehr aufweist und vielmehr als ein isoliertes Dien-System beschrieben werden muss. Die Reaktion von **73** mit Na[Bar<sup>f</sup><sub>4</sub>] in Gegenwart eines weiteren Äquivalents 4-Picolin führt zur Chlorid-Abstraktion und zur Bildung des Boronium-Kations [Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>][Bar<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**74**), welches sowohl spektroskopisch, als auch kristallographisch untersucht wurde (Abb. 18).



**Abbildung 18.** Molekülstruktur von [Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>][Bar<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**74**) im Kristall. Das [Bar<sup>f</sup><sub>4</sub>]<sup>–</sup>-Anion ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

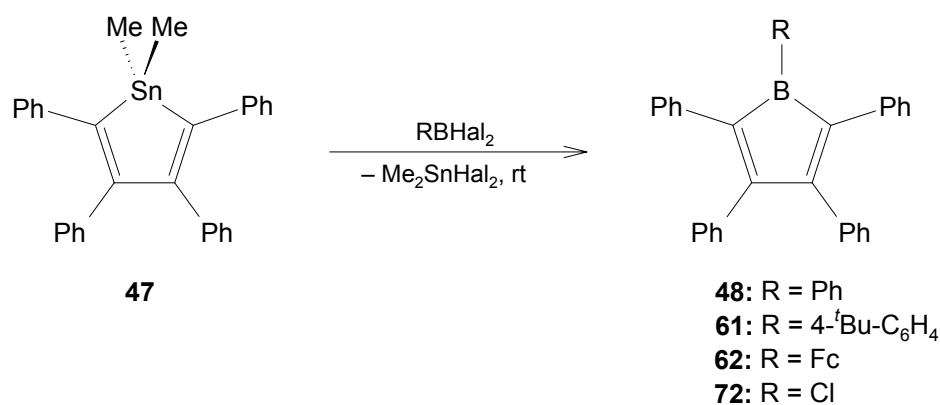
Die Chlorid-Abstraktion ausgehend  $\text{ClBC}_4\text{Ph}_4$  (**72**) bzw.  $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BCl}\cdot(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})$  (**73**) in Abwesenheit eines zusätzlichen Donormoleküls führt sehr wahrscheinlich zur Bildung der verwandten Borenium- und Borinium-Kationen,  $[\text{Ph}_4\text{C}_4\text{B}\cdot(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})][\text{BAr}^f_4]$  (**75**) und  $[\text{Ph}_4\text{C}_4\text{B}][\text{BAr}^f_4]$  (**76**), deren Existenz bisher nur aus den spektroskopischen Daten und dem Reaktionsverlauf abgeleitet werden konnte. Erste Versuche einer nukleophilen Substitution des Chloridliganden deuten zudem daraufhin, dass  $\text{ClBC}_4\text{Ph}_4$  (**72**) vermutlich als Syntheseäquivalent zur Übertragung des Borol-Fragments verwendet werden kann.



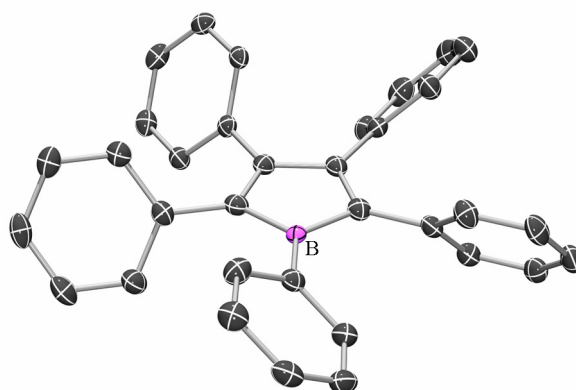
## IV Summary

The second part of this thesis (for a summary of the first part see page 192) describes the synthesis and structural characterization of several borole derivatives. Hereby, the structural consequences of the  $\pi$ -delocalization in these antiaromatic boron-containing heterocycles featuring cyclic, conjugated  $4n$   $\pi$ -electron systems have been revealed for the first time. The electronic and chemical properties of these species have been investigated by spectroscopic and theoretical methods, and in addition, their high reactivity has been exploited in further functionalization experiments.

The substituted borole derivatives PhBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**48**), (4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)BC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**61**), FcBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> [**62**: Fc = ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)] and ClBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**72**) were obtained in excellent yields by boron-tin exchange reactions of Me<sub>2</sub>SnC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**47**) with the appropriate boron dihalides (Scheme 1). The boroles were fully characterized both in solution and, in part, in the solid-state by X-ray diffraction methods. While the molecular structure of pentaphenylborole (**48**; Fig. 1) reveals equalized bond lengths within the central five-membered BC<sub>4</sub> ring, which suggest a significant interaction between the empty p<sub>z</sub>-orbital at boron and the  $\pi$ -electron system of the carbon backbone, theoretical calculations predict a pronounced bond length alternation (*i.e.* localized single and double bonds). The origin of the discrepancy between the experimental and theoretical results has not been clarified to date, but may be attributed to solid-state effects. However, the antiaromatic character of **48** is supported both by the position of the lowest energy absorption in its UV-Vis spectrum ( $\lambda_{\text{max}} = 561$  nm) and by the strongly positive NICS(1)<sub>zz</sub> value (+24.98).

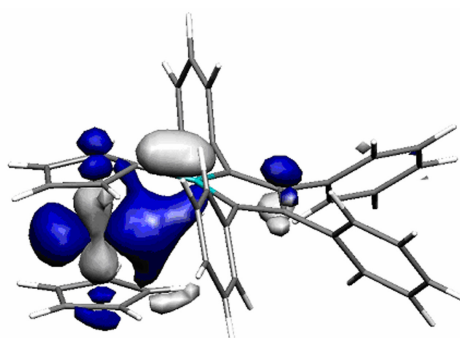


**Scheme 1.** Syntheses of the borole derivatives **48**, **61**, **62** and **72** by boron-tin exchange reactions.



**Figure 1.** Molecular structure of PhBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**48**) in the solid-state.

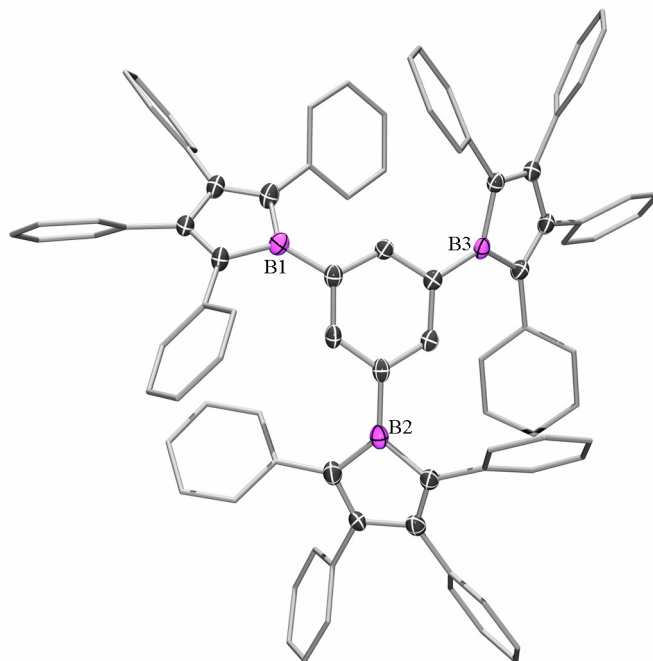
The extraordinarily high Lewis-acidity of the antiaromatic borole systems is convincingly demonstrated by the molecular structure of FcBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**62**) in the solid-state. The unsaturated boron center is stabilized by an electronic interaction with the iron center of the ferrocene moiety, which is manifest in the distinct bending of the borole subunit towards the iron atom (dip-angle  $\alpha^* = 29.4^\circ$ ) and the very short Fe...B contact (2.664 Å). According to quantum chemical calculations, the Fe–B interaction refers to a bonding three-center molecular orbital (HOMO–3) containing the Fe, C<sub>ipso</sub> and B atoms (Abb. 2). As a consequence of this interaction, the  $p_\pi$ – $\pi^*$  conjugation of the borole  $\pi$ -electron system involving the partially occupied  $p_z$ -orbital at boron is much more restricted in comparison to **48**. Hence, the antiaromatic character of **62** is significantly reduced, which is demonstrated by a noticeable blue-shift of the lowest energy absorption in the UV-Vis spectrum of **62** ( $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$ ) and by a diminished NICS(1)<sub>zz</sub> value (+15.57).



**Figure 2.** Graphical representation of the stabilizing Fe–B interaction in FcBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**62**; HOMO–3).

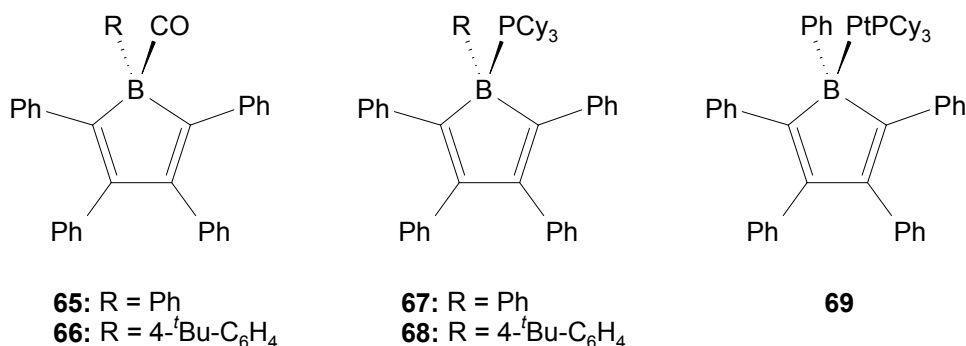


The borole derivatives 1,4-(C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>B)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**70**) and 1,3,5-(C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>B)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**71**) are accessible by the same synthetic approach that has been successfully employed in the syntheses of the simple boroles **48**, **61**, **62** and **72**. Hereby, the introduction of several antiaromatic substituents into a single molecule has been achieved for the first time. Both crystal structure analysis (Fig. 3) and solution UV-Vis spectroscopy ( $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$ ) of **71** suggest the presence of three isolated and clearly antiaromatic borole subunits.



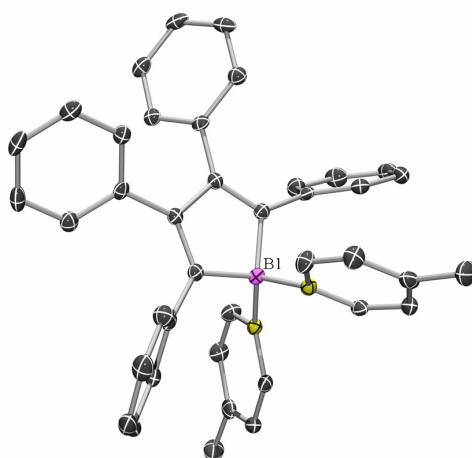
**Figure 3.** Molecular structure of 1,3,5-(C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>B)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**71**) in the solid-state.

The pronounced Lewis-acidity of the electronically unsaturated borole derivatives **48** and **61** is proven by their reactivity towards donor molecules. Thus, reaction with PCy<sub>3</sub> resulted in the spontaneous formation of the corresponding adducts Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BR·(PCy<sub>3</sub>) (**67**: R = Ph; **68**: R = 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), while the reaction of **48** with [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] yielded both the borole phosphane adduct **67** and the  $\eta^1$ -coordinated borole complex [(Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BPh)Pt(PCy<sub>3</sub>)] (**69**). In addition, there is also evidence for the formation of the CO adducts Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BR·(CO) (**65**: R = Ph; **66**: R = 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), when **48** and **61** are subjected to an atmosphere of CO (Fig. 4). The PCy<sub>3</sub> adducts **67** and **68** have been isolated and fully characterized by means of NMR spectroscopy, whereas the formation of **65**, **66** und **69** has been deduced solely from the NMR spectroscopic data of the reaction mixtures.



**Figure 4.** Products obtained by the reactions of **48** and **61** with donor molecules.

The chloroborole ClBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**72**) combines the high Lewis-acidity of the antiaromatic borole systems and the possibility for a further functionalization of the reactive B–Cl bond. For instance, the adduct Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BCl·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me) (**73**) is easily accessible in quantitative yields by stoichiometric reaction with 4-picoline, and in addition, the determination of its molecular structure proves the successful synthesis of the precursor **72**. The coordination of 4-picoline to the boron center results in a complete disruption of the p<sub>π</sub>–π\* conjugation of the whole π-electron system, which is demonstrated by the significantly blue-shifted lowest energy absorption in the UV-Vis spectrum of **73** (λ<sub>max</sub> = 382 nm) with respect to the corresponding excitation of **48**. These data suggest that **73** exhibits no antiaromatic character and has to be described as an isolated diene system. Reaction of **73** with Na[BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] in the presence of an additional equivalent of 4-picoline is accompanied by chloride abstraction and affords the boronium cation [Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**74**), which has been studied by means of NMR spectroscopy and X-ray diffraction (Fig. 5).



**Figure 5.** Molecular structure of [Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**74**) in the solid state. The [BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>]<sup>–</sup> anion is omitted for clarity.

Chloride abstraction from  $\text{ClBC}_4\text{Ph}_4$  (**72**) and  $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BCl}\cdot(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})$  (**73**) in the absence of additional donor molecules presumably leads to the formation of the related borenium and borinium cations,  $[\text{Ph}_4\text{C}_4\text{B}\cdot(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})][\text{BAr}^f_4]$  (**75**) and  $[\text{Ph}_4\text{C}_4\text{B}][\text{BAr}^f_4]$  (**76**), respectively. The existence of these species could only be deduced from NMR spectroscopic data of the reaction mixtures and the reaction progress so far. Preliminary experiments concerning the nucleophilic substitution of the chloride ligand suggest that  $\text{ClBC}_4\text{Ph}_4$  (**72**) can be employed in the functionalization of a variety of organic and organometallic substrates with the borole fragment.



## V Experimenteller Teil

### 1 Allgemeine Verfahren

#### 1.1 Arbeitstechnik und Analytik

Sämtliche Reaktionen wurden mit der üblichen Schlenk- und Kanülentechnik unter einer Argonatmosphäre (Argon 4.8) oder in einer Glove-Box der Firma MBraun durchgeführt. Die Lösemittel wurden nach Standardmethoden absolutiert, vor Gebrauch unter einer Argon-Atmosphäre destilliert und zweifach entgast: Toluol, 4-Picolin (Natrium), Heptan, Benzol (Kalium), Hexan (Natrium-Kalium-Legierung),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{CaH}_2$ ). Die Lagerung erfolgte über aktiviertem Molekularsieb (4 Å) oder über Kalium-Spiegel. Deuterte Lösemittel wurden über Kalium ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) bzw.  $\text{CaH}_2$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) absolutiert, unter einer Argon-Atmosphäre destilliert und durch mehrere *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast.

Die NMR-Untersuchungen wurden an folgenden Geräten der Firma Bruker durchgeführt: Avance 200 ( $^1\text{H}$ : 200.13 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 64.29 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 81.01 MHz), und AV 500 ( $^1\text{H}$ : 500.13 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 160.46 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125.76 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 202.45 MHz). Die Messtemperatur betrug 296 K. Alle  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden unter  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standard der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde das Restprotonensignal des Lösemittels ( $^1\text{H}$ ) oder das Lösemittelsignal selbst ( $^{13}\text{C}$ ) herangezogen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm und bezieht sich auf TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $^{11}\text{B}$ ) oder 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ) als externen Standard.

Die EPR-Messungen wurden auf einem Bruker ESP300E X-Band-Spektrometer mit einem Hewlett-Packard 5350B Mikrowellenfrequenz-Messgerät in Toluol bzw. als Feststoff aufgenommen. Das Magnetfeld wurde unter Verwendung von DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazil;  $g = 2.00365$ ) als Standard kalibriert. Die SQUID-Messungen wurden mit einem Magnetometer der Firma Quantum Design (MPMS) durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden auf einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker (Vector22) angefertigt. Die Proben wurden in dem angegebenen Lösemitteln in einer Küvette mit NaCl-Fenstern gemessen

Die UV-Vis-Spektren wurden auf einem Spektrometer der Firma Shimadzu (UV-Mini 1240 UV-Vis-Photometer) unter Verwendung spezieller Quarz-Küvetten (10 mm) aufgenommen. Die quantitative C-, H- und N-Bestimmung erfolgte mit einem Gerät der Firma Leco (CHNS-932).

## 1.2 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften dargestellt:  $\text{Me}_2\text{SnC}_4\text{Ph}_4$ ,<sup>[132]</sup>  $\text{PhBCl}_2$ ,<sup>[151]</sup>  $(4\text{-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)\text{BBr}_2$ ,<sup>[152]</sup>  $\text{FcBBr}_2$ ,<sup>[153]</sup>  $1,4\text{-}(\text{BBr}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ,<sup>[160]</sup>  $1,3,5\text{-}(\text{BBr}_2)_3\text{-C}_6\text{H}_3$ ,<sup>[160]</sup>  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ .<sup>[163]</sup> Alle anderen Verbindungen wurden käuflich erworben und, soweit nicht anders erwähnt, ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.  $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$  wurde vor Verwendung durch Erhitzen auf 80 °C im HV getrocknet.  $\text{BCl}_3$  wurde als eine Lösung in Toluol ( $80 \text{ mg L}^{-1}$ ) eingesetzt.

## 2 Darstellung von $\text{RBC}_4\text{Ph}_4$ [**48**: R = Ph; **61**: R = 4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **62**: R = Fc]

### 2.1 Synthese von $\text{PhBC}_4\text{Ph}_4$ (**48**)

Eine Lösung von  $\text{Me}_2\text{SnC}_4\text{Ph}_4$  (**47**) (1.50 g, 2.97 mmol) in Toluol (6 mL) wird bei RT mit  $\text{PhBCl}_2$  (0.47 g, 2.97 mmol) umgesetzt und über einen Zeitraum von 3 h bei RT gerührt, wobei innerhalb von 5 min ein allmählicher Farbwechsel der gelben Reaktionslösung nach türkis beobachtet werden kann. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit Toluol (4×1 mL) gewaschen. Umkristallisation aus Toluol (10 mL) bei -60 °C liefert  $\text{PhBC}_4\text{Ph}_4$  (**48**) (0.92 g, 2.08 mmol, 70%) in Form eines tiefblauen Feststoffs, welcher mit Pentan gewaschen (3×3 mL) und im HV getrocknet wird.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.78\text{--}6.81$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.89\text{--}6.92$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.02\text{--}7.06$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.08\text{--}7.19$  (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.22\text{--}7.24$  (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.41\text{--}7.44$  (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); **<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 65.4$ ; **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 125.56$ ,  $127.04$ ,  $127.22$ ,  $127.39$ ,  $127.53$ ,  $129.42$ ,  $129.69$ ,  $136.23$ ,  $137.11$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $131.06$ ,  $132.60$ ,  $139.40$  (*i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $137.85$ ,  $162.13$  (B-C=C); **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 651 nm ( $361 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{B}$  (444.37): C 91.90, H 5.67; gef. C 91.82, H 5.81.

### 2.2 Synthese von (4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)BC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**61**)

Analog zur Synthese von **48** wird eine Lösung von Me<sub>2</sub>SnC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**47**) (0.75 g, 1.48 mmol) in Toluol (4 mL) bei RT mit (4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)BBr<sub>2</sub> (0.45 g, 1.48 mmol) umgesetzt, wobei ein Farbwechsel der Reaktionslösung von gelb nach türkis sowie die Bildung eines blauen Feststoffs zu beobachten ist. Nach 3 h wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Toluol (3×1 mL) gewaschen. Nach Umkristallisation aus Toluol (5 mL) bei -60 °C und Waschen mit Pentan (3×3 mL) wird (4-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)BC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**61**) (0.48 g, 0.95 mmol, 64%) in Form eines tiefblauen Feststoffs isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.23 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 6.79–6.82 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.97–6.99 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.01–7.05 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.07–7.10 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.12–7.19 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.20–7.26 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 66.1; <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 31.01 (CMe<sub>3</sub>), 35.35 (CMe<sub>3</sub>); 124.38, 125.68, 127.23, 127.36, 127.77, 129.61, 129.89, 138.22 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.61, 136.80, 140.16, 140.49 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 157.17, 162.66 (B–C=C); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>38</sub>H<sub>33</sub>B (500.48): C 91.19, H 6.65; gef. C 90.78, H 6.82.

### 2.3 Darstellung von FcBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**62**)

Eine Lösung von FcBBr<sub>2</sub> (0.53 g, 1.48 mmol) in Toluol (4 mL) wird bei RT über einen Zeitraum von 10 min tropfenweise mit einer Lösung von Me<sub>2</sub>SnC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**47**) (0.75 g, 1.48 mmol) in Toluol (2 mL) versetzt. Bereits im Verlauf der Zugabe sind eine Farbintensivierung der hellbraunen Reaktionslösung sowie die Bildung eines rot-braunen Feststoffs zu beobachten. Der Reaktionsansatz wird für weitere 16 h bei RT gerührt und im HV anschließend von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Entstandenes Me<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> (0.45 g, 1.48 mmol) wird quantitativ durch Sublimation bei 70 °C und 10<sup>-3</sup> mbar abgetrennt und der rot-braune Rückstand bei -35 °C aus Toluol (7 mL) umkristallisiert. FcBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (**62**) (0.74 g, 1.34 mmol, 90%) wird in Form eines tiefroten Feststoffs erhalten, welcher mit Pentan gewaschen (3×3 mL) und im HV getrocknet wird.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 3.77 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.20 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.75 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.94–6.99 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.01–7.05 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.09–7.16 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.19–7.25 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 47.4; <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 72.05 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 78.77, 78.87 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 125.39, 126.48, 127.23, 127.62, 129.57, 129.91 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 138.25, 142.58 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 143.33, 158.22 (B–C=C); **UV-Vis:** λ<sub>max</sub> (ε) = 390 nm (2175 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>),

485 nm ( $1645 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{BFe}$  (552.27): C 82.64, H 5.29; gef. C 82.93, H 4.99.

#### 2.4 Umsetzungen von $\text{RBC}_4\text{Ph}_4$ (**48**: $R = \text{Ph}$ ; **61**: $R = 4\text{-}^i\text{Bu-C}_6\text{H}_4$ ) mit CO

Die Umsetzungen der Borole  $\text{RBC}_4\text{Ph}_4$  (**48**:  $R = \text{Ph}$ ; **61**:  $R = 4\text{-}^i\text{Bu-C}_6\text{H}_4$ ) mit CO wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt, d.h. in verschiedenen Lösemitteln, bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen CO-Drücken. In allen Fällen wird jedoch ein vergleichbarer Reaktionsverlauf beobachtet, weshalb an dieser Stelle nur eine Reaktion exemplarisch beschrieben wird: Eine Lösung von  $\text{PhBC}_4\text{Ph}_4$  (**48**) (40.3 mg,  $90.69 \mu\text{mol}$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.6 mL) wird in einem verschließbaren *J. Young*-NMR-Rohr durch mehrere *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast, bei  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einem CO-Druck von 1.5 atm befüllt und für weitere 10 min bei dieser Temperatur belassen. Die Umsetzung ist in diesem Zeitraum mit einem allmählichen Farbwechsel der tiefblauen Reaktionslösung nach orange verbunden. Nach langsamem Erwärmen auf RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der orangefarbene Rückstand aus Heptan (1 mL) bei  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Hiernach wird ein orangefarbener Feststoff isoliert (35.3 mg), welcher mit Pentan gewaschen ( $2 \times 1 \text{ mL}$ ) und im HV getrocknet wird. Die NMR- und IR-spektroskopischen Daten des erhaltenen Produkts stimmen mit denen der Reaktionslösungen überein, wobei die Signale der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nicht zugeordnet werden können. Die spektroskopischen Untersuchungen belegen jedoch die eindeutige Entstehung des CO-Addukts  $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BPh}\cdot(\text{CO})$  (**65**) nicht endgültig.

$^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 43.7$ ; IR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 2294 (w), 2342 (m), 2361 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .

#### 2.5 Synthese von $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BPh}\cdot(\text{PCy}_3)$ (**67**)

Eine Lösung von  $\text{PhBC}_4\text{Ph}_4$  (**48**) (33.7 mg,  $75.48 \mu\text{mol}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) wird bei RT mit  $\text{PCy}_3$  (21.3 mg,  $75.48 \mu\text{mol}$ ) umgesetzt, was zu einem umgehenden Farbwechsel der tiefblauen Reaktionslösung nach blass-gelb sowie zur Entstehung eines gelben Niederschlags führt. Nach 1 h werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand bei  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) umkristallisiert.  $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BPh}\cdot(\text{PCy}_3)$  (**67**) (52.2 mg,  $72.05 \mu\text{mol}$ , 95%) wird nach Waschen mit Pentan ( $3 \times 3 \text{ mL}$ ) in Form eines gelben Feststoffs isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.82\text{--}1.38$  (m, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ),  $1.44\text{--}2.15$  (m, 13H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ),  $6.63\text{--}7.03$  (m, 14H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.11 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.26\text{--}7.40$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.50\text{--}7.58$  (m, 2H,



$C_6H_5$ ), 8.02–8.08 (m, 2H,  $C_6H_5$ );  $^{11}B$ -NMR (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -4.2$ ;  $^{31}P$ -NMR (81 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 12.91$ .

### 2.6 Darstellung von $Ph_4C_4B(4\text{-}^iBu\text{-}C_6H_4)\cdot(PCy_3)$ (**68**)

Analog zur Darstellung von  $Ph_4C_4BPh\cdot(PCy_3)$  (**67**) wird eine Lösung von  $(4\text{-}^iBu\text{-}C_6H_4)BC_4Ph_4$  (**61**) (38.3 mg, 76.53  $\mu$ mol) in  $C_6D_6$  (0.5 mL) bei RT mit  $PCy_3$  (21.5 mg, 76.53  $\mu$ mol) zur Reaktion gebracht, wobei die Reaktion im Gegensatz zur Synthese von **67** nicht mit der Bildung eines Niederschlags verbunden ist. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV liefert einen blass-gelben Rückstand, der bei  $-60\text{ }^\circ C$  aus Toluol (2 mL) umkristallisiert wird. Hiernach wird  $Ph_4C_4B(4\text{-}^iBu\text{-}C_6H_4)\cdot(PCy_3)$  (**68**) (58.0 mg, 74.23  $\mu$ mol, 97%) in Form eines gelben Feststoffs erhalten, welcher mit Pentan gewaschen ( $2\times 1$  mL) und im HV getrocknet wird.

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.92\text{--}1.02$  (m, 7H,  $C_6H_{11}$ ), 1.44 (s, 9H,  $CMe_3$ ), 1.57–2.22 (m, 26H,  $C_6H_{11}$ ), 6.78–6.83 (m, 4H,  $C_6H_5$ ), 6.88–6.91 (m, 4H,  $C_6H_5$ ), 6.98–7.02 (m, 4H,  $C_6H_5$ ), 7.12–7.15 (m, 4H,  $C_6H_5$ ), 7.37–7.40 (m, 4H,  $C_6H_5$ ), 7.62–7.65 (m, 2H,  $C_6H_5$ ), 8.02–8.05 (m, 2H,  $C_6H_5$ );  $^{11}B$ -NMR (160 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -5.9$ ;  $^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 27.01$  ( $C_6H_{11}$ ), 28.25 (d,  $^2J_{C,P} = 7.8$  Hz,  $C_6H_{11}$ ), 30.56 ( $C_6H_{11}$ ), 32.23 ( $CMe_3$ ), 34.04 (d,  $^2J_{C,P} = 23.4$  Hz,  $C_6H_{11}$ ), 35.04 ( $CMe_3$ ), 124.94, 125.16, 126.19, 127.83, 127.96, 130.04, 131.30, 141.82 ( $C_6H_5$ ), 135.55 (d,  $^2J_{C,P} = 8.1$  Hz,  $i\text{-}C_6H_5$ ), 146.01, 148.66 ( $i\text{-}C_6H_5$ ), 153.74 (d,  $^2J_{C,P} = 9.4$  Hz,  $B\text{-}C=C$ ), 159.99 ( $B\text{-}C=C$ );  $^{31}P$ -NMR (202 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 13.02$ ; **El. Anal.** (%) ber. für  $C_{56}H_{66}BP$  (780.91): C 86.13, H 8.52; gef. C 86.09, H 8.66.

### 2.7 Umsetzung von $Ph_4C_4BPh$ (**48**) mit $[Pt(PCy_3)_2]$

Ein verschließbares *J. Young*-NMR-Rohr wird mit  $PhBC_4Ph_4$  (**48**) (33.7 mg, 75.48  $\mu$ mol),  $[Pt(PCy_3)_2]$  (49.0 mg, 89.25  $\mu$ mol) und Benzol (0.6 mL) befüllt und über einen Zeitraum von 24 h bei RT umgesetzt, wobei ein allmählicher Farbwechsel der tiefblauen Reaktionslösung nach orange-rot zu beobachten ist. Alle flüchtigen Bestandteilen werden im HV entfernt, der Rückstand mit Heptan (4 mL) extrahiert und über ein Celite-Pad filtriert, wodurch das Nebenprodukt (**67**) vollständig abgetrennt werden kann. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt und zur Kristallisation bei  $-70\text{ }^\circ C$  aufbewahrt. Das hiernach erhaltene, orangefarbene Rohprodukt wird NMR-spektroskopisch untersucht, und die erhaltenen Daten deuten auf die Gegenwart von  $[(Ph_4C_4BPh)Pt(PCy_3)]$  (**69**) hin. Eine weitere Aufreinigung gelingt

nicht. Aufgrund von Nebenprodukten, ist eine eindeutige Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale nicht möglich.

$^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.0$ ;  $^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 45.56$  (d,  $J_{\text{P,Pt}} = 3324$  Hz).

### 3 Darstellung von 1,4-( $\text{C}_4\text{Ph}_4\text{B}$ ) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ (**70**)

Eine Lösung von  $\text{Me}_2\text{SnC}_4\text{Ph}_4$  (**47**) (0.60 g, 1.19 mmol) in Toluol (2 mL) wird bei RT tropfenweise mit einer Lösung von 1,4-( $\text{BBr}_2$ ) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$  (0.25 g, 0.59 mmol) in Toluol (2 mL) umgesetzt und über einen Zeitraum von 3 h bei RT gerührt. Innerhalb von 1 min kann ein Farbwechsel der gelben Reaktionslösung nach tiefblau sowie die allmähliche Bildung eines Feststoffs beobachtet werden. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit Toluol (3×2 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Hiernach wird 1,4-( $\text{C}_4\text{Ph}_4\text{B}$ ) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$  (**70**) (0.73 g, 0.90 mmol, 76%) in Form eines tiefblauen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.76$ – $6.78$  (m, 7H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.82$ – $6.86$  (m, 7H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.99$  (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $7.01$ – $7.06$  (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.10$ – $7.19$  (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.22$ – $7.26$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 70.7$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 125.49$ ,  $125.84$ ,  $127.47$ ,  $127.49$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $128.42$ ,  $129.23$  ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $129.57$ ,  $129.91$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $134.66$  (*i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $137.22$  (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $139.47$  (*i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $137.85$ ,  $163.33$  (B=C); **El. Anal.** (%) ber. für  $\text{C}_{62}\text{H}_{44}\text{B}_2$  (810.63): C 91.86, H 5.47; gef. C 91.51, H 5.76.

### 4 Darstellung von 1,3,5-( $\text{C}_4\text{Ph}_4\text{B}$ ) $_3$ - $\text{C}_6\text{H}_3$ (**71**)

Analog zur Darstellung von 1,4-( $\text{C}_4\text{Ph}_4\text{B}$ ) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$  (**70**) wird eine Lösung von  $\text{Me}_2\text{SnC}_4\text{Ph}_4$  (**47**) (0.45 g, 0.89 mmol) in Toluol (2 mL) bei RT tropfenweise mit einer Lösung von 1,3,5-( $\text{BBr}_2$ ) $_3$ - $\text{C}_6\text{H}_3$  (0.17 g, 0.30 mmol) in Toluol (2 mL) umgesetzt und über einen Zeitraum von 3 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit Toluol (3×2 mL) gewaschen. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-35$  °C und Waschen mit Pentan (3×4 mL) liefert 1,3,5-( $\text{C}_4\text{Ph}_4\text{B}$ ) $_3$ - $\text{C}_6\text{H}_3$  (**71**) (0.60 g, 0.51 mmol, 57%) in Form eines schwarzen, mikrokristallinen Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 6.55–6.59 (m, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.70–6.74 (m, 11H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.98–7.14 (m, 40H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.18 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); **<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 72.3; **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 125.49, 125.72, 127.46, 127.60 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.42, 129.23 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 129.43, 129.82 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.61, 138.72 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 144.76 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 139.22, 162.77 (B–C=C); **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 570 nm (1367 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>90</sub>H<sub>63</sub>B<sub>3</sub> (1176.90): C 91.85, H 5.40; gef. C 91.64, H 5.31.

## 5 Darstellung und Reaktivität von ClBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (72)

### 5.1 Synthese von ClBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (72)

Eine Lösung von Me<sub>2</sub>SnC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (47) (1.00 g, 1.98 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) wird auf –30 °C abgekühlt und mit BCl<sub>3</sub> (4.35 mL, 2.97 mmol) umgesetzt, was zu einem umgehenden Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach tiefblau führt. Der Ansatz wird für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend langsam auf 0 °C erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der resultierende Rückstand bei –30 °C mit Hexan (2×5 mL) gewaschen. Daraufhin wird entstandenes Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (0.43 g, 1.98 mmol) innerhalb von 30 min quantitativ durch Sublimation bei 50 °C und 10<sup>-3</sup> mbar abgetrennt und der tiefblaue Rückstand aus Toluol (10 mL) bei –60 °C umkristallisiert. ClBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (72) (0.69 g, 1.72 mmol, 87%) wird nach Waschen mit Pentan (3×3 mL) in Form eines tiefblauen Feststoffs erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 6.60–6.70 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.81–6.84 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.89–7.06 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.08–7.12 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.14–7.23 (m, 7H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 66.4; **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 126.37, 126.58, 127.76, 128.06, 129.44, 129.65 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.76, 136.49 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 163.56, 165.14 (B–C=C); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>BCl (402.72): C 83.51, H 5.01; gef. C 83.88, H 4.79.

### 5.2 Darstellung von C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>BCl·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me) (73)

Die Umsetzung einer Lösung von ClBC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> (72) (0.11 g, 0.27 mmol) in Benzol (5 mL) bei RT mit 4-Picolin (25.4 mg, 0.27 mmol) resultiert in einem umgehenden Farbwechsel der tiefblauen Reaktionslösung nach blass-gelb. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und Umkristallisation aus Toluol (2 mL) bei –60 °C liefert Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BCl·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me) (73) (0.12 g, 0.23 mmol, 85%) in Form eines gelben Feststoffs, welcher mit Pentan gewaschen (2×2 mL) und im HV getrocknet wird.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.50 (s, 3H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 6.84–6.87 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.91–7.00 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.04–7.08 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.42 (m, 2H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 8.81 (m, 2H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me); **<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 5.6; **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.72 (NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 125.19 (NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 126.13, 127.11, 127.56, 127.66, 128.94, 130.23 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.11, 140.83 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 143.83 (NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 150.52, 155.58 (B–C=C); **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 382 nm (3520 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>BClN (495.85): C 82.36, H 5.49, N 2.82; gef. C 81.97, H 5.45, N 2.97.

### 5.3 Darstellung von [C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>B·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (74)

Ein verschließbares Schlenk-Rohr mit einem *J. Young*-Teflon-Hahn wird mit Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BCl·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me) (**73**) (0.12 g, 0.24 mmol), Na[BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (0.21 g, 0.24 mmol), 4-Picolin (22.5 mg, 0.24 mmol) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) befüllt und über einen Zeitraum von 2 h auf 80 °C erhitzt, wobei ein allmählicher Farbwechsel der gelben Reaktionslösung nach orange sowie die Bildung eines weißen NaCl-Niederschlags zu beobachten sind. Alle flüchtigen Bestandteilen werden im HV entfernt, der Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) extrahiert und über ein Celite-Pad filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 2 mL eingengt und mit Hexan (2 mL) überschichtet. Durch Lagerung bei –35 °C wird [Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>B·(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] (**74**) (0.26 g, 0.19 mmol, 77%) in Form eines blass-gelben, kristallinen Feststoffs erhalten, welcher mit Pentan gewaschen (3×3 mL) und im HV getrocknet wird.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.53 (s, 6H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 6.56–6.59 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.93–6.95 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.00–7.04 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.05–7.12 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.53 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 7.58 (m, 4H, BAr<sup>f</sup>), 7.76 (m, 4H, BAr<sup>f</sup>), 8.43 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me); **<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = –7.5, 7.2; **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.09 (NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 117.80 (BAr<sup>f</sup>), 124.88 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 272.9 Hz, CF<sub>3</sub>), 126.71, 127.20, 127.80 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.46 (NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 128.57, 128.70 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.01 (q, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 32.0 Hz, BAr<sup>f</sup>), 130.02 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.10 (BAr<sup>f</sup>), 137.32, 139.40 (*i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 143.77 (NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 155.91, 159.32 (B–C=C), 162.06 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,B</sub> = 49.8 Hz, BAr<sup>f</sup>); **El. Anal.** (%) ber. für C<sub>72</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>F<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (1416.73): C 61.04, H 3.27, N 1.98; gef. C 61.44, H 3.31, N 2.24.

#### 5.4 Umsetzung von $C_4Ph_4BCl \cdot (NC_5H_4Me)$ (**73**) mit $Na[BAr^f_4]$

Ein verschließbares *J. Young*-NMR-Rohr wird mit  $Ph_4C_4BCl \cdot (NC_5H_4Me)$  (**73**) (31.1 mg, 62.72  $\mu$ mol),  $Na[BAr^f_4]$  (55.6 mg, 62.72  $\mu$ mol) und  $CH_2Cl_2$  (0.5 mL) befüllt und über einen Zeitraum von 48 h bei RT zur Reaktion gebracht. Im Verlauf der Umsetzung ist ein allmählicher Farbwechsel der gelben Reaktionslösung nach rot-blau sowie die Entstehung eines feinen Feststoffs zu erkennen. Alle flüchtigen Bestandteilen werden im HV entfernt, der Rückstand mit  $CH_2Cl_2$  (4 mL) extrahiert und über ein Celite-Pad filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt und mit Hexan (1 mL) überschichtet. Hiernach kann keine definierte Verbindung isoliert werden. Der Reaktionsverlauf sowie die NMR-spektroskopischen Daten geben jedoch erste Hinweise auf eine eventuelle Bildung von  $[Ph_4C_4B \cdot (NC_5H_4Me)][BAr^f_4]$  (**75**) (siehe oben).

#### 5.5 Umsetzung von $C_4Ph_4BCl$ (**72**) mit $Na[BAr^f_4]$

Ein verschließbares *J. Young*-NMR-Rohr wird mit  $Ph_4C_4BCl$  (**72**) (25.7 mg, 63.82  $\mu$ mol),  $Na[BAr^f_4]$  (56.6 mg, 63.82  $\mu$ mol) und  $CH_2Cl_2$  (0.5 mL) befüllt und über einen Zeitraum von 1 h bei RT umgesetzt. Im Verlauf der Reaktion sind eine deutliche Farbintensivierung der tiefblauen Reaktionslösung sowie die Entstehung eines feinen Feststoffs zu beobachten. Alle flüchtigen Bestandteilen werden im HV entfernt, der Rückstand mit  $CH_2Cl_2$  (4 mL) extrahiert und über ein Celite-Pad filtriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 1 mL eingengt und mit Hexan (1 mL) überschichtet. Hiernach kann keine definierte Verbindung isoliert werden. Der Reaktionsverlauf sowie die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung geben jedoch erste Hinweise auf eine eventuelle Bildung von  $[Ph_4C_4B][BAr^f_4]$  (**76**) (siehe oben). Die Aufarbeitung und Isolierung des Produkts wird durch dessen außergewöhnliche Labilität erschwert. Bereits nach 14 h in Lösung kann keine Bor-haltige Verbindung mehr nachgewiesen werden.



## VI Literatur

- [1] P. v. R. Schleyer (Hrg.), Aromaticity: *Chem.Rev.* **2001**, *101*, 1115–1566.
- [2] L. T. Scott, J. S. Siegel (Hrgs.), Tetrahedron Symposium in Print on Novel Aromatic Compounds: *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3507–3808.
- [3] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1825**, 440.
- [4] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. France* **1865**, *3*, 98.
- [5] A. Kekulé, *Bull. Acad. R. Belg.* **1865**, *19*, 551.
- [6] V. I. Minhin, M. N. Glukhovtsev, B. Ya Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity – Electronic and Structural Aspects*, Wiley –VCH, New York **1994**.
- [7] E. D. Bergmann B. Pullmann (Hrgs.), *Aromaticity, Pseudoaromaticity and Anti-aromaticity*; Proceedings of an International Symposium held in Jerusalem, 1970 Israel Academy of Sciences and Humanity **1971**.
- [8] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204–286.
- [9] E. Hückel, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1937**, *43*, 751.
- [10] E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin **1938**.
- [11] K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1317–1331.
- [12] R. Herges, D. Greuenich, *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 3214–3220.
- [13] O. Ermer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 791–793; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 782–784.
- [14] M. J. S. Dewar, *Modern Models of Bonding and Delocalization*, Verlag Chemie, Weinheim **1988**.
- [15] P. v. R. Schleyer, C. Märker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [16] H. Jiao, P. v. R. Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7075–7083.
- [17] H. J. Dauben Jr, J. D. Wilson, J. L. Laity, *Nonbenzoid Aromaticity*, Vol. II, Academic Press, New York **1971**.
- [18] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry: Structure and Mechanism (Part A)*, Springer, New York **2000**.
- [19] S. S. Shaik, P. C. Hiberty, J. M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4657–4659.
- [20] P. C. Hiberty, S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3089–3095.

- [21] S. S. Shaik, P. C. Hiberty, J. M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 363–374.
- [22] S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P. C. Hiberty, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1501–1539.
- [23] P. C. Hiberty, D. Danovich, A. Shurki, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7760–7768.
- [24] F. Dijkstra, J. H. Van Lenthe, R. W. A. Havenith, L. W. Jenneskens, *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *91*, 566–574.
- [25] Y. Mo, P. v. R. Schleyer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2009–2020.
- [26] I. Fernandez, G. Frenking, *Faraday Discussions* **2007**, *135*, 403–421.
- [27] Y. Ooshika, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1957**, *12*, 1238–1245.
- [28] M. Tsuji, S. Fujinaga, T. Hashino, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 425–427.
- [29] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 2253–2254.
- [30] Y. Haas, S. Zilberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5387–5388.
- [31] E. Heilbronner, *J. Chem Educ.* **1989**, *66*, 471–478.
- [32] A. Stanger, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4889–4890.
- [33] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie, Band 2: Die Chemische Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim **1978**.
- [34] S. C. A. H. Pierrefixe, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6321–6328.
- [35] R. Breslow, J. Brown, J. J. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4383–4390.
- [36] R. Breslow, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 573–578; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 565–570.
- [37] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 393–398.
- [38] S. Zilberg, Y. Haas, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 10851–10859.
- [39] S. Zilberg, Y. Haas, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 10843–10850.
- [40] S. Zilberg, Y. Haas, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10683–10691.
- [41] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London* **1937**, *A161*, 220–235.
- [42] A. D. Allen, T. T. Tidwell, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1333–1348.
- [43] V. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2045–2049; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1945–1948.
- [44] P. M. Maitlis, K. W. Eberius, *Nonbenzoid Aromat.* **1971**, *2*, 359–409.
- [45] G. Maier, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 491–505; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1974**, *13*, 425–438.
- [46] K. P. C. Vollhardt, *Top. Curr. Chem.* **1975**, *59*, 113–136.
- [47] A. Efraty, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 691–744.
- [48] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 343–370.



- [49] G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317–341; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 309–332.
- [50] P. K. Baker, H. Silgram, *Trends Organomet. Chem.* **1999**, *3*, 21–33.
- [51] T. Bally, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6768–6771; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6616–6619.
- [52] C. Y. Lin, A. Krantz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1111–1112.
- [53] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 552–553; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 520–521.
- [54] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K. D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3965–3987.
- [55] G. Maier, H. O. Kalinowski, K. Euler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 706–707; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1982**, *21*, 693–694.
- [56] A. M. Orendt, B. R. Arnold, J. G. Radziszewski, J. C. Facelli, K. D. Malsch, H. Strub, D. M. Grant, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2648–2650.
- [57] A. A. Deniz, K. S. Peters, G. J. Snyder, *Science* **1999**, *286*, 1119–1122.
- [58] A. Fattahi, L. Lis, Z. Tian, S. R. Kass, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5106–5110; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4984–4988.
- [59] R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1112–1119.
- [60] R. Breslow, J. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2110–2111.
- [61] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffmann, C. Perchonock, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017–3018.
- [62] R. Breslow, *Topics Nonbenzoid Arom. Chem.* **1973**, *1*, 81–94.
- [63] M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5836–5837.
- [64] P. v. R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332–335; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 337–340.
- [65] H. J. Wörner, F. Merkt, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 299–302; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 293–296.
- [66] H. J. Wörner, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 1–16.
- [67] R. Gompper, H. Gläckner, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 48–49; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, *23*, 53–54.
- [68] J. B. Lambert, L. Lin, V. Rassolov, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1487–1489; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1429–1431.

- [69] M. Otto, D. Scheschkewitz, T. Kato, M. M. Midland, J. B. Lambert, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2379–2380; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2275–2276.
- [70] H. J. Dauben Jr., M. R. Rift, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3041–3042.
- [71] W. Doering, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3043.
- [72] R. Breslow, H. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2200–2203.
- [73] M. E. Vol'pin, Y. D. Koreshkov, V. G. Dulova, D. N. Kursanov, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 107–122.
- [74] C. U. Pittman Jr., A. Kress, T. B. Patterson, P. Walton, L. D. Kispert, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 373–378.
- [75] N. L. Allinger, J. H. Siefert, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 752–760.
- [76] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594.
- [77] C. Habber, A. Meller, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2531–2537.
- [78] C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 306–307; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, *23*, 313–314.
- [79] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444–445; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, *23*, 454–455.
- [80] J. J. Eisch, B. Shafii, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2526–2528.
- [81] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847–1853.
- [82] J. J. Eisch, B. Shafii, M. P. Boleslawski, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 365–368.
- [83] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [84] S. M. Van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. Van der Kerk-Van Hoof, G. J. M. Van der Kerk, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 61; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1983**, *22*, 48.
- [85] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5307–5310; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218.
- [86] D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8480–8481.
- [87] R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Pätzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1644–1654.
- [88] S. G. Semenov, Y. Sigolaev, *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, *76*, 1925–1929.
- [89] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Henkelmann, C. Kliche, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 303; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 295–296.

- [90] J. Cioslowski, P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1707–1710.
- [91] G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 838–839; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1970**, *9*, 805–806.
- [92] G. E. Herberich, H. J. Becker, K. Carsten, C. Engelke, W. Koch, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2382–2388.
- [93] G. E. Herberich, H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 199–236.
- [94] G. E. Herberich, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol.I, Pergamon Press, Oxford **1982**.
- [95] G. E. Herberich, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol.I, Pergamon Press, Oxford **1995**.
- [96] A. J. Ashe III, P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1804–1805.
- [97] A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. v. Lehmann, J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6865–6866.
- [98] G. Maier, H. J. Wolf, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 505–511.
- [99] S. Qiao, D. A. Hoic, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6329–6330.
- [100] D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1315–1318.
- [101] G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, T. Wagner, *Organometallics* **1993**, *12*, 2891–2893.
- [102] G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics* **1995**, *14*, 471–480.
- [103] G. E. Herberich, U. Englert, M. U. Schmidt, R. Standt, *Organometallics* **1996**, *15*, 2707–2712.
- [104] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, C. Müller, M. Schneider, *Organometallics* **1996**, *15*, 387–393.
- [105] G. C. Bazan, G. Rodriguez, A. J. Ashe III, S. Al Ahmad, C. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2291–2292.
- [106] J. S. Rogers, G. C. Bazan, C. K. Sperry, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9305–9306.
- [107] G. C. Bazan, G. Rodriguez, A. J. Ashe III, S. Al Ahmad, J. W. Kampf, *Organometallics* **1997**, *16*, 2492–2494.
- [108] Z. J. A. Komon, G. C. Bazan, *Special Publication – Roy. Soc. Chem.* **2000**, *253*, 3–9.
- [109] J. S. Rogers, G. C. Bazan, *Abstr. Pap., 219<sup>th</sup> ACS National Meeting*, INOR–462, **2000**.
- [110] M. E. Vol'pin, *Russ. Chem. Bull.* **1960**, *29*.
- [111] E. E. Van Tamelen, G. Brieger, K. G. Untch, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 14–15.
- [112] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436–4437.

- [113] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, Y. Nakadaira, J. M. Pace, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1267–1269; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 1255–1258.
- [114] Y. Nakadaira, R. Sato, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1987**, 1451–1452.
- [115] A. J. Ashe III, F. J. Drone, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1879–1880.
- [116] A. J. Ashe III, F. J. Drone, C. M. Kausch, J. Kroker, S. M. Al Taweel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 513–517.
- [117] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, W. Klein, R. Rousseau, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1112–1113; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 1065–1066.
- [118] A. J. Ashe III, W. Klein, R. Rousseau, *Organometallics* **1993**, *12*, 3225–3231.
- [119] Y. Sugihara, T. Yagi, I. Murata, A. Imamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1479–1481.
- [120] Y. Sugihara, R. Miyatake, T. Yagi, I. Murata, M. Jinguji, T. Nakazawa, A. Imamura, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6495–6504.
- [121] Y. Sugihara, R. Miyatake, I. Murata, A. Imamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1249–1250.
- [122] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, C. M. Kausch, H. Konishi, M. O. Kristen, J. Kroker, *Organometallics* **1990**, *9*, 2944–2948.
- [123] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342–2349.
- [124] J. M. Schulman, R. L. Disch, M. L. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3785–3788.
- [125] R. L. Disch, M. L. Sabio, J. M. Schulman, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1863–1866.
- [126] J. M. Schulman, R. L. Disch, M. L. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7696–7700.
- [127] J. M. Schulman, R. L. Disch, *Organometallics* **1989**, *8*, 733–737.
- [128] J. M. Schulman, R. L. Disch, *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 213–216.
- [129] J. M. Schulman, R. L. Disch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2932–2936.
- [130] G. E. Herberich, U. Englert, M. Hostalek, R. Laven, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 17–23.
- [131] J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575–4577.
- [132] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385.
- [133] E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406–4413.
- [134] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981.
- [135] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880–1889.
- [136] E. J. P. Malar, K. Jug, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 417–426.
- [137] M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333–1338.
- [138] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259.

- [139] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, und W. Oschmann, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 43–44; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1977**, *16*, 42–43.
- [140] G. E. Herberich, B. Hessner, W. Boveleth, H. Luethe, R. Saive, L. Zelenka, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1024–1025; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1983**, *22*, 996.
- [141] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *J. Org. Chem.* **1986**, *308*, 153–166.
- [142] G. E. Herberich, U. Büschges, B. Hessner, H. Lütke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 13–25.
- [143] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, und M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 311–326.
- [144] G. E. Herberich, H. Ohst, *Z Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1388–1391.
- [145] G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 330–331; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 317–318.
- [146] G. E. Herberich, M. Negele, H. Ohst, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 25–29.
- [147] P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12911–12912.
- [148] S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372–11375.
- [149] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8816–8817.
- [150] S. Kim, K. H. Song, S. O. Kang, J. Ko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2004**, 68–69.
- [151] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 1–8.
- [152] Y. Qin, I. Kiburu, S. Shah, F. Jäkle, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5227–5230.
- [153] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 1–25.
- [154] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188–1194.
- [155] J. W. Bats, B. Urschel, *Acta Cryst., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *62*, 748–750.
- [156] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741–8753.
- [157] H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863–866.
- [158] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [159] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355.
- [160] M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, H. W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 904–913.

- [161] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142–5163; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036.
- [162] J. J. Eisch, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 355–391.
- [163] T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 116–119.

## Anhang

## Kristallstrukturanalysen: Kapitel 1

Tabelle 1. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen.

	144·thf	145	146	149
Projekt	KR092	Cu060	KR097	KR086
CCDC-Nummer	–	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>52</sub> H <sub>76</sub> Li <sub>4</sub> O <sub>7</sub> V <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> BNSi <sub>2</sub> V	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> BNV	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> V
Temperatur [K]	100(2)	99(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.1225(7)	6.3993(2)	6.2221(2)	17.6200(3)
<i>b</i> [Å]	12.4870(8)	11.2164(4)	38.3377(11)	8.8212(2)
<i>c</i> [Å]	19.2872(12)	27.1477(10)	13.3179(4)	9.8947(2)
$\alpha$ [°]	93.159(4)	94.135(2)	90.00	90.00
$\beta$ [°]	90.694(4)	91.560(2)	90.4200(10)	91.3710(10)
$\gamma$ [°]	93.629(4)	96.846(2)	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2429.0(3)	1928.39(12)	3176.78(17)	1537.49(5)
<i>Z</i>	2	4	8	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.289	1.296	1.322	1.360
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.435	0.637	0.617	0.637
Beugungsbereich	1.06 ≤ $\theta$ ≤ 30.72	0.75 ≤ $\theta$ ≤ 26.07	1.86 ≤ $\theta$ ≤ 26.40	1.16 ≤ $\theta$ ≤ 31.49
Gemessene Reflexe	62805	64376	66624	71628
Unabhängige Reflexe	14700	7507	6504	4904
GOF	1.030	1.026	1.034	1.046
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0690 wR <sup>2</sup> = 0.1502	R <sub>1</sub> = 0.0315 wR <sup>2</sup> = 0.0747	R <sub>1</sub> = 0.0357 wR <sup>2</sup> = 0.0855	R <sub>1</sub> = 0.0335 wR <sup>2</sup> = 0.0918
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.837 / -0.899	0.465 / -0.522	1.232 / -0.449	0.616 / -0.276
Diffraktometer	X8APEX	X8APEX	X8APEX	X8APEX

**Tabelle 2.** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen.

	<b>153</b>	<b>155</b>	<b>156</b>	<b>157</b>
Projekt	<b>Cu016</b>	<b>Cu035</b>	<b>KR096</b>	<b>Cu022</b>
CCDC-Nummer	–	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> Si <sub>2</sub> V	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> BNSi <sub>2</sub> V	C <sub>28</sub> HB <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> PtV	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> V
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub></i>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> [Å]	13.2337(4)	10.1981(9)	11.5345(7)	9.6364(7)
<i>b</i> [Å]	11.8332(3)	11.1215(10)	15.7328(10)	11.5492(8)
<i>c</i> [Å]	9.8015(3)	10.6262(10)	17.2495(12)	16.9744(12)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	90.00	93.387(5)	90.00	90.00
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
V [Å <sup>3</sup> ]	1534.89(8)	1203.10(19)	3130.3(4)	1889.1(2)
Z	4	2	4	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.391	1.254	1.475	1.297
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.786	0.523	4.881	0.529
Beugungsbereich	2.70 ≤ $\theta$ ≤ 26.01	1.92 ≤ $\theta$ ≤ 26.06	1.75 ≤ $\theta$ ≤ 26.62	1.20 ≤ $\theta$ ≤ 26.05
Gemessene Reflexe	17822	3365	17629	54349
Unabhängige Reflexe	1586	3272	6467	3703
GOF	1.085	1.112	1.046	1.089
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0269 wR <sup>2</sup> = 0.0737	R <sub>1</sub> = 0.0320, wR <sup>2</sup> = 0.0811	R <sub>1</sub> = 0.0377 wR <sup>2</sup> = 0.0881	R <sub>1</sub> = 0.0358 wR <sup>2</sup> = 0.0996
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.525 / -0.269	0.542 / -0.317	1.591 / -2.165	0.561 / -0.405
Diffraktometer	X8APEX	X8APEX	X8APEX	X8APEX



**Tabelle 3.** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen.

	<b>164</b>	<b>165</b>	<b>166</b>	<b>170</b>
Projekt	<b>KR111</b>	<b>FS062</b>	<b>KR101</b>	<b>Cu040</b>
CCDC-Nummer	–	616569	616568	–
Empirische Formel	C <sub>21</sub> H <sub>45</sub> CrO <sub>3</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> CrN <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> CrN <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> CrN <sub>4</sub>
Temperatur [K]	100(2)	173(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.3491(3)	11.5718(9)	9.6686(4)	8.2634(5)
<i>b</i> [Å]	15.8943(5)	15.8029(13)	11.5075(5)	19.8367(11)
<i>c</i> [Å]	9.9778(3)	17.3281(14)	16.9423(7)	15.4497(8)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	103.7000(10)	90.00	90.082(2)	99.276(3)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1286.41(7)	3168.8(4)	1885.02(14)	2499.4(2)
<i>Z</i>	2	4	4	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.266	1.567	1.304	1.324
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.649	4.873	0.611	0.482
Beugungsbereich	2.10 ≤ $\theta$ ≤ 26.05	1.74 ≤ $\theta$ ≤ 26.18	1.20 ≤ $\theta$ ≤ 30.57	1.68 ≤ $\theta$ ≤ 26.03
Gemessene Reflexe	68128	41511	98527	6380
Unabhängige Reflexe	5079	6328	5746	5266
GOF	1.049	1.335	1.096	1.076
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0159 wR <sup>2</sup> = 0.0409	R <sub>1</sub> = 0.0347 wR <sup>2</sup> = 0.0773	R <sub>1</sub> = 0.0343 wR <sup>2</sup> = 0.0976	R <sub>1</sub> = 0.0457 wR <sup>2</sup> = 0.1287
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.298 / –0.144	1.936 / –1.649	0.683 / –0.821	1.020 / –0.449
Diffraktometer	X8APEX	APEX1	X8APEX	X8APEX

**Tabelle 4.** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen.

	<b>20</b>	<b>93·thf</b>	<b>186·thf</b>	<b>187</b>
Projekt	<b>Cu015</b>	<b>KR109</b>	<b>KR095</b>	<b>KR100</b>
CCDC-Nummer	646679	646681	642177	642178
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> CrSi <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>76</sub> Cr <sub>2</sub> Li <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>84</sub> Cr <sub>2</sub> Li <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> BCrNSi <sub>2</sub>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	13.2196(4)	10.1815(4)	10.2885(3)	6.4925(3)
<i>b</i> [Å]	11.8440(4)	12.3894(5)	28.3264(9)	9.8498(4)
<i>c</i> [Å]	9.7441(3)	19.2910(7)	18.4643(6)	15.5959(7)
$\alpha$ [°]	90.00	93.776(2)	90.00	104.538(2)
$\beta$ [°]	90.00	90.841(2)	94.224(2)	99.734(2)
$\gamma$ [°]	90.00	93.436(2)	90.00	93.165(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	1525.66(8)	2423.35(16)	5366.5(3)	946.52(7)
Z	4	2	4	2
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.404	1.295	1.259	1.324
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.891	0.499	0.457	0.729
Beugungsbereich	2.60 ≤ $\theta$ ≤ 26.05	1.65 ≤ $\theta$ ≤ 29.64	1.32 ≤ $\theta$ ≤ 26.54	1.37 ≤ $\theta$ ≤ 26.10
Gemessene Reflexe	38737	139675	44428	21322
Unabhängige Reflexe	1580	13290	11106	3691
GOF	1.071	1.027	1.150	1.085
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0237 wR <sup>2</sup> = 0.0681	R <sub>1</sub> = 0.0727 wR <sup>2</sup> = 0.1796	R <sub>1</sub> = 0.0675 wR <sup>2</sup> = 0.1837	R <sub>1</sub> = 0.0417 wR <sup>2</sup> = 0.1018
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]				
max/min	0.402 / -0.286	1.589 / -1.179	0.541 / -0.428	0.529 / -0.651
Diffraktometer	X8APEX	X8APEX	X8APEX	X8APEX

**Tabelle 5.** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen.

	<b>189</b>	<b>191</b>	<b>192</b>	<b>194</b>
Projekt	<b>KR040</b>	<b>FS042</b>	<b>Cu018</b>	<b>Cu034</b>
CCDC-Nummer	275103	275101	642179	642180
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> CrSi	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> CrSi <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> CrGe	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CrN <sub>2</sub>
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	14.7816(11)	6.6512(5)	10.9050(6)	10.8739(2)
<i>b</i> [Å]	9.5663(7)	13.0734(11)	7.8237(5)	14.2066(3)
<i>c</i> [Å]	10.9911(8)	9.4128(8)	14.4488(8)	16.5281(4)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	90.00	105.1320(10)	92.614(3)	99.7530(10)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
V [Å <sup>3</sup> ]	1554.2(2)	790.10(11)	1231.45(12)	2516.38(9)
Z	4	2	4	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.370	1.356	1.666	1.317
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.801	0.860	3.291	0.682
Beugungsbereich	2.54 ≤ $\theta$ ≤ 26.45	2.24 ≤ $\theta$ ≤ 26.14	2.29 ≤ $\theta$ ≤ 26.08	1.25 ≤ $\theta$ ≤ 26.02
Gemessene Reflexe	25375	8938	23373	70901
Unabhängige Reflexe	3185	3143	2433	9914
GOF	1.060	1.058	1.118	1.091
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0227 wR <sup>2</sup> = 0.0616	R <sub>1</sub> = 0.0240 wR <sup>2</sup> = 0.0599	R <sub>1</sub> = 0.0338 wR <sup>2</sup> = 0.0791	R <sub>1</sub> = 0.0286 wR <sup>2</sup> = 0.0703
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.228 / -0.255	0.278 / -0.168	0.769 / -0.624	0.555 / -0.290
Diffraktometer	APEX1	APEX1	X8APEX	X8APEX

**Tabelle 6.** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen.

	<b>199</b>	<b>200</b>	<b>202a</b>	<b>210</b>
Projekt	<b>Cu009</b>	<b>Cu007</b>	<b>Cu004</b>	<b>KR068</b>
CCDC-Nummer	–	–	646680	631651
Empirische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub> CrP <sub>2</sub> PtSi	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub> CrP <sub>2</sub> PtSi	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> CrSi <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> MoSi <sub>4</sub>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> [Å]	20.945(2)	11.9998(3)	9.4352(3)	6.5901(2)
<i>b</i> [Å]	10.1286(10)	15.4127(4)	12.5514(4)	13.3489(3)
<i>c</i> [Å]	30.263(3)	19.7465(5)	31.2216(10)	12.8765(3)
$\alpha$ [°]	90.00	69.1830(10)	90.00	90.00
$\beta$ [°]	109.886(5)	76.4820(10)	90.00	97.40
$\gamma$ [°]	90.00	77.6090(10)	90.00	90.00
V [Å <sup>3</sup> ]	6037.4(11)	3284.19(14)	3697.4(2)	1123.32(5)
Z	8	4	8	2
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.593	1.545	1.303	1.421
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.150	4.738	0.743	0.799
Beugungsbereich	2.03 ≤ $\theta$ ≤ 26.1	1.43 ≤ $\theta$ ≤ 26.05	2.52 ≤ $\theta$ ≤ 26.04	3.05 ≤ $\theta$ ≤ 30.68
Gemessene Reflexe	141145	160018	109343	10633
Unabhängige Reflexe	11939	12958	3647	3218
GOF	1.250	1.354	1.118	1.089
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0331 wR <sup>2</sup> = 0.0778	R <sub>1</sub> = 0.0543 wR <sup>2</sup> = 0.1230	R <sub>1</sub> = 0.0308 wR <sup>2</sup> = 0.0735	R <sub>1</sub> = 0.0225 wR <sup>2</sup> = 0.0671
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	1.818 / -1.573	2.808 / -2.630	0.335 / -0.258	0.657 / -0.486
Diffraktometer	X8APEX	X8APEX	X8APEX	X8APEX

**Tabelle 7.** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen.

	<b>216</b>	<b>217</b>	<b>218</b>	<b>219</b>
Projekt	<b>KR085</b>	<b>KR081</b>	<b>KR110</b>	<b>FS051</b>
CCDC-Nummer	625069	–	625068	–
Empirische Formel	C <sub>44</sub> H <sub>72</sub> Li <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O	C <sub>25</sub> H <sub>45</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> MnN <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> B <sub>2</sub> MnN <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> MnN <sub>3</sub>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	173(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.6749(5)	6.3766(10)	12.1336(5)	8.3968(6)
<i>b</i> [Å]	12.5190(6)	8.6602(14)	14.5421(5)	29.5971(19)
<i>c</i> [Å]	17.4013(8)	14.550(2)	33.8166(12)	12.1004(8)
$\alpha$ [°]	96.879(2)	92.981(3)	90.00	90.00
$\beta$ [°]	93.736(2)	95.626(3)	90.00	101.5160(10)
$\gamma$ [°]	91.547(2)	110.485(3)	90.00	90.00
V [Å <sup>3</sup> ]	2302.42(19)	745.8(2)	5966.9(4)	2946.7(3)
Z	2	1	16	8
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.210	1.285	1.362	1.349
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.586	0.719	0.874	1.236
Beugungsbereich	1.64 ≤ $\theta$ ≤ 28.75	2.52 ≤ $\theta$ ≤ 26.54	2.07 ≤ $\theta$ ≤ 26.5	1.38 ≤ $\theta$ ≤ 26.45
Gemessene Reflexe	74435	11117	215583	40799
Unabhängige Reflexe	11879	3003	5883	6076
GOF	1.069	1.066	1.164	1.473
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0622 wR <sup>2</sup> = 0.1699	R <sub>1</sub> = 0.0464 wR <sup>2</sup> = 0.1049	R <sub>1</sub> = 0.0353 wR <sup>2</sup> = 0.0791	R <sub>1</sub> = 0.0800 wR <sup>2</sup> = 0.1449
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	1.428 / –0.493	0.835 / –0.687	0.421 / –0.483	0.543 / –0.372
Diffraktometer	X8APEX	X8APEX	X8APEX	APEX1

**Tabelle 8.** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen.

	<b>223</b>	<b>224</b>	<b>225</b>	<b>231</b>
Projekt	<b>Cu017</b>	<b>KR120</b>	<b>Cu027</b>	<b>KR099</b>
CCDC-Nummer	625070	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> MnSi	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> MnSi	C <sub>27</sub> H <sub>49</sub> MnP <sub>2</sub> PtSi	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> BClFe <sub>0.5</sub> NSi <sub>2</sub>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <i>t</i>
<i>a</i> [Å]	14.6369(5)	17.2567(6)	20.7676(15)	8.6303(2)
<i>b</i> [Å]	9.3863(3)	7.5028(3)	9.9973(8)	9.1917(3)
<i>c</i> [Å]	10.8293(4)	10.4416(4)	30.253(2)	11.0156(5)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00	98.149(2)
$\beta$ [°]	90.00	80.959(2)	109.384(3)	98.704(2)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00	114.7850(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	1487.80(9)	1335.12(9)	5925.1(8)	763.43(5)
Z	4	4	8	2
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.386	1.405	1.600	1.299
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.952	1.053	5.305	0.841
Beugungsbereich	2.58 ≤ $\theta$ ≤ 26.05	1.97 ≤ $\theta$ ≤ 26.11	1.04 ≤ $\theta$ ≤ 26.09	1.92 ≤ $\theta$ ≤ 26.40
Gemessene Reflexe	21768	25749	95388	19747
Unabhängige Reflexe	2941	5228	11702	3134
GOF	1.092	1.128	1.009	1.091
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0313 wR <sup>2</sup> = 0.0686	R <sub>1</sub> = 0.0411 wR <sup>2</sup> = 0.0867	R <sub>1</sub> = 0.0663 wR <sup>2</sup> = 0.1914	R <sub>1</sub> = 0.0273 wR <sup>2</sup> = 0.0777
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.567 / -0.353	0.418 / -0.523	3.861 / -8.307	0.549 / -0.485
Diffraktometer	X8APEX	X8APEX	X8APEX	X8APEX

**Tabelle 9.** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen.

	<b>239</b>	<b>248</b>
Projekt	<b>CB</b>	<b>Cu029</b>
CCDC-Nummer	–	–
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> AlFeN	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> CrSi <sub>2</sub>
Temperatur [K]	193(2)	100(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	10.3099(6)	6.4586(2)
<i>b</i> [Å]	11.6422(9)	16.7064(6)
<i>c</i> [Å]	14.0998(9)	17.0965(6)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00
$\beta$ [°]	106.336(7)	90.00
$\gamma$ [°]	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1624.07(19)	1844.71(11)
<i>Z</i>	4	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.412	1.270
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.978	0.743
Beugungsbereich	2.70 ≤ $\theta$ ≤ 26.89	2.38 ≤ $\theta$ ≤ 26.03
Gemessene Reflexe	18486	8279
Unabhängige Reflexe	3463	3490
GOF	1.026	1.082
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0269 wR <sup>2</sup> = 0.0672	R <sub>1</sub> = 0.0243 wR <sup>2</sup> = 0.0654
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.293 / -0.391	0.366 / -0.218
Diffraktometer	STOE-IPDS	X8APEX

## Kristallstrukturanalysen: Kapitel 2

**Tabelle 10.** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen.

	<b>48</b>	<b>62</b>	<b>71</b>	<b>73</b>
Projekt	<b>Cu053</b>	<b>Cu062</b>	<b>Cu073</b>	<b>Cu068</b>
CCDC-Nummer	–	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>34</sub> H <sub>25</sub> B	C <sub>38</sub> H <sub>29</sub> BFe	C <sub>90</sub> H <sub>63</sub> B <sub>3</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>27</sub> BCIN
Temperatur [K]	98(2)	100(2)	100(2)	99(2)
Wellenlänge	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <i>1</i>
<i>a</i> [Å]	10.8117(3)	6.9520(2)	16.3260(8)	10.1102(7)
<i>b</i> [Å]	9.4389(2)	24.5651(7)	28.1534(15)	10.2560(8)
<i>c</i> [Å]	24.1143(7)	16.2048(4)	17.8559(9)	14.1830(10)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00	75.426(4)
$\beta$ [°]	95.3860(10)	98.102(2)	93.801(2)	83.792(4)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00	65.424(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2450.01(11)	2739.78(13)	8189.1(7)	1294.37(16)
<i>Z</i>	4	4	4	2
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.205	1.339	0.955	1.272
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.067	0.577	0.053	0.172
Beugungsbereich	1.70 ≤ $\theta$ ≤ 26.03	2.09 ≤ $\theta$ ≤ 26.03	1.25 ≤ $\theta$ ≤ 26.29	1.48 ≤ $\theta$ ≤ 26.07
Gemessene Reflexe	21022	36740	115913	31971
Unabhängige Reflexe	4825	10423	16370	5117
GOF	1.041	1.032	1.076	1.029
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0416 wR <sup>2</sup> = 0.0977	R <sub>1</sub> = 0.0303 wR <sup>2</sup> = 0.0659	R <sub>1</sub> = 0.0793 wR <sup>2</sup> = 0.2281	R <sub>1</sub> = 0.0408 wR <sup>2</sup> = 0.0983
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.398 / -0.189	0.307 / -0.274	0.440 / -0.296	0.467 / -0.306
Diffraktometer	X8APEX	X8APEX	X8APEX	X8APEX



**Tabelle 11.** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmungen.

<b>74</b>	
Projekt	<b>Cu071</b>
CCDC-Nummer	–
Empirische Formel	$C_{72}H_{46}B_2F_{24}N_2$
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2/n$
$a$ [Å]	19.4229(8)
$b$ [Å]	9.4370(4)
$c$ [Å]	22.0877(9)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	115.149(2)
$\gamma$ [°]	90.00
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	3664.8(3)
Z	2
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.284
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.117
Beugungsbereich	$2.04 \leq \theta \leq 26.04$
Gemessene Reflexe	167091
Unabhängige Reflexe	7220
GOF	1.048
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0587$ $wR^2 = 0.1341$
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.530 / -0.490
Diffraktometer	X8APEX







# Curriculum Vitae – Thomas Kupfer

\* 10-10-1979 in Würzburg  
Kindergartenstrasse 13  
97348 Willanzheim, Deutschland

## Schulbildung

seit 02/2005

### Promotion

Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Betreuer: Prof. Holger Braunschweig

01/2005

### Diplom

Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Gesamtnote: **1.18**

**Diplomarbeit:** “Synthese und Struktur neuartiger *ansa*-Metallocene und [n]Metalloarenophane von Metallen der Gruppen 5 bis 8”.

Betreuer: Prof. Holger Braunschweig

10/2002

### Diplomvorprüfung

Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Gesamtnote: **1.42**

10/2000 – 01/2005

### Studium: Diplomstudiengang Chemie

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

09/1990 – 06/1999

### Gymnasium Scheinfeld

Abitur, Note: 1.7

09/1986 – 07/1990

### Dr. Karlheinz-Spielmann Volksschule Iphofen

## Wehrersatzdienst

07/1999 – 06/2000

### Zivildienst

Altenbetreuungszentrum Iphofen

## Stipendien

08/2005 – 07/2007

### Doktorandenstipendium

FCI – Fonds der Chemischen Industrie