

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

*Synthese, Struktur und
Reaktivität von
ansa-Ferrocenen*

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

vorgelegt von
Rainer Sigritz
aus Weiden/Opf
Würzburg 2010

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

23.04.2010

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfdieter Schenk

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Wolfdieter Schenk
3. Prüfer: Prof. Dr. Jürgen Seibel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

22.07.2010

Doktorurkunde ausgehändigt am

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- [1] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz
Metal Mediated Diboration of Alkynes with [2]Borametallophenes under
Stoichiometric, Homogeneous, and Heterogeneous Conditions
Angew. Chem. **2006**, *118*, 8217–8220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [2] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigritz
Alternative Synthesis and Crystal Structure of a [2]Boraferrocenophane
J. Organomet. Chem. **2007**, *692*, 2354–2356.
- [3] T.-C. Auch, H. Braunschweig, K. Radacki, U. Siemeling, R. Sigritz, S. Stellwag
Synthesis and Crystal Structure of 1,3-Diphenyl-2-ferrocenyl-1,3,2-di-azabora-
[3]ferrocenophane
Z. Naturforsch. **2008**, *63b*, 520–522.
- [4] H. Braunschweig, B. Grünwald, K. Schwab, R. Sigritz
1,1'-Diborylferrocenes from [2]Boraferrocenophanes by Boron-Boron Exchange
Eur. J. Inorg. Chem. **2009**, 4860–4863.

Mein besonderer Dank gilt

Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Möglichkeit, die Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen, die interessante Themenstellung und vor allen Dingen auch für seine Begeisterung für die Chemie und seinen Humor, der Rückschläge nur halb so schlimm erscheinen ließ. Vielen Dank!

Maria (Maja) Friedrich, für die tolle Stimmung im Labor, für saubere Laborgeräte, Ordnung, stets vorrätigen Stickstoff und nicht zuletzt auch für die fachlichen Diskussionen sowie der kritischen Durchsicht dieses Manuskriptes.

Katrin Schwab, Dr. Fabian Seeler, Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Andreas Oechsner und Dr. Thomas Kupfer für die Kristallstrukturanalysen.

Bernd Grünewald und Sabin Suraru, die mich im Rahmen ihres F-Praktikums zuverlässig unterstützt haben. Dr. Sandra Schinzel und Katharina Wagner für die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen und Dörte Reitzenstein für die elektrochemischen Messungen.

Kai Hammond und Sascha Stellwag für die Bereitstellung von Ausgangsverbindungen.

Allen (ehemaligen) Mitgliedern des Arbeitskreises für die unkomplizierte und gute Zusammenarbeit, unterhaltsame Kaffeepausen, Grillmitage, Weißwurstfrühstücke, Fußballabende, Skitage und für die lockere Atmosphäre und auch jenseits der Chemie.

Meinen Eltern, die mir das Studium und die Promotion ermöglicht haben. Danke!

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Äq.	Äquivalent
Bu	Butyl
<i>tBu</i>	<i>tert</i> -Butyl
bzw.	beziehungsweise
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
Δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
d, h, min	Tage, Stunden, Minuten
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	differential scanning calorimetry
E	Element
Et	Ethyl
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
L	Ligand
M	Metall
m	Multipllett
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
NMR	kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
<i>iPr</i>	<i>iso</i> -Propyl
R	Rest
ROP	Ring öffnende Polymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
z. B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	METALLOCENE	1
1.2	[N]METALLOCENOPHANE	19
1.3	[N.N]METALLOCENOPHANE	34
1.4	ZIELSETZUNG	39
2	ALLGEMEINER TEIL	41
2.1	SYNTHESE VON [2]METALLOCENOPHANEN	41
2.1.1	Alternative Synthese und Struktur von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]ferrocenophan	41
2.1.2	Synthese und Struktur von 1,1,2,2-Tetrakistertbutyl-1,2-distanna-[2]ferrocenophan	45
2.1.3	Synthese von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]ruthenocenophan	50
2.1.4	Synthese von 1,1,2,2-Tetrakistertbutyl-1,2-distanna-[2]ruthenocenophan	52
2.1.5	Umsetzung von $[(C_5H_4)_2B_2(NMe_2)_2]Li_2$ mit einer Os^{II} -Verbindung	53
2.2	REAKTIVITÄT DER [2]FERROCENOPHANE 65 UND 84 GEGENÜBER SPÄTEN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN	54
2.2.1	Oxidative Addition der B-B-Bindung von 65 an ein Platin-Phosphan-Fragment	55
2.2.2	Versuche zur Umsetzung von 65 mit Iridium- bzw. Rhodium-Übergangsmetallkomplexen	57
2.2.3	Versuche zur Umsetzung von 65 mit $[Pd(CNtBu)_2]$	59
2.2.4	Reaktivität von 1,3-Dibora-2-platina-[3]ferrocenophan mit Alkinen	60
2.2.5	Reaktivität von 65 mit Alkinen in Gegenwart eines Platin-Katalysators	61
2.2.6	Triferrocenyl-diboroxin	63
2.2.7	Versuche zur Umsetzung von 65 mit Übergangsmetallcarbonylen	65
2.2.8	Umsetzung von 84 mit $[Pd(CNtBu)_2]$	66
2.2.9	Versuch zur Umsetzung von 84 mit $[Pt(PEt_3)_3]$	67
2.3	UNTERSUCHUNG DER REAKTIVITÄT VON E-E-BINDUNGEN GEGENÜBER HAUPTGRUPPENELEMENTEN	68
2.3.1	Versuche zur Umsetzung von Diboran(4)-Verbindungen mit Gruppe 16 Elementen	68
2.3.2	Umsetzung von 84 mit elementarem Schwefel	69
2.3.3	Umsetzung von 84 mit elementarem rotem Selen	72
2.3.4	Umsetzung von 65 mit elementarem Schwefel	72
2.3.5	Umsetzung von 65 mit elementarem Selen	73
2.3.6	Versuche zur Umsetzung von 65 mit elementarem Tellur und Sauerstoff	74
2.3.7	Versuche zur Umsetzung von Diboranen(4) mit elementarem Schwefel	75
2.3.8	Umsetzung von 65 mit weißem Phosphor	76
2.4	UNTERSUCHUNG DER REAKTIVITÄT VON [1]- UND [2]-METALLOCENOPHANEN MIT BORANEN UND DIBORANEN(4)	77
2.4.1	Synthese von 1,1'-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ferrocen	77
2.4.2	Synthese von 1,1'-Bis(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)ferrocen	78
2.4.3	Röntgenstrukturanalyse von 103 und 104	79

2.4.4	Reaktivität weiteren [1]- und [2]Metallocenophanen und -arenophanen gegenüber Boranen und Diboranen(4).....	83
2.5	SYNTHESE VON 1,3-DIAZA-2-BORA-[3]FERROCENOPHANEN	85
2.5.1	Synthese von 1,3-Diphenyl-2-ferrocenyl-1,3-diaza-2-bora-[3]ferrocenophan.....	85
2.5.2	Versuche zur Synthese weiterer 1,3-Diaza-2-bora-[3]ferrocenophane	88
2.6	[1.1]FERROCENOPHANEN	90
2.6.1	Versuche zur Synthese von Ferrocenophanen mit einem Aluminium-Fragment als Brückenelement.....	90
2.6.2	DFT-Rechnungen und Cyclovoltammetrie	92
2.6.3	Versuche zur Synthese von Bor-verbrückten [1.1]Ferrocenophanen.....	96
3	ZUSAMMENFASSUNG	97
4	SUMMARY	103
5	EXPERIMENTELLER TEIL	109
5.1	ALLGEMEINES.....	109
5.1.1	Arbeitstechniken.....	109
5.1.2	Analytik.....	109
5.1.3	Ausgangsverbindungen.....	109
5.2	SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON GRUPPE 8 DIBORA-[2]METALLOCEPHANEN	110
5.2.1	Synthese von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]ferrocenophan (65).....	110
5.2.2	Synthese von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]ruthenocenophan (86).....	110
5.2.2.1	Durch Umsetzung von 1,1'-Dilithioruthenocen mit $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$	110
5.2.2.2	Durch Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Li}_2$ mit $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$	111
5.2.2.3	Durch Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Li}_2$ mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	111
5.2.3	Versuch zur Darstellung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]osmocenophan	111
5.2.4	Insertion von Übergangsmetallen in die B-B-Bindung.....	112
5.2.4.1	Synthese von 73	112
5.2.4.2	Umsetzung von 65 mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{ClRh}]$	112
5.2.4.3	Umsetzung von 65 mit $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{ClIr}]$	113
5.2.4.4	Umsetzung von 65 mit $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{ClIr}]$	113
5.2.4.5	Umsetzung von 65 mit $[\text{Pd}(\text{CNtBu})_2]$	113
5.2.5	Versuche zur Reaktivität der Fe-Cp-Bindung von 65.....	114
5.2.5.1	Umsetzung von 65 mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	114
5.2.5.2	Umsetzung von 65 mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$	114
5.2.5.3	Umsetzung von 65 mit $[\text{M}(\text{CO})_6]$ (M = W, Mo).....	114
5.2.5.4	Umsetzung von 65 mit $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NMe}_3]$	114
5.2.5.5	Versuche zum Haptizitäts-Shift	114
5.3	VERSUCHE ZUR INSERTION VON HAUPTGRUPPENELEMENTEN IN DIE B-B-BINDUNG VON GESpanNTEN UND UNGESpanNTEN VERBINDUNGEN	115
5.3.1	Insertion von S in 65	115

5.3.2	Versuch zur Insertion von S in B_2Cat_2	115
5.3.3	Versuch zur Insertion von S in $B_2(NMe_2)_4$	115
5.3.4	Versuch zur Insertion von S in $Br_2B_2(NMe_2)_2$	115
5.3.5	Versuch zur Insertion von S in 100.....	116
5.3.6	Umsetzung von 65 mit Se	116
5.3.7	Versuch zur Umsetzung von 65 mit Te/O_2	116
5.3.8	Versuch zur Umsetzung von 65 mit P_4	116
5.4	DIBORIERUNG VON ALKINEN DURCH UMSETZUNG IN HOMOGENER PHASE	117
5.4.1	Stöchiometrische Umsetzung von 73 mit 2-Butin zu 91	117
5.4.2	Stöchiometrische Umsetzung von 73 mit Propin zu 92	117
5.4.3	Darstellung von 91 mit $[Pt(PEt_3)_2]$ als Katalysator	118
5.4.4	Darstellung von 92 mit $[Pt(PEt_3)_2]$ als Katalysator	118
5.5	HETEROGENE KATALYSE DER DIBORIERUNG VON ALKINEN	118
5.5.1	Darstellung von 91 (Pt-Schwamm).....	118
5.5.2	Darstellung von 92 (Pt-Schwamm).....	118
5.5.3	Darstellung von 91 (Pd/C)	119
5.5.4	Darstellung von 92 (Pd/C)	119
5.6	REAKTIVITÄT VON [1]- UND [2]METALLOCENOPHANEN GEGENÜBER BORANEN UND DIBORANEN(4)	119
5.6.1	Synthese von 1,1'-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ferrocen	119
5.6.2	Synthese von 1,1'-Bis(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)ferrocen	120
5.6.3	Umsetzung eines Disila-[2]trochrocenophanes mit HBPIn	121
5.6.4	Umsetzung eines Bora-[1]chromoarenophanes mit HBPIn	121
5.6.5	Umsetzung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]trochrocenophan	121
5.7	SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON 1,1,2,2-TETRATERTBUTYL-1,2-DISTANNA-[2]FERROCENOPHAN 84	122
5.7.1	Synthese von 84.....	122
5.7.2	Synthese von 1,1,2,2-Tetratertbutyl-1,2-distanna-[2]ruthenocenophan (88).....	122
5.7.3	Umsetzung von 84 mit $[Pt(PEt_3)_3]$	123
5.7.4	Umsetzung von 84 mit $[Pd(CNtBu)_2]$	123
5.7.5	Umsetzung von 84 mit elementarem Schwefel	123
5.7.6	Umsetzung von 84 mit rotem Selen	124
5.7.7	Versuch zur Umsetzung von 84 mit Tellur	124
5.8	REAKTIVITÄT VON 1,1'-DIAMINOFERROCENEN	125
5.8.1	Synthese von 1,3-Diphenyl-2-ferrocenyl-1,3,2-diazabora-[3]ferrocenophan	125
5.8.2	Versuch zur Umsetzung von 1,1'-Bis(adamantylamino)ferrocen	125
5.9	VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON ALUMINIUM-VERBRÜCKTEN METALLOCENEN	126
5.9.1	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen mit AlX_2 -Liganden.....	126
5.9.2	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl- bzw. -stannyll)ferrocen mit AlX_2 - bzw. GaX_2 -Liganden.....	126
5.10	VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON BORA-[1.1]FERROCENOPHANEN	127

5.10.1	Synthese von $[Fe(\eta^5-C_5H_4)_2\{B(NiPr_2)(\eta^1-C_5H_5)\}_2]$ (113)	127
5.10.2	Umsetzung von 113 mit NaH.....	127
5.10.3	Umsetzung von 113 mit BuLi und FeCl ₂	127
5.10.4	Umsetzung von 113 mit FeCl ₂ und BuLi	127
5.10.5	Umsetzung von 23 mit 30.....	128
5.10.6	Umsetzung von 23 mit 26.....	128
6	ANHANG ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE.....	129
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	133

1 Einleitung

1.1 Metallocene

T. J. Kealy P. L. Pauson, Nature 1951. – In der Veröffentlichung mit dem Titel „*A New Organo-Iron Compound*“ wurde erstmals von der unerwarteten Synthese einer neuen Organometallverbindung mit der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$ – dem Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen (**1**) – berichtet.^[1] Fast gleichzeitig berichtete die Arbeitsgruppe um S. A. Miller, J. A. Tebboth und J. F. Tremaine ebenfalls von **1**^[2] und G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting und R. B. Woodward sowie E. O. Fischer und W. Pfab konnten noch im selben Jahr nach sorgfältiger Auswertung verschiedener Untersuchungen zum Diamagnetismus, dem Dipolmoment, der IR-Spektroskopie und der Reaktivität sowie zur Röntgenbeugung, die tatsächliche Struktur von **1** bestimmen.^[3;4] Der Beweis durch eine Kristallstrukturanalyse gelang ebenfalls noch im selben Jahr.^[5;6] Es zeigte sich, dass das Eisenatom nicht wie zunächst vermutet an nur jeweils ein Kohlenstoffatom, also η^1 -gebunden ist (siehe Abbildung 1, links), sondern zentral zwischen zwei η^5 -gebundenen Cp-Ringen (Cp = η^5 -Cyclopentadienyl) eingeschlossen ist, gleichsam einem Sandwich, was dieser Verbindungsklasse den Namen Sandwichverbindungen einbrachte (siehe Abbildung 1, rechts).

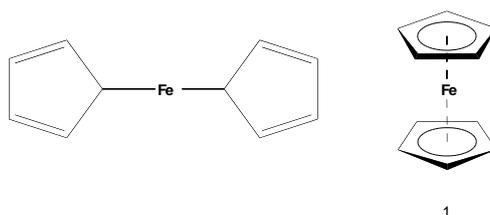


Abbildung 1: Zunächst vorgeschlagene Struktur (links) und die durch Kristallstrukturanalyse tatsächlich gefundene Struktur von **1** (rechts).

Darüber hinaus zeigte sich bei der Untersuchung der Reaktivität, dass **1**, ähnlich wie Benzol und Benzolderivate, zugänglich ist für elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen, wodurch aus dem englischen Wort für Benzol – „benzene“ – der Name engl. „ferrocene“ bzw. Ferrocen hervorging. Die Entdeckung dieser bis dahin völlig unbekanntes Substanzklasse stellt einen Meilenstein in der Organometallchemie dar und bereits

Einleitung

unmittelbar nach der ersten Veröffentlichung setzte eine intensive Erforschung dieser neuen Verbindungsklasse und ihrer Derivate ein, die auch heute, fast 60 Jahre später, immer noch ungebrochen ist (siehe Abbildung 2).

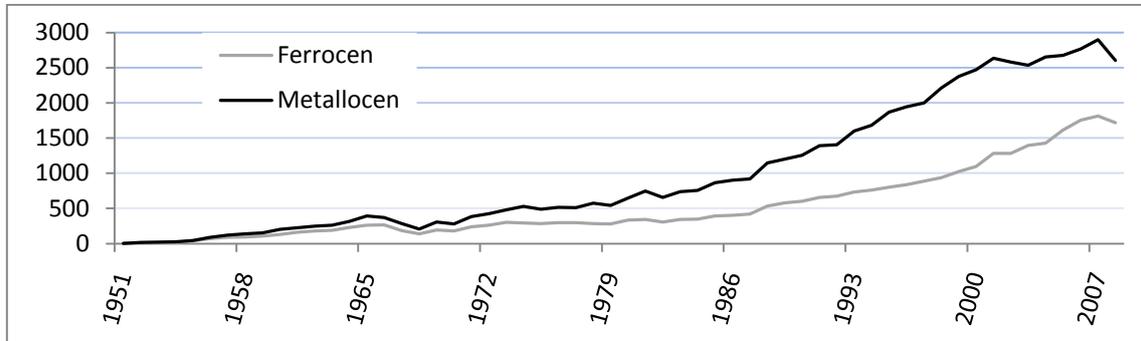


Abbildung 2: Anzahl Veröffentlichungen bei der Suche nach den Stichworten Ferrocen bzw. Metallocen seit 1951 (SciFinder).

Die Entdeckung der Sandwichkomplexe wurde 1973 mit dem Nobelpreis für Chemie honoriert, der an E. O. Fischer und G. Wilkinson verliehen wurde, „for their pioneering work performed independently on the chemistry of the organometallic, so called sandwich compounds“.

Arten von Sandwichverbindungen. – Sandwichkomplexe vom Typ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]$, sowie davon abgeleitete Verbindungen lassen sich allgemein in folgende fünf Klassen einteilen:

- Sandwichkomplexe (**I**): Ferrocen (**1**) ist sozusagen der Prototyp dieser Verbindungsklasse. Dabei befindet sich das Zentralmetall zwischen zwei parallel zueinander angeordneten η^5 -gebundenen, aromatischen Ringsystemen. Inzwischen sind von fast allen Übergangsmetallen^[7-9] und zahlreichen Hauptgruppenelementen^[10;11] Verbindungen dieses Typs bekannt. Nicht alle Verbindungen sind allerdings als Monomer stabil, so dass sie zur Stabilisierung oftmals dimerisieren oder polymerisieren. Damit einhergehend ist eine deutliche Abweichung von der idealen parallelen Anordnung der Cp-Ringe.
- Halbsandwichkomplexe (**II**): Dieses Strukturmotiv erhält man durch formalen Austausch eines aromatischen Ringsystemes von Verbindungen vom Typ **I**. Zur Stabilisierung sind je nach Zentralmetall ein oder mehrere zusätzliche Liganden am Zentralmetall erforderlich, häufig sind Verbindungen mit Lewis-Basen wie CO, PR₃,

CNR und NO zu finden, z. B. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (**2**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**3**) oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{NO})]$ (**4**).^[12-14]

- Sandwichkomplexe mit gewinkelter Struktur (**III**): Sandwichkomplexe der frühen Übergangsmetalle benötigen zur Stabilisierung zusätzliche Liganden am Zentralmetall und weisen somit die formale Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ML}_n]$ ($n = 1, 2$) auf. Insbesondere die Komplexe mit Gruppe 4 Metallen wie Ti, Zr, und Hf ($L = \text{Cl}$) (**5a-c**) seien hier erwähnt, deren Derivate großtechnisch in der Olefinpolymerisation eingesetzt werden.^[15;16]
- Mehrfachdecker-Sandwichkomplexe (**IV**): Die erste Verbindung dieser Art wurde von Werner *et al.* dargestellt. Durch Umsetzung von Nickelocen (**6**) mit einem Carboniumion (z. B. $[\text{CPh}_3]\text{BF}_4$ oder $[\text{C}_7\text{H}_7]\text{BF}_4$) oder HBF_4 wird *in situ* das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]^+$ erzeugt, das mit Nickelocen zu einem Tripeldecker-Kation gemäß der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}][\text{BF}_4]$ (**7**) reagiert.^[17;18]
- Sandwichkomplexe mit mehr als zwei aromatischen Liganden (**V**): Neben zwei η^5 -gebundenen Cp-Ringen sind ein oder zwei weitere Cp-Ringe η^5 -gebunden wie z. B. in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{U}]$ (**8**)^[19] oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}]$ (**9**).^[20]

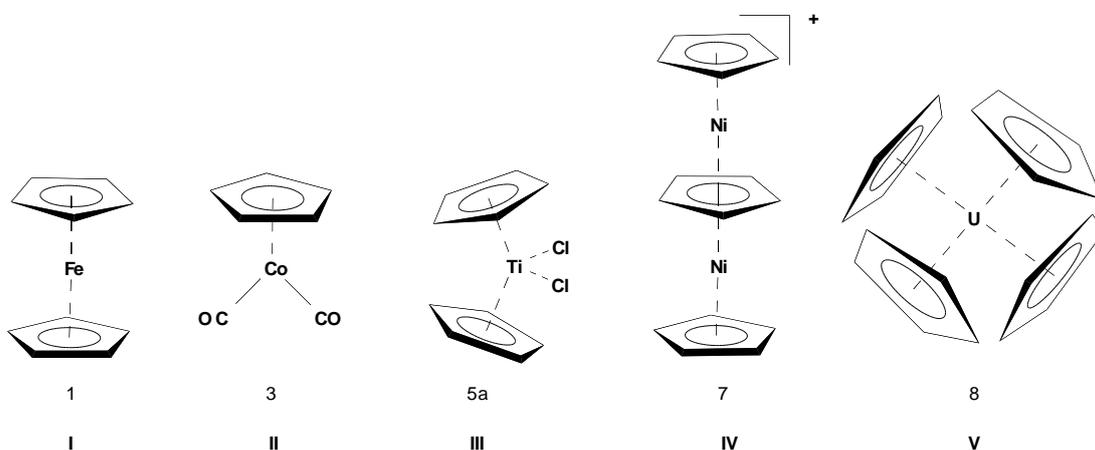


Abbildung 3: Beispiele für Sandwichkomplexe der Strukturtypen I–V.

Es blieb auch nicht auf Cp-Ringe als aromatischen Rest beschränkt, sondern es konnte eine Reihe weiterer cyclisch konjugierter Systeme der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}_n\text{H}_n^{+,0,-}$ als Liganden eingeführt werden. Neben Sandwichkomplexen, die ausschließlich mit Cp-Ringen substituiert sind, sind auch homoleptische sowie heteroleptische Verbindungen mit weiteren

Einleitung

cyclischen aromatischen Ringsystemen bekannt. Geeignete Liganden sind u. a. Cyclopropenyl, Cyclobutadien, von Cyclopentadienyl abgeleiteten Liganden (Indenyl, Fluorenyl, Pentalendiyl und Azulen), Benzol und davon abgeleitete neutrale Arene (z. B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin und Biphenyl), Cycloheptatrienyl oder Cyclooctatetraen (siehe Abbildung 4).

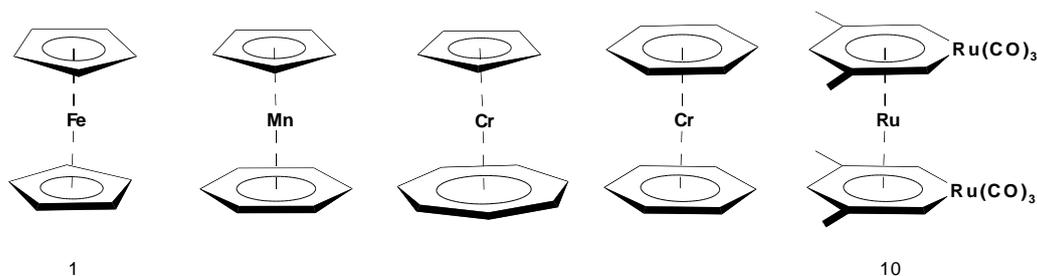


Abbildung 4: Beispiele für Sandwichkomplexe mit cyclischen aromatischen Ringsystemen.

Darüber hinaus sind auch Sandwichkomplexe mit einer Reihe von Heterocyclen bekannt. Neben S-, Se-, Te-Heterocyclen (z. B. Thiophen), einer Reihe von N-, P-, As-Heterocyclen (z. B. Pyrrolyl, Pyridin, 1,3-Diphosphacyclobutadien, 1,3-Diphoshabenzol) sowie B-Heterocyclen (z. B. Borol, 1,3-Diborolyl und Boratabenzol) sind auch Sandwichverbindungen mit übergangsmetallhaltigen konjugierten Liganden bekannt wie z. B. in dem von Salzer *et al.* 1998 dargestellten Sandwichkomplex **10** mit Ruthenabenzol (siehe Abbildung 4).^[21]

Die weitere Funktionalisierung von Ferrocen stellt eine große Herausforderung dar und inzwischen sind ferrocenbasierte Derivate in vielen Prozessen und Anwendungen von herausragender Bedeutung. Sie dienen z. B. als Liganden in chiralen, katalytischen Prozessen,^[22;23] als Monomere zur Synthese metallhaltiger Polymere,^[24] als Arzneistoffe^[25] und molekulare Schalter^[26] sowie als Sensoren.^[27] Aus diesem Grund ist es von Bedeutung, immer wieder neue auf Ferrocen als Grundkörper basierende Verbindungen zu erhalten.

Synthese und Reaktivität von ein- und mehrfach borylierten Ferrocenen. – Ferrocen (**1**) geht, ähnlich wie es für Aromaten in der organischen Chemie allgemein bekannt ist, mit geeigneten Nucleophilen, elektrophile aromatische Substitutionen ein. Bereits 1968 konnte 1-(Dichlorboryl)ferrocen (**11**) durch Umsetzung von **1** mit 1,1,2,2-Tetrachlordiboran(4), sowie alternativ durch die Umsetzung von 1-(Chlormercurio)ferrocen (**12**) mit BCl_3 erstmals dargestellt werden.^[28] Im Gegensatz dazu wurden die Verbindungen 1-(Dibromboryl)- (**13**) bzw. 1-(Diiodboryl)ferrocen (**14**) sowie 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen (**15**) bzw. 1,1'-Bis(diiodboryl)ferrocen (**16**) direkt durch Umsetzung von **1** mit einem bzw. zwei Äquivalenten BBr_3 bzw. BI_3 in siedendem CS_2 synthetisiert.^[29] Die direkte Synthese von 1-(Dichlorboryl)ferrocen (**11**) bzw. 1-(Difluorboryl)ferrocen (**17**) gelingt auf diesem Weg nicht, da die Reaktivität der leichteren Homologen BCl_3 bzw. BF_3 zu gering ist. Durch Umsetzung von 1-(Dibromboryl)- (**13**) bzw. 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen (**15**) mit BCl_3 bzw. AsCl_3 oder BF_3 bzw. AsF_3 erfolgte die Synthese von **17** und **11** sowie der entsprechenden 1,1'-substituierten Verbindungen 1,1'-Bis(difluorboryl)ferrocen (**18**) und 1,1'-Bis(dichlorboryl)ferrocen (**19**).^[30] Des Weiteren wurde 1997 eine alternative Synthese von **19** berichtet, die ausgehend von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)ferrocen (**20**) durch Umsetzung mit BCl_3 über einen Bor-Silicium-Austausch und der Abspaltung von Chlortrimethylsilan erfolgte.^[31] Darüber hinaus ist auch noch eine weitere Mehrfachsubstitution möglich. Durch Erhitzen von **1** in reinem BBr_3 oder BI_3 können bis zu vier Protonen in 1,1',3,3'-Position durch BX_2 -Gruppen ($\text{X} = \text{Br}$, **21**; I , **22**) substituiert werden.^[32]

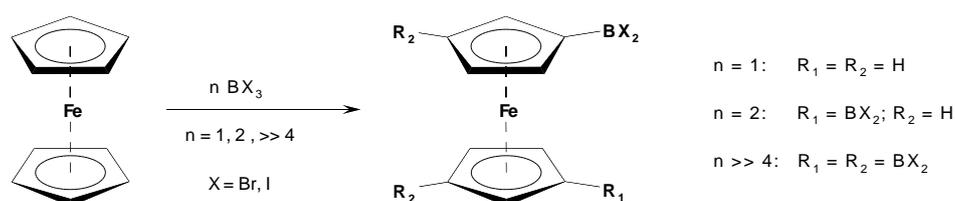


Abbildung 5: Synthese der borylierten Ferrocene **13**, **14**, **15**, **16**, **21** und **22**.

Ausgehend von diesen sehr reaktiven und zugleich leicht zugänglichen halogensubstituierten Borylferrocenen ist eine weitergehende Derivatisierung auf vielfältige Art und Weise möglich. Durch Umsetzung mit Tetramethylstannan konnten Halogenatome durch Methylgruppen ausgetauscht werden^[33] und bei der Reaktion mit Aminen oder deren Lithiumsalzen erfolgte die Substitution von einem oder mehreren Halogenatomen unter

Einleitung

Bildung von (Aminoboryl)ferrocenen. So wurde von Herberhold *et al.* 1995 sowie von Braunschweig *et al.* 2006 gezeigt, dass z. B. bei der Umsetzung von 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen (**15**) mit einem großen Überschuss Diisopropylamin oder mit äquivalenten Mengen Lithiumhexamethyldisilazan die Verbindungen 1,1'-Bis[brom(diisopropylamino)boryl]ferrocen (**23**) bzw. 1,1'-Bis[brom(hexamethylsilylamino)boryl]ferrocen (**24**) gebildet werden.^[34;35]

1967 wurde von Rausch *et al.* erstmals die selektive Metallierung von **1** veröffentlicht. Ferrocen (**1**) reagiert mit *t*BuLi zum 1-(Lithio)ferrocen (**25**), sowie mit zwei Äquivalenten BuLi und in Gegenwart der koordinierenden Base *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (tmeda) zum 1,1'-(Dilithio)ferrocen·tmeda (**26**).^[36]

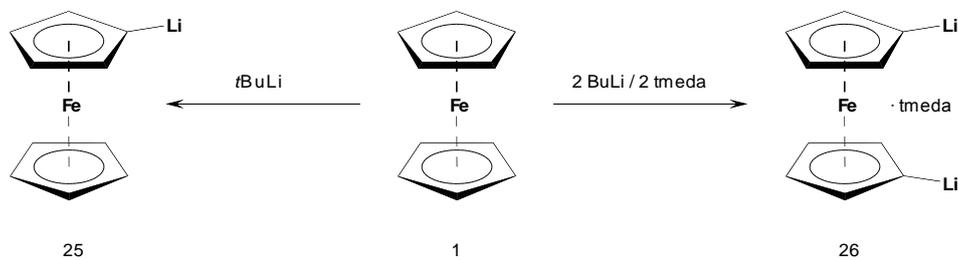


Abbildung 6: Synthese von **25** und **26**.

Durch diese beiden hochreaktiven Verbindungen wurde die Synthese von zahlreichen Derivaten ausgehend von Ferrocen überhaupt erst ermöglicht. So wurden durch Umsetzungen von 1,1'-(Dilithio)ferrocen·tmeda (**26**) mit Diaminohalogenboranen borylierte Verbindungen erhalten, die wie z. B. 1,1'-Bis[bis(diisopropylamino)boryl]ferrocen (**27**) auf anderem Weg nicht zugänglich sind.^[37]

Die reversible Substitution eines Halogenatoms am Bor-Zentrum gegen eine NMe₂-Gruppe ermöglicht z. B. ausgehend von 1,1'-Bis[bis(dimethylamino)boryl]ferrocen (**28**) durch mehrfache Anwendung dieser „Schutzgruppentechnik“, die selektive schrittweise Umsetzung mit hochreaktiven Verbindungen wie *t*BuLi (siehe Abbildung 7).^[34]

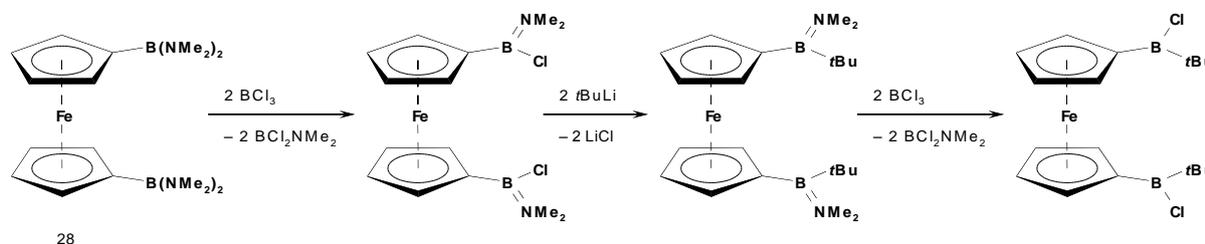


Abbildung 7: Schrittweise selektive Umsetzung von **28** mit BCl₃ und *t*BuLi.

Die Umsetzung von Borylferrocenen mit Alkoholen oder Diolen in Gegenwart einer Base wie NEt₃ oder die Salzeliminierungsreaktion mit Lithiumalkoholaten bzw. -dialkoholaten ermöglicht den Zugang zu Ferrocenylboronsäureestern mit einer, zwei oder vier B(OR)₂- bzw. B(O₂R)-Gruppen.^[38] Lappert *et al.* konnten in Anlehnung an die Synthese von Ferrocen zeigen, dass eine mit einem Boronsäureester funktionalisierte Verbindung des Cyclopentadien durch Umsetzung mit Eisen(II)bromid ebenfalls einen Ferrocenylboronsäureester (**29**) bildete.^[39;40]

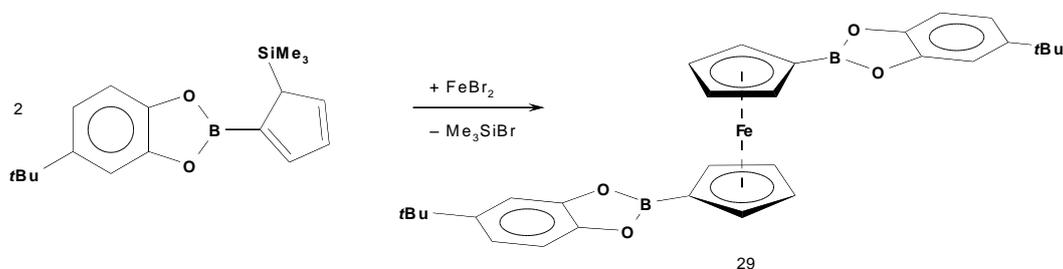


Abbildung 8: Exemplarische Synthese eines Boronsäureesters.

Einige dieser Ferrocenylboronsäureester sind in der Lage, reversibel und selektiv Fluorid-Ionen über eine Lewis-Säure-Base Reaktion zu binden. Aldridge *et al.* zeigten 2006, dass sich dadurch die Absorptionseigenschaften sowie das Redoxpotential der Verbindungen deutlich verändert, wodurch sie als Sensoren zur Detektion von Fluorid-Ionen eingesetzt werden können.^[41]

Einleitung

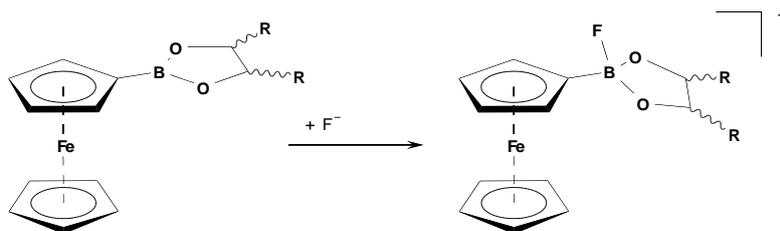


Abbildung 9: Fluorid-Ionen Sensor auf Basis einer Ferrocenylboronsäure.

Wagner *et al.* zeigten 2005, dass durch Umsetzung von 1-(Dibromboryl)ferrocen (**13**) mit entweder 1-(Trimethylstannyl)ferrocen (**30**) oder mit Triethylsilan eine Substitution eines Brom-Atoms gegen eine Ferrocenyl-Einheit stattfindet (**31**).^[42;43]

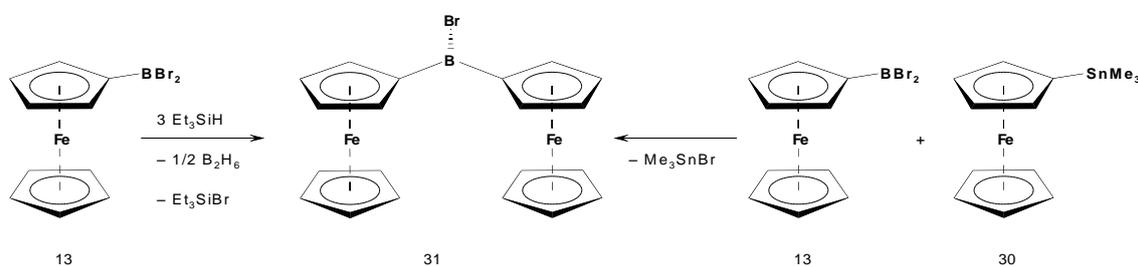


Abbildung 10: Synthese von **31** durch Substitution eines Brom-Atoms von **13** gegen eine Ferrocenyleinheit.

Bei der Umsetzung von 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen (**15**) mit Triethylsilan erfolgte die Bildung einer polymeren Verbindung (**32**), die in inerten Lösungsmitteln wie Hexan oder Toluol unlöslich ist. **32** löst sich in THF, reagiert allerdings auch unter Etherspaltung mit dem Lösungsmittel.^[43] Die Verbindungen **31** sowie **32** sind geeignete Modellsubstanzen, um die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Bor-verbrückten Metallocenen zu untersuchen und Erkenntnisse über die elektronische Struktur in größeren oligomeren oder polymeren Systemen zu erlangen. Durch die trigonal-planare Vorzugsgeometrie, sowie dem leeren p-Orbital am Bor-Atom, werden die Eigenschaften der erhaltenen Polymere ganz entschieden beeinflusst. Darüber hinaus ermöglichte das nach der Polymerisation immer noch vorhandene Brom-Atom weitere Funktionalisierungen, wodurch die Eigenschaften der Borhaltigen dimeren bzw. polymeren Verbindung **31** und **32** weiter verändert werden konnten. So wurde durch Umsetzung von **31** bzw. **32** mit $[\text{CuMes}]_n$ ($n = 4, 5$) einerseits die Löslichkeit verbessert, und andererseits das Bor-Atom durch den sterisch anspruchsvollen Mesityl-Substituenten gut abgeschirmt.^[43]

Plenio *et al.* führten 2004 Experimente zur Iridium-katalysierten C–H-Aktivierung von unterschiedlich substituierten Ferrocenen und Halbsandwichkomplexen durch. Es konnte gezeigt werden, dass in Gegenwart des Katalysators $[\text{IrOMe}(\text{cod})]_2$ und der Hilfsbase 4,4'-Ditertbutyl-2,2'-bipyridin (dtbpy) C–H-Aktivierung an den Sandwich- bzw. Halbsandwichkomplexen erfolgte. Diese reaktiven Zwischenstufen wurden durch Zugabe von Pinakoldiboran(4) (B_2Pin_2) abgefangen und als Produkte wurden ein- und mehrfach borylierte Derivate der eingesetzten Sandwichkomplexe erhalten.^[44]

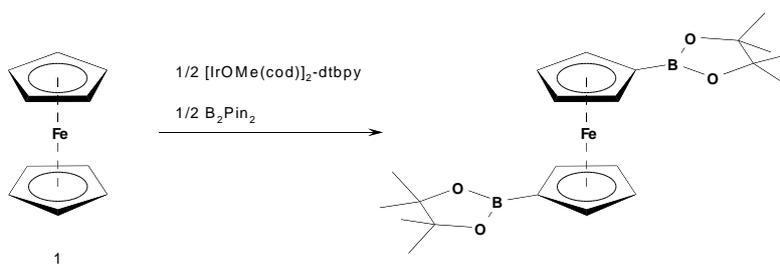


Abbildung 11: Borylierung von **1** mit einem Iridium-Katalysator System und B_2Pin_2 .

Dabei ist das Vorhandensein von elektronenziehenden Gruppen an den Cp-Ringen von Vorteil, da bei der Iridium-katalysierten C–H-Aktivierung mit elektronenarmen Sandwich- und Halbsandwichkomplexen eine teils beträchtlich höhere Ausbeute von bis zu 80% erhalten werden konnte.

Einleitung

Darüber hinaus sind 1,1'-borylierte Verbindungen des Ferrocen leicht zugängliche Ausgangsverbindungen zur Synthese von verbrückten Sandwichkomplexen. In einer Salzeliminierungsreaktion konnte aus **23** durch Umsetzung mit Li_2Se ein 1,3-Dibora-2-selena-[3]ferrocenophan (**33**) synthetisiert werden. Bei der Umsetzung von 1,1'-Bis[chlor(dimethylamino)boryl]ferrocen (**34**) mit den Gruppe 16 Salzen Li_2E (E = O, S, Se, Te) konnten alle entsprechenden 1,3-Dibora-2-chalcogena-[3]ferrocenophane (**35–38**) erhalten werden.^[34]

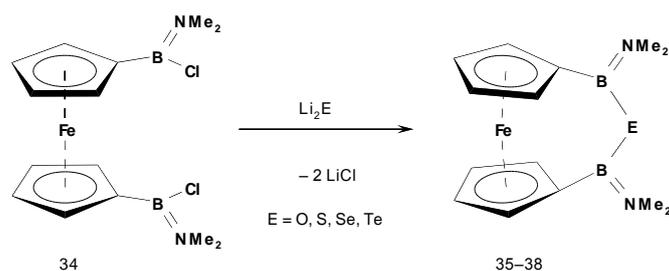


Abbildung 12: Synthese der [3]Ferrocenophane **35–38** durch Ringschlussreaktionen.

Nicht nur die Salzeliminierungsreaktion führt zur Bildung von [3]Ferrocenophanen, sondern auch bei der Umsetzung von 1,1'-Di(chlormethylboryl)ferrocen (**39**) mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ konnte die Bildung des entsprechenden 1,3-Dibora-2-aza-[3]ferrocenophanes (**40**) unter Eliminierung vom Me_3SiCl beobachtet werden.^[34]

Die Substanzklasse der Borole ist erst in jüngster Zeit wieder in den Mittelpunkt des Interesses gerückt, da sie cyclisch konjugierte Verbindungen mit 4π -Elektronen und isoelektronisch zum Cyclopentadienylkation sind. Sie gelten als Prototypen für Antiaromatizität und wurden sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht. Darüber hinaus weist das Bor-Atom durch die Abwesenheit von elektronenschiebenden Gruppen in diesen Verbindungen eine sehr hohe Lewis-Acidität auf. Die Reaktivität von Mono-, Bis- und Tetrakis(dibromboryl)ferrocen (**13**, **15**, **21**) mit 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol wurde durch Braunschweig *et al.* 2008 untersucht. Bei der Umsetzung wurde ein Bor-Zinn-Austausch unter Eliminierung von Me_2SnCl_2 beobachtet und die entsprechenden Tetraphenylborol-substituierten Ferrocene (**41**, **42**, **43**) konnten erhalten werden.^[45;46]

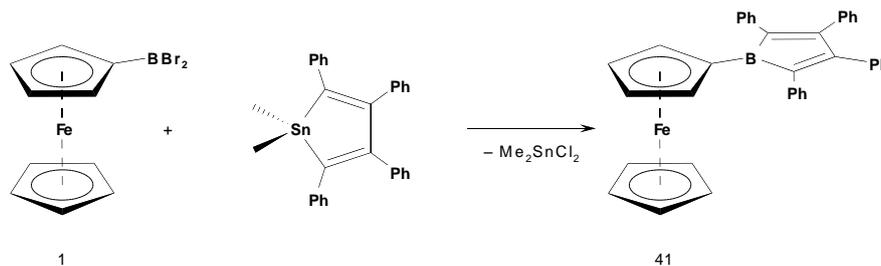


Abbildung 13: Umsetzung von **13** mit einem Stannol zum freien Borol mit einem Ferrocenylrest (**41**).

Eine Verbindung **41** strukturell sehr ähnliche Verbindung ist das 9-Ferrocenyl-9-borafluoren (**44**), die ausgehend von **12** durch Umsetzung mit 9-Brom-9-borafluoren erstmals synthetisiert wurde.

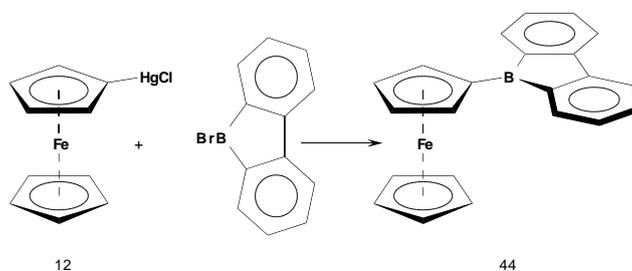


Abbildung 14: Synthese von **44** durch Umsetzung von **12** mit 9-Brom-9-borafluoren.

Die Versuche, **44** auf anderem Weg zu synthetisieren, z. B. analog der Borole durch Umsetzung von **13** mit 9,9-Dimethyl-9-silafluoren bzw. -stannafluoren oder ausgehend von **25**, analog der Synthese von z. B. **27** oder **28** führen nicht zum Erfolg.

Einleitung

2004 wurden von Braunschweig *et al.* die ersten Borylferrocene mit Übergangsmetallkomplexen als Liganden am Bor-Atom veröffentlicht. Die Synthese derartiger Verbindungen erfolgte ausgehend von den Metallaten der Halbsandwichkomplexe $M[(\eta^5-C_5R_4R')M'(CO)_2]$ ($M = K, R = R' = H, M' = Fe$; $M = Na, R = R' = Me, M' = Fe$; $M = Na, R = H, R' = Me, M' = Ru$) durch Umsetzung mit einem Äquivalent **13** unter Salzeliminierung.^[47]

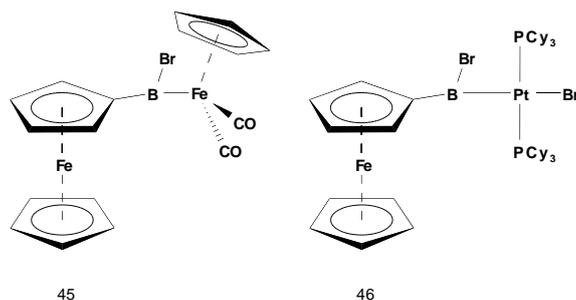


Abbildung 15: Beispiele für Borylferrocene mit Übergangsmetall-Liganden am Bor-Atom (**45**, **46**).

Bei der Umsetzung von **13** mit $[Pt(PCy_3)_2]$ addiert die B–Br-Bindung oxidativ an ein Platin–Phosphan-Fragment (**46**).^[47] Durch Wahl des Liganden ist es möglich, die elektronischen Eigenschaften am Bor-Zentrum zu variieren. Das elektronenreiche Platin-Phosphan-Fragment in **46** wechselwirkt mit dem freien p-Orbital am Bor-Atom durch eine starke π -Rückbindung. Dadurch wird die Lewis-Acidität des Bor-Atoms stark reduziert, wohingegen die Wechselwirkung im Falle von Verbindung **45** deutlich schwächer ausfällt und dadurch die Lewis-Acidität des Bor-Atoms ausgeprägter ist. Der Einfluss der Substituenten am Bor-Atom insbesondere auf die strukturellen Eigenschaften der Borylferrocene wird im Folgenden diskutiert.

Strukturelle und elektronische Eigenschaften der Borylferrocene. – Es konnte an Hand der Kristallstrukturen einer Reihe von ein-, zwei- sowie vierfach borylierter Verbindungen des Ferrocens gezeigt werden, dass der Boryl-Substituent mehr oder weniger stark zum Eisen-Atom abgewinkelt ist. Dieser Befund war die Grundlage für eine detaillierte Studie dieses Sachverhalts, um einen genaueren Einblick in die Bindungssituation sowie die beeinflussenden Faktoren zu erhalten. Es wurden sowohl theoretische als auch experimentelle Daten verglichen. Im weiteren Verlauf werden nur einfach borylierte Verbindungen

diskutiert. Für mehrfach borylierte Verbindungen des Ferrocens gelten die Beobachtungen entsprechend. Lediglich das Ausmaß der Abwinklung ist geringer.

Der wichtigste strukturelle Parameter ist der Winkel $\alpha^* = 180^\circ - \angle(\text{Cp}_{\text{cent}}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{B})$, der auch als „dip angle“ bzw. Neigungswinkel bezeichnet wird.

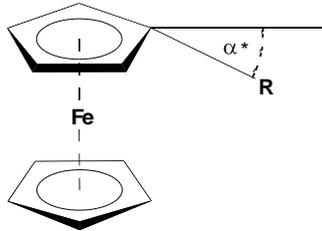


Abbildung 16: Neigungswinkel bzw. "dip angle" α^* .

Beim Vergleich der Kristallstrukturen einer Reihe von Borylferrocenen fällt auf, dass je nach Substituenten am Bor-Atom eine teils drastische Auslenkung der Boryl-Gruppe aus der Ebene des Cp-Ringes erfolgt.

Einleitung

Tabelle 1: Neigungswinkel α^* [°] von Borylferrocenen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})]$.

R	α^*	Lit.	R	α^*	Lit.
BH ₂	26.5 ^a	[48]	B(Br)Fe($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO) ₂ (45)	4.2	[47]
BBr ₂ (13)	17.7/18.9 ^b	[48]	B(Br)Fe($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO) ₂	7.6/8.0 ^b	[47]
B(Br)Me	13.7	[48]	B(Br)Pt(PCy ₃) ₂ Br (46)	-6.5	[47]
BMe ₂ (47)	13.0	[48]			
BMe ₂ -DMAP	1.1	[48]	B[(OCHPh) ₂]	1.5	[41]
B(OH)Me	10.8	[48]	B[(OCH ₂) ₂ CH ₂]	8.1	[41]
B(OMe) ₂	6.6	[48]	BC ₁₂ H ₈ (44)	17.1/25.5 ^b	[49]
B(Br)Fc (31)	11.0/15.3	[48]	BC ₄ Ph ₄ (41)	29.4	[45]

a = berechnet; b = zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

Dabei kann ein Trend festgestellt werden: Auf der einen Seite befinden sich Verbindungen, mit sehr elektronenreichen Substituenten wie Verbindung **46**, die in der Lage sind, das Bor-Atom elektronisch außerordentlich gut zu stabilisieren. Damit einhergehend ist die Verbindung eine sehr schwache Lewis-Säure. Das spiegelt sich auf drastische Weise im Neigungswinkel α^* wieder, da die Boryl-Gruppe in **46** nicht zum Eisen-Zentrum abgewinkelt ist, sondern genau entgegengesetzt um $\alpha^* = -6.5^\circ$.^[47]

Auf der anderen Seite befinden sich Verbindungen wie **41** oder **44**. In beiden Verbindungen ist die Boryl-Gruppe sehr stark zum Eisen-Zentrum hin abgewinkelt. Der Neigungswinkel beträgt $\alpha^* = 29.4^\circ$ (**41**) bzw. $\alpha^* = 17.7^\circ/25.5^\circ$ (**44**).^[45;49] Ursache für diese deutliche Abweichung aus der Ebene des Cp-Ringes ist der starke Elektronenmangel, der durch die Substituenten am Bor-Atom nicht gemindert werden kann. Zu einer elektronischen Stabilisierung des extrem Lewis-sauren Bor-Atoms kommt es insbesondere durch p- π -Wechselwirkungen mit dem Cp-Ring und durch Wechselwirkungen mit d-Orbitalen des Eisen-Zentrums, die durch die starke Abwinklung der Boryl-Gruppe günstiger werden.

Die Neigungswinkel α^* aller anderen Verbindungen aus Tabelle 1 liegen zwischen den voranstehend diskutierten Extremwerten. Insbesondere Stickstoff- oder Sauerstoff-Substituenten am Bor-Atom führen zu einer guten elektronischen Sättigung und einer nur

geringen Lewis-Acidität des Bor-Zentrums und damit einen im Vergleich relativ kleinen Wert für den Neigungswinkel α^* .

Je mehr Boryl-Gruppen am Ferrocen sind, desto kleiner wird der Wert des Neigungswinkels α^* . So konnte im 1-(Dimethylboryl)ferrocen (**47**) der Neigungswinkel auf $\alpha^* = 13.0^\circ$ bestimmt werden und im 1,1',3,3'-Tetrakis(brommethylboryl)ferrocen (**48**) auf nur noch $\alpha^* = 6.1^\circ/9.3^\circ$.^[48]

DFT-Berechnungen bestätigten diesen von der Lewis-Acidität abhängenden Trend, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Abwinklung nicht nur auf Packungseffekte bei der Kristallisation zurückzuführen ist. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass keine direkten Wechselwirkungen von gefüllten d-Orbitalen am Eisen-Atom mit dem leeren p-Orbital am Bor-Atom vorliegen. Genauere Studien haben ergeben, dass das leere p-Orbital am Bor-Atom mit mehreren Orbitalen indirekt wechselwirkt. Dazu gehören neben den Wechselwirkungen mit geeigneten d-Orbitalen am Eisen-Atom auch p- π -Wechselwirkungen mit Orbitalen am C_{ipso}-Atom des direkt gebundenen Cp-Ringes und auch Orbitale am Cp'-Ring, die durch eine „durch den Raum“ Wechselwirkung an der Abwinklung beteiligt sind.^[48]

Synthese und Reaktivität von 1,1'-(Diamino)ferrocenen. – Die Verbindungen des Ferrocens mit Phosphanyl-Gruppen werden als Chelatliganden in der homogenen (chiralen) Katalyse in weiten Bereichen eingesetzt. Eine der ersten Verbindungen war 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dppf, **49**), das 1965 erstmals in der Literatur erwähnt wurde und seither in zahlreichen Syntheseverfahren eingesetzt wird.^[7;9;22;23] Im Vergleich dazu wurden Chelatliganden, die sich von 1,1'-(Diamino)ferrocen ableiten erst in den vergangenen zehn Jahren eingehender untersucht.

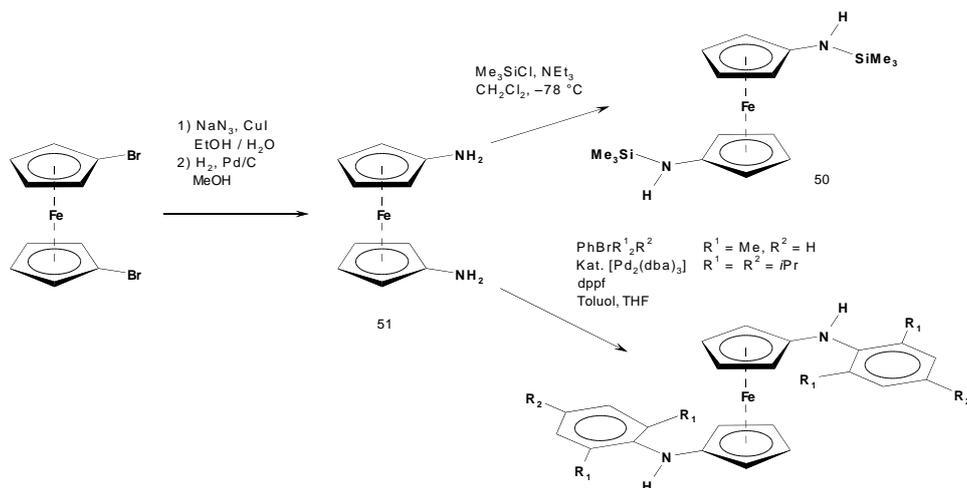


Abbildung 17: Übersicht über die Synthese von 1,1'-Diaminoferrocenen.

Die Synthese von 1,1'-Bis(trimethylsilylamino)ferrocen (**50**) erfolgte durch Umsetzung von Me_3SiCl mit 1,1'-(Diamino)ferrocen (**51**) in Gegenwart von NEt_3 .^[50] Die Einführung eines Aryl-Restes erfolgte durch Umsetzung von **51** mit dem entsprechenden Brom-aren in Gegenwart des Katalysators $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$.^[51;52]

1,1'-Bis(2-adamantylamino)ferrocen (**52**) wurde ebenfalls ausgehend von **51** durch Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäure und 2-Adamantanon erstmals synthetisiert.^[53]

Erst in den letzten Jahren wurde die Reaktivität von 1,1'-Diaminoferrocenen intensiver erforscht. So wurden vor allen Dingen die Eigenschaften als Chelatligand von 1,1'-Bis(trimethylsilylamino)ferrocen an Übergangsmetallen wie Sc, Y,^[54] Ti, Zr,^[50] V^[55] aber auch U^[56] und den Hauptgruppenelementen S,^[57] Se, Te, Sn,^[58] Al^[59] und B^[60] untersucht. Die Synthese der Verbindungen erfolgte durch Deprotonierung von **50**, gefolgt von der Umsetzung mit einer entsprechenden Dihalogenverbindung.

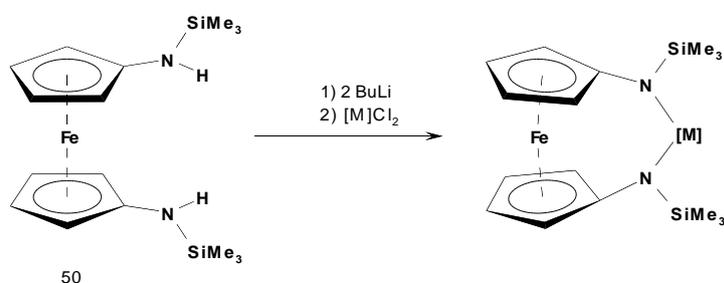


Abbildung 18: Schema zur Synthese von 1,3-Diaza-2-metalla-[3]ferrocenophanen ausgehend von **50**.

Die Ringschlussreaktion zu einem [3]Ferrocenophan führt dazu, dass die freien Elektronenpaare am Stickstoff-Atom nahezu senkrecht zu denen der Cp-Ringe stehen. In 1,3-Diaza-2-bora-[3]ferrocenophanen können diese sehr effizient mit dem leeren p-Orbital am Bor-Atom überlappen. Um den Einfluss verschiedener Reste am Bor-Atom auf die Struktur der Brücke zu untersuchen wurden eine Reihe von 1,3-Diaza-2-bora-[3]ferrocenophanen mit verschiedenen Resten synthetisiert.

Struktur von 1,3-Diaza-2-bora-[3]ferrocenophanen. – Es konnten eine Reihe von verschiedenen Boranen mit 1,1'-Bis(trimethylsilylamino)ferrocen (**50**) umgesetzt und die Produkte strukturell charakterisiert werden. Die Synthese erfolgte, wie bereits beschrieben, durch Umsetzung von **50** mit BuLi, gefolgt von einer Salzeliminierungsreaktion mit entsprechenden Dihalogenboranen.^[60;61]

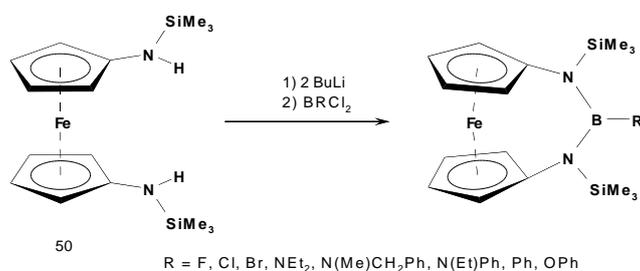


Abbildung 19: Synthese von 1,3-Diaza-2-bora-[3]ferrocenophanen.

Beim Vergleich der Kristallstrukturen konnten einige, in Abhängigkeit von den an das Bor-Atom gebundenen Resten, Trends festgestellt werden, die die Ausrichtung der N–B–N-Brücke beeinflussen. Ist am Bor-Atom ein Rest mit starken Donoren wie z. B. eine NEt₂-Gruppe, dann findet eine effektive Überlappung des gefüllten Orbitals am Stickstoff-Atom mit dem leeren p-Orbital am Bor-Atom statt. Als Folge dieser Stabilisierung erfolgt keine Überlappung mit den freien Elektronenpaaren an den 1,1'-Stickstoff-Atomen und die Brücke ist nicht planar. Im Gegensatz dazu findet eine planare Anordnung der N–B–N-Brücke statt, wenn der Rest am Bor-Atom keine Stabilisierung ermöglicht (R = H, Hal, Ph). In der planaren Anordnung ist eine effektive Überlappung der freien Elektronenpaare der 1,1'-Stickstoff-Atome mit dem Bor-Zentrum möglich.

Einleitung

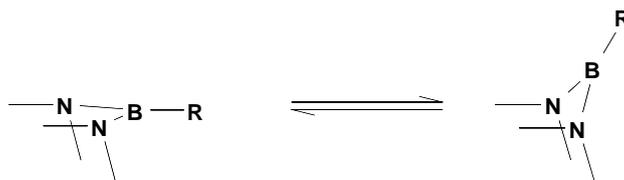


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Brücke von 1,3-Diaza-2-bora[3]ferrocenophan. Planare Geometrie für schwache Donoren R am Bor-Atom (links) sowie gewinkelte Geometrie der Brücke bei starken Donoren R (rechts).

Das Ausmaß der Überlappung zeigt sich auch in den B–1,1′-N-Bindungslängen, die in Abwesenheit von guten Donoren am Bor-Atom mit Werten von 1.409–1.425 Å im Bereich von B–N-Doppelbindungen liegen und in Anwesenheit von Stickstoff-Donoren am Bor-Atom deutlich länger sind (> 1.446 Å) und eher im Bereich zwischen einer B–N-Einfach- und einer -Doppelbindungen liegen. Die exocyclische B–N-Bindungslänge beträgt im Falle des NEt_2 -Restes am Bor-Zentrum 1.401 Å, was im typischen Bereich einer B–N-Doppelbindung liegt.^[62;63]

1.2 [n]Metallocenophane

Struktur der [n]Metallocenophane. – Werden die aromatischen Ringsysteme der Metallocene über eine Brücke, die aus einem oder auch mehreren Atomen bestehen kann verbunden, kommt man zur Verbindungsklasse der Metallocenophane (abgeleitet vom Cyclophan). Des Weiteren werden diese Verbindungen auch als *ansa*-Metallocene (von lat. *ansa* = Henkel) bezeichnet.

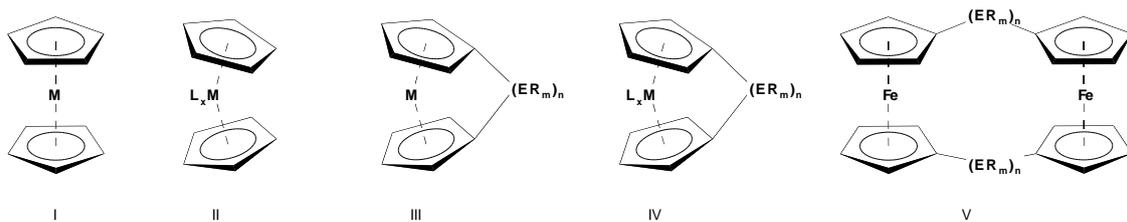


Abbildung 21: Sandwichkomplexe **I** und gewinkelte Sandwichkomplexe **II**, die davon abgeleiteten gespannten und ungespannten Metallocenophane **III** und **IV** und ein [n.n]Ferrocenophan **V**.

Die Struktur der [n]Metallocenophane, die sich vom Typ **I** (siehe Abbildung 21) ableiten, ändert sich durch die Einführung einer verbrückenden Gruppe drastisch. Je nach Art und Anzahl (n) der Atome in der Brücke weichen die geometrischen Parameter des gebildeten Metallocenophanes vom Typ **III** deutlich von der idealen Struktur des Grundkörpers **I** ab. Einer der in diesem Zusammenhang wichtigsten Parameter ist der Kippwinkel α , der den Winkel zwischen den beiden Ebenen beschreibt, die durch die Cp-Ringe aufgespannt werden und der zugleich ein Maß für die Ringspannung ist. Diese *ansa*-Sandwichkomplexe werden auch als gespannte Metallocenophane bezeichnet.

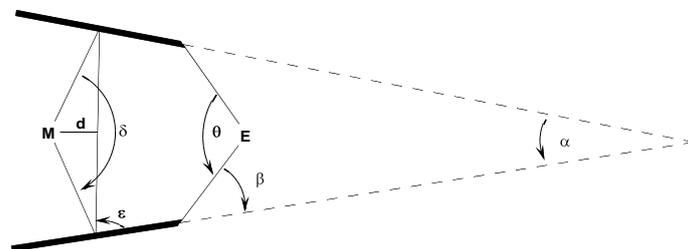


Abbildung 22: Wichtige geometrische Parameter in gespannten Metallocenophanen.

Des Weiteren ist auch noch der Deformationswinkel δ , also der Winkel zwischen $Cp_{cent}-M-Cp'_{cent}$ von Bedeutung, der je nach Abweichung von der idealen linearen

Einleitung

Anordnung ebenfalls eine Aussage über die Spannung im Molekül zulässt. Der Torsionswinkel γ beschreibt den Winkel $C_{\text{ipso}}-C_{\text{pcent}}-C_{\text{p'cent}}-C_{\text{ipso}}$ und gibt an ob die Cp-Ringe auf Lücke stehen.

Dem gleichen Trend folgt der Wert von d , der angibt, wie weit das Zentralmetall von der Verbindungslinie $C_{\text{pcent}}-C_{\text{p'cent}}$ entfernt liegt. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn das Zentralmetall als katalytisch aktives Zentrum zugänglich sein muss. Vor allen Dingen bei der Diskussion von [1]Metalloenophanen sind der Öffnungswinkel $\theta = C_{\text{ipso}}-E-C'_{\text{ipso}}$ und der Neigungswinkel β (vergleichbar mit dem Neigungswinkel α^* in Borylferrocenen) gut vergleichbare Parameter.

Ganz im Gegensatz dazu sind Verbindungen vom Typ **II** durch die zusätzlichen Liganden am Zentralmetall bereits in der unverbrückten Grundstruktur gewinkelt und sie erfahren bei der Einführung einer verbrückenden Gruppe nur noch eine geringfügige Änderung in der Geometrie, wovon sich die Bezeichnung ungespannte Metalloenophane ableitet. Schließlich leiten sich Verbindungen vom Typ **V**, die [n.n]Metalloenophane, formal durch Dimerisierung von Verbindungen des Typ **III** ab. Bis heute sind eine Vielzahl Metalloenophane in der Literatur beschrieben worden, wobei insbesondere Sila-[n]ferrocenophane ($n = 1, 2$) sehr intensiv untersucht wurden.

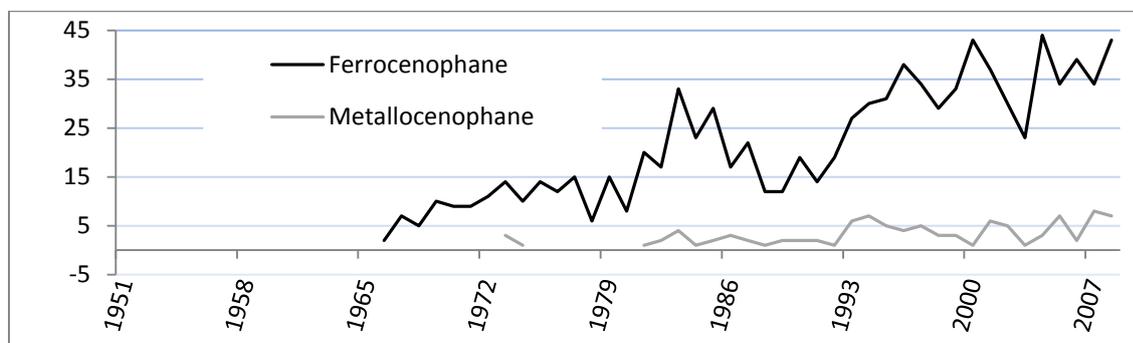


Abbildung 23: Anzahl Veröffentlichungen bei der Suche nach den Stichworten Ferrocenophan bzw. Metalloenophan seit 1951 (Scifinder).

Eine Übersicht über eine große Anzahl literaturbekannter [1]- und [2]Ferrocenophane mit homo- sowie heteroatomarer Brücke, sowie dem Kippwinkel α , gibt nachfolgende Tabelle 2.

Tabelle 2: Auswahl von gespannten Ferrocenophanen mit Kippwinkel α [°].

Brückenelement	α	Lit.	Brückenelement	α	Lit.
AlMe ₂ Ntsi ^a	14.3	[64]	AlPytsi ^b	14.9	[65]
GaMe ₂ Ntsi ^a	15.8	[64]	GaPytsi ^b	15.5/16.4 ^c	[66]
BN(SiMe ₃) ₂	32.4	[63]	BNiPr ₂	31.0/31.4 ^c	[63]
S	31.1	[67]	Se	26.4	[68]
PPh	26.7	[69]	AsPh	26.9	[70]
PtBu	27.1	[70]	GePh ₂	16.6	[69]
SiPh ₂	19.2	[71]	SiMe ₂	20.6	[72]
Sn <i>t</i> Bu ₂	14.1	[73]	SnMes ₂	15.2	[73]
Ni(PBu ₃) ₂	28.4	[74]	SnTip ₂	14.7	[75]
Zr(η^5 -C ₅ H ₄ tBu) ₂	6	[76]	Pt(PBu ₃) ₂	25.2	[74]
CMe ₂ -CMe ₂	23.8	[77]	SiMe ₂ -SiMe ₂	4.2	[78]
GeMe ₂ -GeMe ₂	3.9	[79]	SnMe ₂ -SnMe ₂	0.7	[80]
P(N ₃ P ₂ Cl ₄)-P(N ₃ P ₂ Cl ₄)	~5	[81]	Sn <i>t</i> Bu ₂ -Fe(CO) ₄	4.2	[82]
Sn <i>t</i> Bu ₂ -Pt(1,5-cod)	5.7	[73]	SiMe ₂ -Pt(P(Et ₃) ₂)	11.6	[72]
SiMe ₂ -Pt(1,5-cod)	10.1	[83]	NH-SO ₂	23	[84]
CH ₂ -SiMe ₂ ^d	11.8	[85]	CH ₂ -PPh ^d	14.9	[85]
CH ₂ -PMes ^d	18.2	[85]	CH ₂ -S ^d	18.5	[85]
CH ₂ -Sn <i>t</i> Bu ₂ ^d	7.5	[86]	CH ₂ -SnMe ₂ ^d	6.6	[86]
CH ₂ -SnMes ₂ ^d	7.1	[86]	CH ₂ -GePh ₂ ^d	11.8	[86]
CH ₂ -GeMe ₂ ^d	11.0	[86]			

a) Me₂Ntsi = C(SiMe₃)₂SiMe₂NMe₂; b) Pytsi = C(SiMe₃)₂SiMe₂(2-C₅H₄N); c) zwei Moleküle in der Elementarzelle; d) [(η^5 -C₅H₄)Fe(η^5 -C₅Me₄)].

Beim Vergleich der [1]- und [2]Ferrocenophane mit Gruppe 14 Brückenatomen ist eindeutig ersichtlich, dass der Kippwinkel α mit steigendem Kovalenzradius der Brückenatome kleiner wird. So sinkt der Wert für [1]Ferrocenophane von $\alpha = 19.2^\circ$ für [Fe(η^5 -C₅H₄)₂SiPh₂] (**53**) auf 16.6° für [Fe(η^5 -C₅H₄)₂GePh₂] (**54**) und schließlich für [Fe(η^5 -C₅H₄)₂SnMes₂] (**55**) auf einen Wert von nur noch 15.2° .^[69;71;73] Völlig analog verhält es sich in der Reihe von

Einleitung

[Fe(η^5 -C₅H₄)₂(CMe₂)₂] (**56**) (23.8°) über [Fe(η^5 -C₅H₄)₂(SiMe₂)₂] (**57**) (4.2°), [Fe(η^5 -C₅H₄)₂(GeMe₂)₂] (**58**) (3.9°) nach [Fe(η^5 -C₅H₄)₂(SnMe₂)₂] (**59**) (0.7°).^[77-80]

Veränderung des Molekülorbitalschemas von Ferrocen (1) durch Abwinklung. – Das MO-Schema zur Beschreibung der Bindungssituation in Metallocenen wird im Folgenden am Beispiel von Ferrocen mit „auf Lücke“ stehenden Cp-Ringen und damit D_{5d} -Symmetrie gezeigt. Ausgehend von den π -Molekülorbitalen von C₅H₅, werden die symmetrieangepassten Linearkombinationen gebildet, die dann paarweise vereint und mit symmetriegleichen d-Orbitalen des Metalls kombiniert werden.^[87]

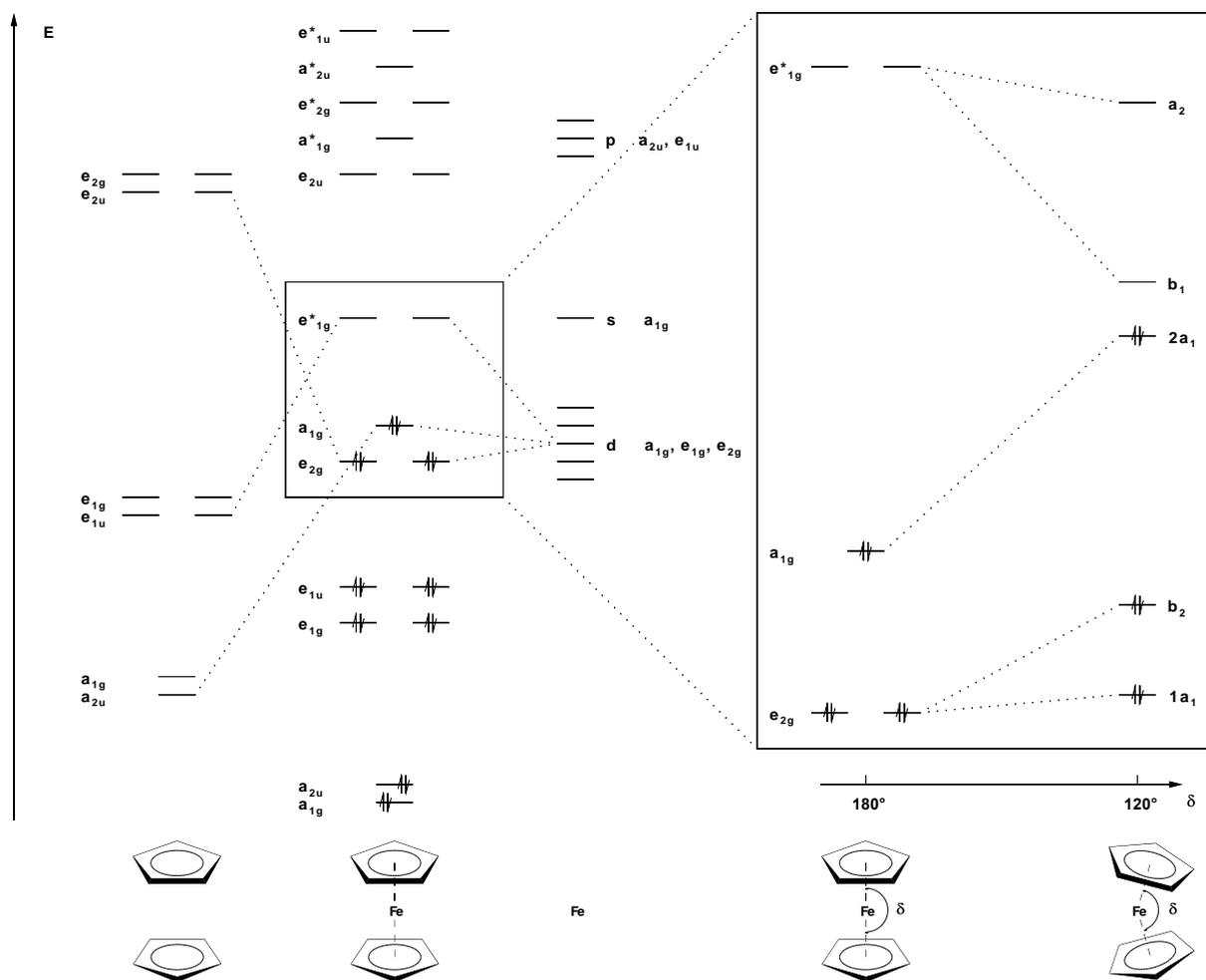


Abbildung 24: MO-Schema von Ferrocen und Veränderungen in den Orbitalenergien nach Abwinklung.

Die Einführung eines Brückenelements hat nun entscheidenden Einfluss auf die energetische Lage der Orbitale. Neben weiteren Wechselwirkungen, auf die nicht weiter eingegangen wird,

sind vor allen Dingen die energetische Lage der bindenden e_{2g} -, des nichtbindenden a_{1g} - und der antibindenden e^*_{1g} -Orbitale von Bedeutung. Durch eine Brücke werden die Cp-Ringe aus der parallelen Anordnung gezwungen. Die Entartung der e_{2g} - und e^*_{1g} -Orbitale wird aufgehoben, wobei die bindenden Orbitale in der Energie angehoben und die antibindenden abgesenkt werden. Das a_{1g} -Orbital wird energetisch stark erhöht und damit wird der HOMO-LUMO-Abstand mit größer werdendem Kippwinkel α kleiner.^[88;89]

Diese theoretischen Befunde lassen sich auch experimentell in UV/Vis-Spektren nachweisen. So liegt die Absorptionsbande von Ferrocen bei $\lambda_{\max} = 440$ nm. In einer Reihe von immer stärker gespannten [n]Ferrocenophanen und damit einem immer kleiner werdendem HOMO-LUMO-Abstand, ist eine deutliche Rotverschiebung der Absorptionsbande zu beobachten. Allerdings gilt dies nicht uneingeschränkt. So weist die am stärksten gespannte Verbindung $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**60**) verglichen mit dem etwas weniger gespannten $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{S}]$ (**61**) einen niedrigeren Wert $\lambda_{\max} = 479$ nm auf. Das zeigt, dass die Bor-Stickstoff-Wechselwirkung ebenfalls einen Einfluss auf die Verschiebung der Absorptionsbande hat.^[63;67;90]

Synthese von [n]Metallocenophanen (n = 1, 2, 3). – Bereits in den 1950er Jahren konnten Sandwichkomplexe erfolgreich dargestellt werden, deren Ringsysteme durch eine ein- oder mehratomige Brücke miteinander verknüpft waren. Die erste Verbindung in diesem Zusammenhang war ein Tricarba-[3]ferrocenophan (**62**), dass durch eine säurekatalysierte Ringschlussreaktion aus β -Ferrocenylpropionsäure synthetisiert werden konnte.^[91]

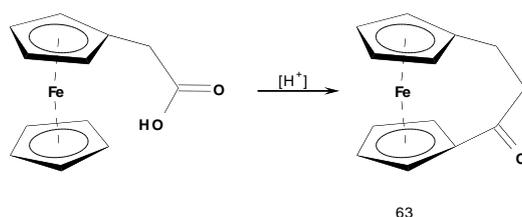


Abbildung 25: Synthese von **62** durch eine säurekatalysierte Ringschlussreaktion.

Wenig später stieg die Zahl bekannter *ansa*-Sandwichkomplexe stetig an. Dabei blieb es nicht auf [n]Ferrocenophane beschränkt, sondern es konnten von zahlreichen Sandwichverbindungen derartige Verbindungen generiert werden und bis heute sind [n]Metallocenophane von einer Vielzahl Übergangsmetallsandwichverbindungen mit Hauptgruppenelement- und auch mit Übergangsmetallbrücken bekannt.^[92;93]

Einleitung

Die Synthese vor allen Dingen von [n]Ferrocenophanen ist Thema zahlreicher Veröffentlichungen. So wurde die Synthese von 1,2-Dicarba-[2]ferrocenophanen (**56**) ausgehend von Fulvenen durch Co-Kondensation mit Eisen-Dampf^[94] oder durch Umsetzung mit (η^6 -Benzol)bis(trimethylphosphino)eisen (**63**) durchgeführt.^[95]

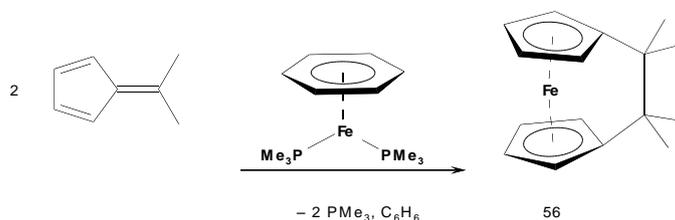


Abbildung 26: Umsetzung von 6,6-Dimethylfulven zum Dicarba-[2]ferrocenophan **56**.

Des Weiteren ist es möglich, ebenfalls ausgehend von Fulvenen, nach einer reduktiven Kupplung durch Umsetzung mit Rieke Calcium oder Magnesium, gefolgt von einer Transmetallierung durch Zugabe von Metaldihalogeniden, Dicarba-[2]metallocenophane herzustellen. Auf diesem Weg ist es auch möglich, neben gespannten Metallocenophanen mit Eisen- oder Cobalt-Zentralmetall auch ungespannte [2]Metallocenophane mit Zirkonium- oder Chrom-Zentrum zu synthetisieren.^[96-99]

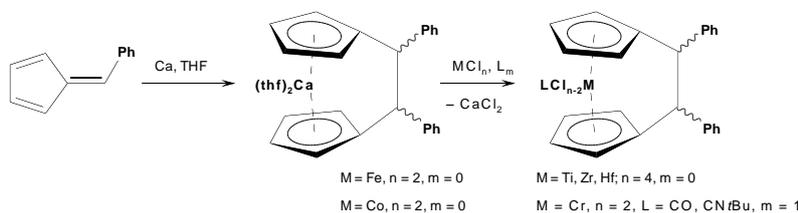


Abbildung 27: Reduktive Kupplung von Fulvenen mit Rieke Calcium gefolgt von einer Transmetallierung.

Die Umsetzung von Fulvenen oder die säurekatalysierte Ringschlussreaktion ermöglichen nur den Zugang zu gespannten und ungespannten Dicarba-[2]metallocenophanen. Allerdings ist es auch von großem Interesse, Anzahl und Art der Brückenatome zu variieren.

Wie bereits in den Abbildungen 12, 18 und 19 gezeigt, ist die Synthese von [3]Ferrocenophanen ausgehend von in 1,1'-Position substituierten Ferrocenen durch Ringschlussreaktion mit einem geeigneten Brückenelement in einer (Salz)eliminierungsreaktion möglich.

Auch [2]Metallocenophane konnten durch intramolekulare Ringschlussreaktionen erhalten werden. So erfolgte die Synthese von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distanna-[2]ferrocenophan (**59**) durch eine reduktive Kupplung von 1,1'-Bis(chlordimethylstannyl)ferrocen (**64**) mit $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$.^[80]

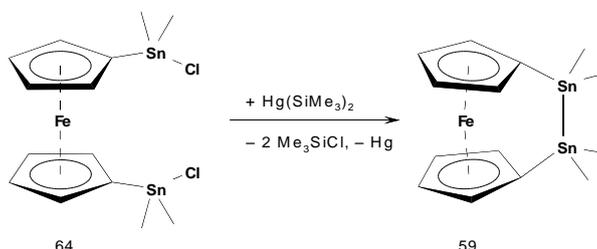


Abbildung 28: Synthese von **59** durch eine intramolekulare Ringschlussreaktion.

Ebenfalls in einer Ringschlussreaktion und völlig analog zu den in den Abbildungen 12, 18 und 19 gezeigten Reaktionen, konnten ausgehend von **64**, durch Umsetzung mit den Lithiumsalzen der Chalcogene die entsprechenden 1,3-Distanna-2-chalcogena-[3]ferrocenophane erhalten werden. Diese Verbindungen konnten alternativ auch durch Umsetzung von **59** mit den Elementen der Gruppe 16 erhalten werden.^[100]

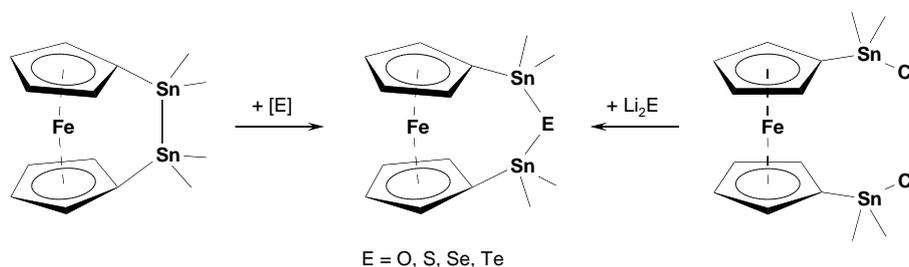


Abbildung 29: Synthese von [3]Ferrocenophanen ausgehend von **59** bzw. **64**.

Einleitung

Neben diesen Methoden, die nur im Einzelfall angewendet werden können, sind auch noch zwei allgemeiner anwendbare Synthesewege beschrieben worden. Die Umsetzung von geeigneten dilithiierten Ligandenvorstufen mit Metalldihalogeniden (**A**) einerseits und die Umsetzung von dimetallierten Metallocenen mit einer Dihalogenverbindung (**B**).

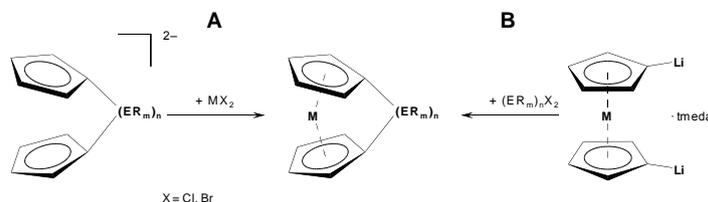


Abbildung 30: Salzeliminierungsreaktionen zur Synthese von $[n]$ Metallocenophanen.

Dabei hat sich Methode **A** als Standard etabliert, insbesondere zur Synthese von ungespannten [1]- und [2]Metallocenophanen, da diese auf dem Weg der Methode **B** nicht zugänglich sind. Die Sandwichverbindungen mit gewinkelter Struktur tragen zusätzliche Liganden am Zentralmetall wodurch eine Lithiierung der Cp-Ringe nicht möglich ist. So erfolgte z. B. die Synthese der ungespannten Bora-[1]- und Dibora-[2]metallocenophane mit den frühen Übergangsmetallen Titan, Zirkonium und Hafnium als Zentralatom auf diesem Weg.^[101-103]

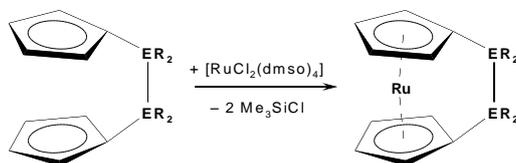


Abbildung 31: Synthese von [2]Ruthenocenophanen.

Außerdem wurden eine Reihe von Dicarba- und Disila-[2]ruthenocenophanen auf diese Weise erstmalig synthetisiert.^[104;105] Nachteilig ist, dass nur Metallocenophane mit Cp-Substituenten und davon abgeleitete Ringsysteme wie Indenyl oder Fluorenyl erhalten werden können und insbesondere bei der Synthese von gespannten Metallocenophanen immer oligomere oder polymere Nebenprodukte gebildet werden.^[101-103]

Die Methode **B** ist die Standardmethode zur Synthese von [1]- und [2]Ferrocenophanen. Die selektive Mono- sowie Dimetallierung von Ferrocen (**1**) wurde bereits 1967 durch Umsetzung mit BuLi in Gegenwart von tmeda erstmals veröffentlicht.^[36] Die Verfügbarkeit, sowie die definierte Zusammensetzung von **26** hatte zur Folge, dass bereits 1975 das erste

[1]Ferrocenophan mit $ER_m = SiPh_2$ (**53**) synthetisiert werden konnte. Seither wurden mit sehr vielen Hauptgruppenelementen und einigen Übergangsmetallen vor allen Dingen [1]-, aber auch [2]Ferrocenophane erhalten (siehe Tabelle 2).

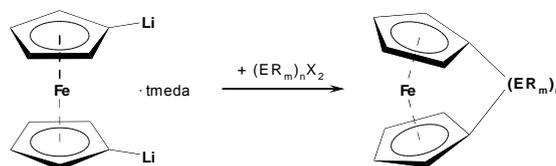


Abbildung 32: Schema zur Synthese von [1]- und [2]Ferrocenophanen.

1997 wurden ausgehend von **26** durch Umsetzung mit Amino(dihalogen)boranen in der Gruppe von Braunschweig das am stärksten gespannte Bora-[1]Ferrocenophan (**60**) mit einem Kippwinkel von $\alpha = 32.4^\circ$ synthetisiert und im selben Jahr berichtete Wrackmeyer *et al.* von der Synthese eines Dibora-[2]ferrocenophanes (**65**).^[106;107]

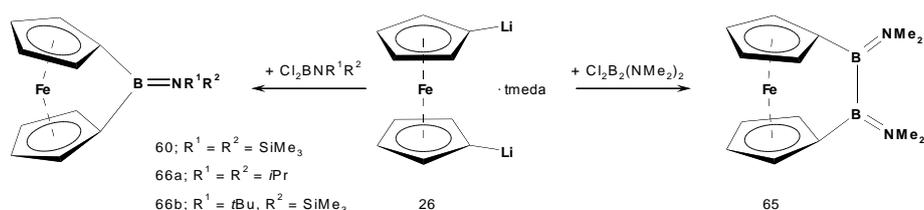


Abbildung 33: Synthese von Bor-verbrückten [1]- und [2]Ferrocenophanen.

Allerdings führt diese Methode nicht immer zum Erfolg. Zwar konnte bei der Umsetzung von Cl_2SnR_2 ($R = tBu, Mes$) mit **26** die Bildung der entsprechenden Stanna-[1]ferrocenophane beobachtet werden.^[73;75] Wurden Dichlorstannane mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten wie $R = Me, Et, Bu, Ph$ eingesetzt, konnte in allen Fällen nur die Bildung von dimeren oder oligomeren Verbindungen beobachtet werden. Als Ursache wird angenommen, dass das Zinn-Zentrum durch die weniger anspruchsvollen Reste frei liegt und dadurch die hochreaktive $C_{ipso}-Sn$ -Bindung gespalten werden kann.

Gespannte Metallocenophane, die sich von anderen Metallocenen ableiten, wurden erst in jüngerer Zeit in wachsendem Maße erforscht, da erst in den letzten Jahren die selektive Dimetallierung etabliert wurde. Die Darstellung erfolgte stets durch Umsetzung des Sandwichkomplexes mit Alkylolithiumverbindungen in Gegenwart von Stickstoff-Basen wie tmeda oder *N,N',N'',N''',N''''*-Pentamethyldiethylentriamin (pmdta). Im Folgenden wurden

Einleitung

durch Salzeliminierungsreaktionen analog der Methode **B** zahlreiche *ansa*-Sandwichkomplexe vor allen Dingen mit Bor- oder Silicium-haltigen Brücken synthetisiert.^[108]

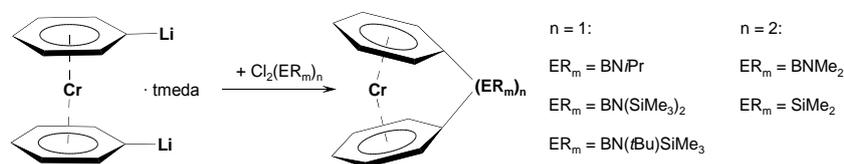


Abbildung 34: Synthese von [1]- und [2]Chromoarenophanen.

Reaktivität von [n]Ferrocenophanen. – Grundsätzlich können Folgereaktionen mit [1]Ferrocenophanen mit der M–Cp- und der C_{ipso}–E-Bindung ablaufen. Bei [2]Ferrocenophanen kommt noch die E–E-Bindung als reaktives Zentrum hinzu. Die hohe Reaktivität wird oft mit dem Abbau von Ringspannung begründet.

So wurden die Bora-[1]ferrocenophane **66a–b** mit den späten Übergangsmetallcarbonylen [Fe(CO)₅] und [Co₂(CO)₈] umgesetzt. Dabei wurde bei der Reaktion von **66a** die Insertion eines Fe(CO)₄-Fragmentes in die Fe–Cp-Bindung beobachtet. Wurde **66b** mit [Co₂(CO)₈] umgesetzt, so wurde die Fe–Cp-Bindung gespalten und es bildete sich ein trimetallischer Komplex.^[63] Eine Insertion in die Fe–Cp-Bindung wurde auch bei weiteren [1]Ferrocenophanen mit einer Schwefel- oder Silicium-Brücke beobachtet.^[109]

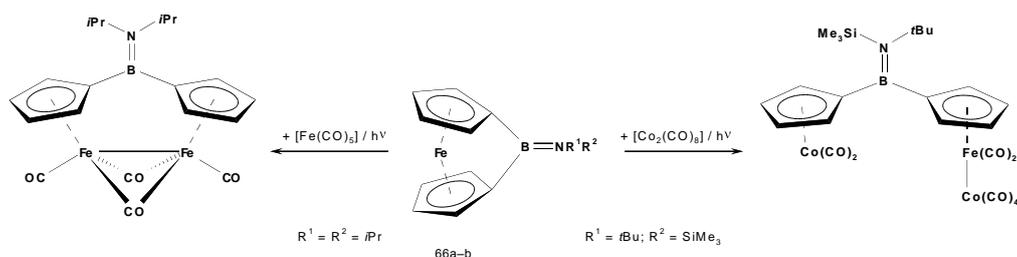


Abbildung 35: Umsetzung von **66a–b** mit Übergangsmetallcarbonylen.

Eine völlig andere Reaktivität zeigte das *Diter*butyl-stanna-[1]ferrocenophan (**67**) bei der Umsetzung mit [Fe(CO)₅], da hier keine Insertion in die Fe–Cp-Bindung erfolgte. Stattdessen insertierte das Fe(CO)₄-Fragment in die reaktivere C_{ipso}–Sn-Bindung und es wurde ein [2]Ferrocenophan mit einer heterobimetallischen Brücke gebildet.^[82] Die Umsetzung von **67** mit [Co₂(CO)₈] führte ebenfalls zur Bildung eines unerwarteten Produktes (siehe Abbildung 36). Der Mechanismus der Bildung ist nicht ohne Weiteres erkennbar, allerdings kann davon

ausgegangen werden, dass hier ebenfalls keine Reaktion mit der Fe–Cp-Bindung, sondern dass das reaktive Zentrum, wie bei der Reaktion von **67** mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, an der Sn–C_{ipso}-Bindung liegt.

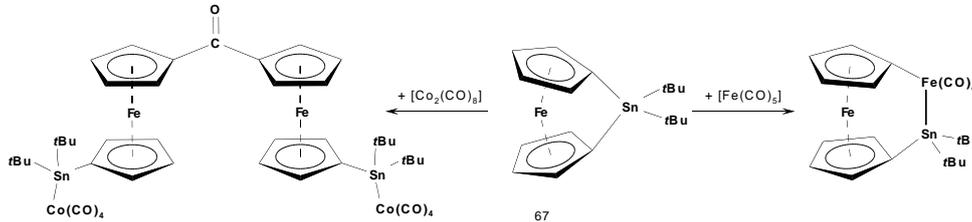


Abbildung 36: Ungewöhnliche Reaktivität des Stanna-[1]ferrocenophanes **67** mit Metallcarbonylen.

Bei der Umsetzung von Sila- sowie Stanna-[1]ferrocenophanen mit $[\text{Pt}(1,5\text{-cod})_2]$ erfolgte in beiden Fällen die Insertion eines Pt^0 -Fragments in die C_{ipso}–Si-Bindung.^[72;73;83;110]

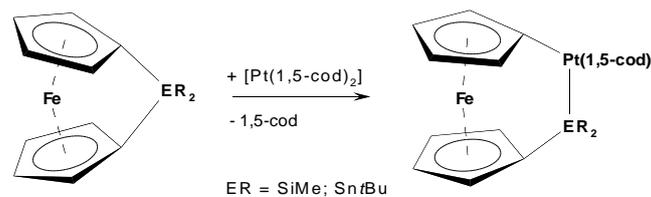


Abbildung 37: Insertion eines Platin-Fragments in die C_{ipso}–E-Bindung von Sila- bzw. Stanna-[1]ferrocenophanen.

Miyoshi *et al.* zeigten, dass die Photolyse von Phospha-[1]ferrocenophanen mit einem Überschuss $\text{P}(\text{OMe})_3$ bzw. PMe_3 ebenfalls zu einer Reaktion an der Fe–Cp-Bindung führte. Im ersten Fall konnte ein Haptizitätsshift eines η^5 -gebundenen Cp-Ringes nach η^1 beobachtet werden. An das Metallzentrum koordinieren dabei zur Stabilisierung zusätzliche Liganden. Die Umsetzung mit der wesentlich stärker koordinierenden Lewis-Base PMe_3 führte zur kompletten Fe–Cp-Bindungsspaltung.^[111]

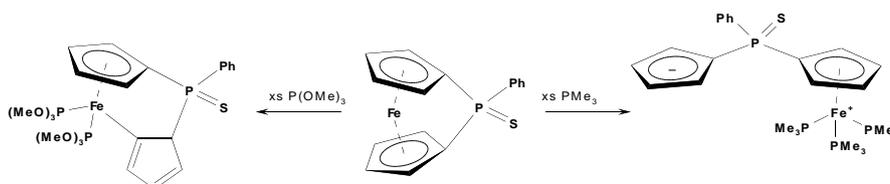


Abbildung 38: Photolyse von Phospha-[1]ferrocenophanen in Gegenwart von Phosphanen unter Haptizitätsshift bzw. Fe–Cp-Bindungsspaltung.

Einleitung

Bei der Photolyse von Sila-[1]ferrocenophanen oder Dicarba-[2]ruthenocenophanen sowie -[2]ferrocenophanen in Gegenwart von dppe oder dmpe konnte ebenfalls ein Haptizitätsshift eines η^5 -gebundenen Cp-Ringes nach η^1 beobachtet werden. Durch Erwärmen wurde der Chelatligand wieder abgespalten und die Ausgangsverbindungen konnten zurückerhalten werden.^[112]

Bereits 1992 konnten I. Manners *et al.* erstmals die Insertion von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in die Si-Si-Bindung von gespannten Disila-[2]ferrocenophanen mit Hilfe des Katalysators $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ durchführen.^[113] Die Reaktivität wurde sodann auf weitere [2]Ferrocenophane übertragen. Im Falle von **59** konnte mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ keine Reaktion beobachtet werden; allerdings führte die Verwendung von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4]$ zur Umsetzung unter Insertion des Platin-Phosphan-Fragments in die Sn-Sn-Bindung. Durch Umsetzung der aktiven Zwischenstufe, dem 1,3-Distanna-2-platina-[3]ferrocenophan (**68**), sowie auch durch Umsetzung von **59** mit katalytischen Mengen $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4]$ und einer Reihe von verschiedenen Alkinen, gelang die Insertion von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in die Sn-Sn-Bindung.^[114;115]

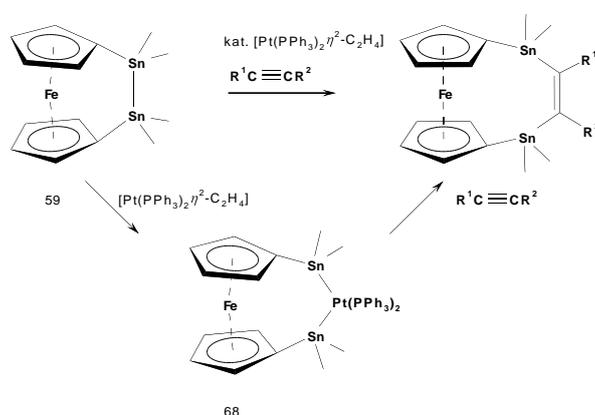


Abbildung 39: Platin-vermittelte Umsetzung von **59** mit Alkinen.

Die Verwendung von anderen möglichen Katalysatoren wie $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ oder $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (dba = *trans,trans*-dibenzylidenacetone) führte ebenfalls zu keiner Umsetzung.^[116] Der katalytisch aktive Komplex, ein 1,3-Distanna-2-platina-[3]ferrocenophan (**68**) konnte zudem strukturell charakterisiert werden.^[114] Die Reaktivität von späten Übergangsmetall-Phosphan-Komplexen konnte auch auf Dibora-[2]metalloarenophane übertragen werden. In Gegenwart von $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ wurde zunächst die Bildung von 1,3-Dibora-2-platina-

[3]metalloarenophanen beobachtet. Neben **65** (siehe Kapitel 2.2) konnte die analoge Reaktion auch bei den gespannten Metallocenophanen Dibora-[2]bisbenzolchromoarenophan (**69**), –trochrocenophan (**70**) und –trovacenophan (**71**) beobachtet und die Verbindungen konnten zudem auch strukturell charakterisiert werden.^[117-119]

Die Reaktivität dieser neuen Komplexe gegenüber Mehrfachbindungssystemen wie Alkinen und auch Diazabenzol wurde untersucht. Es konnte bei der Umsetzung von **69** sowie $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{B}(\text{NMe}_2)]$ (**72**) die Diborierung der Alkine beobachtet werden. Darüber hinaus führt die Umsetzung von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{B}(\text{NMe}_2)]$ (**73**) mit Diazabenzol zu der erstmalig beschriebenen Metall-vermittelten Diborierung einer Diazaverbindung.^[120]

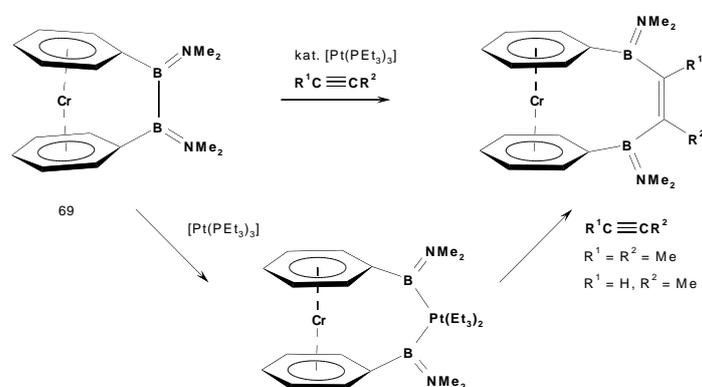


Abbildung 40: Platin-vermittelte Diborierung von Alkinen mit dem [2]Chromoarenophan **69**.

In den 1950er Jahren konnten erstmals metallhaltige Polymere erhalten werden, die durch herkömmliche Polymerisationsmethoden hergestellt wurden. Das erste Beispiel ist Poly(vinyl)ferrocen, das nach einem radikalischen Polymerisationsmechanismus erzeugt wurde. Allerdings befindet sich das Metall nur in der Seitengruppe.^[121] In den 1980er Jahren wurden dann Polykondensationsmethoden entwickelt und das erste Polymer mit Ferrocen in der Hauptgruppe konnte aus der Umsetzung von **26** mit PPhCl_2 erhalten werden.^[122] Polykondensationsrouten führen zu einem schrittweisen Wachstum des Polymers, so dass hohe Anforderungen an die Reinheit der eingesetzten Verbindungen zu stellen sind. Außerdem muss die Stöchiometrie der funktionellen Gruppen sehr genau eingehalten werden und die Reaktion muss ohne Nebenreaktionen und praktisch vollständig ablaufen.

Einleitung

Erst 1992 wurden erstmals bei 1,2,3-Trithia-[3]ferrocenophan (**74**) eine Ring-öffnende Polymerisation (ROP) beobachtet. Allerdings ist der Mechanismus nicht im Abbau von Ringspannung begründet, sondern wahrscheinlich in der Eliminierung des zentralen Schwefel-Atoms in der Brücke.^[123;124] Im selben Jahr wurde von Manners *et al.* erstmals die ROP eines Sila-[1]ferrocenophanes veröffentlicht, dass durch einen Kettenwachstumsprozess erhalten wurde.^[125] Grundsätzlich lassen sich vier verschiedene Methoden zur ROP unterscheiden.

Die thermische ROP wird durch Erwärmen der monomeren Verbindungen eingeleitet und dadurch konnten erstmals ausgehend von Sila-[1]ferrocenophanen hochmolekulare Polymere erhalten werden.^[125] Merkmale dieser Methode sind die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, eine hohe Polydispersität und die geringe molekulare Einheitlichkeit der gebildeten Polymere. Einige [1]Ferrocenophane können auf diesem Weg nicht polymerisiert werden, da sich die Monomere bei Temperaturerhöhung zersetzen.

Die lebende anionische ROP wurde erstmals 1994 an Sila-[1]ferrocenophanen durchgeführt.^[126] Dabei wird die ROP initiiert durch die Zugabe von Verbindungen wie RLi (R = Fc, Alkyl, Aryl). Das Polymer weist eine enge Molgewichtsverteilung auf, die Copolymerisation hin zu einer definierten Zusammensetzung von Polymer und Copolymer wird ermöglicht, allerdings müssen die funktionellen Gruppen im Monomer inert gegen Carbanionen sein und zur Vermeidung von Kettenabbruchreaktionen können nur hochreine Ausgangsverbindungen eingesetzt werden.

Die Übergangsmetall-katalysierte ROP erfolgt durch Zugabe von Pt^{0,II}-, Pd^{0,II}- oder Rh^I-Komplexen und wurde erstmals bei Sila- und Germa-[1]ferrocenophanen beobachtet.^[127;128] Die Polymerisation findet in Lösung unter sehr milden Bedingungen, teils schon bei RT statt. Es werden zudem keine hochreinen Ausgangsverbindungen benötigt und die Übergangsmetall-vermittelte ROP ist auch mit thermisch labilen Monomeren durchführbar. Sie ist allerdings nicht für Phospha-[1]ferrocenophane geeignet, da vermutlich das freie Elektronenpaar am Phosphor-Atom mit dem Metallzentrum eine Bindung eingeht.

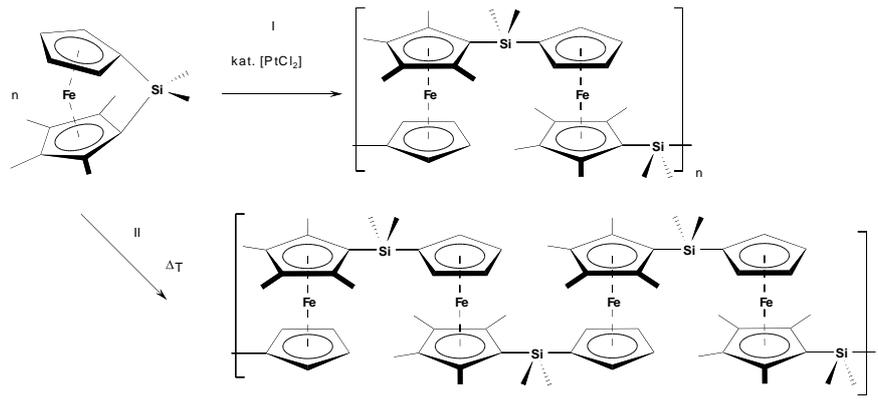


Abbildung 41: Synthese von regioregulären Polyferrocenylsilanen durch PtCl_2 -katalysierte ROP (I) sowie von amorphem Polyferrocenylsilanen durch thermische ROP (II).

Die photolytisch induzierte ROP wurde durch Bestrahlung mit UV-Licht erstmals bei Phospha-[1]ferrocenophanen, die weitere metallorganische Fragmente am Phosphor-Atom tragen beobachtet. Diese Methode ist nicht auf andere Systeme übertragbar, so dass sie als Spezialfall angesehen werden kann.^[129]

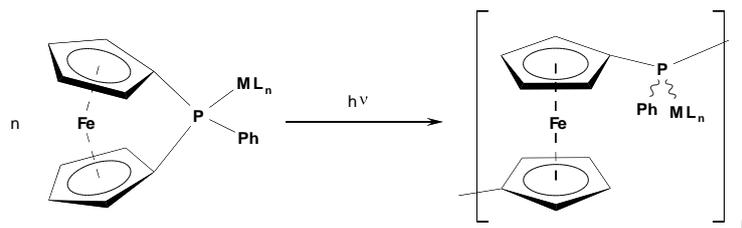


Abbildung 42: Schema zur photolytisch induzierten ROP.

Die aktuelle Forschung befasst sich mit der Erzeugung von Blockcopolymeren, der nachträglichen Modifizierung sowie der Selbstorganisation der Polymere im Festkörper und in verschiedenen Lösungsmitteln.^[24]

1.3 [n.n]Metallocenophane

Neben den gespannten [1]- und [2]Metallocenophanen sind inzwischen auch einige wenige [1.1]Ferrocenophane bekannt. Dies sind Vertreter, die sich formal durch „Dimerisierung“ aus dem [1]Ferrocenophan aufbauen.

Elektronische Struktur von [1.1]Ferrocenophanen. – Die elektronische Struktur ist in Hinblick auf mögliche Anwendungen von großem Interesse. Insbesondere metallhaltige Polymere wie z. B. Polyferrocenylsilane wurden intensiv erforscht. Das Polymer trägt in der Hauptkette redoxaktive Metallzentren und es konnte durch elektrochemische Untersuchungen festgestellt werden, dass die jeweils benachbarten Eisen-Zentren elektronisch miteinander kommunizieren. Dies zeigte sich im Cyclovoltammogramm durch ein zwei Wellen Muster was dahingehend interpretiert wurde, dass in einem ersten Schritt nur jedes zweite Eisen-Zentrum oxidiert wurde und in einem zweiten Schritt, bei höherem Potential, die verbliebenen Eisen-Zentren.

Bei der Untersuchung der Sila-[1.1]Ferrocenophane wurde im Cyclovoltammogramm, völlig analog zu den Polymeren, ebenfalls ein zwei Wellen Muster beobachtet, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Eisen-Zentren sich auch in der dimeren Verbindung gegenseitig beeinflussen. Diese Ähnlichkeit führte dazu, dass die dimeren Metallocenophane als definierte elektrochemische Modellsubstanzen für metallorganische Polymere fungieren könnten.

Synthese von [1.1]Ferrocenophanen. – Im Allgemeinen wurden [n]Ferrocenophane wie bereits in Kapitel 1.2 gezeigt, hauptsächlich über eine Salzeliminierungsreaktion ausgehend von **26** synthetisiert. Darüber hinaus sind einige Synthesemethoden bekannt, die nur in Einzelfällen Anwendung finden. Die Darstellungsmethoden von [1.1]Ferrocenophanen sind ebenso vielfältig und teilweise nur im Einzelfall möglich. Dabei wurden die dimeren Verbindungen zum Teil in nur sehr geringer Ausbeute erhalten.

Tabelle 3: Übersicht über literaturbekannte [1.1]Ferrocenophane und die Ausbeute bei der Synthese.

Brückenelement	Ausbeute	Brückenelement	Ausbeute	Brückenelement	Ausbeute
Zn·tmeda	72 ^[130]	AlAr ^a	86 ^[131]	GaAr ^a	15 ^[132]
InAr ^a	58 ^[132]	SnEt ₂	6 ^[133]	SnBu ₂	3 ^[132]
GaCH(SiMe ₃) ₂	47 ^[134]	AlCl·tmeda	9 ^[135]	AsCl	53 ^[136]
InMe ₂ NTsi ^b	45 ^[137]	PbPh ₂	5 ^[138]		
PPh	9 ^[139]	PMen ^c	2 ^[140]		

a) Ar = 2-(MeNCH₂)C₆H₄; b) Me₂NTsi = C(SiMe₃)₂SiMe₂NMe₂; c) Men = (1*R*,3*R*,4*S*)-menthyl.

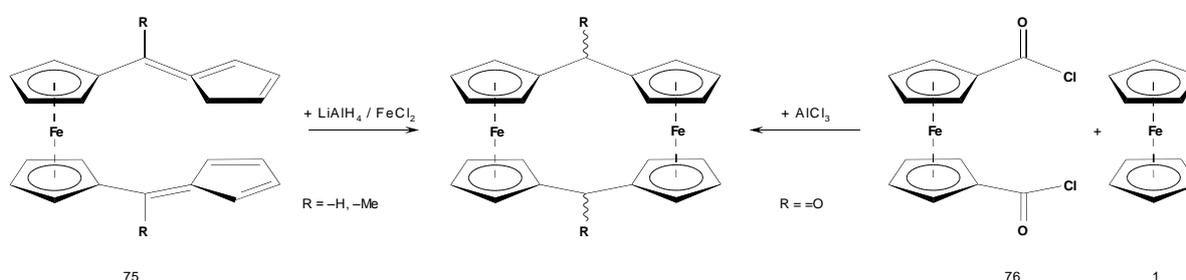


Abbildung 43: Synthese von Dicarba-[1.1]ferrocenophanen ausgehend von 75 bzw. 76.

Bereits in den 1960er Jahren wurde über die Synthese von [1.1]Ferrocenophanen mit Kohlenstoff-Brücken berichtet. Ausgehend von einem 1,1'-Bis(fulvenyl)ferrocen (**75**) konnte nach Reduktion mit Li[AlH₄] und anschließender Umsetzung mit FeCl₂ das Dimer erhalten werden.^[141] Des Weiteren konnte ein weiterer Vertreter mit Kohlenstoff-Brücken durch Umsetzung von Ferrocen mit 1,1'-Bis(chlorcarbonyl)ferrocen (**76**) in Gegenwart von AlCl₃ durch eine Friedel-Crafts-Acylierung erhalten werden.^[142]

Einleitung

Einige [1.1]Ferrocenophane wurden als Nebenprodukte bei der ROP erstmals beobachtet. Durch Wahl der Bedingungen, konnten die Ausbeuten auf bis zu 35% gesteigert werden. Vor allen Dingen Zinn-,^[73;143] und Silicium-haltige^[127;144;145] Verbindungen wurden auf diesem Weg erfolgreich dargestellt.

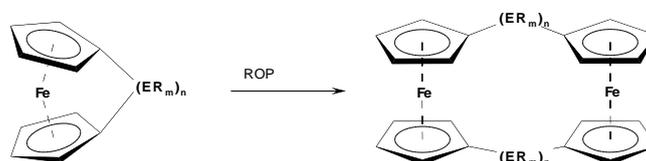


Abbildung 44: Synthese von [1.1]Ferrocenophanen als Nebenprodukt der ROP.

Dabei ist die Bildung der dimeren Verbindungen häufig als unerwünschte Nebenreaktion beobachtet worden, da dadurch weniger Polymer mit hohem Molekulargewicht erhalten wurde.

Des Weiteren konnten dimere Verbindungen auch auf den gleichen Wegen wie gespannte [1]Ferrocenophane erhalten werden, z. B. durch Umsetzung einer geeigneten Dihalogenverbindung mit **26** analog der in Kapitel 1.2 beschriebenen Methode **B**.

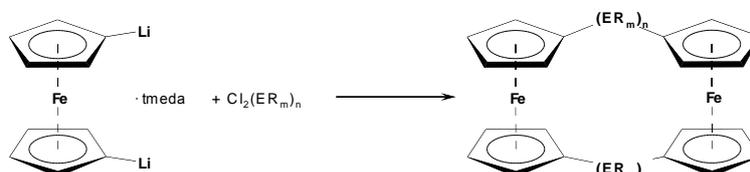


Abbildung 45: Synthese von [1.1]Ferrocenophanen durch Umsetzung von **26** mit Elementdihalogeniden.

So wurden durch Umsetzung von **26** mit geeigneten Dihalogenverbindungen vor allen Dingen Al-,^[131;132] Ga-, In-,^[132] As-,^[136] Pb-,^[138] Sn-^[73;143], P-^[140] sowie Zn-verbrückte^[130] Verbindungen in Ausbeuten zwischen 2 und 86% erhalten. Die Synthese von sowohl [1]- als auch [1.1]Ferrocenophanen mit einer Aluminium-Brücke erfolgte ebenfalls nach dieser Vorschrift. Die Umgebung um das Aluminium-Atom bestimmt maßgeblich, welches Produkt gebildet wurde. Dabei entstehen keine Produktmischungen aus Monomer und Dimer, sondern es wurde jeweils die Bildung von entweder Monomer oder Dimer in sehr guten Ausbeuten beobachtet.^[131;132] Bei der Umsetzung von **26** mit R_2SnCl_2 mit sterisch anspruchsvollen Resten wie $R = tBu$, Mes, Tip wurde jeweils das entsprechende Stanna-[1]ferrocenophan als

Produkt gebildet und bei sterisch anspruchsloseren Resten wie $R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$ wurde die Bildung der Dimeren sowie oligomeren Verbindungen beobachtet. Es wird davon ausgegangen, dass zunächst das gespannte [1]Ferrocenophan gebildet wurde und in einem zweiten Schritt die nicht abgeschirmte hochreaktive $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Sn}$ -Bindung gespalten wurde und im Folgenden dimerisiert bzw. polymerisiert (siehe auch Kapitel 1.2).

Es wurden noch eine Reihe weitere, allerdings oft sehr spezielle Synthesewege, die nur in Einzelfällen zum Erfolg führten veröffentlicht. So wurde die Synthese eines Sila-[1.1]ferrocenophanes (**77**) durch Deprotonierung von $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{SiMe}_2$ mit BuLi, gefolgt von der Umsetzung mit FeCl_2 mit einer Ausbeute von bis zu 35% beschrieben.^[146]

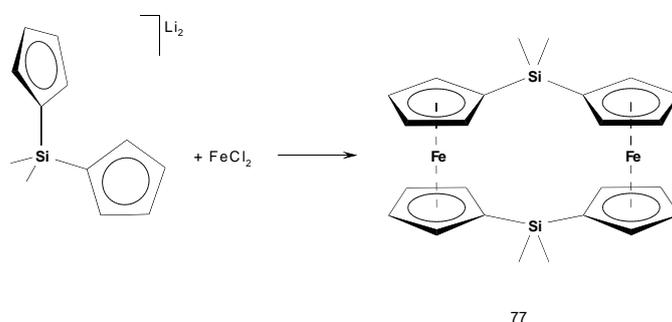


Abbildung 46: Synthese von **77** durch eine Salzeliminierungsreaktion.

Bei der Umsetzung von Thia-[1]ferrocenophan (**61**) unter photolytischen Bedingungen mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ fällt mit einer Ausbeute von ca. 30% das Produkt an, bei dem ein $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment in die Fe-Cp -Bindung insertierte wie bei der entsprechenden analogen Reaktion des Eisencarbonyls mit dem Bora-[1]ferrocenophan (**60**) bereits bekannt.

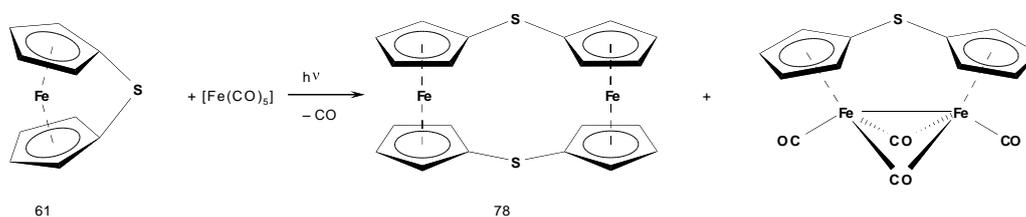


Abbildung 47: Photolyse von Thia-[1]ferrocenophan (**61**) in Gegenwart von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

In einer weitaus höheren Ausbeute von ca. 70% (nach Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ Spektren; die isolierte Ausbeute liegt bei ca. 58%) entsteht auf unerwartete Weise Thia-[1.1]ferrocenophan (**78**).^[109]

Einleitung

Als Letztes ist noch der schrittweise Aufbau von [1.1]Ferrocenophanen zu erwähnen. So wurde der Aufbau von **77** beschrieben, die ausgehend von einem 1,1'-Disilaferrocen durch Umsetzung mit $\text{Li}[\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5]$, gefolgt von einer Deprotonierung sowie einer Salzeliminierungsreaktion mit FeCl_2 dargestellt wurde.^[146] Die Ausbeute im letzten Schritt beträgt 35% und als Nebenprodukte entstehen zahlreiche weitere oligomere Verbindungen.

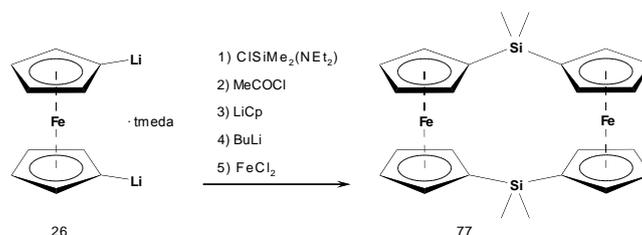


Abbildung 48: Mehrstufigensynthese des Sila-[1.1]ferrocenophanes **77**.

In einem weiteren Einzelfall wurde ein Phospha-[1.1]ferrocenophan auf einem ähnlichen Weg synthetisiert. Ausgehend von 1,1'-Bis[bis(diethylamino)phosphino]ferrocen (**79**) konnte nach Chlorierung und anschließender Umsetzung mit $\text{Na}[\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5]$, BuLi sowie FeCl_2 , das Phospha-[1.1]ferrocenophan (**80**) erhalten werden. Die Ausbeute in den letzten drei Schritten beträgt 48%.^[139]

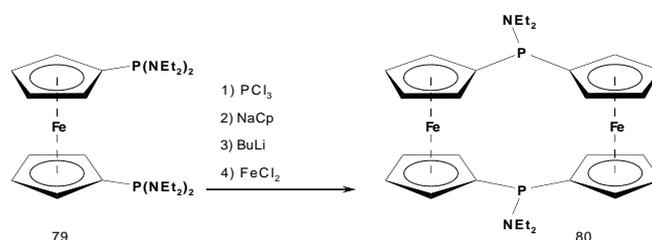


Abbildung 49: Mehrstufigensynthese des Phospha-[1.1]ferrocenophanes **80**.

1.4 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Synthese von Dibora-[2]ferrocenophan (**65**) zu optimieren und neue [2]Metallocenophane zu synthetisieren. Dabei sollen nicht nur Ferrocenderivate dargestellt werden, sondern auch die Metallocenophane der schwereren homologen Ruthenium und Osmium. Zudem sollen weitere [2]Ferrocenophane mit Sn–Sn-Brücke auf dem Weg der Salzeliminierung synthetisiert werden. Neben der vollständigen Charakterisierung der [2]Ferrocenophane, soll vor allen Dingen deren Reaktivität gegenüber späten Übergangsmetall-Phosphan-Komplexen, Übergangsmetallcarbonylen sowie Hauptgruppenelementen und einfachen Boranen, sowie Diboranen(4) untersucht werden. Außerdem sollen weitere [1.1]Ferrocenophane, insbesondere mit einer Bor- oder Aluminiumhaltigen Brücke, synthetisiert werden und eine geeignete, für Borane anwendbare Synthesestrategie entwickelt werden. Zudem soll ein Aluminium-verbrücktes [1.1]Ferrocenophan, das in sehr guten Ausbeuten erhalten werden kann, elektrochemisch und theoretisch untersucht werden, um einen besseren Einblick in das Redoxverhalten der dimeren Verbindungen zu erhalten, die als Modellsubstanz für metallorganische Polymere angesehen werden können. Ausgehend von 1,1-Diaminoferrocenen sollen weitere [3]Ferrocenophane mit einer N–B–N-Brücke synthetisiert werden, um den Einfluss der Bor-gebundenen Gruppe auf die Struktur der Brücke zu untersuchen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Synthese von [2]Metallofenophanen

2.1.1 Alternative Synthese und Struktur von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]ferrocenophan

Wrackmeyer *et al.* veröffentlichten 1997 erstmals die erfolgreiche Synthese von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]ferrocenophan (**65**). Die Verbindung konnte durch Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen·tmeda (**26**) mit 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)-1,2-diboran(4) bei tiefen Temperaturen in einem Hexan/THF-Lösungsmittelgemisch mit einer Ausbeute von 58% erhalten werden.^[107]

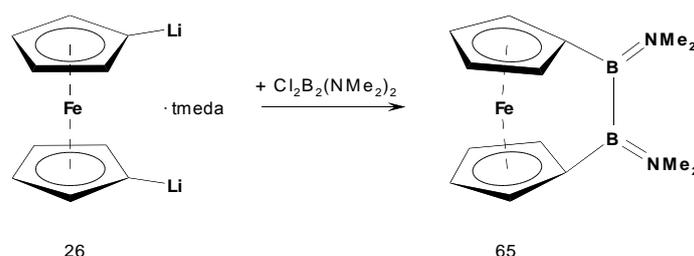


Abbildung 50: Synthese von **65** durch Umsetzung von **26** mit 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)-1,2-diboran(4).

Weitere Untersuchungen, insbesondere über die Reaktivität sowie eine Kristallstrukturanalyse wurden nicht durchgeführt.

Die Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen·tmeda (**26**) mit geeigneten Dihalogeniden ist die Standardmethode zur Synthese von [1]- sowie [2]Ferrocenophanen. Es wurde zunächst eine alternative Methode zur Synthese von **65** entwickelt.

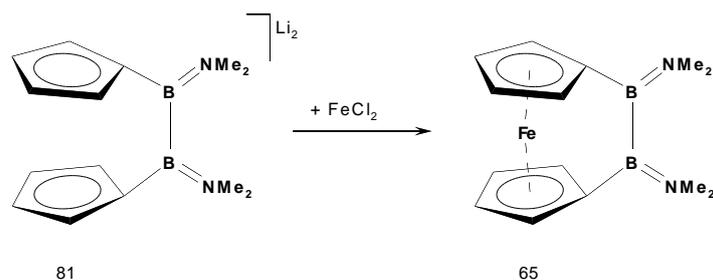


Abbildung 51: Alternative Synthese von **65**, analog der Standardmethode zur Darstellung ungespannter Metallocenophane.

Die Umsetzung von 1,2-Bis(η^1 -cyclopentadienyl)-1,2-bis(dimethylamino)-1,2-diboran(4) mit zwei Äquivalenten Butyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in einem 1:1 Toluol/Ether-Gemisch führt nach 24 h Reaktionsdauer und langsamen Aufwärmen auf RT zur Bildung der dilithiierten Ligandenvorstufe $[(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]\text{Li}_2$ (**81**). Nach Filtration und Waschen mit Hexan wird der farblose Rückstand in THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Lösung zu einer Suspension von einem Äquivalent wasserfreien FeCl_2 in THF gegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich nach dem Auftauen dunkelrot und nach weiteren 24 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird der tiefdunkelrote Rückstand mit Hexan extrahiert und aus der roten Hexanphase wird nach dem Einengen Verbindung **65** mit einer Ausbeute von 61% bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefällt. Der rote Feststoff kann unter Schutzgasatmosphäre über längere Zeit ohne Anzeichen von Zersetzung gelagert werden. **65** zersetzt sich ohne Schutzgasatmosphäre nur sehr langsam, so dass die Verbindung auch kurz an Luft gehandhabt werden kann.

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sind, wie bereits in der oben genannten Veröffentlichung erwähnt, zwei Multipletts gleicher Intensität bei 4.38 bzw. 4.26 ppm für die insgesamt acht Protonen der Cp-Ringe und zwei Singulets ebenfalls mit gleicher Intensität bei 2.81 bzw. 2.78 ppm für die insgesamt zwölf Protonen der NMe_2 -Gruppen zu beobachten. Im $^{11}\text{B-NMR}$ Spektrum ist ein Signal bei 44.4 ppm detektierbar.^[107]

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können bei -30 °C aus Heptan erhalten werden. Die Verbindung **65** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ in orangefarbenen Blöcken aus.

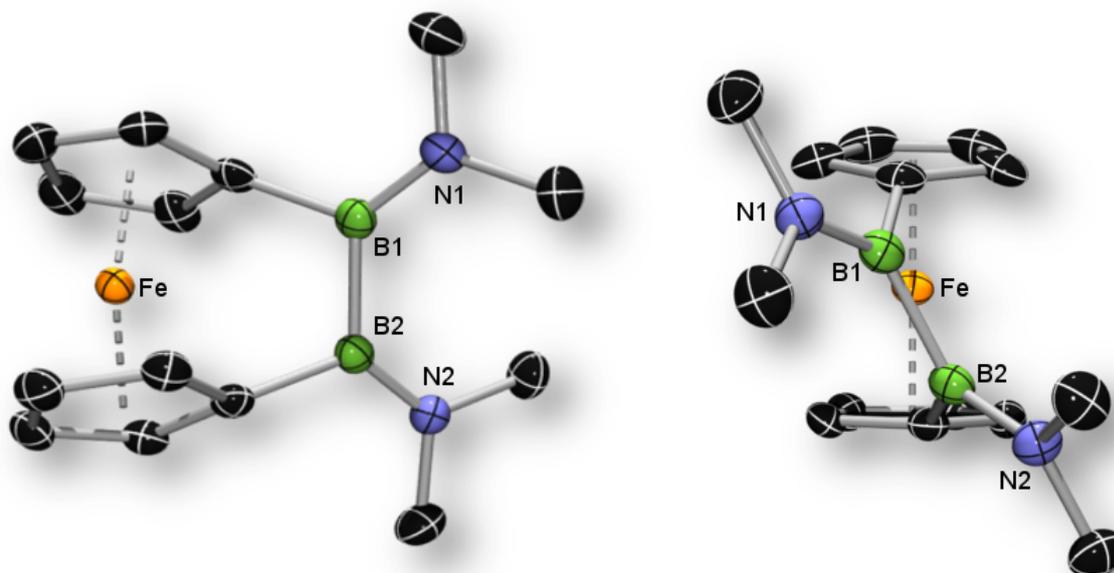


Abbildung 52: Molekülstruktur von **65** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Charakteristisch für alle gespannten $[n]$ Metallophenane ist der Kippwinkel α sowie der Deformationswinkel δ , die als Maß für die Spannung im Molekül dienen. Die Verbindung **65** weist mit Werten von $\alpha = 12.8^\circ$ bzw. $\delta = 170.1^\circ$ eine immer noch ausgeprägte Abweichung von der idealen ungespannten Struktur des Ferrocens (**1**) auf. Allerdings ist Verbindung **65** durch die Vergrößerung der Brücke durch eine BNR_2 -Einheit verglichen mit den Bora-[1]ferrocenophanen **60** ($\alpha = 32.4^\circ$; $\delta = 155.2^\circ$) sowie **66b** ($\alpha = 31.4^\circ$; $\delta = 155.9^\circ$)^[63;106] deutlich weniger stark gespannt. Zieht man die Carba-[2]ferrocenophane zum Vergleich heran, so zeigt sich allerdings, dass bei $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{CH}_2)_2]$ (**82**) ($\alpha = 21.6^\circ$; $\delta = 164.1^\circ$) bzw. **56** ($\alpha = 23.2^\circ$; $\delta = 156.8^\circ$) sowohl die Kipp- als auch die Deformationswinkel auf Grund des geringeren Kovalenzradius von Kohlenstoff deutlich größer und somit sind diese Verbindungen auch stärker gespannt. [2]Ferrocenophane mit verbrückenden Atomen aus der 14. Gruppe zeigen in der homologen Reihe von **57** ($\alpha = 4.2^\circ$; $\delta = 176.5^\circ$), **58** ($\alpha = 3.9^\circ$) bis **59** ($\alpha = 0.7^\circ$; $\delta = 179.4^\circ$) eine zu erwartende stete Verkleinerung des Kippwinkels α bzw.

Allgemeiner Teil

Vergrößerung des Deformationswinkels δ . Das hat zur Folge, dass die Ringspannung in dieser Reihe nach unten hin abnimmt. Daneben spielt auch noch die Hybridisierung des Bor-Atoms und die damit einhergehende bevorzugte Geometrie eine Rolle. Im Gegensatz zu Elementen der Gruppe 14, die eine tetraedrische Koordination einnehmen, ist diese in Verbindung **65** aber trigonal-planar. Im Kristall stehen die Cp-Ringe nicht auf Deckung, sondern sind um $\gamma = 16^\circ$ gegeneinander verdreht. Das ist deutlich stärker als in **56** oder **57**, mit Werten von $\gamma = 1.2^\circ$ bzw. $\gamma = 5.5^\circ$. Die B–B-, B–N- sowie B–C_{ipso}-Bindungslängen liegen im Bereich von bereits bekannten Dibora-[2]metallocenophanen und –arenophanen.^[103;118;119;147-150]

Tabelle 4: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **65**.

B1–B2	1.725(3)	B1–N1	1.389(3)	B2–N2	1.390(3)
B1–C_{ipso}	1.598(3)	B2–C'_{ipso}	1.593(3)	B1–B2–C'_{ipso}	110.02(17)
B2–B1–C_{ipso}	109.60(17)	B1–B2–N2	128.14 (19)	B2–B1–N1	127.68(19)
$\Sigma\alpha$ B1	359.13	$\Sigma\alpha$ B2	359.28	C_{ipso}–B1–B2–C'_{ipso}	–42.3(2)
$\Sigma\alpha$ N1	360.00	$\Sigma\alpha$ N2	359.97	γ	16

Eine weitere Methode, das Ausmaß der Molekülspannung zu messen, sind UV/Vis-Absorptionsspektren. Ferrocen (**1**), als gänzlich ungespannter Vertreter hat eine Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 440$ nm. Verbindung **65** zeigt ein Absorptionsmaximum von $\lambda_{\max} = 460$ nm, was leicht rotverschoben ist im Vergleich zu Ferrocen. Stärker gespannte Ferrocenophane, insbesondere die Bora-[1]ferrocenophane **60** und **66** sowie das Thia-[1]ferrocenophan **61** sind deutlich weiter rotverschoben. Deren Absorptionsmaxima liegen im Bereich zwischen $\lambda_{\max} = 479$ und 498 bzw. 504 nm für Letzteres. Allerdings ist die Winkelspannung nicht alleine für die Rotverschiebung verantwortlich, sondern auch die Amino-Gruppe am Bor-Atom übt elektronischen Einfluss auf die Lage des Absorptionsmaximums aus, so dass die stärker gespannten Verbindungen **60** und **66** weniger weit rotverschoben sind als **61**. Allerdings kann durch λ_{\max} dennoch abgeschätzt werden, dass die Verbindung **65** verglichen mit den Bora-[1]ferrocenophanen **60** und **66** deutlich schwächer gespannt ist.

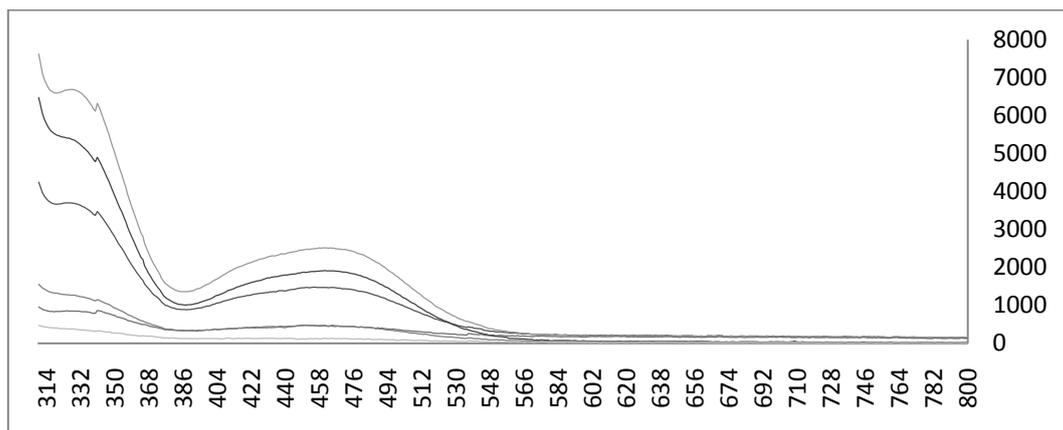


Abbildung 53: UV/Vis-Absorptionsspektrum von **65** in Hexan.

2.1.2 Synthese und Struktur von 1,1,2,2-Tetrakis(tertbutyl)-1,2-distanna-[2]ferrocenophan

Die Synthese des bislang einzigen bekannten Distanna-[2]ferrocenophanes (**59**) erfolgte nicht wie bei den meisten gespannten [2]Metallofenophanen über eine Salzeliminierungsreaktion ausgehend von **26** durch Umsetzung mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-distannan. Stattdessen wurde zunächst 1,1'-Di(chlordimethylstannyl)ferrocen (**64**) mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ umgesetzt und das entstandene 1,1'-Bis(hydrodimethylstannyl)ferrocen (**83**) mit einem Aminostannan (wie z. B. SnR_4 , Et_2SnR_2 oder Bu_2SnR_2 ; $\text{R} = \text{NEt}_2$) umgesetzt. Dabei findet ein intramolekularer Ringschluss statt und die nur sehr gering gespannte Verbindung 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distanna-[2]ferrocenophan (**59**) wird in Ausbeuten von bis zu 52% erhalten.^[80]

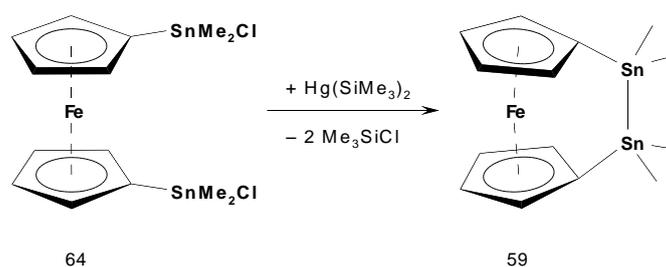


Abbildung 54: Synthese des Distanna-[2]ferrocenophans **59**.

Alternativ konnte **59** auch durch direkte Umsetzung von 1,1'-Di(chlordimethylstannyl)ferrocen (**64**) mit $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ erhalten werden. Dabei wurden allerdings deutlich geringere Ausbeuten von nur 29% berichtet.^[80]

Allgemeiner Teil

Bei der Synthese von Stanna-[1]ferrocenophanen wurde beschrieben, dass die Umsetzung von Stannanen der Zusammensetzung R_2SnCl_2 mit **26** nur in sehr guten Ausbeuten verläuft, wenn sperrige Substituenten wie $R = Mes, tBu$ eingesetzt wurden. Bei weniger sperrigen Substituenten wie $R = Bu, Me, Et, Ph$ wurden als unerwünschte Nebenprodukte oligomere sowie polymere Verbindungen gebildet. Die Verbindung 1,1-Dichlor-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyl-1,2-distannan erfüllt die Anforderung an den großen sterischen Anspruch und deswegen wurde die Umsetzung mit **26** als vielversprechend erachtet.

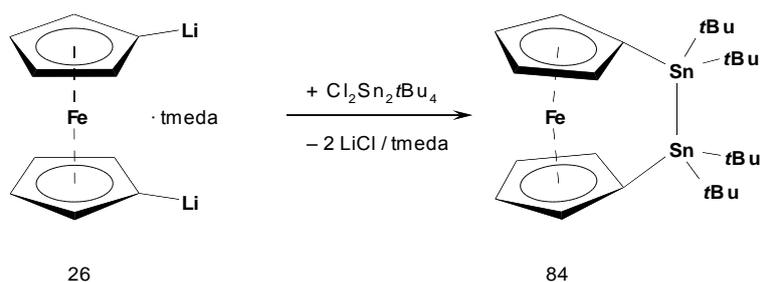


Abbildung 55: Synthese des Distanna-[2]ferrocenophans **84**.

Die Umsetzung einer Suspension von **26** in Benzol bei RT mit einem Äquivalent 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyl-1,2-distannan führt nach 2 h Rühren bei RT zur Bildung eines orangefarbenen Reaktionsgemisches. Nach 4 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und es verbleibt ein rot-orangefarbener Feststoff. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert und bei -30 °C fällt Verbindung **84** mit einer Ausbeute von 64% aus. Im ^{119}Sn -NMR Spektrum ist ein Signal bei 18.5 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{Sn-Sn} = 1698\text{ Hz}$ zu beobachten. Im 1H -NMR Spektrum sind drei Signale im Verhältnis 4:4:36 zu beobachten. Neben den zwei Multipletts für die Protonen an den Cp-Ringen bei 4.41 sowie 4.32 ppm ist noch ein Singulett für die Protonen der *t*Bu-Gruppen bei 1.48 ppm ($^3J_{H-Sn} = 63/66\text{ Hz}$, $^4J_{H-Sn} = 6\text{ Hz}$) zu beobachten. Verbindung **84** kann unter Schutzgasatmosphäre bei RT ohne Anzeichen von Zersetzung auch über längere Zeit gelagert werden. Eine Zersetzung findet allerdings unter Einwirkung von Feuchtigkeit statt. Verbindung **84** ist thermisch relativ stabil, der Schmelzpunkt kann durch eine DSC-Messung (*differential scanning calorimetry*) auf 184 °C bestimmt werden.

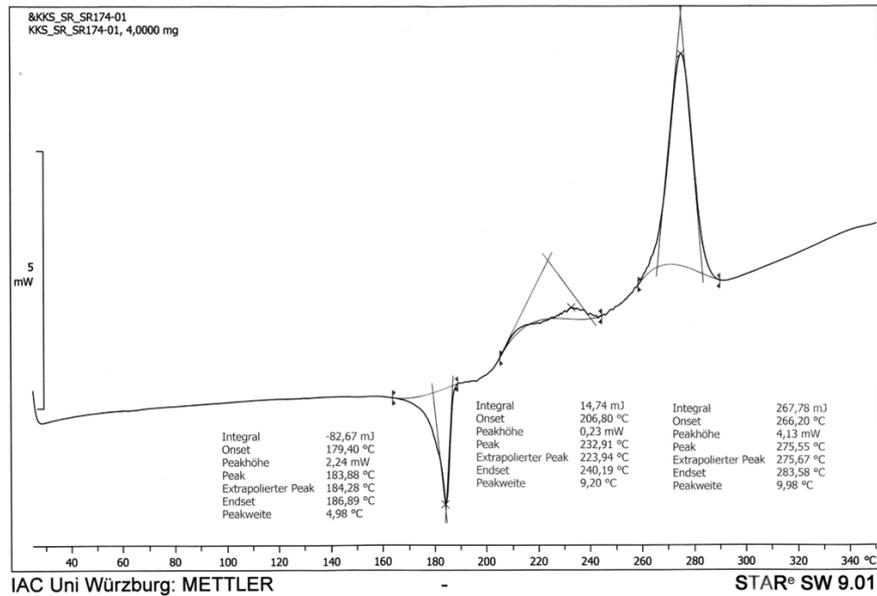


Abbildung 56: DSC-Messung von **84**.

Bei 275 °C ist im DSC-Spektrum ein exothermer Peak zu beobachten. Es wird zunächst angenommen, dass Verbindung **84** durch die hohen Temperaturen eine thermisch induzierte ROP eingeht. Eine erneute DSC-Messung von „**poly-84**“ zeigt, dass eine Verbindung gebildet wurde, mit einem neuen scharf definierten Schmelzpunkt bei 230 °C. Das entspricht dem Schmelzpunkt von elementarem Zinn, so dass davon ausgegangen werden muss, dass sich **84** unter thermischen Bedingungen zersetzt. Weitere Untersuchungen zur Polymerisation von **84** sind noch nicht abgeschlossen, so dass nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob eine Polymerisation oder Zersetzung der Verbindung stattfindet.

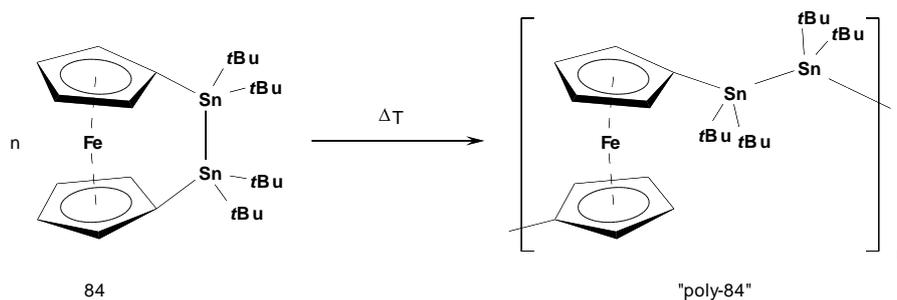


Abbildung 57: Thermisch induzierte ROP von **84** zu „**poly-84**“.

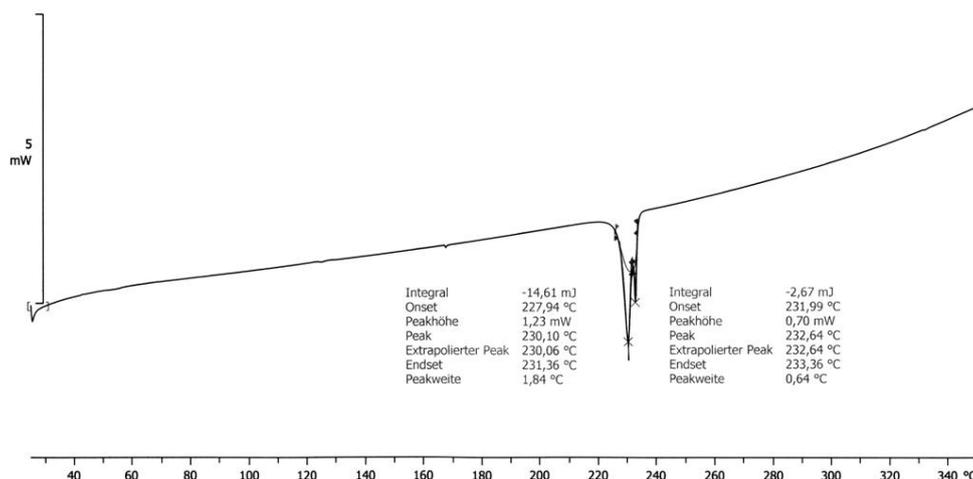


Abbildung 58: DSC-Messung der Zersetzungsprodukte von **84**.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **84** werden bei -30 °C aus Hexan erhalten. Die Verbindung **84** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

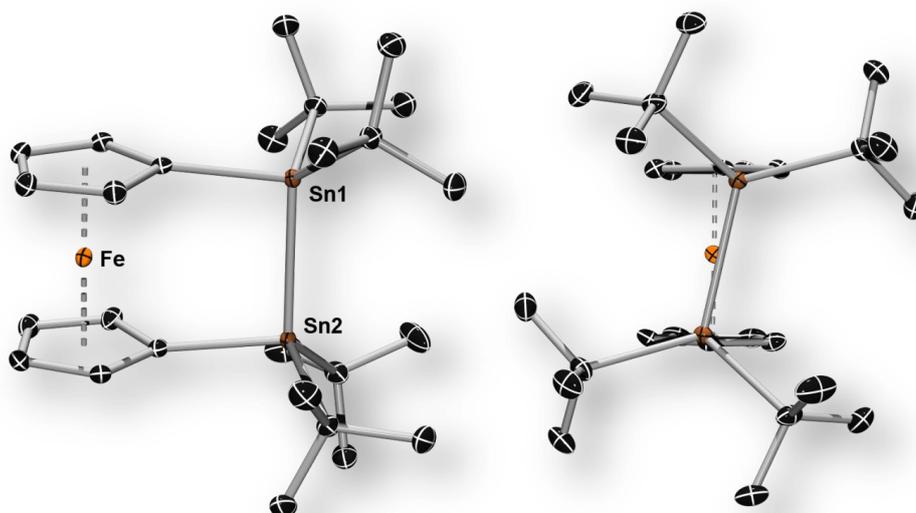


Abbildung 59: Molekülstruktur von **84** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Durch die Kristallstrukturanalyse kann nachgewiesen werden, dass **84** gespannt ist, allerdings ist die Spannung im Molekül nur sehr gering. Das zeigt sich sehr deutlich in dem sehr kleinen Kippwinkel $\alpha = 1.4^\circ$ und dem Deformationswinkel $\delta = 178.8^\circ$. In einer Reihe von [2]Ferrocenophanen zeigt sich, dass **65** ($\alpha = 12.8^\circ$, $\delta = 170.1^\circ$), nicht zuletzt bedingt durch

den kleineren Kovalenzradius und der trigonal-planaren Vorzugsgeometrie um das Bor-Atom deutlich stärker gespannt ist. Vertreter aus der Gruppe 14 wie **56** ($\alpha = 23.2^\circ$, $\delta = 156.8^\circ$),^[77] **57** ($\alpha = 4.2^\circ$, $\delta = 176.5^\circ$)^[78] sowie **59** ($\alpha = 0.7^\circ$, $\delta = 179.4^\circ$)^[80] weisen einen Trend auf, hin zu immer weniger stark gespannten Verbindungen. Verbindung **84** ist jedoch geringfügig stärker gespannt als **59**, folgt aber dem Trend in dieser Reihe. Die Sn–Sn-Bindung ist mit 2.8267(15) Å länger als in der sonst sehr ähnlichen Verbindung **59** mit 2.762(1) Å, was auch auf den sterischen Anspruch der *t*Bu-Gruppen zurückgeführt werden kann.^[80] Im Vergleich zur Struktur von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetraterbutyl-1,2-distannan mit einer Sn–Sn-Bindungslänge von 2.8299(5) Å, kann in Verbindung **84** keine signifikante Änderung der Sn–Sn-Bindungslängen beobachtet werden.^[151] Ähnlich verhält es sich bei erst kürzlich veröffentlichten Wolfram- bzw. Molybdän-Halbsandwichkomplexen mit einer Distannan-Brücke, deren Sn–Sn-Bindungslänge im Vergleich zu 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetraterbutyl-1,2-distannan ebenfalls kaum verändert ist (2.8234(4) bzw. 2.8200(12) Å).^[152] Die Neigungswinkel von **84** mit Werten von $\beta = 7.6^\circ$ und $\beta = 6.9^\circ$ sind kleiner als in **59** ($\beta = 10.3^\circ$; 10.6°), der Torsionswinkel $C_{\text{ipso}}\text{--Ct--Ct'--C'_{\text{ipso}}}$ ist mit $\gamma = 9.9^\circ$ (in **59** beträgt der Torsionswinkel 2.9°) deutlich größer.^[80] Das kann wiederum im deutlich stärker ausgeprägten sterischen Anspruch der *t*Bu-Gruppen begründet sein.

Tabelle 5: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 84.

Sn1–C_{ipso}	2.1631(15)	Sn1–C_{tBu}	2.2054(16); 2.2181(15)
Sn2–C'_{\text{ipso}}	2.1601(15)	Sn2– C_{tBu}	2.2089(16); 2.2091(16)
Sn2–Sn1–C_{ipso}	96.35(4)	γ	9.9
Sn1–Sn2	2.82757(15)	C_{ipso}-Sn1-Sn2-C'_{\text{ipso}}	11.93(6)

2.1.3 Synthese von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]ruthenocenophan

[2]Ruthenocenophane sind bislang in der Literatur kaum bekannt und es wurden nur Verbindungen mit einer Dicarba- oder Disila-Brücke beschrieben. Die Verbindungen wurden alle ausgehend vom dilithiierten Ligandengerüst durch Umsetzung mit einer geeigneten Ru^{II}-Verbindung synthetisiert.^[104;105;153]

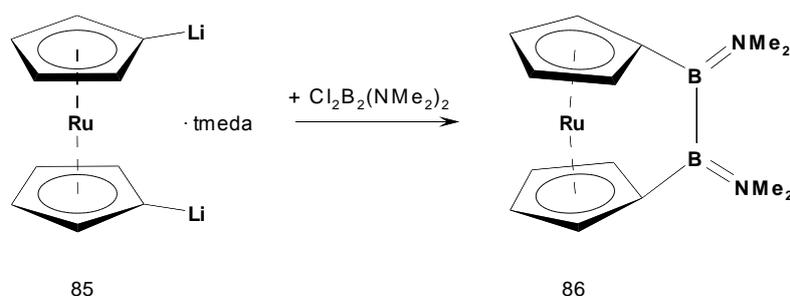


Abbildung 60: Synthese von **86** ausgehend von **85**.

Die Umsetzung einer Suspension von 1,1'-Dilithioruthenocen-tmeda (**85**) mit äquimolaren Mengen 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)-1,2-diboran(4) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Hexan führt nach dem Auftauen auf RT und 16 h Rühren zur Bildung einer gelben Suspension. Nach Filtration und dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum verbleibt ein gelbes Öl. Im ¹H-NMR Spektrum sind neben zwei Multipletts bei 5.05 und 4.60 ppm auch noch zwei Singulets bei 2.80 sowie 2.68 ppm zu beobachten. Das Integrationsverhältnis beträgt 4:4:6:6, was für eine Verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{BNMe}_2)_2]_x$ ($x = 1, 2$) spricht. Im ¹¹B-NMR Spektrum ist nur ein Signal bei 41.3 ppm detektierbar, so dass die Bildung weiterer Bor-haltiger Nebenprodukte ausgeschlossen werden kann. Im ¹H-NMR Spektrum sind neben Ruthenocen auch noch weitere weniger intensive Signale zu beobachten. Als mögliche Nebenprodukte können neben dem [2]Ruthenocenophan (**86**) bzw. dem [2.2]Ruthenocenophan (**87**) auch noch weitere oligomere Verbindungen entstanden sein. Eine Unterscheidung mittels ¹H-NMR Spektroskopie ist nicht möglich, da die Integration sowohl von **86** als auch von **87** identisch ist und im ¹¹B-NMR Spektrum sind die zu erwartenden Signale bei gleicher Verschiebung.

Die Verbindung **86** kann nicht isoliert werden. Durch Sublimation kann lediglich Ruthenocen aus dem gelben Öl entfernt werden. Eine Abtrennung der Nebenprodukte durch Kristallisation ist ebenfalls nicht möglich, da **86** auch bei tiefen Temperaturen nicht als amorphes Pulver

oder in kristalliner Form ausfällt. Eine weitere Charakterisierung, insbesondere eine Kristallstrukturanalyse, die Aufschluss über die genaue Zusammensetzung geben würde, konnte aus diesen Gründen nicht durchgeführt werden.

Eine weitere Methode, **86** zu synthetisieren stellt wie weiter oben bereits für **65** und alle literaturbekannten [2]Ruthenocenophane beschrieben, die Umsetzung einer geeigneten dilithiierten Ligandvorstufe $[(C_5H_4)_2B_2(NMe_2)_2]Li_2$ (**81**) mit einer geeigneten Ru^{II} -Verbindung dar.^[104;105;153]

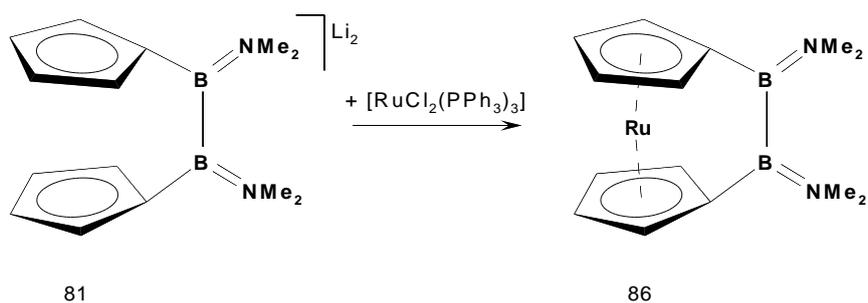


Abbildung 61: Synthese von **86** durch Umsetzung von **81** mit $[RuCl_2(PPh_3)_3]$.

Der dilithiierte Ligand $[(C_5H_4)_2B_2(NMe_2)_2]Li_2$ (**81**) wird in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und mit einer äquimolaren Menge $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ versetzt. Die Reaktionsmischung verfärbt sich beim Auftauen rotbraun. Nach 16 h Rühren bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der verbleibende rotbraune ölige Rückstand wird mit Hexan extrahiert, dabei verfärbt sich das Hexan gelb. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum kann wiederum nur ein gelbes Öl erhalten werden. Im 1H -NMR Spektrum sind als Hauptprodukt die Signale von **86** (siehe oben) und darüber hinaus auch noch die der phenylischen Protonen von PPh_3 zu beobachten. Auch hier können die Nebenprodukte, insbesondere PPh_3 nicht aus dem Öl entfernt werden und das Produkt kann auch nicht als Feststoff oder in kristalliner Form erhalten werden.

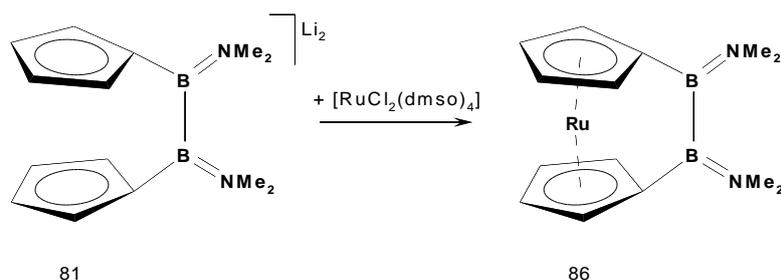


Abbildung 62: Synthese von **86** durch Umsetzung von **81** mit $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$.

Völlig analog wird die dilithiierte Ligandvorstufe $[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]\text{Li}_2$ (**81**) bei tiefen Temperaturen mit $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ umgesetzt. Nach dem Auftauen auf RT wird noch 16 h weitergerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der hellbraune Rückstand wird mit Hexan extrahiert. Es kann wiederum, nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum, ein gelbes Öl isoliert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist **86** als Hauptprodukt zu beobachten. Das noch vorhandene DMSO kann nicht vollständig entfernt werden und eine Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen gelingt ebenfalls nicht.

2.1.4 Synthese von 1,1,2,2-Tetrakis*tert*butyl-1,2-distanna-[2]ruthenocenophan

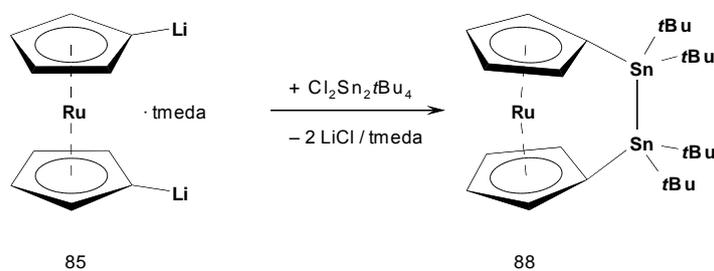


Abbildung 63: Synthese von **88** durch Umsetzung von **84** mit $\text{Cl}_2\text{Sn}_2\text{tBu}_4$.

Bei RT wird zu einer Suspension von **84** in Benzol schnell eine äquimolare Menge 1,1-Dichlor-1,1,2,2-tetratertbutyl-1,2-distannan gegeben und das Reaktionsgemisch weitere 2 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wird mit Hexan extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und aus dem verbleibenden hellgelben Rückstand Ruthenocen durch Sublimation entfernt. Eine Isolierung des Produktes durch Kristallisationsversuche ist nicht gelungen. Eine Trennung mittels Säulenchromatographie führt zur Zersetzung der Verbindung. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sind zwei Multipletts bei 4.82 und 4.78 ppm zu beobachten, sowie ein Singulett bei

1.45 ppm. Das Integrationsverhältnis der Signale beträgt 4:4:36. Die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{H-Sn}}$ und $^4J_{\text{H-Sn}}$ sind nicht aufgelöst. Im ^{13}C -NMR Spektrum sind wie erwartet neben einigen Nebenprodukten vier Signale bei 79.5, 73.8, 33.3 und 32.3 ppm zu beobachten. Diese Befunde sprechen für die Darstellung eines Distanna-[2]ruthenocenophanes (**88**), allerdings kann die Bildung einer dimeren oder oligomeren Verbindung nicht ausgeschlossen werden. Eine vollständige Analytik ist nicht möglich, da die Verbindung **88** nicht isoliert werden kann.

2.1.5 Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]\text{Li}_2$ mit einer Os^{II} -Verbindung

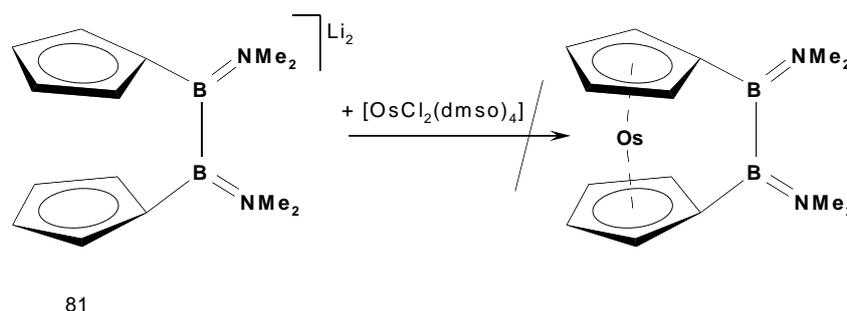


Abbildung 64: Versuch zur Darstellung eines Dibora-[2]osmocenophanes ausgehend von **81**.

Der Verbindung **81** gelöst in THF wird mit $[\text{OsCl}_2(\text{dmsO})_4]$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ analog der in Kapitel 2.1.2 genannten Vorschrift umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird der leicht gelbe, ölige Rückstand NMR spektroskopisch untersucht. Im ^{11}B -NMR Spektrum ist ein Signal bei 45.8 ppm zu beobachten. Das Fehlen von Signalen für die Protonen an den Cp-Ringen, die im ^1H -NMR Spektrum im Bereich von ca. 4 bis 5 ppm zu erwarten sind, lässt darauf schließen, dass kein [2]Osmocenophan dargestellt wurde. Im ^1H -NMR Spektrum sind Signale zu beobachten, die für eine Reptonierung von **81** sprechen.^[148]

2.2 Reaktivität der [2]Ferrocenophane **65** und **84** gegenüber späten Übergangsmetallkomplexen

Herberhold *et al.* zeigten 1997, dass bei der Umsetzung des Distanna-[2]ferrocenophanes **59** mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ das Produkt der oxidativen Addition der Sn–Sn-Bindung an das Platin-Phosphan-Fragment **68** unter Freisetzung von Ethen gebildet wird.^[114;115]

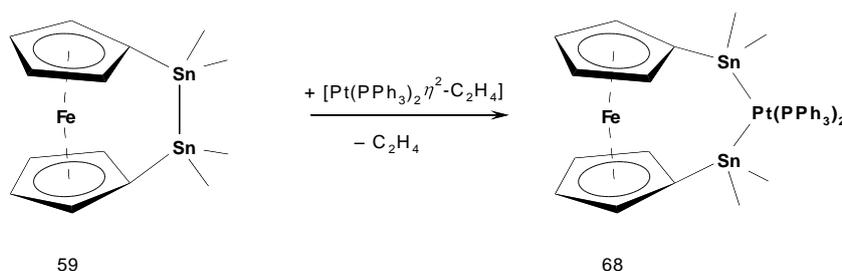


Abbildung 65: Oxidative Addition der Sn–Sn-Bindung von **59** an ein Platin-Phosphan-Fragment.

Durch Zugabe eines Alkins zu **68** konnte im Anschluss die reduktive Eliminierung unter Bildung eines distannylierten Alkens beobachtet werden. Die Umsetzung gelingt mit einer Reihe von unterschiedlich substituierten Alkinen und darüber hinaus konnte die Umsetzung von **59** mit Alkinen auch in Gegenwart von katalytischen Mengen $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ erfolgreich durchgeführt werden. Die Verbindung **68**, die auch strukturell charakterisiert werden konnte, kann daher als katalytisch aktive Spezies angesehen werden.^[114-116]

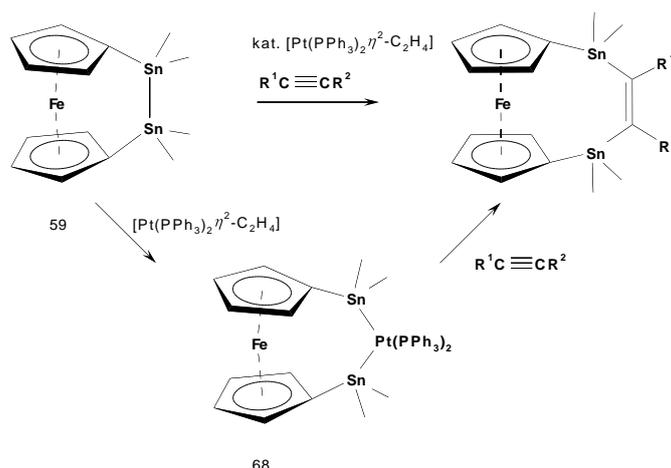


Abbildung 66: Reduktive Eliminierung des Platin-Phosphan-Fragments von **68** nach Zugabe eines Alkins sowie die Platin-katalysierte Umsetzung von **59** mit Alkinen.

Die Umsetzung von organischen Substraten wie zum Beispiel von Alkinen mit Zinn- oder Bor-haltigen Reagenzien ist in der organischen Synthese von großer Bedeutung, unter anderem zum Aufbau neuer funktionalisierter Verbindungen. Um einen Einblick in die Reaktivität von **65** zu bekommen wurde die Verbindung sowohl mit späten Übergangsmetall-Komplexen sowie mit Alkinen umgesetzt.

2.2.1 Oxidative Addition der B–B-Bindung von **65** an ein Platin-Phosphan-Fragment

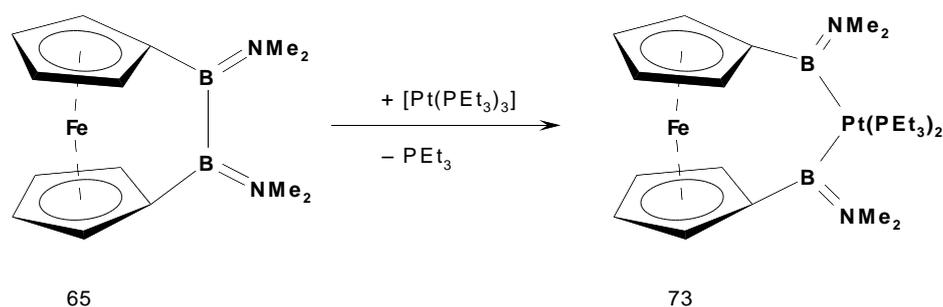


Abbildung 67: Oxidative Addition der B–B-Bindung von **65** an ein Platin-Phosphan-Fragment.

Die oxidative Addition der B–B-Bindung eines gespannten Metallocenophanes an ein spätes Übergangsmetall wird erstmals an Verbindung **65** durchgeführt. Das eingesetzte Platin-Phosphan-Fragment, $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, wird durch Erwärmen von $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ im Hochvakuum auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erzeugt. Die hellgelben Kristalle schmelzen und es bildet sich ein rotes Öl. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit äquimolaren Mengen **65** in Benzol. Nach 2 d Erwärmen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ ist die Reaktion vollständig. Während der Reaktion ist eine Farbänderung der Reaktionslösung von rot nach gelb zu beobachten. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Heptan aufgenommen und über Celite filtriert. Die Lösung wird eingeeengt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ können gelb-grüne Kristalle von **73** erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 85%.

Die Reaktion wird NMR spektroskopisch verfolgt. Durch die oxidative Addition der B–B-Bindung an das Platin-Zentrum ist im ^{11}B -NMR Spektrum eine deutliche Tieffeldverschiebung des Signals von 44.4 auf 61.6 ppm zu beobachten. Im ^{31}P -NMR Spektrum ist ein breites Signal bei 11.35 ppm zu erkennen mit einer Halbwertsbreite von 50 Hz und einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P-Pt}} = 1127.6\text{ Hz}$. Im ^1H -NMR Spektrum sind drei

Allgemeiner Teil

Multipletts bei 4.77, 4.49 und 4.32 ppm im Integrationsverhältnis von 2:4:2 für die Protonen an den Cp-Ringen zu beobachten. Die Signale der NMe₂-Gruppen bei 3.27 bzw. 3.03 ppm sind im Vergleich zur Ausgangsverbindung **65** tieffeldverschoben und die Signale der PEt₃-Gruppen sind bei 1.59 und 0.99 ppm als Multipletts im Integrationsverhältnis 12:18 zu beobachten.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus Heptan bei RT durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Die Verbindung **73** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

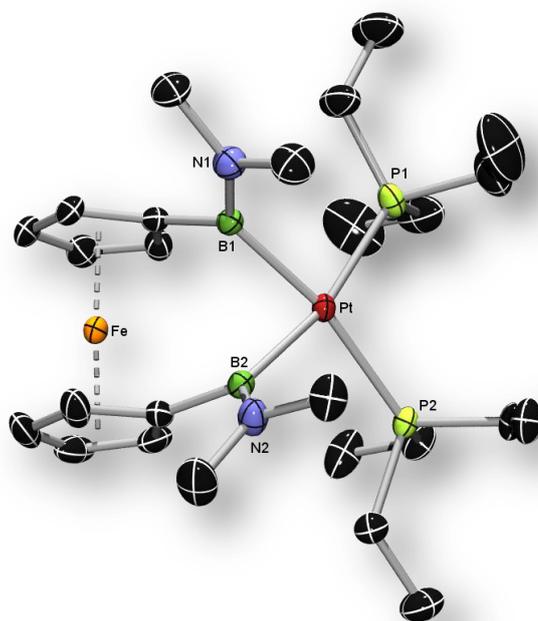


Abbildung 68: Molekülstruktur von **73** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Insertion des Platin-Phosphan-Fragments in die B–B-Bindung führt zu einer deutlichen Verringerung der Ringspannung. Der Kippwinkel verringert sich von $\alpha = 12.8^\circ$ in **65** auf nur noch $\alpha = 5.0^\circ$ in **73** und der Deformationswinkel vergrößert sich von $\delta = 170.1^\circ$ auf $\delta = 175.7^\circ$. Die Substituenten um das Platin-Zentrum sind verzerrt quadratisch-planar koordiniert, die Winkelsumme beträgt 360° . Die beiden Cp-Ringe stehen auf Lücke, im Vergleich zu **65** hat sich der Torsionswinkel $C_{\text{ipso}}\text{--Ct--Ct'--C'}_{\text{ipso}}$ von $\gamma = 16.0^\circ$ auf 5.8°

verkleinert. Alle Bindungslängen und -winkel liegen im Bereich von bereits bekannten 1,3-Dibora-2-platina-[3]metalloenophanen und -arenophanen.^[118;119;149;154]

Tabelle 6: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **73**.

Pt–B1	2.116(3)	Pt–B2	2.109(3)	B1–Pt–B2	75.42(11)
Pt–P1	2.3402(7)	Pt–P2	2.3322(7)	P1–Pt–P2	100.75(3)
B1–N1	1.414(4)	B2–Pt–P1	166.23(8)	B1–Pt–P1	90.88(8)
B2–N2	1.408(4)	B1–Pt–P2	167.88(8)	B2–Pt–P2	93.01(8)
B1–C_{ipso}	1.589(4)	B2–C_{ipso}	1.597(4)		
Σ∠ Pt	360.06	Σ∠ B1	360.0	Σ∠ B2	359.97

2.2.2 Versuche zur Umsetzung von **65** mit Iridium- bzw. Rhodium-Übergangsmetallkomplexen

Neben Platin-Phosphan-Fragmenten wird versucht, die B–B-Bindung oxidativ an weitere späte Übergangsmetallkomplexe wie Iridium- oder Rhodium-Phosphan-Komplexe zu addieren. Bislang sind keine Reaktionen literaturbekannt, die die Reaktivität von gespannten [2]Metalloenophanen mit anderen Übergangsmetallkomplexen als Platin oder Palladium behandeln. Allerdings sind zahlreiche Iridium- sowie Rhodium-Komplexe bekannt, die durch oxidative Addition einer B–B-Bindung an ein Übergangsmetall-Phosphan-Fragment synthetisiert wurden.^[155]

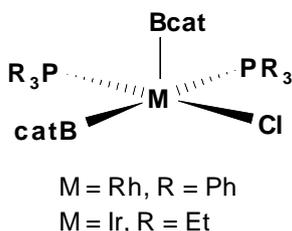


Abbildung 69: Produkt der oxidativen Addition von B_2Cat_2 an Iridium- sowie Rhodium-Phosphan-Komplexe.

Allgemeiner Teil

Dazu werden verschieden Rhodium- bzw. Iridium-Phosphan-Komplexe mit **65** analog den Bedingungen der Platin-Insertion umgesetzt.

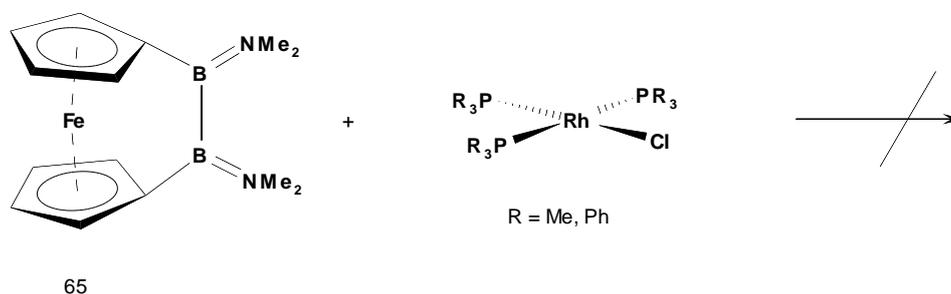


Abbildung 70: Versuche zur Insertion von Rhodium-Komplexen in die B–B-Bindung von **65**.

Umsetzung von 65 mit [(PR₃)₃ClRh] (R = Me, Ph). – Bei der Umsetzung von **65** mit einem geringen Überschuss Wilkinson-Katalysator [(PPh₃)₃ClRh] oder mit [(PMe₃)₃ClRh] in CH₂Cl₂ bzw. C₆D₆ kann bei RT auch nach mehreren Tagen keine Reaktion beobachtet werden. Sowohl im ¹¹B- als auch im ³¹P-NMR Spektrum sind nur die Signale der Ausgangsverbindungen zu beobachten. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösungen auf 40 °C zeigt die Reaktionskontrolle mittels NMR Spektroskopie, dass das Signal von **65** im ¹¹B-NMR Spektrum auch nach mehreren Tagen unverändert zu beobachten ist. Die Signale im ³¹P-NMR Spektrum der entsprechenden Rhodium-Verbindungen [(PPh₃)₃ClRh] bzw. [(PMe₃)₃ClRh] sind allerdings nicht mehr zu beobachten. Stattdessen ist jeweils nur noch ein sehr breites Signal detektierbar. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch Temperaturerhöhung die Übergangsmetallkomplexe deaktiviert wurden.^[155]

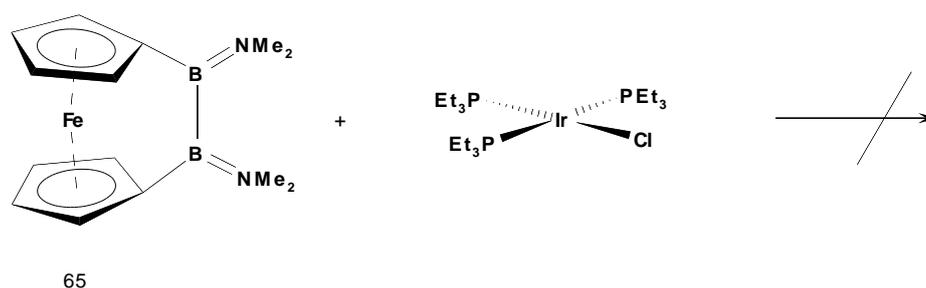


Abbildung 71: Versuch zur Umsetzung von [(PEt₃)₃ClIr] mit **65**.

Umsetzung von 65 mit [(PEt₃)₃ClIr]. – Zu einer Lösung von **65** in THF wird ein Äquivalent [(PEt₃)₃ClIr] gegeben. Auch nach mehreren Tagen kann im ¹¹B-NMR Spektrum keine Veränderung beobachtet werden. Nach dem Erwärmen auf 60 °C für 6 h ist im ¹¹B-NMR

Spektrum nur das unveränderte Signal von **65** zu beobachten. Im ^{31}P -NMR Spektrum sind allerdings eine Vielzahl Signale detektierbar, die nicht weiter ausgewertet werden können. Es ist für einige Iridium-Komplexe bekannt, dass in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen C–H-Aktivierung erfolgen kann, wobei sowohl das Lösungsmittel, als auch **65** als Reaktionspartner in Frage kommen können.

2.2.3 Versuche zur Umsetzung von **65** mit $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$

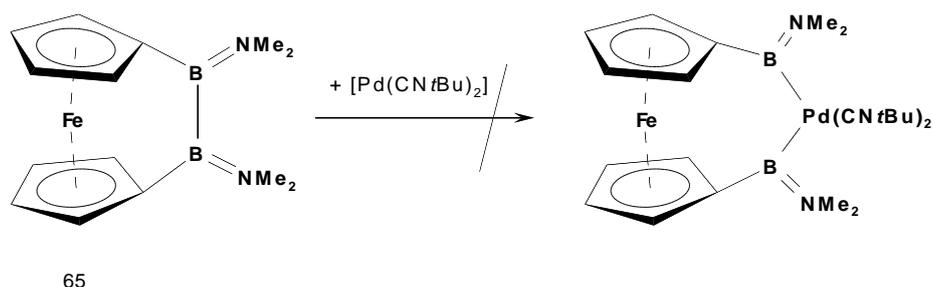


Abbildung 72: Umsetzung von **65** mit $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$.

Des Weiteren wird die Umsetzung von **65** mit $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ durchgeführt, da bislang keine oxidative Addition der B–B-Bindung an ein Palladium-Fragment beobachtet wurde. Zu einer Lösung von **65** in C_6D_6 wird bei RT eine Lösung von $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ in C_6D_6 gegeben. Sofort nach der Zugabe verfärbt sich das Reaktionsgemisch schwarz. Nach Zentrifugation setzt sich elementares Palladium als schwarzer Feststoff ab. Die überstehende gelbe Lösung wird abdekantiert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Nach der Aufarbeitung kann das Produkt NMR spektroskopisch identifiziert werden. Es handelt sich nicht um das Produkt der oxidativen Addition der B–B-Bindung an ein Palladium-Fragment, sondern stattdessen erfolgt die Zersetzung von $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ und der Ligand $\text{CN}t\text{Bu}$ insertiert in die B–B-Bindung. Bei der neu gebildeten Verbindung handelt es sich um 1,3-Bis(dimethylamino)dibora-2-*tert*butylisonitril-[3]ferrocenophan (**89**).

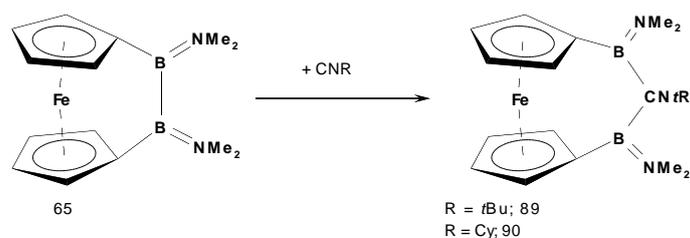


Abbildung 73: Umsetzung von **65** mit $\text{CN}t\text{Bu}$ bzw. CNCy zu **89** und **90**.

Die Verbindungen **89** bzw. **90** wurden alternativ auch durch die direkte Diborierung von CN*t*Bu bzw. CNCy mit **65** als Produkte erhalten.^[156] Die Insertion eines Palladium-Fragments mit [Pd(CN*t*Bu)₂] ist nicht möglich, da die Liganden zu schwach an das Zentralmetall gebunden sind bzw. zu reaktiv sind und somit die Konkurrenzreaktion bevorzugt stattfinden kann.

2.2.4 Reaktivität von 1,3-Dibora-2-platina-[3]ferrocenophan mit Alkinen

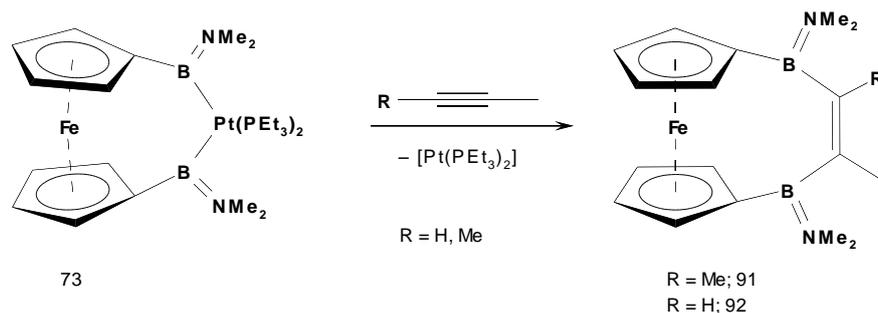


Abbildung 74: Umsetzung von **73** mit Alkinen zu **91** bzw. **92**.

„Stöchiometrische“ Umsetzung von **65** mit 2-Butin. – Um die Reaktivität von **73** mit Alkinen zu untersuchen wird zu der isolierten Verbindung **73** gelöst in C₆D₆ ein zehnfacher Überschuss 2-Butin bei RT gegeben. Nach 2 h verändert sich die Farbe von gelb nach orange. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert. Bei –30 °C fällt aus der Lösung ein orangefarbener Feststoff aus, der noch mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Die Ausbeute an **91** liegt bei 52%. Im ¹¹B-NMR Spektrum ist ein deutlicher Hochfeldshift von 61.6 auf 40.6 ppm zu beobachten. Im ¹H-NMR Spektrum sind zwei Multipletts bei 4.28 und 4.18 ppm für die Protonen an den Cp-Ringen, zwei Singulettts bei 2.68 und 2.63 ppm für die an den NMe₂-Gruppen, sowie ein Singulett bei 0.99 ppm für die Protonen der Me-Gruppen der Alken-Einheit zu beobachten. Das ¹³C-NMR Spektrum zeigt unter anderem ein stark tieffeldverschobenes Signal bei 143.8 ppm für die quartären Kohlenstoff-Atome der neu eingeführten Alkeneinheit.

„Stöchiometrische“ Umsetzung von **65** mit Propin. – Die Umsetzung von **73** mit einem zehnfachen Überschuss 2-Propin erfolgt völlig analog. Die Ausbeute nach Aufarbeitung des in diesem Fall unsymmetrisch verbrückten Produktes **92** beträgt 58%. Im ¹¹B-NMR Spektrum ist auch hier eine Verschiebung des Signals zu hohem Feld auf 40.7 ppm zu beobachten. Da

die Verbindung unsymmetrisch ist, wären zwei Signale zu erwarten, dies kann hier allerdings nicht beobachtet werden. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bietet sich allerdings ein etwas komplexeres Bild. Für die Protonen an den Cp-Ringen sind Signale bei 4.30, 4.24 und 4.21 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 4:2:2 zu beobachten. Die beiden NMe_2 -Gruppen ergeben vier Singulets bei 2.69, 2.67, 2.65 und 2.61 ppm (je drei Protonen) und ein Singulett ist für die Me-Gruppe am Alken bei 2.14 ppm zu beobachten. Ein weiteres stark tieffeldverschobenes Singulett ist bei 6.44 ppm zu beobachten und kann der C-H-Gruppe der Alken-Einheit zugeordnet werden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum sind für die quartären Kohlenstoff-Atome der Alken-Einheit zwei Signale bei 156.0 und 139.3 ppm zu beobachten.

2.2.5 Reaktivität von **65** mit Alkinen in Gegenwart eines Platin-Katalysators

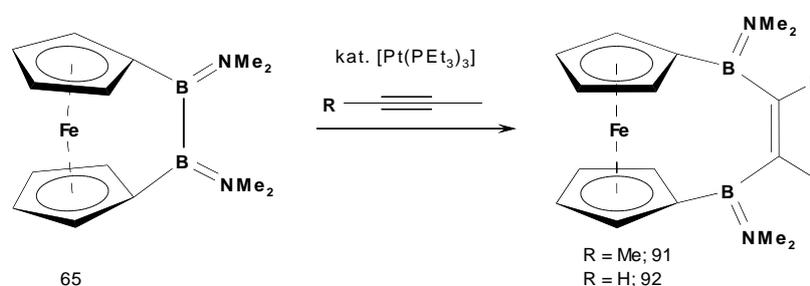


Abbildung 75: Homogen katalysierte Diborierung von Alkinen.

Diborierung von 2-Butin bzw. Propin durch homogene Katalyse. – Die Umsetzung von **65** mit einem Alkin zu den entsprechenden diborierten Alkenen **91** bzw. **92** erfolgt auch, wenn $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ in katalytischen Mengen zugegeben wird. Dazu werden zu **65** gelöst in C_6D_6 5 Mol-% $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ (bezogen auf die eingesetzte Menge **65**) gegeben und 1 h auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach dem Abkühlen auf RT werden 10 Äquivalente des entsprechenden Alkins Propin bzw. 2-Butin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird erneut auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und der Reaktionsverlauf NMR spektroskopisch verfolgt. Nachdem die Ausgangsverbindung **65** im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nicht mehr nachweisbar war, werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und über Celite filtriert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ fällt ein orangefarbenes Pulver aus, das noch mit kaltem Pentan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet wird. Die Umsetzung mit 2-Butin erfolgt innerhalb von 2 d und die Ausbeute an **91** liegt bei 68%. Die Umsetzung mit Propin verläuft schneller und bereits nach einer Reaktionsdauer von nur 1 d kann das Produkt **92** mit einer Ausbeute von 75% isoliert werden.

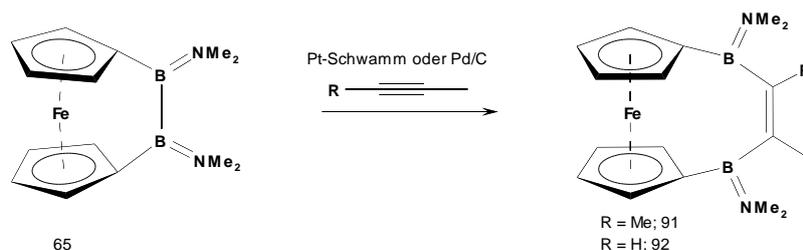


Abbildung 76: Heterogen katalysierte Diborierung von Alkinen.

Diborierung von 2-Butin bzw. Propin durch heterogene Katalyse mit Platin-Schwamm bzw. Palladium/Aktivkohle. – In einem J. Young NMR Röhrchen wird **65** vorgelegt, dazu werden 6 Mol-% Platin-Schwamm oder Palladium/Aktivkohle gegeben (jeweils bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge **65**) und anschließend ein zehnfacher Überschuss des entsprechenden Alkins. Das Reaktionsgemisch wird in einem Heizbad auf 100 °C erwärmt und die Reaktion NMR spektroskopisch verfolgt. In allen Fällen ist die Reaktionsdauer deutlich erhöht. Sie variiert von 5 bis 6 d bei der Umsetzung von **65** mit Propin und verlängert sich auf bis zu 14 d bei der Umsetzung von **65** mit 2-Butin und Palladium/Aktivkohle als Katalysator. Nachdem die Reaktionen vollständig waren, werden die Reaktionsgemische durch Filtration über Celite von unlöslichen Bestandteilen befreit und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten an **91** und **92** sind höher und liegen im Bereich von 90%.

Tabelle 7: Übersicht über die gewählten Bedingungen, Reaktionsdauer sowie der Ausbeuten bei der Diborierung von Propin und 2-Butin mit **65**.

	stöchiometrisch	katalytisch		
Katalysator		PtPEt ₃	Pt-Schwamm	Pd/C
ansa-Verbindung	73	65	65	65
Mol-% Katalysator		5	6	6
T [°]	RT	80	100	100
t [d]; 92	spontan	1	5	6
t [d]; 91	spontan	2	8	14
Ausbeute [%]; 92	52	68	95	91
Ausbeute [%]; 91	58	75	89	90

2.2.6 Triferrocenyl-diboroxin

Nachdem mit den einfachen Alkinen 2-Butin und Propin die Umsetzung zu den entsprechenden diborierten Alkenen **91** und **92** gelungen ist, sollten weitere Alkine auf ihre Reaktivität bezüglich der Diborierung untersucht werden. Die Umsetzung von 4-Methylphenylacetylen mit **65** in Gegenwart von 5 Mol-% [Pt(PEt₃)₃] als Katalysator und C₆D₆ als Lösungsmittel gelingt allerdings nicht. Das Alkin wurde direkt ohne weitere Reinigung eingesetzt. Nach einigen Tagen sind in den NMR Spektren nicht die zu erwartenden Signale zu beobachten, sondern eine Vielzahl an Signalen, die nicht weiter zugeordnet werden können. Ein orangefarbener Kristall kann aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Durch Spuren von Feuchtigkeit oder/und Sauerstoff bildet sich eine Verbindung der Formel [$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}\}_3(\text{B}_3\text{O}_3)_2$], ein Triferrocenyl-diboroxin, (**93**) das auch nicht reproduziert werden kann.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2* aus, mit vier unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, die sich in den Bindungslängen und -winkeln kaum unterscheiden. Deswegen wird nur ein Molekül exemplarisch für alle anderen diskutiert.

Die hochsymmetrische Verbindung hat die Form eines Zahnrades. Die B–O-Bindung ist zwischen 1.363(7) und 1.393(6) Å lang und die durchschnittliche Bindungslänge liegt bei 1.378 Å. Sehr ähnliche B–O-Bindungslängen werden für das Triferrocenyl-boroxin berichtet, mit einem Durchschnittswert für die B–O-Bindungslänge von 1.378 Å^[157] und auch bei eine Reihe weiterer Boroxine wurden durchschnittliche B–O-Bindungslängen von ca. 1.381 Å beobachtet.^[158-161] Die Bindungswinkel B–O–B, O–B–O sowie C–B–O liegen alle sehr nahe bei 120°.

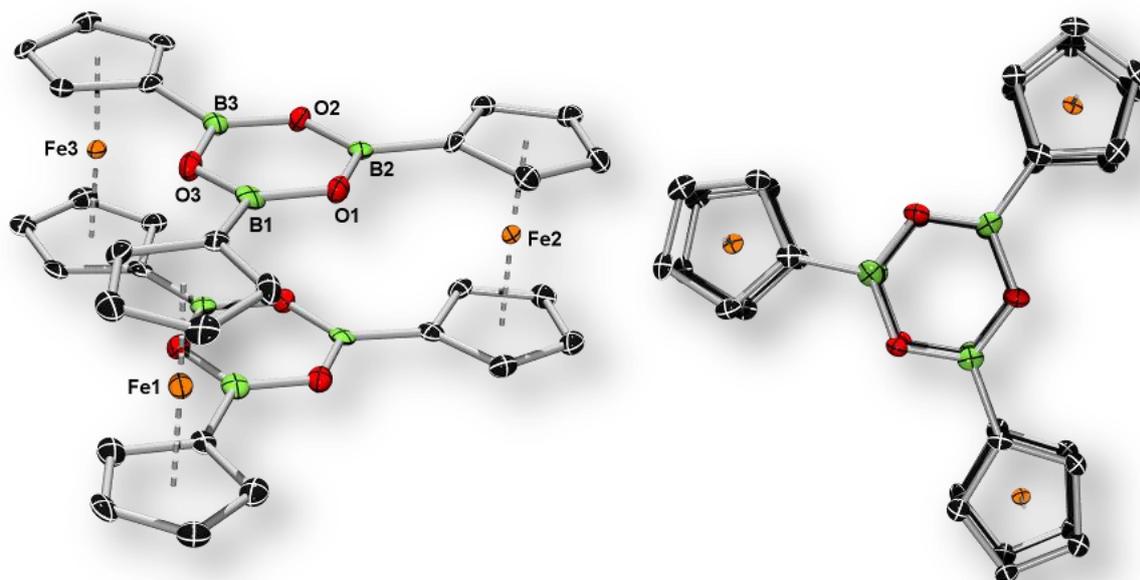


Abbildung 77: Molekülstruktur von **93** (links) und eine alternative Ansicht (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Sowohl die Ebenen der Cp-, als auch die der Boroxin-Ringe stehen nahezu perfekt parallel zueinander. Zudem sind die Torsionswinkel der Ferrocenyl-Einheiten ($C_{\text{ipso}}-C_{\text{cent}}-C_{\text{cent}}'-C_{\text{ipso}}'$) sehr nahe bei 0° .

Tabelle 8: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **93**.

B–O (min)	1.363(7)	B–O (max)	1.393(6)	B–O (\emptyset)	1.378
B–C_{ipso} (min)	1.532(7)	B–C_{ipso} (max)	1.552(8)	B–C_{ipso} (\emptyset)	1.542
δ Fe1	176.7	δ Fe2	176.7	δ Fe3	177.5
B–O–B (min)	119.4(4)	B–O–B (max)	121.3(4)	B–O–B (\emptyset)	120.4
O–B–O (min)	119.1(5)	O–B–O (max)	120.1(4)	O–B–O (\emptyset)	119.6
C–B–O (min)	118.0(5)	C–B–O (max)	122.6(4)	C–B–O (\emptyset)	120.2

2.2.7 Versuche zur Umsetzung von **65** mit Übergangsmetallcarbonylen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, reagieren Sila- sowie Bora-[1]ferrocenophane mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ unter Insertion in die Fe–Cp-Bindung bzw. mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ unter Fe–Cp-Bindungsspaltung unter Ausbildung einer Trimetalla-Verbindung.

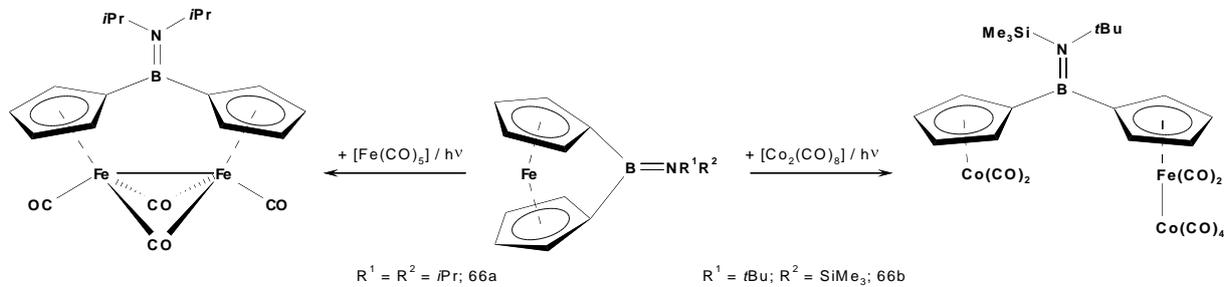


Abbildung 78: Reaktivität von **60** bzw. **66** gegenüber $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.

Die Reaktivität von Dibora-[2]ferrocenophan bei der Umsetzung mit Übergangsmetall-Carbonylen wurde bislang noch nicht untersucht.

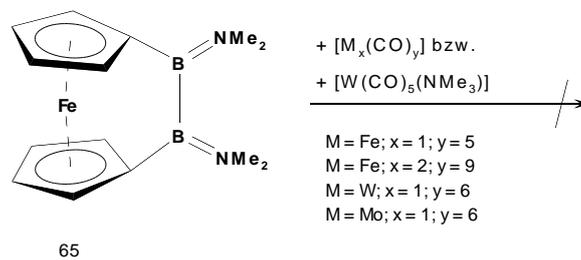


Abbildung 79: Umsetzung von **65** mit Übergangsmetall-Carbonylen unter thermischen und photolytischen Bedingungen.

Umsetzung von **65 mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.** – Die Umsetzung von **65** in Hexan oder THF in Gegenwart von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ durch Erwärmen führt auch nach 3 d zu keiner Veränderung in den NMR Spektren. Erfolgt der Versuch unter photolytischen Bedingungen, so kann auch nach mehrstündigem Bestrahlen keine Reaktion beobachtet werden. In den ^1H - sowie ^{11}B -NMR Spektren ist nur das Edukt **65** detektierbar. Daraufhin werden die Versuche abgebrochen.

Umsetzung von **65 mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.** – Der Versuch, **65** mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ in THF umzusetzen, führt weder bei RT, noch beim Erwärmen auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Reaktion. Wird die Reaktion unter photolytischen Bedingungen durchgeführt, so sind wiederum nur die

Allgemeiner Teil

Ausgangsverbindungen in den NMR Spektren detektierbar, so dass keine weiteren Versuche unternommen werden.

Umsetzung von 65 mit $[M(CO)_6]$ ($M = Mo, W$). – Neben den Metallcarbonylen der Gruppe 8 werden auch Metallcarbonyle der Gruppe 6 mit **65** umgesetzt. Sowohl bei dem Versuch $[W(CO)_6]$ mit **65** umzusetzen, als auch bei dem Versuch, eine Reaktion zwischen **65** und $[Mo(CO)_6]$ zu erreichen, kann weder bei RT, noch nach dem Erwärmen auf 100 °C für mehrere Tage oder nach mehrstündiger Photolyse eine Veränderung in den NMR Spektren von **65** beobachtet werden. Die Versuche werden daraufhin abgebrochen.

Umsetzung von 65 mit $[W(CO)_5NMe_3]$. – Auch der Versuch, **65** mit $[W(CO)_5NMe_3]$ unter thermischen Bedingungen umzusetzen gelingt nicht, obwohl die Abspaltung der NMe_3 -Gruppe bei Temperaturerhöhung sehr leicht erfolgt.

Es ist davon auszugehen, dass die Triebkraft der Reaktion die Verringerung der Ringspannung ist. In **60** beträgt der Kippwinkel mehr als $\alpha = 35^\circ$ und durch die Reaktion mit $[Fe(CO)_5]$ bzw. $[Co_2(CO)_8]$ wird eine signifikante Verringerung der Ringspannung und damit einhergehend eine Stabilisierung der daraus resultierenden Verbindung erreicht. Diese Triebkraft fehlt in Verbindung **65**, da der Kippwinkel nur $\alpha = 12.8^\circ$ beträgt.

2.2.8 Umsetzung von 84 mit $[Pd(CNtBu)_2]$

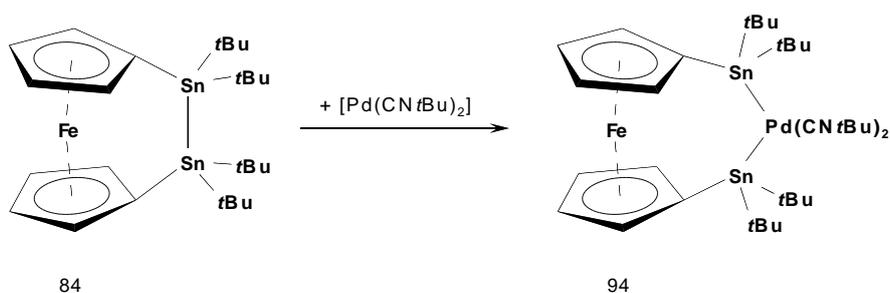


Abbildung 80: Umsetzung von **84** mit $[Pd(CNtBu)_2]$.

Die Umsetzung von **84** mit $[Pd(CNtBu)_2]$ führt nach einem Tag bei RT zur Bildung von zusätzlichen neuen Signalen im 1H -NMR Spektrum. Neben den Signalen für **84** können zwei neue Multipletts bei 4.49 und 4.40 ppm, sowie zwei Singulettts bei 1.60 und 0.99 ppm beobachtet werden. Die Kopplungskonstante beträgt $^3J_{H-Sn} = 54/56$ Hz. Das Integrationsverhältnis der neuen Signale im 1H -NMR Spektrum kann auf 4:4:36:18 bestimmt

werden, was dem Produkt (**94**) der oxidativen Addition der Sn–Sn-Bindung an $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ entspricht. Eine vollständige Umsetzung auch nach erneuter Zugabe von $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ gelingt nicht. Der Versuch, durch Erwärmen eine vollständige Umsetzung zu erreichen schlägt ebenfalls fehl. In der Reaktionskontrolle mittels ^1H -NMR Spektroskopie können nach dem Erwärmen keine Signale mehr für das Insertionsprodukt **94** detektiert werden.

2.2.9 Versuch zur Umsetzung von **84** mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

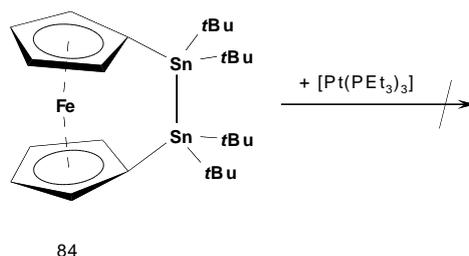


Abbildung 81: Versuch zur Umsetzung von **84** mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$.

Der Platin-Komplex $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ wird in C_6D_6 vorgelegt und eine orangefarbene Lösung von **84** gelöst in C_6D_6 wird zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Tage auf zunächst $60\text{ }^\circ\text{C}$, später auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. In den ^1H - sowie ^{31}P -NMR Spektren können nur die Ausgangsverbindungen detektiert werden. Der sterische Anspruch der *t*Bu-Gruppen verhindert möglicherweise, dass das Platin-Phosphan-Fragment in die Sn–Sn-Bindung insertieren kann. Der Versuch wird daraufhin abgebrochen.

2.3 Untersuchung der Reaktivität von E–E-Bindungen gegenüber Hauptgruppenelementen

2.3.1 Versuche zur Umsetzung von Diboran(4)-Verbindungen mit Gruppe 16 Elementen

Es ist bekannt, dass **59** mit Elementen der Gruppe 16 reagiert und das Produkt der oxidativen Addition der Sn–Sn-Bindung an ein Hauptgruppenelement zur Folge hat. Auf diesem Weg ist es möglich 1,3-Distanna-2-chalcogena-[3]ferrocenophane zu synthetisieren.^[100]

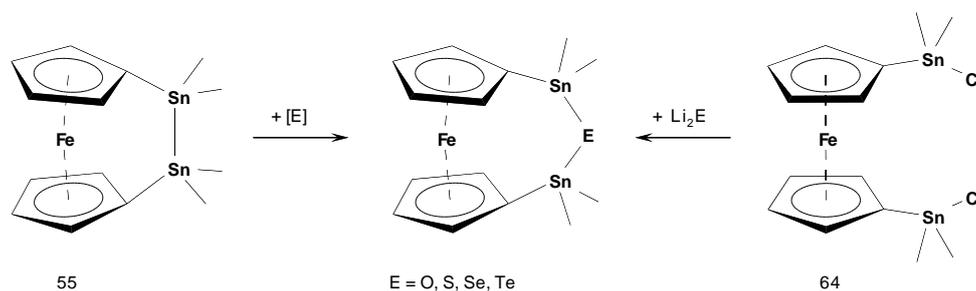


Abbildung 82: Synthese von 1,3-Distanna-2-chalcogena-[3]ferrocenophanen ausgehend von **59** bzw. **64**.

Erst in jüngster Zeit wurde die völlig analoge Reaktivität bei *ansa*-Halbsandwichkomplexen ebenfalls nachgewiesen.^[152]

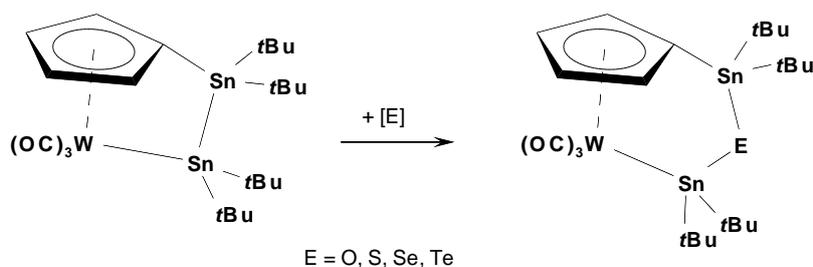


Abbildung 83: Insertion von Gruppe 16 Elementen in die Sn–Sn-Bindung eines Wolfram *ansa*-Halbsandwichkomplexes.

Für Verbindungen, die über eine B–B-Bindung verfügen, wurde die Insertion von Gruppe 16 Elementen bisher nicht in der Literatur beschrieben. Allerdings sind die Verbindungen vom Typ 1,3-Dibora-2-chalcogena-[3]ferrocenophan bekannt. Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von 1,1'-Bis[chlor(dimethylamino)boryl]ferrocen mit den entsprechenden Lithiumsalzen Li_2E ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

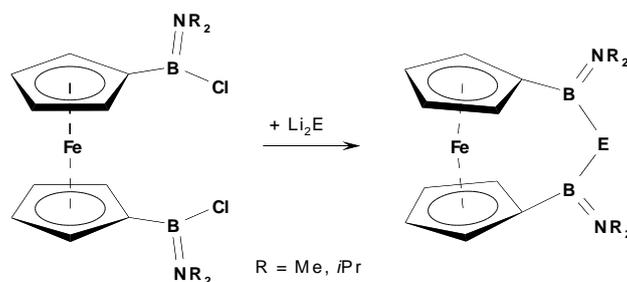


Abbildung 84: Umsetzung von 1,1'-Di(chloraminoboryl)ferrocenen mit Li_2E ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

2.3.2 Umsetzung von **84** mit elementarem Schwefel

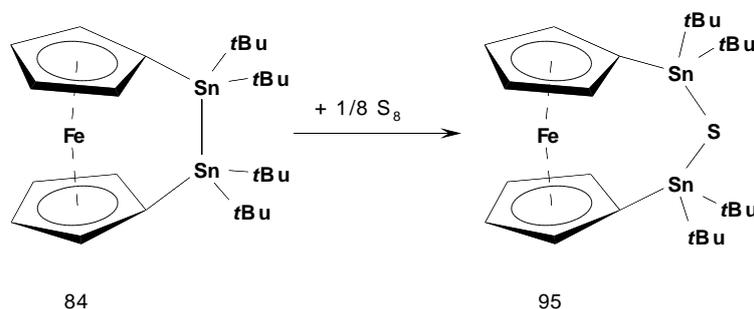


Abbildung 85: Insertion von Hauptgruppenelementen in die Sn–Sn-Bindung von **84**.

Die Umsetzung von **84** mit elementarem Schwefel in C_6D_6 bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ führt nach 5 d zur Bildung von 1,3-Distanna-2-thia-[3]ferrocenophan (**95**). Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand in Hexan aufgenommen und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ kann das Produkt in Form orangefarbener Kristalle erhalten werden. Die NMR Spektren, die der Reaktionskontrolle dienen, lassen auf einen nahezu quantitativen Verlauf schließen; ein Nebenprodukt ist im Verlauf der Reaktion nicht detektierbar. Die isolierte Ausbeute an **95** beträgt 84%. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist das Signal für die Protonen an den *t*Bu-Gruppen leicht hochfeldverschoben auf 1.42 ppm. Darüber hinaus können die Kopplungskonstanten auf $^3J_{\text{H-Sn}} = 74/77\text{ Hz}$ bestimmt werden. Die Protonen an den Cp-Ringen sind von 4.41 bzw.

Allgemeiner Teil

4.32 ppm auf 4.27 sowie 4.15 ppm hochfeldverschoben. Im ^{119}Sn -NMR Spektrum ist ein im Vergleich zur Ausgangsverbindung **84** tieffeldverschobenes Signal bei 36.1 ppm detektierbar mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{Sn-Sn}} = 215$ Hz.

Der Schmelzpunkt von Verbindung **95** kann mittels DSC-Messung auf 109 °C bestimmt werden. **95** kann unter Schutzgasatmosphäre bei RT ohne Anzeichen von Zersetzung über mehrere Monate gelagert werden. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können aus Hexan bei -30 °C erhalten werden. Die Verbindung **95** kristallisiert in gelben Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $P2/n$ aus.

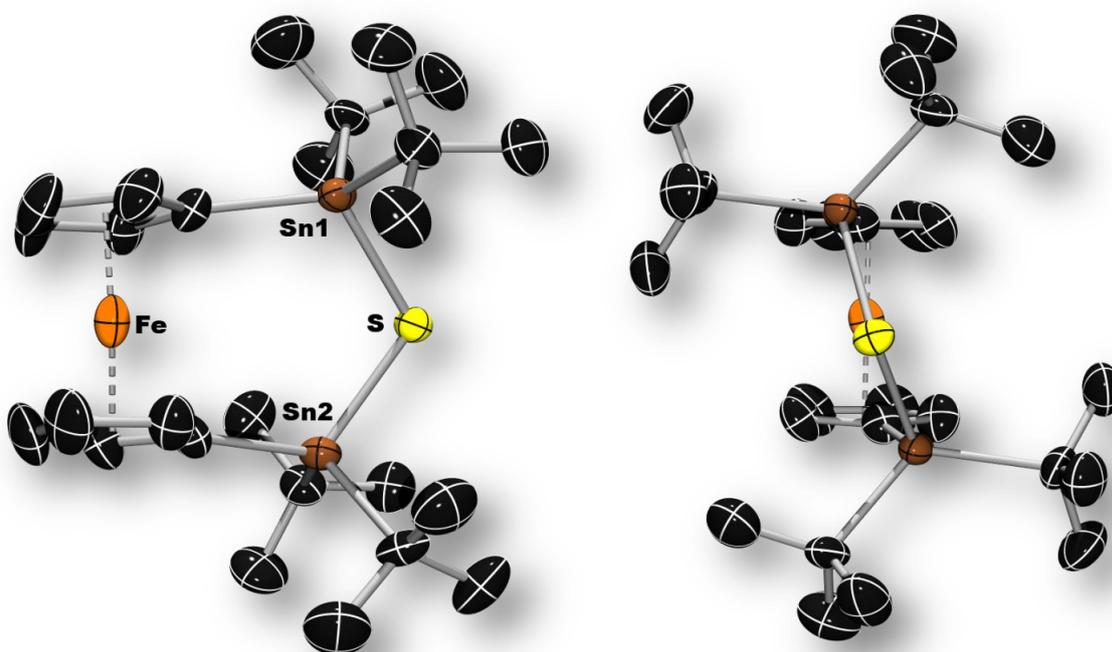


Abbildung 86: Molekülstruktur von **95** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Verbindung **95** ist wiederum gespannt, allerdings ist durch die dreiatomige Brücke der Kippwinkel $\alpha = 3.1^\circ$ auf der Seite, die der Brücke abgewandt ist. Darüber hinaus ist der Deformationswinkel mit $\delta = 176.9^\circ$ größer als in der Ausgangsverbindung (siehe oben). Die Sn-C_{ipso}-Bindungslängen betragen jeweils 2.130(2) Å, was verglichen mit **84** (2.160(2)Å) etwas kürzer ist. In der strukturell verwandten Verbindung $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SnMe}_2\text{SSnMe}_2]$ (**96**)

sind sowohl der Kipp- als auch der Deformationswinkel mit Werten von $\alpha = 3.3^\circ$ bzw. $\delta = 177.3^\circ$ fast identisch zu denen in Verbindung **95**.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der 1,3-Distanna-2-thia-[3]ferrocenophane **95** und **96**.

	95	96		95	96
α	3.1	3.3	δ	176.9	177.3
Sn–S–Sn	110.4	104.2	β	4.0	3.2; 2.2
Sn–S	2.410(4)	2.409(1); 2.410(0)			

Die Reaktivität von **95** mit PBU_3 wird untersucht, da bekannt ist, dass bei der Umsetzung von **74** bzw. $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SSeS}]$ (**97**) mit PBU_3 die Polymerisation initiiert wird. Mechanistische Untersuchungen legen nahe, dass die Ursache für die Polymerisation nicht der Abbau von Ringspannung ist, sondern die Eliminierung des zentralen Atoms in der Brücke.^[123]

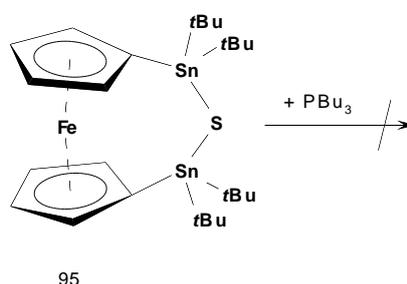


Abbildung 87: Umsetzung von **95** mit PBU_3 .

In einem NMR Röhrchen wird PBU_3 im Überschuss zu einer Lösung von **95** in C_6D_6 gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zunächst bei RT gelagert und anschließend für 3 d in einem Heizbad auf 80°C erwärmt. In den ^1H - sowie ^{31}P -NMR Spektren können keine Veränderungen beobachtet werden, woraufhin der Versuch abgebrochen wird. Eine Reaktion erfolgt nicht, da entweder der sterische Anspruch der *t*Bu-Gruppen zu groß ist oder die Eliminierung von Schwefel durch PBU_3 aus der Sn–S–Sn-Brücke grundsätzlich nicht möglich ist.

2.3.3 Umsetzung von **84** mit elementarem rotem Selen

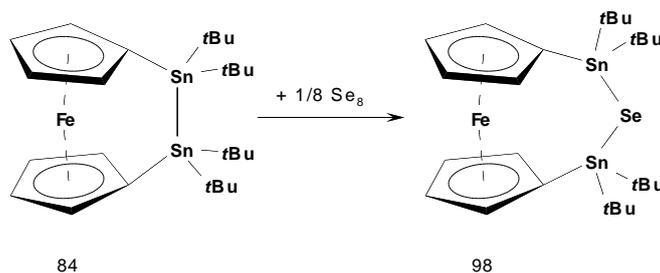


Abbildung 88: Synthese von **98** durch Umsetzung von **84** mit rotem Selen.

Die Umsetzung von **84** mit einem Überschuss an rotem Selen in C₆D₆ in einem Heizbad bei 80 °C führt nach 5 d zur vollständigen Umsetzung zu 1,3-Distanna-2-selena-[3]ferrocenophan (**98**). Die ¹H-NMR Spektren spiegeln den Trend, der schon für **95** festgestellt wurde wider. Die Signale der Protonen am Cp-Ring sind hochfeldverschoben auf 4.26 bzw. 4.15 ppm und auch das Singulett der Protonen an den *t*Bu-Gruppen bei 1.41 ppm wird im Vergleich zu **84** bei höherem Feld beobachtet. Die Kopplungskonstanten betragen ³J_{H-Sn} = 74/77 Hz. Im ¹¹⁹Sn-NMR Spektrum ist ein Signal zu beobachten bei 32.8 ppm mit einer Kopplungskonstante von ²J_{Sn-Sn} = 194 Hz. Darüber hinaus ist eine weitere Kopplungskonstante zum NMR spektroskopisch aktiven Kern ⁷⁷Se zu beobachten mit einem Wert von ¹J_{Sn-Se} = 1363 Hz. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können nicht erhalten werden.

2.3.4 Umsetzung von **65** mit elementarem Schwefel

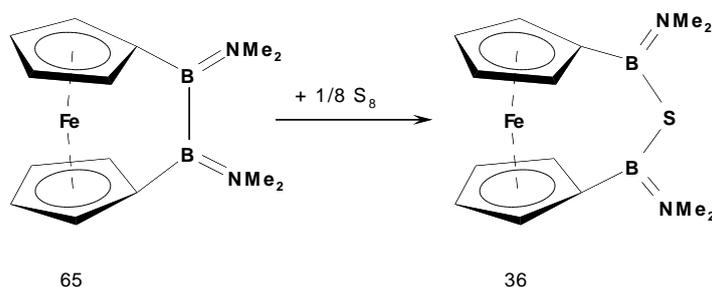


Abbildung 89: Synthese von **36** durch Umsetzung von **65** mit elementarem Schwefel.

Die Umsetzung von **65** mit elementarem Schwefel in Toluol liefert nach 16 h Rühren bei RT das Produkt **36**. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von rot nach hellrot und nach Filtration und dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum verbleibt ein

orangefarbenes Pulver. Die isolierte Ausbeute an reinem Produkt **36** beträgt 63%. Im ^1H -NMR Spektrum ist die Verbindung von der Ausgangssubstanz durch einen Hochfeldshift im ^{11}B -NMR Spektrum von 44.4 auf 40.9 ppm zu unterscheiden. Im ^1H -NMR Spektrum sind die Signale für die Protonen an den Cp-Ringen von 4.38 bzw. 4.26 ppm auf 4.27 bzw. 4.25 ppm (je ein Multipllett) verschoben. Die Signale für die Protonen an den Aminogruppen (je ein Singulett) sind von 2.81 bzw. 2.78 ppm auf 2.98 bzw. 2.66 ppm verschoben. Die spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit bereits veröffentlichten Daten.^[34] Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können trotz unterschiedlichster Bedingungen bei der Kristallisation nicht erhalten werden.

Wird die Reaktion in einem NMR Röhrchen mit einem Überschuss an elementarem Schwefel durchgeführt und die fortschreitende Reaktion beobachtet, so kann von einer nahezu quantitativen Umsetzung ausgegangen werden. In den Reaktionskontrollen können sowohl in den ^1H -NMR als auch den ^{11}B -NMR Spektren keine Signale von Nebenprodukten detektiert werden.

2.3.5 Umsetzung von **65** mit elementarem Selen

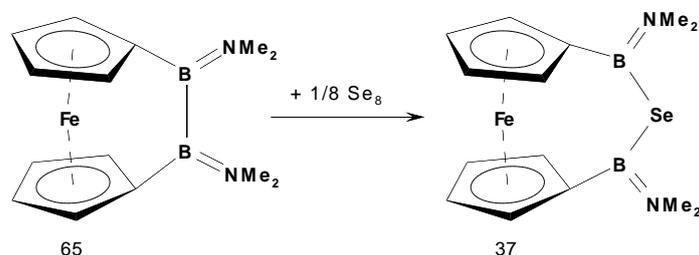


Abbildung 90: Synthese von **37** durch Umsetzung von **65** mit rotem Selen.

Völlig analog kann die Umsetzung von **65** mit einem Überschuss an rotem Selen in Toluol durchgeführt werden. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von rot nach rotorange und nach 24 h ist die Reaktion vollständig. Nach der Aufarbeitung und dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum verbleibt ein orangefarbenes Pulver mit einer isolierten Ausbeute von 54%. Das ^1H -NMR Spektrum des Produktes **37** stimmt mit dem literaturbekannten Spektrum überein.^[34] Es sind für die Protonen an den Cp-Ringen zwei im Vergleich zu **65** hochfeldverschobene Multipletts bei 4.27 und 4.26 ppm zu beobachten und für die Protonen an den NMe_2 -Gruppen zwei Singulettts bei 2.97 und 2.64 ppm. Das ^{11}B -NMR Spektrum zeigt ein im Vergleich zur Ausgangsverbindung **65** ebenfalls hochfeldverschobenes

Allgemeiner Teil

Signal bei 42.0 ppm. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können auch hier nicht erhalten werden.

Beim Versuch **65** mit grauem Selen in C_6D_6 zur Reaktion zu bringen, kann auch nach 3 d keine Veränderung in den 1H - und ^{11}B -NMR Spektren beobachtet werden. Die Löslichkeit von rotem Selen ist wahrscheinlich deutlich besser, so dass nur mit dieser Modifikation des Selens eine Umsetzung stattfinden kann. Der Versuch wird daraufhin abgebrochen.

2.3.6 Versuche zur Umsetzung von **65** mit elementarem Tellur und Sauerstoff

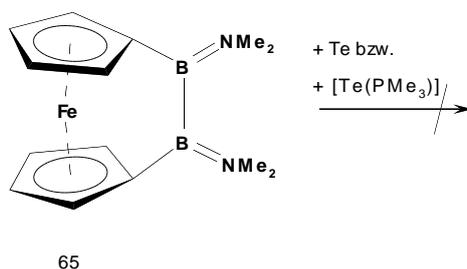


Abbildung 91: Umsetzung von **65** mit elementarem Tellur bzw. dem löslichen Komplex $[Te(PMe_3)]$.

Bei der Umsetzung von Tellur mit **65** kann auch nach mehreren Tagen keine Reaktion beobachtet werden, auch nicht bei einem großen Überschuss Tellur und der Durchführung in siedendem Toluol. Wird an Stelle von Tellur der lösliche Komplex $[TePMe_3]$ zu der Reaktionslösung gegeben, so kann ebenfalls keine Umsetzung beobachtet werden.^[162] Zuvor wird eine Blindprobe zur Reaktivität der Fe–Cp-Bindung in **65** mit den Phosphanen dppe bzw. PMe_3 in C_6D_6 bzw. THF unter photolytischen und auch thermischen Bedingungen durchgeführt. Dabei kann auch nach mehreren Tagen Erwärmen auf 80 °C bzw. Bestrahlung keine Änderung in den 1H -NMR sowie in den ^{11}B -NMR Spektren beobachtet werden. Es findet in **65** kein Haptizitätsshift statt.

Mit Sauerstoff erfolgt ebenfalls eine Reaktion an der B–B-Bindung was durch die Verschiebung im ^{11}B -NMR ersichtlich wird, die neben dem Signal für das Edukt, im erwarteten Bereich von 30.5 ppm zu beobachten ist. Eine vollständige sowie selektive Reaktion kann nicht erzielt werden. Neben Sauerstoff können auch andere Substanzen, insbesondere Wasser in das Reaktionsgefäß gelangen, so dass diese Methode nur die prinzipielle Möglichkeit der Insertion von Sauerstoff in die B–B-Bindung aufzeigen kann.

2.3.7 Versuche zur Umsetzung von Diboranen(4) mit elementarem Schwefel

Des Weiteren wird untersucht, ob die Insertion von Elementen der Gruppe 16 auf gespannte [2]Metallophenane beschränkt ist oder ob die Reaktion auch bei Verbindungen mit einer B–B-Bindung stattfindet. Es werden ungespannte verbrückte Metallocene, sowie Diborane(4) ohne Metallzentrum mit einem Überschuss elementarem Schwefel in C₆D₆ umgesetzt. Als Substrate wurden, B₂(NMe₂)₄ (**99**), 1,2-Ferrocenyl-1,2-bis(dimethylamino)-1,2-diboran(4) (**100**), Br₂B₂(NMe₂)₂ (**101**) sowie B₂Cat₂ (**102**) eingesetzt. Alle Reaktionsansätze werden NMR spektroskopisch teils über mehrere Tage verfolgt. Bei RT sind keine Veränderungen zu beobachten und auch bei erhöhter Temperatur, in einem Heizbad bei 100 °C sind auch nach 7 d keine Veränderungen in den ¹H- sowie ¹¹B-NMR Spektren erkennbar, so dass die Versuche abgebrochen werden.

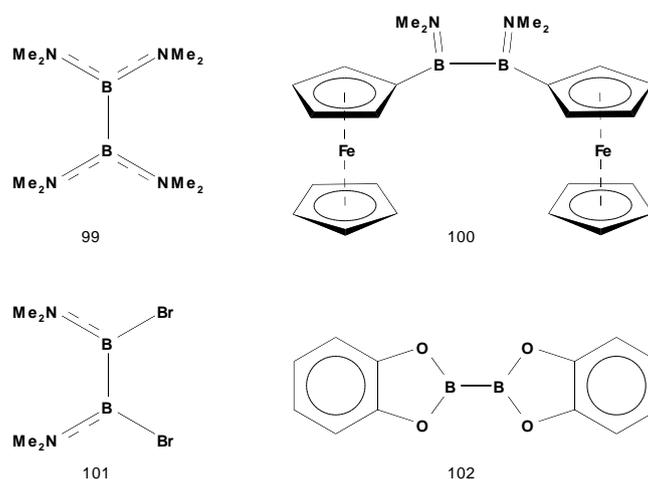


Abbildung 92: Versuche zur Insertion von elementarem Schwefel in die B–B-Bindung der ungespannten Verbindungen **99–102**.

Alle oben genannten Versuche legen den Schluss nahe, dass zur Insertion in die B–B-Bindung die Ringspannung im Ausgangsmolekül **65** einen wichtigen Beitrag liefert. Der Kippwinkel in **65** beträgt $\alpha = 12.8^\circ$ (siehe oben) und es ist davon auszugehen, dass er durch die Vergrößerung der Brücke auf eine dreiatomige Gruppe weiter deutlich reduziert wird. Da die Verbindungen der Zusammensetzung [Fe(η^5 -C₅H₄)₂B(NMe₂)EB(NMe₂)] (E = S, Se) (**36**, **37**) allesamt nicht auskristallisieren, sondern unter verschiedenen Kristallisationsbedingungen immer nur amorphen Feststoff ergeben, ist eine Bestätigung mittels Kristallstrukturanalyse nicht möglich. Selbst bei Verbindung **100**, deren Konnektivität der von **65** am nächsten ist,

allerdings keine Ringspannung aufweist, kann bei der Umsetzung mit elementarem Schwefel keine Reaktion beobachtet werden.

2.3.8 Umsetzung von **65** mit weißem Phosphor

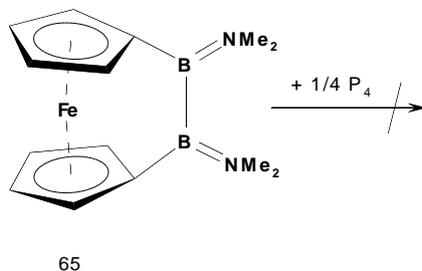


Abbildung 93: Umsetzung von **65** mit weißem Phosphor.

Neben den Elementen aus der Gruppe 16 wird darüber hinaus auch versucht, weißen Phosphor mit **65** bei erhöhter Temperatur umzusetzen. Nach 2 d kann keine einheitliche Reaktion beobachtet werden und nach weiteren 24 h können nur noch Zersetzungsprodukte detektiert werden, die nicht weiter untersucht werden. Der Versuch wird daraufhin abgebrochen.

2.4 Untersuchung der Reaktivität von [1]- und [2]-Metallocenophanen mit Boranen und Diboranen(4)

Wie bereits einleitend erwähnt, sind zur Darstellung von 1,1'-borylierten Ferrocenen mehrere Synthesewege literaturbekannt. So können derartige Verbindungen direkt durch Umsetzung von Ferrocen mit BBr_3 oder BI_3 synthetisiert werden (z. B. **13–16**, **21**, **22**). Aus diesen leicht zugänglichen Verbindungen können zahlreiche Derivate gewonnen werden. Zudem können auch noch ausgehend von ein- oder zweifach metallierten Ferrocenen (**12**, **25**, **26**) Boryl-Gruppen eingeführt werden, so dass z. B. Borol- (**41–43**) oder Borafluoren-substituierte (**44**) Ferrocene erhalten wurden. Zudem ist auch noch die Iridium-katalysierte Umsetzung von Ferrocen (**1**) mit B_2Pin_2 beschrieben worden. Ausgehend von gespannten *ansa*-Sandwichkomplexen wurden bisher noch keine 1,1'-borylierten Metallocene synthetisiert.

2.4.1 Synthese von 1,1'-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ferrocen

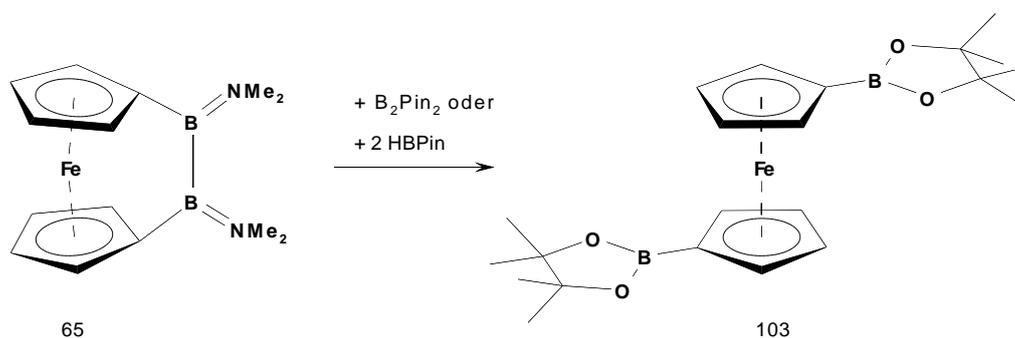


Abbildung 94: Synthese von **103** durch Umsetzung von **65** mit B_2Pin_2 bzw. HBPIn .

Umsetzung von 65 mit B_2Pin_2 . – Die Umsetzung einer Lösung von **65** in Heptan mit einem Äquivalent B_2Pin_2 unter Rückfluss führt innerhalb von 6 h zur Bildung von **103**. Dabei ist ein Farbumschlag von rot nach orange und die Bildung eines Feststoffes zu beobachten. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der orangefarbene Rückstand in Hexan suspendiert und alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Bei -30 °C fällt das Produkt **103** als orangefarbener Feststoff in 79% Ausbeute aus Hexan aus. Die Verbindung **103** zersetzt sich langsam an Luft und beim Einwirken von Feuchtigkeit, unter Schutzgasatmosphäre ist sie jedoch sowohl in Lösung als auch als Feststoff stabil. Die

Allgemeiner Teil

Verbindung zeigt im ^{11}B -NMR Spektrum ein Signal bei 32.1 ppm, welches deutlich hochfeldverschoben ist im Vergleich zum Edukt **65**, das eine Verschiebung von 44.4 ppm aufweist. Die ^{11}B -NMR Verschiebung von B_2Pin_2 ist bei 30.1 ppm zu beobachten. Im ^1H -NMR Spektrum sind die Signale für die Protonen an den Cp-Ringen als Multipletts bei 4.31 und 4.27 zu beobachten und die Signale für die der Me-Gruppen sind als Singulett bei 1.25 ppm detektierbar. Das Integrationsverhältnis von 4:4:24 bestätigt die erwartete Zusammensetzung der Verbindung.

Der gebildete Feststoff konnte NMR spektroskopisch nicht analysiert werden, da er in allen gängigen deuterierten Lösungsmitteln unlöslich ist. Die vermutete Zusammensetzung $[\text{BNC}_2\text{H}_6]_n$, die mit einer hypervalenten, oligomeren Zusammensetzung in Einklang gebracht werden kann und dadurch den Verbleib der $\text{B}(\text{NMe}_2)\text{-B}(\text{NMe}_2)$ -Einheit erklären würde, kann durch Elementaranalyse ebenfalls nicht bestätigt werden.

Umsetzung von 65 mit HBPIn. – Wird die Reaktion unter ansonsten gleichen Bedingungen, aber mit zwei Äquivalenten HBPIn an Stelle von B_2Pin_2 durchgeführt, so ist die Umsetzung zum Produkt **103** bereits nach 2 h vollständig. Dabei ist ebenfalls eine Farbänderung von rot nach orange sowie die Bildung eines unlöslichen Feststoffes zu beobachten. Nach der Aufarbeitung wird **103** mit einer im Vergleich zur oben beschriebenen Synthesvariante deutlich geringeren Ausbeute von nur noch 35% isoliert.

2.4.2 Synthese von 1,1'-Bis(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)ferrocen

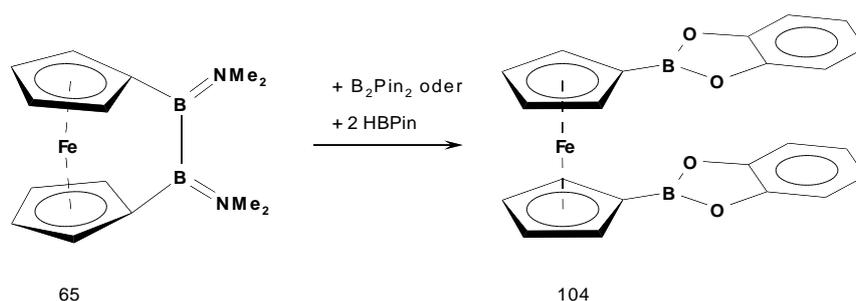


Abbildung 95: Synthese von **104** durch Umsetzung von **65** mit B_2Pin_2 oder HBPIn.

Umsetzung von 65 mit B_2Cat_2 . – Die Umsetzung einer Lösung von **65** in Heptan mit einem Äquivalent B_2Cat_2 unter Rückfluss führt innerhalb von 6 h ebenfalls zu einem Farbumschlag von rot nach orange. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt **104** als hellroter Feststoff mit

einer Ausbeute von 76% erhalten. Die Verbindung reagiert ebenfalls langsam mit Luft und Feuchtigkeit unter Zersetzung und kann unter Schutzgasatmosphäre ohne Anzeichen von Zersetzung bei RT gelagert werden. Die Verschiebung im ^{11}B -NMR Spektrum von **104** beträgt 33.9 ppm, im Vergleich zur Ausgangsverbindung **65** mit einer Verschiebung von 44.4 ppm ist das Signal des Produktes deutlich zu höherem Feld verschoben. Das Diboran(4) B_2Cat_2 zeigt eine Resonanz bei 30.6 ppm. Im ^1H -NMR Spektrum sind zwei Multipletts im Bereich von 7.02–6.94 und 6.83–6.75 ppm für die Protonen an den BCat-Gruppen und zwei Multipletts bei 4.67 sowie 4.15 ppm für diejenigen an den Cp-Ringen zu beobachten. Alle beobachteten Signale im ^1H -NMR Spektrum weisen das gleiche Integrationsverhältnis auf.

Umsetzung von 65 mit HBCat. – Die Reaktion von **65** mit zwei Äquivalenten HBCat an Stelle von B_2Cat_2 findet unter ansonsten identischen Bedingungen ebenfalls statt. Die Reaktionsdauer ist mit nur noch 2 h wiederum deutlich kürzer, vergleichbar mit der Umsetzung von **65** mit HBPIn. Die Ausbeute an **104** ist auch in diesem Fall deutlich niedriger und beträgt nur 35%.

2.4.3 Röntgenstrukturanalyse von **103** und **104**

Röntgenstrukturanalyse von 103. – Die Molekülstruktur kann durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Die Verbindung **103** kristallisiert bei RT aus Hexan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form orangefarbener Plättchen aus. Der Kippwinkel α , ein Maß für die Ringspannung verringert sich von $\alpha = 12.8^\circ$ in Verbindung **65** auf nur noch $\alpha = 2.1^\circ$. Des Weiteren vergrößert sich der Deformationswinkel von $\delta = 170.1^\circ$ auf fast lineare 179.3° . Die Ringspannung im Molekül wird durch die Substitution der verbrückenden $\text{B}(\text{NMe}_2)\text{--B}(\text{NMe}_2)$ -Einheit vollständig abgebaut. Die dabei verbleibenden Verzerrungen des Kippwinkels α und des Deformationswinkels δ , die von den Idealwerten einer parallelen Anordnung der Cp-Ringe, sowie von $\delta = 180^\circ$ abweichen wird weiter unten diskutiert.

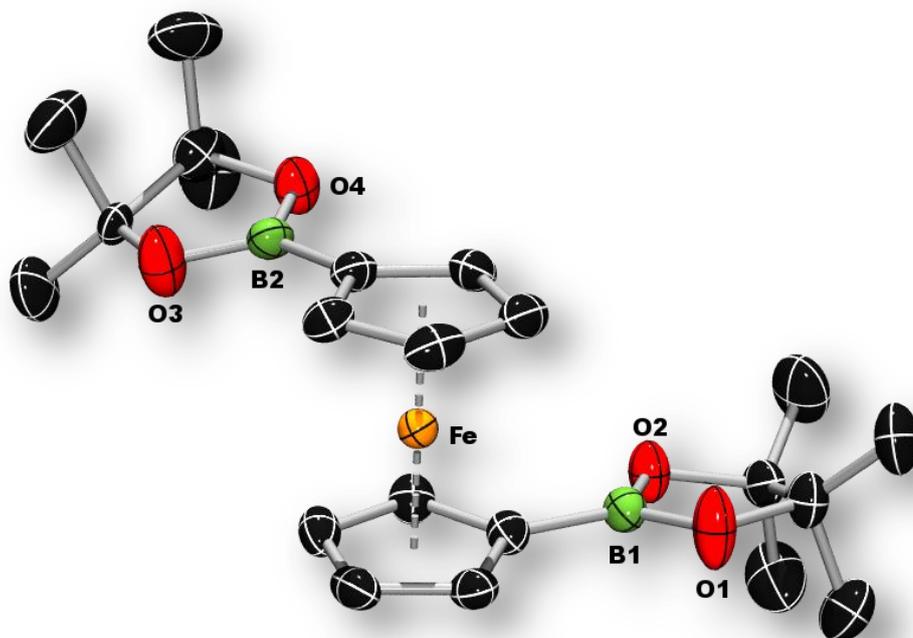


Abbildung 96: Molekülstruktur von **103** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Auf Grund der sterischen Hinderung durch die Me-Gruppen stehen die Boryl-Gruppen gestaffelt zueinander. Der Torsionswinkel zwischen den BPin-Gruppen beträgt 113.0°. Eine Zusammenfassung weiterer struktureller Parameter sind in nachfolgender Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **104**.

B1–O1	1.358(2)	B2–O3	1.358(2)	Fe····B1	3.176
B1–O2	1.368(2)	B2–O4	1.368(2)	Fe····B2	3.169
B1–C_{ipso}	1.546(2)	B2–C_{ipso}	1.544(2)	α^*1	3.1
α^*2	3.2	α	2.1	δ	179.3

Röntgenstrukturanalyse von 104. – Die vorgeschlagene Molekülstruktur kann ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Die Verbindung **104** kristallisiert bei RT aus Benzol in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form roter Blöcke aus. Einhergehend mit der

Bildung von **104** ist der Abbau der Ringspannung. Das zeigt sich in der deutlichen Verkleinerung des Kippwinkels von $\alpha = 12.8^\circ$ auf $\alpha = 3.8^\circ$. Der Deformationswinkels weitet sich von $\delta = 170.1^\circ$ auf $\delta = 176.3^\circ$.

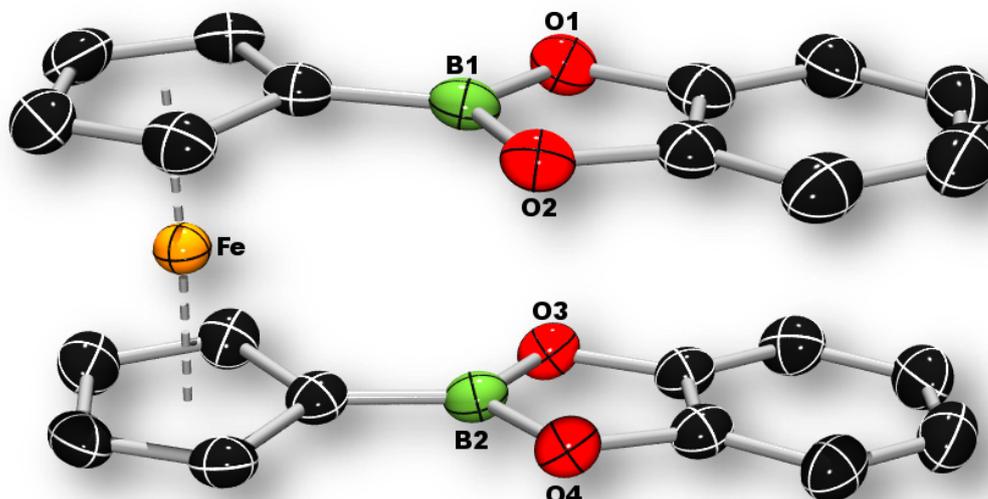


Abbildung 97: Molekülstruktur von **104** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im Gegensatz zu **103** stehen die Boryl-Gruppen in **104** nicht auf Lücke, sondern nahezu verdeckt, was durch den relativ kleinen Torsionswinkel $B-Cp_{\text{centroid}}-Cp'_{\text{centroid}}-B$ von 9.59° wiedergegeben wird.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **104**.

B1–O1	1.393(3)	B2–O3	1.395(2)	Fe····B1	3.130
B1–O2	1.393(3)	B2–O4	1.392(3)	Fe····B2	3.222
B1–C_{ipso}	1.521(3)	B2–C_{ipso}	1.521(3)	α^*1	5.1
α^*2	0.9	α	3.8	δ	176.3

Darüber hinaus wurde bei Boryl-Ferrocenen festgestellt, dass, je nach Substituenten am Bor-Atom, die Boryl-Gruppe aus der Ebene der Cp-Ringe ausgelenkt ist. Dieser Effekt, ausgedrückt durch den Neigungswinkel α^* wurde bereits intensiv untersucht und wird umso

Allgemeiner Teil

stärker, je weniger π -Donor Eigenschaften die Substituenten aufweisen. Dadurch erfolgt eine Wechselwirkung des leeren p-Orbitals am Bor-Atom mit den d-Orbitalen am Eisen-Atom. Je stärker die Wechselwirkungen ausfallen, desto stärker ist der Einfluss auf die Struktur und insbesondere auf den Kippwinkel α^* . Ausgehend von *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(Br)-B-(η^5 -C₅H₄)Fe(η^5 -C₅H₅)] (**46**) mit einem Winkel von $\alpha^* = -6.5^\circ$, also dem völligen Fehlen von Wechselwirkungen zwischen den angesprochenen Orbitalen über die Verbindungen **13**, **15**, **21** oder [(η^5 -C₅R₄)(OC)₂Fe(Br)-B-(η^5 -C₅H₄)Fe(η^5 -C₅H₅)] (R = H, Me) (**45**) sowie **103**, **104** mit Werten von $\alpha^* = 0.9^\circ$ – 18.9° , was für eher schwache Wechselwirkungen spricht, bis hin zu sehr starken Wechselwirkungen wie in 9-Ferrocenyl-9-borfluoren (**44**) und dem Ferrocenylborol (**42**) mit sehr großen Neigungswinkeln von $\alpha^* = 25.5^\circ$ (**44**) bzw. 29.4° (**42**).

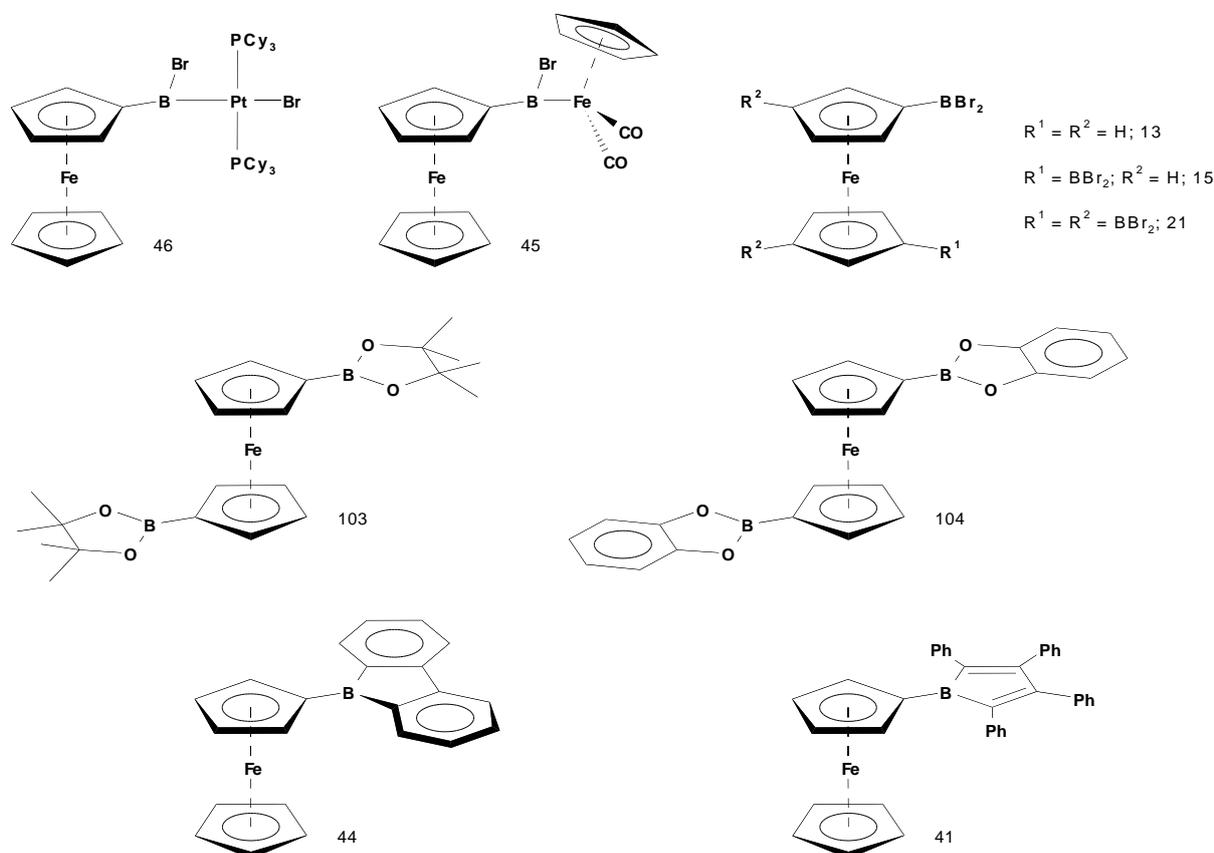


Abbildung 98: Boryl-Ferrocene mit schwachen (**46**, **45**, **13**, **15**, **21**), mittleren (**103**, **104**) und sehr starken (**44**, **41**) Bor-Eisen-Wechselwirkungen.

2.4.4 Reaktivität weiteren [1]- und [2]Metallocenophanen und -arenophanen gegenüber Boranen und Diboranen(4)

Die Reaktivität von **65** gegenüber Boranen bzw. Diboranen(4) führt zur Bildung der entsprechenden 1,1'-substituierten Verbindungen. Die Reaktivität ist nicht auf diese Verbindung beschränkt.

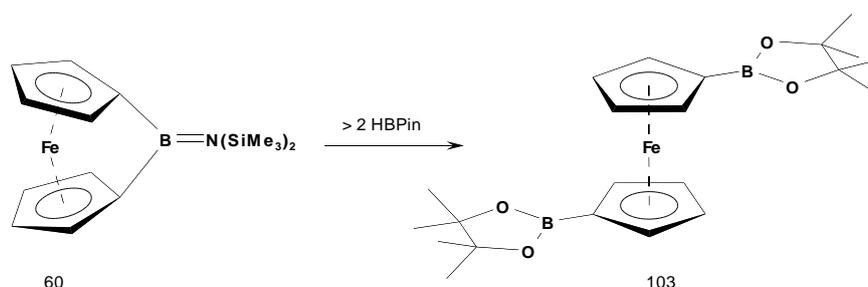


Abbildung 99: Umsetzung von **60** mit HBPIn zu **103**.

Bei der Umsetzung von **60**, einem Bora-[1]ferrocenophan, mit B₂Pin₂ in C₆D₆ bei 100 °C kann keine Reaktion beobachtet werden. Nach ca. drei Wochen können im ¹H-NMR Spektrum neben den Signalen der Ausgangsverbindungen noch einige Signale von Zersetzungsprodukten beobachtet werden. Bei der Umsetzung von **60** mit einem Überschuss HBPIn können im ¹H-NMR Spektrum nach 2 d keine Signale von **60** mehr detektiert werden. Stattdessen sind zwei Multipletts bei 4.73 sowie 4.38 ppm, sowie ein Singulett bei 1.17 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 4:4:24 detektierbar. Diese spektroskopischen Daten sprechen für die Synthese von **103**.

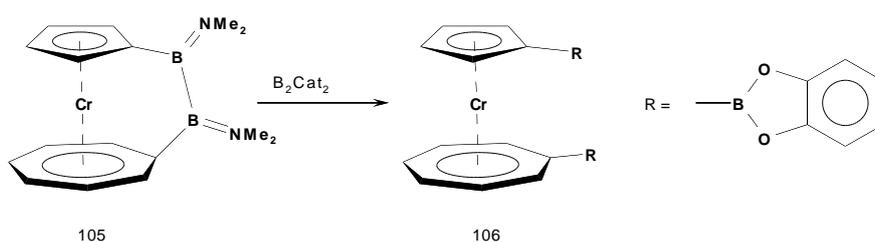


Abbildung 100: Umsetzung von **105** mit B₂Cat₂ zu **106**.

Die Umsetzung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]trochrocenophan (**105**) mit B₂Cat₂ in C₆D₆ in einem Heizbad bei 80 °C führt nach 4 d zur Bildung von neuen Signalen im ¹H-NMR Spektrum. Insbesondere die neuen Signale für die Protonen an den aromatischen Fünf- bzw. Sieben-Ring bei 6.51–6.55, 5.55–5.59, 4.38 und 3.86 im Integrationsverhältnis

Allgemeiner Teil

von 2:4:2:2 belegen die Bildung einer neuen Verbindung, die in 1,1'-Position substituiert ist. Darüber hinaus sind zwei Multipletts im ungefähren Verhältnis von 4:4 in den Bereichen 6.74–6.88 bzw. 6.96–7.09 ppm zu beobachten, die für die BCat-Gruppen sprechen, so dass von einer Umsetzung von **105** mit B_2Cat_2 zu 1,1'-Bis(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)-trochrocen (**106**) ausgegangen werden kann. Ein weiteres Indiz für die Synthese von **106** sind zwei neue Signale im ^{11}B -NMR Spektrum bei 35.9 sowie 25.2 ppm. Die Signale von **105** im ^{11}B -NMR Spektrum bei 45.1 und 48.9 ppm sind nicht mehr nachweisbar. Auf Grund der sehr geringen eingesetzten Substanzmenge an **105** kann keine Aufarbeitung durchgeführt werden; ebenfalls kann keine weitere Analytik durchgeführt werden, die die Darstellung von **106** endgültig belegen.

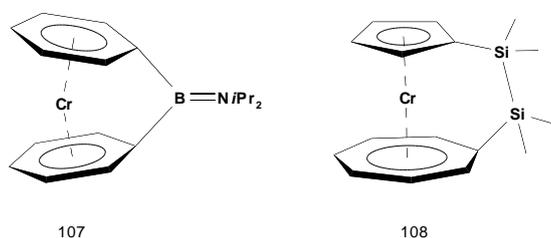


Abbildung 101: Die Ausgangsverbindungen **107** und **108**.

Bei der Umsetzung des Bora-[1]chromoarenophans (**107**) mit HBPin können im 1H -NMR Spektrum bereits nach wenigen Stunden nur noch Zersetzungsprodukte detektiert werden und bei der Umsetzung des Disila-[2]trochrocenophans (**108**) mit HBPin in einem Heizbad in C_6D_6 bei 80 °C kann auch nach mehreren Wochen keine Reaktion beobachtet werden.

2.5 Synthese von 1,3-Diaza-2-bora-[3]ferrocenophanen

2.5.1 Synthese von 1,3-Diphenyl-2-ferrocenyl-1,3-diaza-2-bora-[3]ferrocenophan

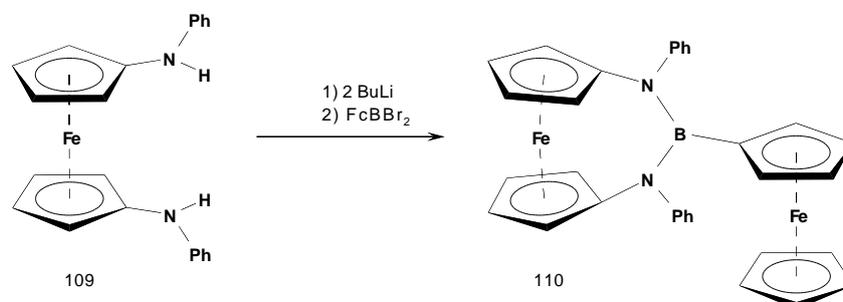


Abbildung 102: Synthese von **110** durch Umsetzung von **109** mit BuLi, gefolgt von **13**.

Zunächst wird 1,1'-Bis(phenylamino)ferrocen (**109**) in Hexan gelöst und mit zwei Äquivalenten BuLi bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ deprotoniert. Nach dem Auftauen auf RT bildet sich ein gelber Feststoff. Die Suspension wird erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und in einem zweiten Schritt mit einem Äquivalent 1-(Dibromboryl)ferrocen (**13**), gelöst in Hexan, umgesetzt. Nach dem Aufwärmen wird weitere 12 h gerührt, dabei verändert sich die Farbe von gelb nach orange. Alle unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration und alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Der orangefarbene ölige Rückstand wird in Toluol aufgenommen und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird das Produkt 1,3-Diphenyl-2-ferrocenyl-2-aza-1,3-dibora-[3]ferrocenophan (**110**) mit einer Ausbeute von 85% in Form orangefarbener Kristalle erhalten. Die Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln gut löslich und kann unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon als Feststoff ohne Anzeichen von Zersetzung über längere Zeit gelagert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sind für die Protonen an den Cp-Ringen der [3]Ferrocenophan-Einheit zwei Multipletts bei 4.02 und 4.18 ppm mit einem Integrationsverhältnis von 4:4 zu beobachten. Für die Protonen des Ferrocenyl-Restes sind ein Singulett bei 4.07 ppm für den unsubstituierten Cp-Ring, sowie zwei Multipletts bei 3.52 und 3.83 ppm zu beobachten. Das Integrationsverhältnis beträgt 5:2:2. Die phenylischen Protonen können im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum als Multiplett im erwarteten Bereich von 6.9–7.4 ppm beobachtet werden. Im $^{11}\text{B-NMR}$ Spektrum ist ein Signal bei 34.7 ppm detektierbar.

Allgemeiner Teil

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **110** können aus Toluol bei -30 °C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in Form orangefarbener Blöcke.

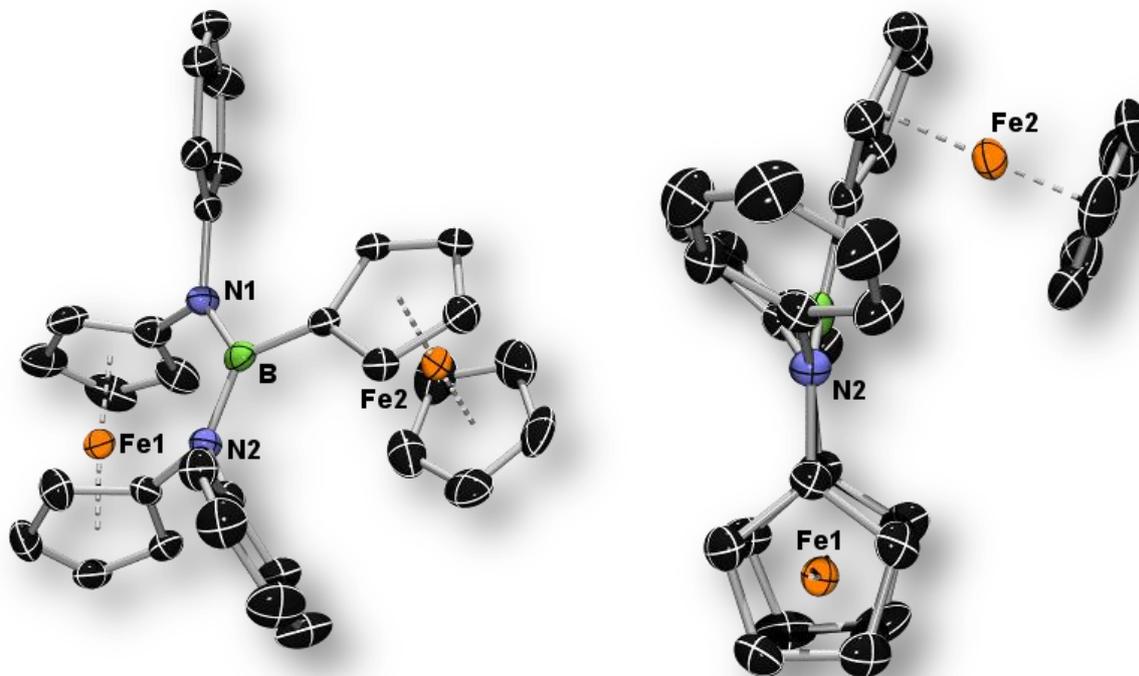


Abbildung 103: Molekülstruktur von **110** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die B–N-Bindungslängen betragen $1.443(5)$ bzw. $1.458(5)$ Å und die B–C-Bindung ist $1.575(5)$ Å lang. Diese Bindungslängen sind in guter Übereinstimmung mit bereits bekannten Verbindungen. Der Ferrocenyl-Rest ist ein schwacher π -Donor, so dass das leere p-Orbital am Bor-Atom dadurch keine Stabilisierung erfährt. Wesentlich zur Stabilisierung der Verbindung tragen die beiden Stickstoff-Atome bei, deren freie Elektronenpaare delokalisiert sind und dadurch eine elektronische Stabilisierung durch das Ausbilden einer Bindung in das leere p-Orbital am Bor-Atom bewirken. Das zeigt sich auch in den B–N-Bindungslängen, die durch das Vorhandensein von zwei B–N-Wechselwirkungen, im oberen Bereich einer B–N-Doppelbindung liegen. Als Folge der Delokalisierung ist die Umgebung um die beiden Stickstoff-Atome, sowie um das Bor-Atom trigonal-planar angeordnet. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit bereits literaturbekannten Beispielen. Je schwächer die π -Donor

Fähigkeit des an das Bor-Atom gebundenen Restes ist, desto wichtiger wird die Stabilisierung durch die Stickstoff-Atome in der Brücke. Dadurch ist eine trigonal-planare Anordnung der Substituenten um das Bor- sowie die Stickstoff-Atome in der Brücke bevorzugt. Der Kippwinkel beträgt $\alpha = 13.3^\circ$ und der Deformationswinkel $\delta = 150.6^\circ$. Darüber hinaus sind die Cp-Ringe des [3]Ferrocenophan Grundkörpers leicht gestaffelt mit einem Winkel von 3.3° . Im Ferrocenyl-Rest beträgt der Deformationswinkel $\delta = 177.8^\circ$ und die Ebenen der Cp-Ringe stehen in einem Winkel von 2.7° zueinander.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] 110.

B–N1	1.443(5)	N1–C_{Ph}	1.446(4)	B–C_{ipso}	1.575(5)
B–N2	1.458(5)	N2–C'_{ipso}	1.437(5)	N2–C'_{Ph}	1.436(4)
N1–C_{ipso}	1.430(4)	α^*	10.3	$\Sigma \propto \text{N1}$	360
$\alpha_{[3]\text{Fc}}$	13.3	δ_{Fc}	177.8	$\Sigma \propto \text{N2}$	359.8
α_{Fc}	2.7	$\delta_{[3]\text{Fc}}$	150.6	$\Sigma \propto \text{B}$	360

Der Kippwinkel im Ferrocenyl-Rest beträgt $\alpha^* = 10.3^\circ$ und ist damit im Vergleich zu anderen Boryl-Ferrocenen im Bereich von ähnlichen Verbindungen. Das heißt, dass das Bor-Zentrum eine schwache Lewis-Säure ist und dadurch nur eine moderate Abwinklung hin zum Eisen-Zentralatom des Ferrocenyl-Restes stattfindet.

2.5.2 Versuche zur Synthese weiterer 1,3-Diaza-2-bora-[3]ferrocenophane

Die Verbindung 1,1'-Bis(2-adamantylamino)ferrocen (**52**) kann nach der Umsetzung zu einem [3]Ferrocenophan ein reaktives Zentrum, das zwischen den beiden Stickstoff-Atomen liegt, durch die beiden großen Reste sehr gut abschirmen.

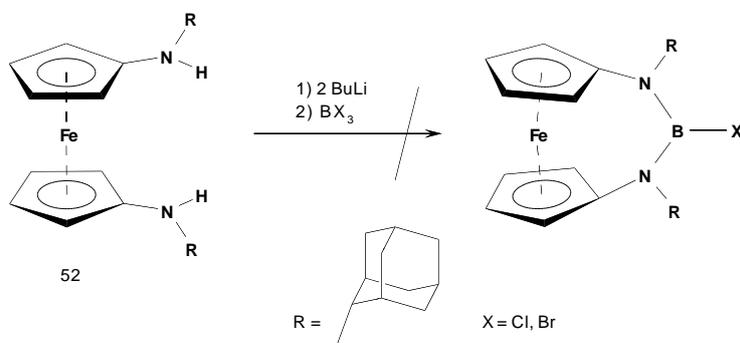


Abbildung 104: Umsetzung von **52** mit Boranen nach Deprotonierung mit BuLi.

Die Umsetzung von Verbindung **52** mit zwei Äquivalenten BuLi oder MeLi in Hexan oder Ether bei -70 °C führt nach einer Reaktionszeit von 2 h beim Auftauen zur Bildung einer dunkelroten Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in Toluol gelöst. Nach dem erneuten Abkühlen auf -70 °C wird ein Äquivalent BBr₃, BCl₃ bzw. Cl₂BNMe₂ gelöst in Toluol langsam zugegeben. Eine Reaktionskontrolle mittels ¹¹B-NMR Spektroskopie belegt jeweils das Vorliegen einer neuen Verbindung mit einer Verschiebung von ca. 25 ppm. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand in Hexan aufgenommen und bei -30 °C fallen gelb-orangefarbene Kristalle aus. Das ¹H-NMR Spektrum zeigt zwei neue Multipletts bei 3.98 und 3.92 ppm, sowie für die Protonen der Adamantyl-Einheit ein nicht weiter aufgelöstes komplexes Multiplett, im ¹¹B-NMR Spektrum ist kein Signal mehr detektierbar. Eine stabile Bor-haltige Verbindung konnte nicht erhalten werden.

Die tatsächliche Struktur einer der erhaltenen Verbindungen, die als gelbe Kristalle isoliert werden konnten, kann durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Bei der Verbindung handelt es sich nicht um 1,3-Diaza-2-bora-[3]ferrocenophan, sondern lediglich um das Ammoniumsalz der Ausgangsverbindung (**111**).

Verbindung **111** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form gelb-orangefarbener Kristalle aus.

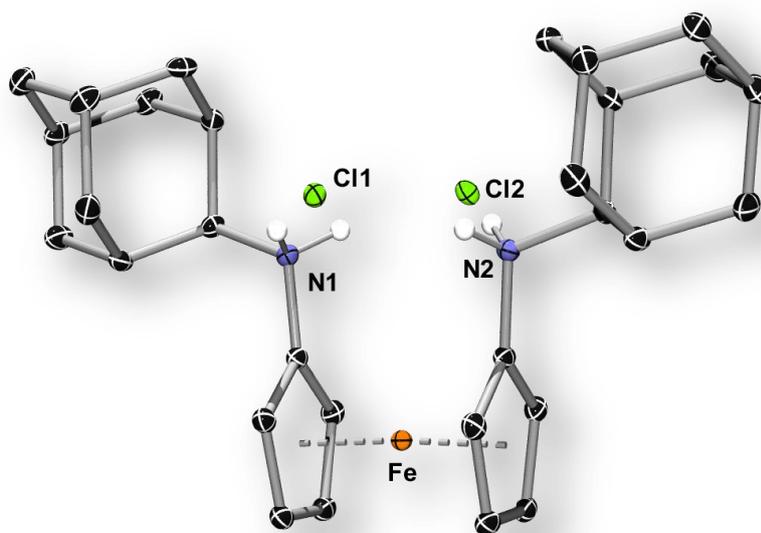


Abbildung 105: Molekülstruktur von **111** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und von **111**.

N1 – C _{ipso}	1.4525(19)	N1 – C _{Ad}	1.5225(19)	N1 ····· Cl1/2	3.110 / 3.155
N2 – C _{ipso}	1.4533(19)	N2 – C _{Ad}	1.5159(19)	N2 ····· Cl1/2	3.032 / 3.140

2.6 [1.1]Ferrocenophanen

2.6.1 Versuche zur Synthese von Ferrocenophanen mit einem Aluminium-Fragment als Brückenelement.

2005 wurde von Braunschweig *et al.* ein mit einem Aluminium-Fragment verbrücktes [1.1]Ferrocenophan (**112**) veröffentlicht, dass in sehr guten Ausbeuten von 86% durch Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen-tmeda (**26**) mit einem intramolekular Stickstoff-basenstabilisiertem Dihalogenalan.^[131]

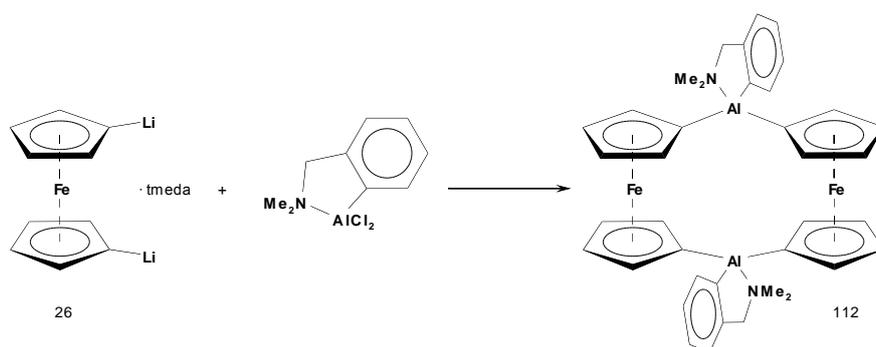


Abbildung 106: Synthese von **112** durch Umsetzung von **26** mit $[Cl_2Al(Me_2NCH_2)C_6H_4]$.

Ausgehend von diesem Befund soll nun versucht werden, weitere derartige Verbindungen zu synthetisieren. Dazu werden zunächst ähnliche Stickstoff-basenstabilisierte Verbindungen synthetisiert.

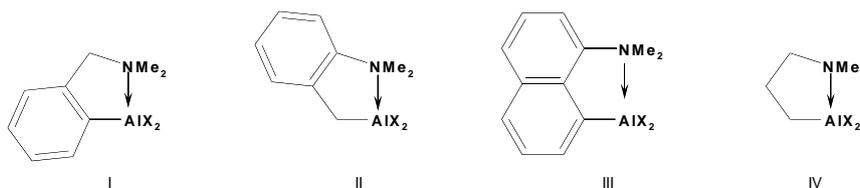


Abbildung 107: Eingesetzte Dihalogenalane **I-IV** zur Synthese von Aluminium-verbrückten Ferrocenophanen.

Die Umsetzung erfolgt nach der bereits etablierten Methode durch Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen-tmeda (**26**) mit den Dihalogenalanen **I-IV** (Abbildung 107) bei tiefen Temperaturen. Beim Auftauen auf RT ist in allen Fällen eine Orangefärbung des Reaktionsgemisches zu beobachten. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der verbleibende orangefarbene Rückstand mit Toluol extrahiert. Das

Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie untersucht. Dabei kann Verbindung **112** erfolgreich und in ähnlich hohen Ausbeuten von über 80% reproduziert werden. In allen anderen Fällen ist in den $^1\text{H-NMR}$ Spektren kein Signal detektierbar, dass für eine neue Verbindung aus der Verbindungsklasse der Aluminium-verbrückten [1]- oder [1.1]Ferrocenophane spricht. In den Spektren ist jedes Mal ausschließlich die Bildung von Ferrocen mit einem Signal im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bei 4.01 ppm eindeutig zu belegen. Darüber hinaus können lediglich noch die Abbauprodukte der Liganden detektiert werden. Auf eine weitere Auswertung der NMR Spektren wird daraufhin verzichtet.

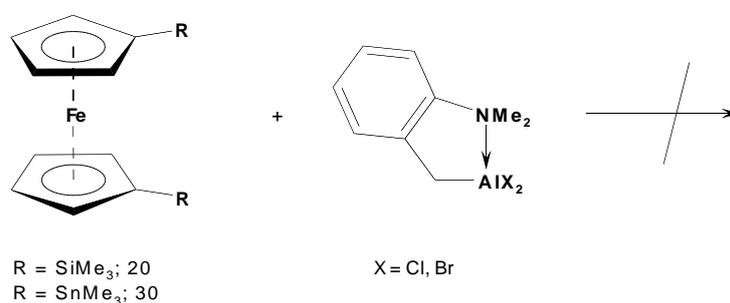


Abbildung 108: Versuch zur Umsetzung von **20** bzw. **30** mit **I** (Abbildung 107).

Als Alternative zu der literaturbekannten Methode zur Synthese von **112** wird **26** durch die weniger reaktiven Verbindungen 1,1'-Bis(trimethylsilyl)- (**20**) bzw. 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen (**30**) ersetzt. Es ist bekannt, dass **20** bzw. **30** einen Bor-Zinn- bzw. Bor-Silizium-Austausch eingehen können, einhergehend mit der Eliminierung von XEMe_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{E} = \text{Sn, Si}$).^[163] Eine ähnliche Reaktivität wurde festgestellt bei der Umsetzungen von AlR_2Cl ($\text{R} = \text{Me, Cl}$) mit z. B. 1,2-Bis(trimethylstannyl)benzol.^[164]

Dazu wird **20** bzw. **30** in C_6D_6 vorgelegt und mit einem Äquivalent der Dihalogenalane **II-IV** versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird NMR spektroskopisch verfolgt. Bei RT sind auch nach 7 d keine Veränderungen in den $^1\text{H-NMR}$ Spektren zu erkennen. Daraufhin werden die Reaktionslösungen in einem Heizbad auf 100 °C erwärmt. Nach einer weiteren Reaktionszeit von zwei Wochen können in den $^1\text{H-NMR}$ Spektren ebenfalls keine Veränderungen beobachtet werden. Im Unterschied zu den literaturbekannten Austauschreaktionen, sind die hier eingesetzten Verbindungen zum einen keine Alkyl- oder Halogensubstituierten Derivate und zudem durch die Koordination des freien Elektronenpaares am Stickstoff-Atom

Allgemeiner Teil

zusätzlich stabilisiert.^[163;164] Damit einhergehend ist eine verringerte Reaktivität, so dass mit den eingesetzten Ausgangsverbindungen **20** bzw. **30** keine Reaktion stattfindet.

2.6.2 DFT-Rechnungen und Cyclovoltammetrie

Die bereits literaturbekannte Verbindung **112** wurde bereits elektrochemisch mittels Cyclovoltammetrie untersucht.^[131;132] **112** ist deswegen von großem Interesse, da die Eisen-Eisen-Wechselwirkungen in einer genau definierten Umgebung untersucht werden können. Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen sind jedoch widersprüchlich, da in einem Fall zwei vollständig reversible Oxidationsschritte mit einer Separierung von $\Delta E_{1/2} = 331$ mV beobachtet wurde, was für eine signifikante Wechselwirkung zwischen den Eisen-Atomen der monokationischen Spezies sprechen würde, in einem anderen Fall wurde ein reversibler zwei-Elektronen-Oxidationsschritt und zusätzlich ein nicht reversibler Oxidationsschritt bei höherem Potential beobachtet. Es hat sich allerdings gezeigt, dass möglicherweise die zweite Reduktions-Oxidationsbande nicht von **112** stammt, sondern von Ferrocen (**1**) selber stammen könnte, das durch Abbauprozesse während der Messung entstehen kann. Neben dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 sind zur Aufnahme der Cyclovoltammogramme große Mengen des Leitsalzes $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (0.14 M) notwendig. Die Messungen werden deswegen wiederholt, wobei das Leitsalz $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ gegen $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ersetzt wird, da sich gezeigt hat, dass einige Verbindungen in Gegenwart dieses Leitsalzes weniger zur Zersetzung neigen.

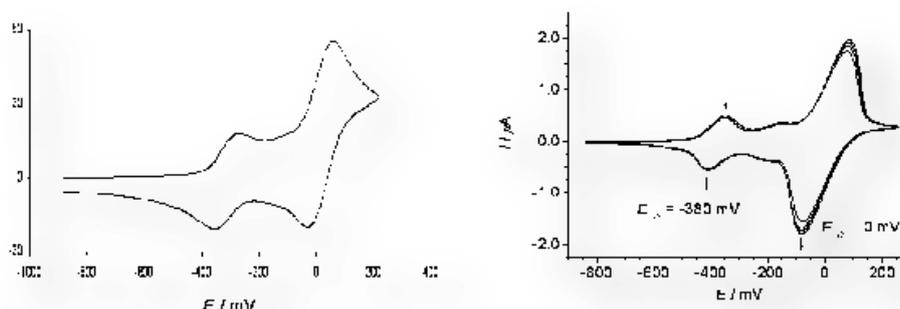


Abbildung 109: Cyclovoltammogramme von **112** mit dem Leitsalz $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (links) bzw. $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (rechts).

Die Ergebnisse entsprechen allerdings nicht den Erwartungen. Wiederum kann als Ergebnis neben einem Reduktions-Oxidations Signal, hauptsächlich das als Abbauprodukt vermehrt

entstehende Ferrocen nachgewiesen werden, so dass unter diesen Bedingungen kein experimenteller Nachweis einer weiteren Redox-Bande möglich ist.

Um die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen auch theoretisch vorhersagbar zu machen werden auf Grundlage der durch Kristallstrukturanalyse gewonnenen strukturellen Daten DFT-Rechnungen durchgeführt. Dazu werden zwei leicht vereinfachte Moleküle ausgewählt.

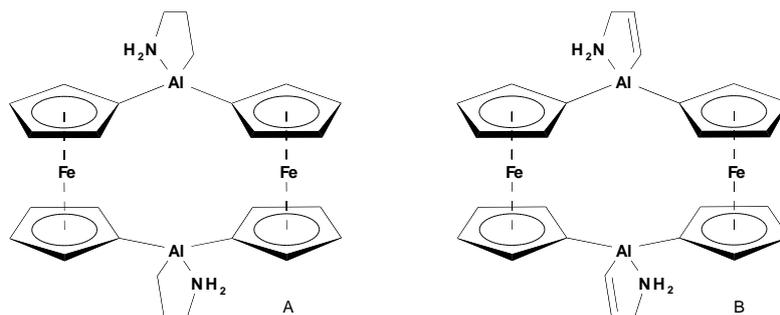


Abbildung 110: Strukturen der berechneten Modellsysteme **A** (links) und **B** (rechts).

Die Molekülstrukturen und die elektronische Struktur der Neutralverbindungen **A** und **B**, sowie die der dazugehörigen mono- sowie dikationischen Verbindungen (**A**⁺, **A**²⁺, **B**⁺, **B**²⁺) werden durch DFT-Rechnungen in der Gasphase optimiert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Rechnungen ebenfalls für zwei aufeinanderfolgende ein-Elektronen Oxidationsschritte sprechen und damit den Erwartungen für [1.1]Ferrocenophane im Allgemeinen entsprechen. Während das Gradienten-korrigierte Funktional BP86 ein Monokation mit delokalisierte Ladung ergibt, führt die Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP, bei dem 20% exakter Austausch berücksichtigt sind, zur Lokalisierung der Ladung an einem Eisen-Atom. Die Ergebnisse der Berechnungen mit dem Hybridfunktional entsprechen auch in erster Näherung dem Wert für die experimentell ermittelte Separierung von $\Delta E_{1/2} = 331$ mV zwischen dem ersten und dem zweiten reversiblen Oxidationsschritt.

Allgemeiner Teil

Tabelle 14: Ausgewählte gemessene bzw. berechnete Bindungslängen [\AA] von **109** sowie der Modellsysteme **A** und **B** (Gasphase).

		Fe1–Fe2	Fe1–Cp	Fe2–Cp
BP86	A	5.594	1.648	1.648
	A⁺	5.569	1.684	1.683
	A²⁺	5.609	1.721	1.721
B3LYP	A	5.597	1.687	1.687
	A⁺	5.541	1.743	1.688
	A²⁺	5.568	1.749	1.749
BP86	B	5.586	1.648	1.684
	B⁺	5.536	1.684	1.683
	B²⁺	5.555	1.721	1.721
B3LYP	B	5.581	1.687	1.687
	B⁺	5.514	1.747	1.688
	B²⁺	5.556	1.749	1.749
Exp.	109	5.444	1.655	1.655

Tabelle 15: Mulliken Atom Spin Dichten und S^2 Erwartungswerte für **A⁺** bzw. **B⁺** (Gasphase).

A⁺	Fe1 / Fe2	Cp1 / Cp2	Al	$\langle S^2 \rangle$
BP86	0.581 / 0.577	–0.008 / –0.005	–0.003	0.765
B3LYP	1.275 / 0.001	–0.029 / 0.000	0.001	0.792
B⁺	Fe1 / Fe2	Cp1 / Cp2	Al	$\langle S^2 \rangle$
BP86	0.581 / 0.579	–0.368 / –0.368	–0.003	0.765
B3LYP	1.273 / 0.002	–0.030 / 0.000	0.001	0.794

Tabelle 16: NPA Ladungen von **A**, **A⁺** und **A²⁺** (Gasphase).

BP86	Fe1	Fe2	Cp1	Cp2	Al
A	0.631	0.631	–0.385	–0.385	1.730
A⁺	0.804	0.797	–0.368	–0.338	1.757
A²⁺	0.972	0.972	–0.351	–0.351	1.710
BP3LYP	Fe1	Fe2	Cp1	Cp2	Al
A	0.742	0.742	–0.392	–0.392	1.785
A⁺	1.064	0.746	–0.356	–0.392	1.814
A²⁺	1.070	1.070	–0.355	–0.355	1.764

Tabelle 17: Oxidationspotential von A.

		Oxidation		E^0 [V]	ΔE^0 [V]
BP86	Gasphase	0	→ +1	-5.43	3.33
		+1	→ +2	-8.76	
	CH₂Cl₂	0	→ +1	-4.28	1.00
		+1	→ +2	-5.28	
	CH₃CN	0	→ +1	-4.17	0.78
		+1	→ +2	-4.95	
B3LYP	Gasphase	0	→ +1	-6.11	2.62
		+1	→ +2	-8.73	
	CH₂Cl₂	0	→ +1	-4.85	0.46
		+1	→ +2	-5.31	
	CH₃CN	0	→ +1	-4.73	0.22
		+1	→ +2	-4.95	
Exp.	CH₂Cl₂ (0.02 M)				0.33

2.6.3 Versuche zur Synthese von Bor-verbrückten [1.1]Ferrocenophanen

Die Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren werden über die Brücke zwischen den Ferroceneinheiten von [1.1]Ferrocenophanen vermittelt. Somit ist es naheliegend, das verbrückende Element bzw. die Gruppe zu variieren, um die elektrochemischen Eigenschaften gezielt zu steuern. Auf Grund des geringen Kovalenzradius und dem leeren p-Orbital von dreifach koordiniertem Bor, werden Bora-[1.1]ferrocenophane als interessante Modellsubstanzen für Poly(ferrocenylborane) angesehen, die interessante elektronische Eigenschaften aufweisen. Da eine gezielte Synthese von Bora-[1.1]ferrocenophanen bislang nicht literaturbekannt ist, soll ausgehend von einfachen Ausgangsverbindungen eine Synthesestrategie entwickelt werden.

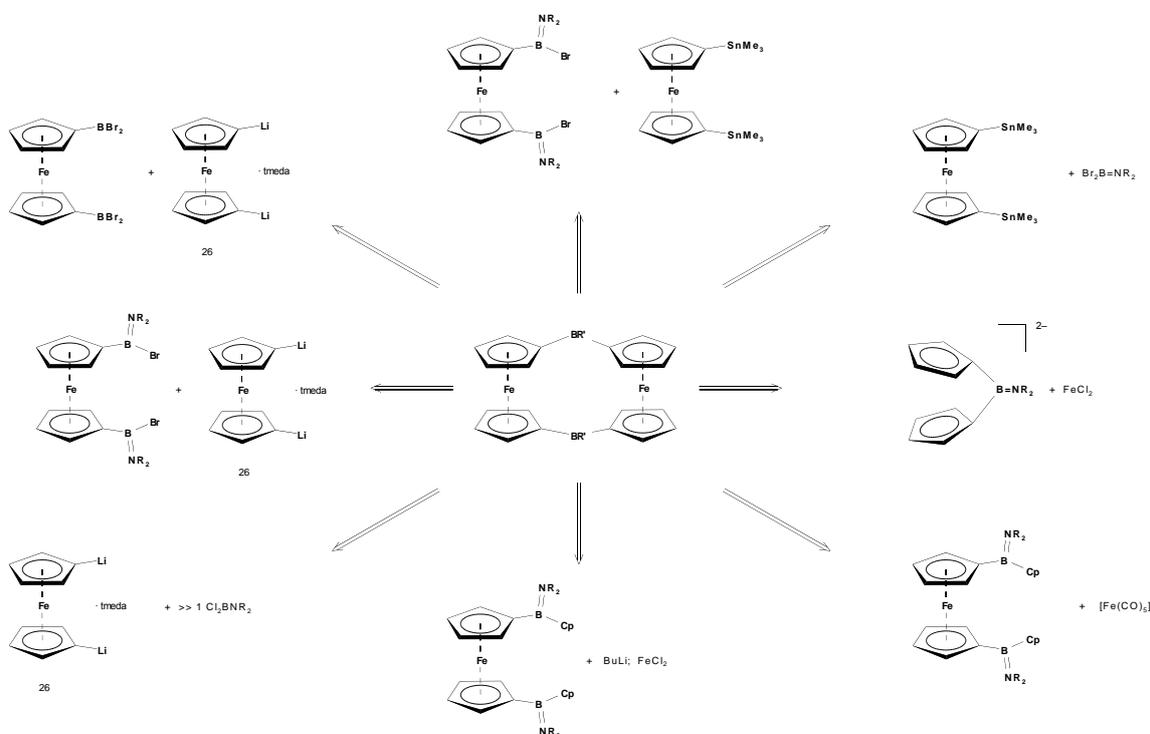


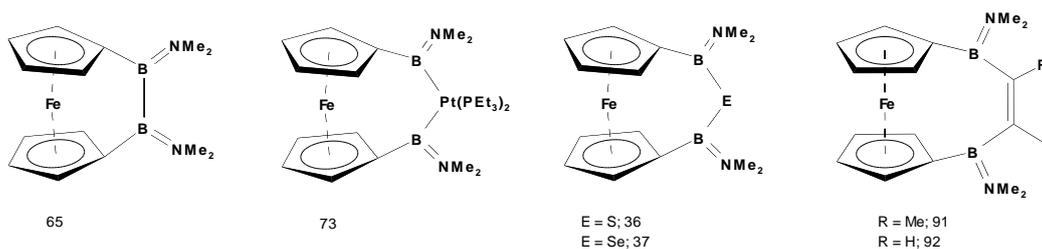
Abbildung 111: Versuche zur gezielten Synthese von Bora-[1.1]ferrocenophanen.

Dazu wurden zahlreiche Versuche durchgeführt. Allerdings muss abschließend festgestellt werden, dass, insbesondere bei den Umsetzungen mit 1,1'-Bis(trimethylsilyl)- bzw. 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen (**20**, **30**), die Reaktivität der eingesetzten Verbindungen zu gering ist und keine Reaktion beobachtet werden kann. Andererseits ist die Reaktivität der Edukte, insbesondere bei den Umsetzungen mit **26** bzw. anderen lithiierten Verbindungen, so groß, dass entweder keine Selektivität oder aber Zersetzung zu beobachten ist.

3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese und die Reaktivität von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]ferrocenophan (**65**) untersucht. Dabei ist es gelungen, eine alternative Syntheseroute zu etablieren. Ausgehend von $[(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ konnte nach Deprotonierung mit BuLi und Umsetzung mit FeCl_2 **65** in ähnlich hohen Ausbeuten erhalten werden wie dies bereits 1997 publiziert wurde. Darüber hinaus konnte **65** strukturell charakterisiert werden und es konnte nachgewiesen werden, dass die Verbindung mit $\alpha = 12.8^\circ$ immer noch leicht gespannt ist. Dies konnte ebenfalls durch UV/Vis-Spektroskopie bestätigt werden, da die Absorptionsbande von **65** bei $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ und damit zwischen der für Ferrocen (**1**, $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$) und denen für die überaus stark gespannten Bora-[1]ferrocenophane (**60**, $\lambda_{\text{max}} = 479 \text{ nm}$; **66**, $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$) liegt.

Die Reaktivität von **65** wurde ebenfalls untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die oxidative Addition der B–B-Bindung nur bei der Umsetzung mit dem Platin-Phosphan Komplex $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ gelingt, wobei das 1,3-Dibora-2-platina-[3]ferrocenophan **73** gebildet wird. Bei der Umsetzung mit Rhodium- bzw. Iridium-Phosphan-Verbindungen, sowie mit $[\text{Pd}(\text{CNtBu})_2]$ konnte keine Reaktion mit der B–B-Bindung beobachtet werden, ebenso konnte eine Umsetzung mit Übergangsmetall-Carbonylen der Gruppe 6- bzw. der Gruppe 8-Metalle nicht beobachtet werden.



Ferner wurde die Reaktivität von **65** mit Hauptgruppenelementen der Gruppe 16 und 17 untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass **65** sowohl mit elementarem Schwefel als auch mit elementarem rotem Selen reagiert. Dabei insertiert das Hauptgruppenelement in die B–B-Bindung und es wurden die 1,3-Dibora-2-thia- bzw. 1,3-Dibora-2-selena-[3]ferrocenophane (**36**, **37**) gebildet, die über eine alternative Syntheseroute auch aus den ungespannten

Zusammenfassung

Vorstufen synthetisiert werden konnten. Die Umsetzung von weiteren Diboranen(4) mit elementarem Schwefel war nicht erfolgreich, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die Triebkraft der Insertion von Schwefel in die B–B-Bindung im Abbau von Ringspannung von **65** begründet ist.

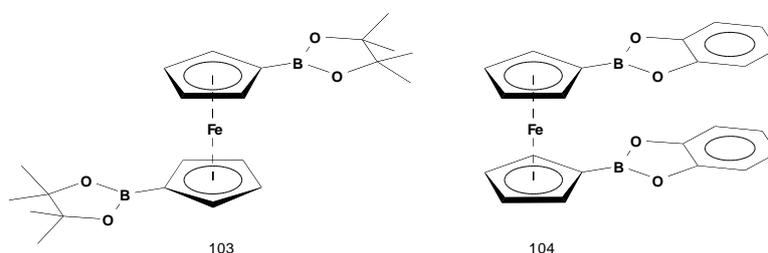
Eine Umsetzung mit elementarem Tellur konnte nicht beobachtet werden, ebenso wenig die Umsetzung mit dem besser löslichen Komplex [Te(PMe₃)]. Zudem findet in Gegenwart von Phosphanen weder unter photolytischen noch unter thermischen Bedingungen ein Haptizitätsshift eines η^5 -gebundenen Cp-Ringes von **65** statt.

Die Reaktivität von **73**, dem Produkt der oxidativen Addition der B–B-Bindung von **65** an das Platin-Phosphan-Fragment, wurde ebenfalls untersucht und es konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von Alkinen eine reduktive Eliminierung stattfindet und dabei die diborierten Alkene **91** und **92** gebildet wurden. Diese Verbindungen wurden nicht nur durch stöchiometrische Umsetzung von **73** mit den Alkinen dargestellt, sondern auch durch Umsetzung von **65** mit den entsprechenden Alkinen und in Gegenwart von katalytischen Mengen des Platin-Phosphans.

Zusätzlich konnte erstmals, neben soeben genannter homogen katalysierter Darstellung von **91** bzw. **92**, die heterogen katalysierte Darstellung in Gegenwart von entweder Palladium/Aktivkohle oder Platin-Schwamm durchgeführt werden. Die Reaktionen verlaufen in durchwegs sehr guten Ausbeuten um 90%, allerdings waren die Reaktionen durchwegs langsamer und dauerten bis zu 14 d.

Außerdem wurde die Reaktivität von **65** mit Boranen sowie Diboranen(4) untersucht. Dabei zeigte sich, dass bei der Umsetzung die Diboran-Brücke von **65** abgespalten wurde und stattdessen die in 1,1'-Position substituierten Ferrocene **103** bzw. **104** gebildet werden. Über den Verbleib der Brücke konnten auf Grund der Unlöslichkeit des Rückstandes, sowie einer nicht den Erwartungen entsprechenden Elementaranalyse keine Aussagen gemacht werden.

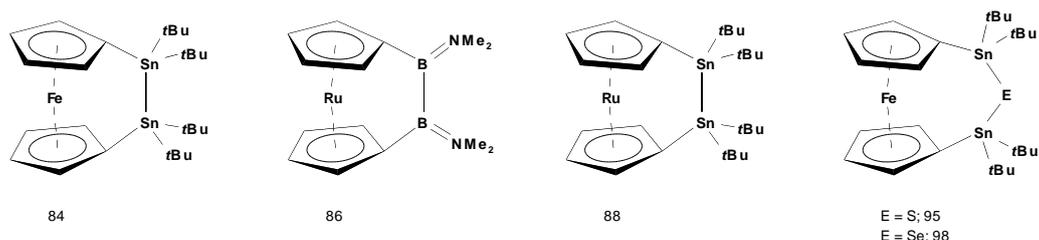
Die Verbindungen **103** bzw. **104** konnten zudem strukturell charakterisiert werden. Dabei zeigte sich, dass die Boryl-Gruppen zum Eisen-Zentrum hin abgewinkelt sind, allerdings wie für derartige gesättigte Systeme zu erwarten war, betragen die Winkel nur zwischen $\alpha^* = 1-5^\circ$.



Neben **65** konnte die analoge Verbindung mit Ruthenium (**86**) als Zentralmetall ebenfalls dargestellt werden. Die Reaktion konnte sowohl ausgehend von dilithiiertem Ruthenocen, als auch ausgehend vom dilithiierten Liganden durch Zugabe geeigneter Ruthenium(II)-Verbindungen dargestellt werden. Eine Isolierung war nicht möglich, sondern es konnte in allen Fällen nur ein gelbes verunreinigtes Öl erhalten werden. Eine Synthese des entsprechenden Dibora-[2]osmocenophanes ist nicht gelungen.

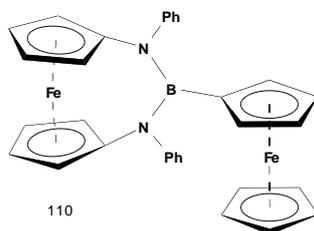
Neben den [2]Ferrocenophanen mit Bor als Brückenatom konnte das Distanna-[2]ferrocenophan **84** durch Umsetzung von **26** mit dem sperrigen Distannan $\text{Cl}_2\text{tBu}_4\text{Sn}_2$ erhalten werden. Erste Hinweise auf die analoge Darstellung des entsprechenden Distanna-[2]ruthenocenophanes (**88**) liegen ebenfalls vor, allerdings konnte die Verbindung nicht sauber isoliert werden. **84** konnte zudem strukturell charakterisiert werden, dabei zeigte sich, dass die Verbindung mit $\alpha = 1.4^\circ$ kaum gespannt ist. Die durchgeführten Messungen zur Polymerisation von **84** mittels DSC deuten eher auf eine Zersetzung als auf Polymerisation hin.

Zusammenfassung

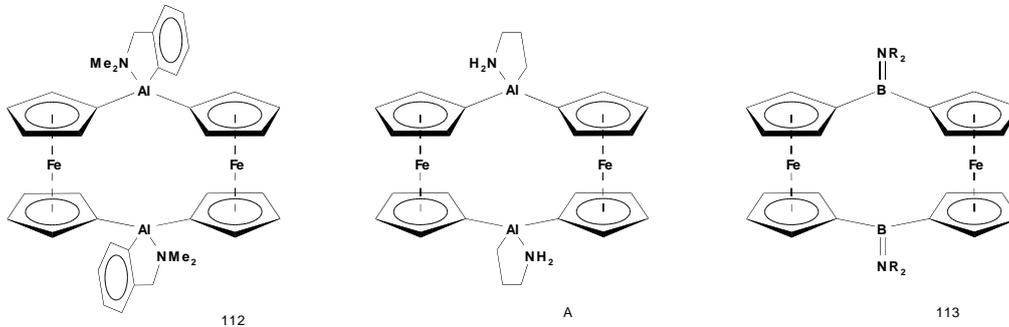


Die Reaktivität von **84** gegenüber Übergangsmetallverbindungen sowie den Elementen der Gruppe 16 wurden ebenfalls untersucht. Dabei konnte keine Reaktion bei der Umsetzung von **84** mit [Pt(PEt₃)₃] beobachtet werden. Eine Umsetzung mit [Pd(CN*t*Bu)₂] konnte nur unvollständig durchgeführt werden, da das entstandene Produkt der oxidativen Addition der Sn–Sn-Bindung an das Palladium-Fragment nicht stabil war. Die Umsetzung mit elementarem Schwefel bzw. Selen zu **95** bzw. **98** konnte beobachtet werden und **95** konnte zudem strukturell charakterisiert werden. Eine weitere Reaktion von **95** mit PBU₃ zur Eliminierung des zentralen Schwefel-Atoms und der damit einhergehenden Polymerisation konnte nicht beobachtet werden.

Die Reaktivität von 1,1'-(Diamino)ferrocenen wurde ebenfalls untersucht. Die Umsetzung von **109** mit **13** führt in einer Salzeliminierungsreaktion zur Bildung des 1,3-Diamino-2-bora-[3]ferrocenophanes **110**. Auch hier konnte durch Kristallstrukturanalyse eine Abwinklung der Boryl-Gruppe zum Ferrocenyl-Rest um $\alpha^* = 10.3^\circ$ beobachtet werden. Die Untersuchung der Reaktivität von 1,1'-Bis(2-adamantylamino)ferrocen (**52**) in Gegenwart von Boranen führte zwar zur Bildung einer neuen Verbindung. Durch Kristallstrukturanalyse konnte allerdings lediglich die Bildung des Ammoniumsalzes **111** von **52** bestätigt werden. Die Bildung eines 1,3-Diamino-2-bora-[3]ferrocenophanes konnte nicht beobachtet werden.



Die Synthese von [1.1]Ferrocenophanen mit einer Aluminum-Brücke ist bereits etabliert und es sollten weitere derartige Verbindungen dargestellt werden. Allerdings konnte lediglich die bereits bekannte Verbindung **112** reproduziert werden.

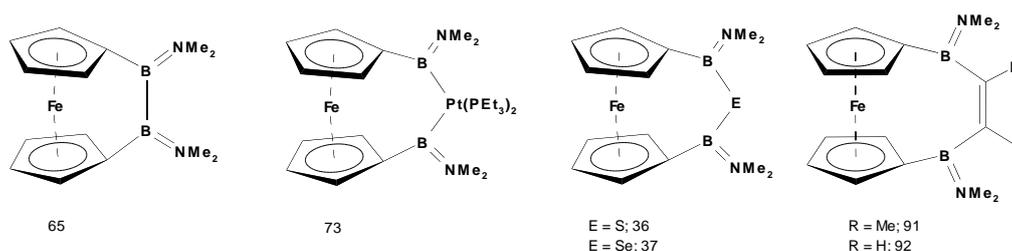


Es wurden erneut elektrochemische Messungen mittels Cyclovoltammetrie von **112** durchgeführt, wobei die Ergebnisse nicht völlig eindeutig sind, da sich **112** sehr leicht unter Bildung von Ferrocen zersetzt. An Hand von leicht vereinfachten Modellsubstanzen (**A**) von **112** wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, die in Übereinstimmung mit den elektrochemischen Messungen ein zwei-Wellen-Muster zeigen. Darüber hinaus wurde ebenfalls versucht, eine allgemein anwendbare Synthesestrategie zur selektiven Darstellung von Bora-[1.1]ferrocenophane (**113**) zu entwickeln, was allerdings nicht gelungen ist.

4 Summary

Within the scope of this thesis, the synthesis and reactivity of 1,2-bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]ferrocenophane (**65**) was studied. An alternative synthetic route for the preparation of **65** was established. After deprotonation of $[(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ with BuLi and subsequent treatment with FeCl_2 , compound **65** was obtained in similar yields to those previously reported in the initial publication in 1997. In addition, **65** was structurally characterized and it was demonstrated that the compound is moderately strained with a tilt angle of $\alpha = 12.8^\circ$. This result was also proven by UV/Vis-spectroscopy, showing an absorption of $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$, which is between the absorption of ferrocene (**1**, $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$) and that of the extremely strained bora-[1]ferrocenophanes (**60**, $\lambda_{\text{max}} = 479 \text{ nm}$; **66**, $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$).

The reactivity of **65** was examined as well. It was shown that an oxidative addition of the B–B bond is successful on reaction with the platinum-phosphine complex $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ to yield the 1,3-dibora-2-platina-[3]ferrocenophane **73**. In the presence of rhodium- or iridium-phosphines, as well as $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$, no reaction with the B–B bond was observed. Likewise, no reaction occurred on the attempted reaction of **65** with transition-metal carbonyls of group 6 and group 8 metals, respectively.



Furthermore, the reactivity of **65** towards main group elements of group 16 and 17 was examined. It was demonstrated that **65** reacts with elemental sulfur as well as red selenium. Though the insertion of the main group element into the B–B bond is observed concomitant with the formation of either 1,3-dibora-2-thia- or 1,3-dibora-2-selena-[3]ferrocenophanes, which had been previously synthesized *via* an alternative route starting from unbridged precursors. The conversion of a number of diboranes(4) with elemental sulfur to yield the

Summary

insertion product of sulfur into the B–B bond was not successful. In conclusion, the reactivity of the strained ferrocenophanes is due to the reduction of ring strain.

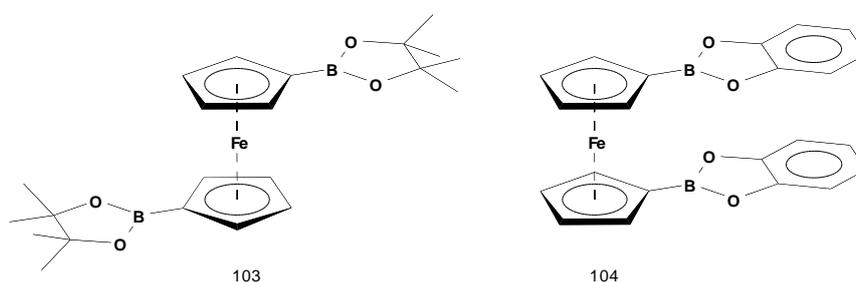
In contrast, **65** was ascertained to be inert towards elemental tellurium or the more soluble complex [Te(PMe₃)]. In addition, in the presence of phosphines, no evidence for a haptotropic shift of a η^5 bound Cp ring was observed either under photolytic or thermal conditions.

Likewise, the reactivity of **73**, the product of the oxidative addition of the B–B bond of **65** to the platinum-phosphine fragment, was a focus of this research. It was demonstrated that on the addition of alkynes, reductive elimination proceeded accompanied by the formation of the diborated alkenes **91** and **92**, respectively. These products were not only obtained by means of stoichiometric reactions of **73** with alkynes but also by reacting **65** with alkynes in the presence of catalytic amounts of the platinum-phosphine.

In addition to the aforementioned homogeneously catalyzed synthesis of **91** and **92**, a heterogeneous catalyzed pathway in the presence of either palladium/charcoal or platinum sponge was established. The yields of the reactions were excellent with values of around 90%, however they took up to 14 d until full completion.

Additionally, the reactivity of **65** towards boranes and diboranes(4) was examined. It was determined that upon reaction of the compounds, the diborane bridge of **65** was cleaved, accompanied by the generation of 1,1'-substituted ferrocenes **103** and **104**, respectively. As a consequence of the complete insolubility of the residue in common solvents and an elemental analysis contrary to expectations, the fate of the bridge remains unclear.

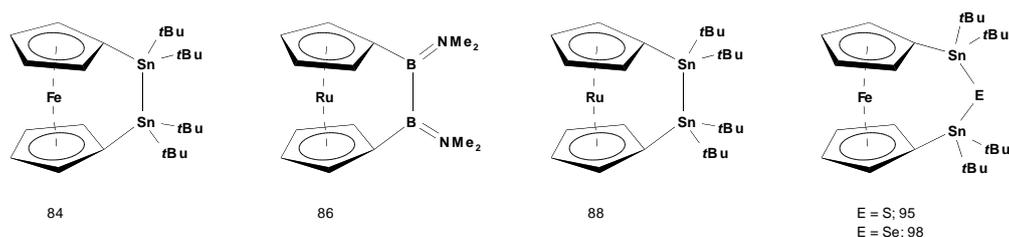
Compounds **103** and **104** were structurally characterized. It was demonstrated that the boryl groups are bent towards the iron center. As expected for saturated systems, the angles are not distinctive with values between $\alpha^* = 1-5^\circ$.



Synthesis of the ruthenium analogue **86** of **65** was also developed. This was achieved both by starting from dilithiated ruthenocene or on the addition of a suitable ruthenium(II) compound to the dilithiated ligand. Unfortunately, the product could not be isolated; in all cases only a yellow contaminated oil remained. The synthesis of the respective dibora-[2]osmocenophane was not successful.

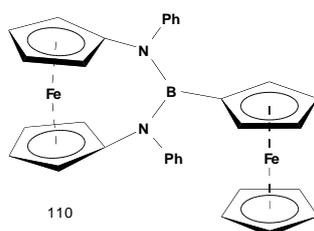
Distanna variants of **65** were also synthesized, including the distanna-[2]ferrocenophane **84** by treatment of **26** with the sterically demanding distannane $\text{Cl}_2\text{Sn}_2t\text{Bu}_4$. There is evidence that the analogous distanna-[2]ruthenocenophane (**88**) was synthesized as well, though the isolation of the compound was not possible. **84** was structurally characterized indicating that the compound shows insignificant ring strain with a value $\alpha = 1.4^\circ$. The ring opening polymerization behavior was examined by means of DSC studies indicating decomposition rather than polymerization.

Summary

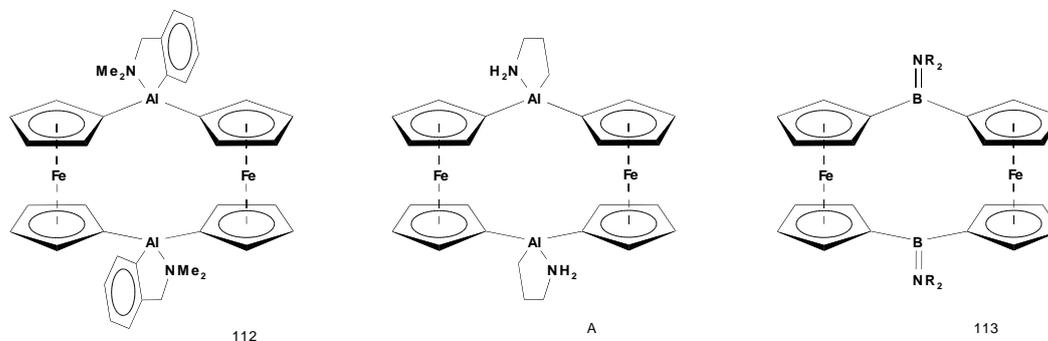


The reactivity of **84** towards transition metal complexes as well as group 16 elements was conducted. No reaction was observed in the presence of $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ and partial reaction was observed in the presence of $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$. The product of the oxidative addition of the Sn–Sn bond towards the palladium fragment was not stable. The reaction of **84** with elemental sulfur and selenium, resulting in the formation of **95** and **98**, respectively, was successful. Additionally, **95** was structurally characterized. The attempted elimination of the central sulfur atom of **95** in the presence of PBU_3 , concomitant with the formation of a polymeric compound could not be validated.

Likewise, the reactivity of 1,1'-(diamino)ferrocenes was examined. The salt elimination reaction of **109** with **13** results in the synthesis of the 1,3-diamino-2-bora-[3]ferrocenophane **110**. The compound was structurally characterized, showing a noticeable bending of the boryl group towards the ferrocenyl moiety with a value of $\alpha^* = 10.3^\circ$. Reactivity studies of 1,1'-Bis(2-adamantylamino)ferrocene (**52**) towards boranes resulted in the formation of a new compound. A crystal structure determination of the resulting compound only confirmed the corresponding ammonium chloride **111** of **52** as the only product. The synthesis of a 1,3-diamino-2-bora-[3]ferrocenophane could not be confirmed.



The synthesis of aluminum-bridged [1.1]ferrocenophanes is well established. Unfortunately the number of known compounds could not be widened, only the reproduction of the known compound **112** was possible.



Electrochemical measurements were conducted, since the results of previous cyclic voltammetric studies were not clear, due to the decomposition of **112** concomitant with the formation of ferrocene. On the basis of simplified model compounds (**A**) of **112**, DFT calculations were performed, which are in agreement with a two wave pattern of the expected electrochemical experiment. Moreover, the development of a generally applicable synthetic route for the synthesis of bora-[1.1]ferrocenophanes (**113**) was not successful.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden auf Grund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit mit der üblichen Schlenk- und Kanülentechnik unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0) oder in einer Glove-Box der Firma MBraun durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach laborüblichen Methoden getrocknet und entgast und über Molsieb (4 Å) gelagert.

5.1.2 Analytik

Die NMR Spektren wurden an folgenden Geräten der Firma Bruker durchgeführt:

Avance 200 (^1H : 200.13 MHz, ^{11}B : 64.29 MHz, ^{13}C : 50.32 MHz, ^{31}P : 81.01 MHz), Avance 500 (^1H : 500.13 MHz, ^{11}B : 160.46 MHz, ^{13}C : 125.76 MHz, ^{31}P : 202.45 MHz, ^{119}Sn : 186.51 MHz).

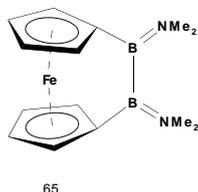
Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Shimadzu (UV-Mini 1240 UV/Vis-Photometer) unter Verwendung spezieller Quarzglasküvetten (10 mm) durchgeführt. Die quantitative C-, H- und N-Bestimmung erfolgt mit einem Gerät der Firma Leco (CHNS-932). Die DSC-Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma TA Instruments (TA DSC Q1000, V8.1, Build 261) durchgeführt.

5.1.3 Ausgangsverbindungen

$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]^{[165]}$, $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2^{[166]}$, 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetratertbutyl-1,2-distannan, $^{[151]}$
 $\text{Fc}(\text{BBr}_2)_n^{[32]}$, 1,1'-Dilithioferrocen-tmeda $^{[36]}$, 1,1'-Dilithioruthenocen-tmeda, $^{[167]}$
 1,2-bis(η^1 -cyclopentadienyl)-1,2-bis(dimethylamino)-diboran(4) $^{[101]}$, $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$,
 $[\text{OsCl}_2(\text{dmsO})_4]^{[168]}$ $[\text{Cl}_2\text{AlNMe}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{[169]}$, wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt. Alle anderen Chemikalien wurden käuflich erworben oder waren vorrätig und wurden vor Verwendung durch Sublimation, Destillation oder Umkristallisation gereinigt.

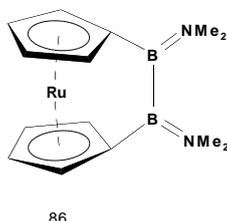
5.2 Synthese und Reaktivität von Gruppe 8 Dibora-[2]metallocenophanen

5.2.1 Synthese von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]ferrocenophan (**65**)



Zu einer Lösung von 200 mg (1.21 mmol) $\text{Cp}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ in 35 mL eines 1:1 Toluol/Ether-Lösungsmittelgemisches werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam 2.0 mL (1.6 M) BuLi zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf RT aufgewärmt und weitere 24 h gerührt. Der weiße Rückstand wird abfiltriert, mit Hexan (5 mL) gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und in 20 mL THF gelöst. Die Lösung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zu einer Suspension aus 150 mg (1.18 mmol) wasserfreiem FeCl_2 in 25 mL THF getropft. Nach dem Auftauen auf RT wird die entstandene dunkelrote Lösung weitere 8 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Hexan suspendiert, von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ fällt **65** als roter Feststoff aus. Ausbeute: 211 mg (61%, 0.72 mmol). Schmelzpunkt: $86\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 4.38$ (m, 4H, C_5H_4), 4.26 (m, 4H, C_5H_4), 2.81 (s, 6H, NMe_2), 2.78 (s, 6H, NMe_2); $^{11}\text{B-NMR}$ (161 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 44.4$.

5.2.2 Synthese von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]ruthenocenophan (**86**)



5.2.2.1 Durch Umsetzung von 1,1'-Dilithioruthenocen mit $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$

Es werden 100 mg (0.28 mmol) 1,1'-Dilithioruthenocen-tmeda (**85**) in 20 mL Hexan suspendiert und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden 75 mg (0.28 mmol) $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ langsam zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 h gerührt, anschließend auf RT aufgetaut und noch 16 h weiter gerührt. Die Suspension verfärbt sich dabei gelb. Die Lösung wird über Celite abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Es verbleibt ein gelbes verunreinigtes Öl. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 5.05, 4.60, 2.80, 2.68$; $^{11}\text{B-NMR}$ (62 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 41.3$.

5.2.2.2 Durch Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Li}_2$ mit $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$

Von Verbindung $[\text{Cp}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Li}_2]$ (**81**) werden 252 mg (1.00 mmol) in 10 mL THF vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden langsam 484.5 mg (1.00 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ gelöst in 40 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h gerührt und anschließend auf RT aufgetaut und weitere 16 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die verbleibende gelbe Lösung wird eingeeengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es kann kein einheitliches Produkt isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 5.05$ (m, 4H, C_5H_4), 4.60 (m, 4H, C_5H_4), 2.80 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.68 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); $^{11}\text{B-NMR}$ (62 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 41.3$.

5.2.2.3 Durch Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Li}_2$ mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

Zu einer Lösung von 65 mg (0.24 mmol) $[\text{Cp}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Li}_2]$ (**81**) in 10 mL THF werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 230 mg (0.24 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT aufgetaut und weitere 16 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt, der braunrote ölige Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum verbleibt ein gelbes Öl, das nicht weiter gereinigt werden konnte. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 5.05$ (m, 4H, C_5H_4), 4.60 (m, 4H, C_5H_4), 2.80 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.68 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); $^{11}\text{B-NMR}$ (62 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 41.3$.

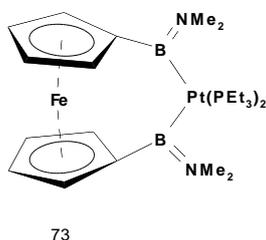
5.2.3 Versuch zur Darstellung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]osmocenophan

Von Verbindung $[\text{Cp}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Li}_2]$ (**81**) werden 109 mg (0.43 mmol) in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und dazu werden langsam 248 mg (0.43 mmol) $[\text{OsCl}_2(\text{dmsO})_4]$ gelöst in 25 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT aufgewärmt und weitere 16 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wird mit Hexan extrahiert. Es kann kein einheitliches Produkt erhalten werden.

Experimenteller Teil

5.2.4 Insertion von Übergangsmetallen in die B-B-Bindung

5.2.4.1 Synthese von 73



In einem J. Young NMR Röhrchen werden 228 mg (0.341 mmol) $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ vorgelegt und im Hochvakuum für ca. 20 min auf 60 °C erhitzt. Zu dem dabei erhaltenen roten Öl werden 100 mg (0.340 mmol) **65**, gelöst in 2 mL C_6D_6 , gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 d auf 60 °C erwärmt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL Heptan aufgenommen, über Celite filtriert und auf ca. 3 mL eingengt. Bei -78 °C bilden sich gelb-grüne Kristalle, die Mutterlauge wird abdekantiert, die verbleibenden Kristalle werden mit zwei Portionen kaltem Pentan (3 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 210 mg (85%, 0.289 mmol). ^1H -NMR (500.13 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 4.77 (m, 2H, C_5H_4), 4.49 (m, 4H, C_5H_4), 4.32 (m, 2H, C_5H_4), 3.27 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.03 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.59 (m, 12H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 0.99 (m, 18H, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 61.6; ^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 77.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 19.22$ Hz, C_5H_4), 71.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 20.42$ Hz, C_5H_4), 71.3 (s, C_5H_4), 68.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.88$ Hz, C_5H_4), 48.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.84$ Hz, $J_{\text{C-Pt}} = 99.28$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 41.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 3.84$ Hz, $J_{\text{C-Pt}} = 38.23$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 20.3 (s, $J_{\text{C-Pt}} = 15.86$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 8.8 (s, $J_{\text{C-Pt}} = 24.28$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 11.35 ($^1J_{\text{P-Pt}} = 1127.6$ Hz); Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{FeN}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (725.18 g/mol): ber. C 43.06, H 6.95, N 3.86; gef. C 42.87, H 6.59, N 3.80.

5.2.4.2 Umsetzung von 65 mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{ClRh}]$

Zu einer Lösung von 40 mg (0.044 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{ClRh}]$ gelöst in 0.5 mL CH_2Cl_2 werden 12.5 mg (0.044 mmol) **65** gelöst in 0.3 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach 1 d können im ^{31}P -NMR Spektrum keine Veränderung beobachtet werden. Die Reaktionslösung wird 5 d in einem Heizbad auf ca. 50 °C erwärmt. Im ^{31}P -NMR Spektrum sind neue Signale zu erkennen, im

^{11}B -NMR Spektrum kann keine Veränderungen beobachtet werden, so dass davon auszugehen ist, dass **65** nicht reagiert hat und $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{ClRh}]$ sich zersetzt hat.

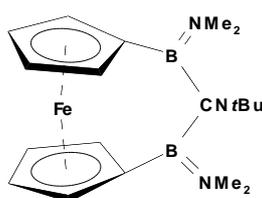
5.2.4.3 Umsetzung von **65** mit $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{ClRh}]$

Es werden 20 mg (0.073 mmol) $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{ClRh}]$ und 21 mg (0.073 mmol) **65** in 0.7 mL C_6D_6 zusammen gegeben. Nach 1 d bei RT sind in den NMR Spektren keine Veränderungen zu erkennen. Nach dem Erwärmen auf 40 °C sind nach 1 d im ^{31}P -NMR Spektrum nur noch Abbauprodukte zu erkennen. Im ^1H -NMR und auch im ^{11}B -NMR Spektrum sind nur das Edukt **65** sowie die Abbauprodukte von $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{ClRh}]$ detektierbar.

5.2.4.4 Umsetzung von **65** mit $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{ClIr}]$

In 6 mL THF werden 144 mg (0.244 mmol) $[(\text{Et}_3\text{P})_3\text{ClIr}]$ gelöst und bei RT werden 71.7 mg (0.244 mmol) **65** zugegeben. Nach 5 d sind in den ^{31}P -NMR und ^{11}B -NMR Spektren keine Veränderungen zu erkennen. Die Reaktionslösung wird für 16 h auf 60 °C erhitzt. Im ^{11}B -NMR Spektrum sind keine Veränderungen zu erkennen, im ^{31}P -NMR Spektrum sind allerdings eine Vielzahl an neuen Signalen zu beobachten. Auf Grund dieser Befunde kann davon ausgegangen werden, dass **65** nicht reagiert hat und die neuen Signale im ^{31}P -NMR Spektrum von Abbauprodukten wie zum Beispiel von Verbindungen aus C–H-Aktivierungsreaktionen stammen.

5.2.4.5 Umsetzung von **65** mit $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$



89

Zu einer Lösung von 16.8 mg (0.068 mmol) $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ in C_6D_6 werden 20 mg (0.068 mmol) **65** gelöst in 0.5 mL C_6D_6 gegeben. Die Lösung verfärbt sich sofort schwarz. Nach Filtration verbleibt ein schwarzer Feststoff und eine gelbe Lösung kann isoliert werden. Es zeigte sich, dass keine oxidative Addition von Pd in die B–B-Bindung erfolgt, sondern eine Insertion von CNtBu. Diese Reaktion erfolgt auch bei der Zugabe von CNtBu. ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 273 K): $\delta = 4.39$ (m, 2H, C_5H_4), 4.31 (m, 2H, C_5H_4), 4.20 (m, 2H, C_5H_4),

Experimenteller Teil

4.08 (m, 2H, C₅H₄), 2.84 (s, 3H, CH₃), 2.62 (s, 6H, CH₃), 2.56 (s, 3H, CH₃), 1.46 (s, 9H, *t*Bu);
¹¹B-NMR (64 MHz, C₆D₆, 273 K): δ = 41.2.

5.2.5 Versuche zur Reaktivität der Fe–Cp-Bindung von **65**

5.2.5.1 Umsetzung von **65** mit [Fe(CO)₅]

70 mg (0.24 mmol) **65** werden in Hexan gelöst und bei RT werden 47 mg (0.24 mmol) [Fe(CO)₅] zugegeben 3 d gerührt. Es kann keine Reaktion beobachtet werden. Nach Bestrahlung für mehrere Stunden ist neben dem **65** noch Ferrocen als Abbauprodukt in den Spektren zu beobachten.

5.2.5.2 Umsetzung von **65** mit [Fe₂(CO)₉]

66 mg (0.22 mmol) **65** werden in 20 mL THF vorgelegt und 188 mg (0.52 mmol) [Fe₂(CO)₉], gelöst in 10 mL THF bei RT zugegeben. Eine Reaktionskontrolle zeigt nach 1 d keine Reaktion an, so dass die Reaktionslösung in einem Heizbad auf 100 °C erwärmt wird. Die Reaktionslösung wird für 1 d bestrahlt. In beiden Fällen zeigt sich, dass keine Reaktion erfolgt ist.

5.2.5.3 Umsetzung von **65** mit [M(CO)₆] (M = W, Mo)

In einem Quartz NMR Röhrchen werden 20 mg (0.068 mmol) **65** in 1.0 mL C₆D₆ gelöst und mit 25 mg (0.071 mmol) [W(CO)₆] bzw. 19 mg (0.071 mmol) [Mo(CO)₆] werden zugegeben und bei RT photolysiert. Auch nach einer Woche kann in den NMR Spektren keine Reaktion beobachtet werden.

5.2.5.4 Umsetzung von **65** mit [W(CO)₅NMe₃]

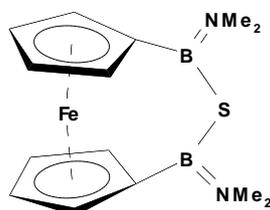
In einem J. Young NMR Röhrchen werden 20 mg (0.068 mmol) **65** in 1.0 mL C₆D₆ gelöst, 27 mg (70 mmol) [W(CO)₅NMe₃] werden zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 14 d in einem Heizbad auf 100 °C erhitzt. Es kann keine Reaktion beobachtet werden.

5.2.5.5 Versuche zum Haptizitäts-Shift

20 mg (0.068 mmol) **65** werden in 0.7 mL C₆D₆ gelöst und mit (0.035 mmol) dppe oder (0.070 mmol) PMe₃ versetzt. Nach 2d bei RT wird die Reaktionslösung in einem Heizbad auf 100 °C erhitzt. Es findet keine Reaktion statt.

5.3 Versuche zur Insertion von Hauptgruppenelementen in die B-B-Bindung von gespannten und ungespannten Verbindungen

5.3.1 Insertion von S in **65**



36

Zu einer Lösung von 254 mg (0.864 mmol) **65** gelöst in 10 mL Toluol wird im Überschuss (100 mg, 3.12 mmol) elementarer Schwefel bei RT gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h gerührt, wobei die rote Reaktionslösung heller wird. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Hexan suspendiert, über Celite filtriert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende orangefarbene Feststoff aus Toluol bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert. Ausbeute: 241 mg (63%, 0.536 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 273 K): $\delta = 4.27$ (m, 4H, C_5H_4), 4.25 (m, 4H, C_5H_4), 2.98 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.66 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); $^{11}\text{B-NMR}$ (64 MHz, C_6D_6 , 273 K): $\delta = 40.9$.

5.3.2 Versuch zur Insertion von S in B_2Cat_2

In einem NMR Röhrchen werden 38 mg (0.16 mmol) B_2Cat_2 in 0.6 mL C_6D_6 gelöst, mit 5 mg (0.16 mmol) elementarem Schwefel versetzt und das Reaktionsgemisch wird mehrere Tage in einem Heizbad auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Es findet keine Reaktion statt.

5.3.3 Versuch zur Insertion von S in $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$

In einem NMR Röhrchen werden 40 mg (0.20 mmol) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ in 0.6 mL C_6D_6 gelöst und 13 mg (0.41 mmol) elementarer Schwefel werden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Tage in einem Heizbad auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Es findet keine Reaktion statt.

5.3.4 Versuch zur Insertion von S in $\text{Br}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$

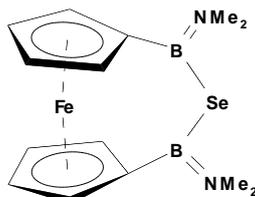
In einem NMR Röhrchen werden 48 mg (0.18 mmol) $\text{Br}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ in 0.6 mL C_6D_6 gelöst und 15 mg (0.47 mmol) elementarer Schwefel werden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Tage in einem Heizbad auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Es findet keine Reaktion statt.

Experimenteller Teil

5.3.5 Versuch zur Insertion von S in 100

In einem NMR Röhrchen werden 25 mg (0.052 mmol) **99** in 0.6 mL C₆D₆ gelöst und mit 17 mg (0.53 mmol) elementarem Schwefel versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Tage in einem Heizbad auf 100 °C erwärmt. Es findet keine Reaktion statt.

5.3.6 Umsetzung von 65 mit Se



37

Zu einer Lösung von 100 mg (0.34 mmol) **65** gelöst in 10 mL Toluol wird ein geringer Überschuss (30 mg, 0.38 mmol) rotes Selen bei RT gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h gerührt, wobei die rote Reaktionslösung heller wird. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Hexan suspendiert, über Celite filtriert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende orangefarbene Feststoff aus Toluol bei -30 °C als amorpher Feststoff erhalten. Ausbeute: 85 mg (67%, 0.023 mmol). ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 273 K): δ = 4.27 (m, 4H, C₅H₄), 4.26 (m, 4H, C₅H₄), 2.97 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.64 (s, 6H, N(CH₃)₂); ¹¹B-NMR (64 MHz, C₆D₆, 273 K): δ = 42.0.

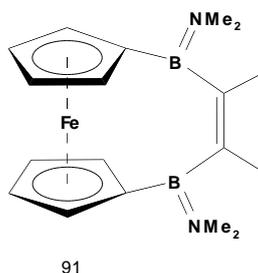
5.3.7 Versuch zur Umsetzung von 65 mit Te/O₂

Zu einer Lösung von 50 mg (0.17 mmol) **65** gelöst in 1.0 mL C₆D₆ werden 23 mg (0.18 mmol) elementares Tellur bei RT gegeben. Die Suspension wird mehrere Tage bei RT gerührt und anschließend mehrere Tage in einem Heizbad auf 100 °C erhitzt. Es kann keine Reaktion mit Tellur beobachtet werden. Stattdessen erfolgt eine langsame unvollständige Reaktion mit Sauerstoff, der langsam in das NMR-Röhrchen gelangt.

5.3.8 Versuch zur Umsetzung von 65 mit P₄

Zu einer Lösung von 100 mg (0.34 mmol) **65** gelöst in 10 mL Toluol werden 45 mg (0.35 mmol) elementares Tellur bei RT gegeben. Die Suspension wird mehrere Tage bei RT gerührt und anschließend mehrere Tage zum Sieden erhitzt. Es findet eine Reaktion statt, allerdings kann keine vollständige Reaktion beobachtet werden.

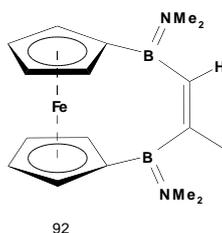
5.4 Diborierung von Alkinen durch Umsetzung in homogener Phase



5.4.1 Stöchiometrische Umsetzung von **73** mit 2-Butin zu **91**

Zu einer Lösung von 123.4 mg (0.17 mmol) **73** in 1.0 mL C₆D₆ werden 92.1 mg (1.70 mmol) 2-Butin bei RT gegeben. Es erfolgt ein Farbumschlag von gelb nach orange. Nach 2 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 10 mL Hexan aufgenommen und über Celite filtriert und die Lösung auf ca. 3 mL eingengt. Bei -30 °C fällt ein orangefarbener Feststoff (**91**) aus, der mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 34.3 mg (58%, 0.100 mmol). ¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 4.28 (m, 4H, C₅H₄), 4.18 (m, 4H, C₅H₄), 2.68 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.63 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.91 (s, 6H, CH₃); ¹¹B{¹H}-NMR (161 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 40.6; ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 143.8, 77.7, 71.7, 71.6, 70.2, 41.0, 40.6, 17.0; Elementaranalyse (%) für C₁₈H₂₆B₂FeN₂ (347.87 g/mol): ber. C 62.15, H 7.53, N 8.05; gef. C 62.33, H 7.47, N 7.98.

5.4.2 Stöchiometrische Umsetzung von **73** mit Propin zu **92**



Die Reaktion wird analog zu Versuch 5.4.1 durchgeführt. Dabei werden 68.1 mg (1.70 mmol) Propin eingesetzt. Die Reaktion erfolgt ebenfalls innerhalb von 2 h. Ausbeute an **92**: 29.5 mg (52%, 0.088 mmol). ¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 6.44 (s, 1H, CH), 4.30 (m, 4H, C₅H₄), 4.24 (m, 2H, C₅H₄), 4.21 (m, 2H, C₅H₄), 2.69 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.67 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.65 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.61 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.14 (s, 3H, CH₃); ¹¹B{¹H}-NMR

Experimenteller Teil

(161 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 40.7$; ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 156.0, 139.3, 74.4, 71.3, 70.4, 68.5, 40.65, 40.60, 40.58, 26.9$; Elementaranalyse (%) für C₁₇H₂₄B₂FeN₂ (333.85 g/mol): ber. C 61.16, H 7.25, N 8.39; gef. C 61.32, H 7.21, N 8.12.

5.4.3 Darstellung von **91** mit [Pt(PEt₃)₂] als Katalysator

In einem J. Young NMR Röhrchen werden 5.67 mg (8.53 μ mol) [Pt(PEt₃)₄] vorgelegt und vorsichtig für ca. 20 min auf 60 °C im Vakuum erwärmt. Aus den gelben Kristallen entsteht ein rotes Öl, zu dem 50 mg (0.17 mmol) **65** gelöst in 2 mL C₆D₆ gegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 1 h auf 80 °C erwärmt, anschließend auf RT abgekühlt, mit 92.1 mg (1.70 mmol) 2-Butin versetzt und anschließend 2 d in einem Heizbad auf 80 °C erwärmt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der orangefarbene Rückstand in 10 mL Pentan aufgenommen, über Celite filtriert und die Lösung wird auf ca. 2 mL eingeeengt. Bei -78 °C fällt ein amorpher Feststoff aus, die Mutterlauge wird abdekantiert und der Rückstand mit zwei Portionen (je 1 mL) kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 44.4 mg (75%, 0.128 mmol).

5.4.4 Darstellung von **92** mit [Pt(PEt₃)₂] als Katalysator

Analog zu Versuch 5.4.3 wird die Umsetzung mit 68.1 mg (1.70 mmol) Propin durchgeführt. Ausbeute: 38.6 mg (68%, 0.120 mmol).

5.5 Heterogene Katalyse der Diborierung von Alkinen

5.5.1 Darstellung von **91** (Pt-Schwamm)

In einem J. Young NMR Röhrchen wird eine Suspension aus 50 mg (0.17 mmol) **65**, 92.1 mg (1.70 mmol) 2-Butin und 2 mg (0.01 mmol) Pt-Schwamm in 0.5 mL C₆D₆ auf 100 °C erhitzt. Die Reaktion wird mittels ¹H-NMR Spektroskopie überwacht. Nach 8 d werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 5 mL Pentan aufgenommen, über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Es verbleibt ein orangefarbener Feststoff. Ausbeute: 50.3 mg (85%, 0.14 mmol).

5.5.2 Darstellung von **92** (Pt-Schwamm)

Die Umsetzung von 50 mg (0.17 mmol) **65** und 68.1 mg (1.70 mmol) Propin in 0.5 mL C₆D₆ in Gegenwart von 11 mg 10%iger Pd/C (0.01 mmol Pd) erfolgt ebenfalls in einem J. Young

NMR Röhren durch Erwärmen in einem Heizbad auf 100 °C. Die Reaktion ist nach 14 d vollständig, die Aufarbeitung erfolgt analog der Vorschrift 5.5.1. Es verbleibt ein orangefarbener Feststoff. Ausbeute: 56.2 mg (95%, 0.16 mmol).

5.5.3 Darstellung von 91 (Pd/C)

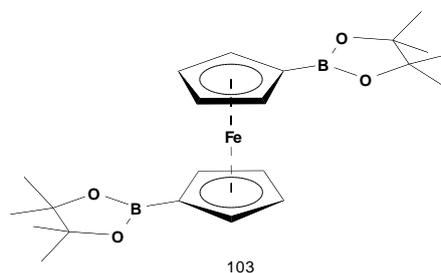
Die Umsetzung in einem J. Young NMR Röhren von 50 mg (0.17 mmol) **65** und 92.1 mg (1.70 mmol) 2-Butin in 0.5 mL C₆D₆ in Gegenwart von 11 mg 10%iger Pd/C (0.01 mmol Pd) erfolgt ebenfalls durch Erwärmen in einem Heizbad auf 100 °C. Die Reaktion ist nach 14 d vollständig, die Aufarbeitung erfolgt wiederum analog der Vorschrift 5.5.1. Ausbeute: 53.2 mg (90%, 0.15 mmol).

5.5.4 Darstellung von 92 (Pd/C)

In einem J. Young NMR Röhren werden 50 mg (0.17 mmol) **65** und 68.1 mg (1.70 mmol) Propin in 0.5 mL C₆D₆ in Gegenwart von 11 mg 10%iger Pd/C (0.01 mmol Pd) ebenfalls durch Erwärmen in einem Heizbad auf 100 °C umgesetzt. Die Reaktion ist nach 6 d vollständig, die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog der Vorschrift 5.5.1. Ausbeute: 51.6 mg (91%, 0.15 mmol).

5.6 Reaktivität von [1]- und [2]Metallocenophanen gegenüber Boranen und Diboranen(4)

5.6.1 Synthese von 1,1'-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)ferrocen



Durch Umsetzung von 65 mit HBPIn. – Eine rote Lösung von 63 mg (0.21 mmol) **65** in 5 mL Heptan wird zu einer farblosen Lösung von 55 mg (0.21 mmol) HBPIn in 5 mL Heptan gegeben und ca. 2 h unter Rückfluss erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und das verbleibende orangefarbene Pulver in Hexan suspendiert. Alle

Experimenteller Teil

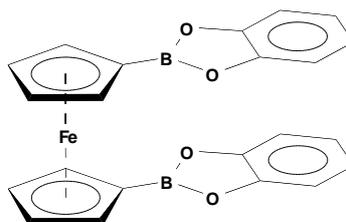
unlöslichen Bestandteile werden über Celite abfiltriert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wird **103** als ein orangefarbener Feststoff isoliert. Ausbeute: 25 mg (35%, 0.074 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 4.31$ (m, 4H, C_5H_4), 4.27 (m, 4H, C_5H_4), 1.25 (s, 24H, CH_3); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 4.73$ (m, 4H, C_5H_4), 4.38 (m, 4H, C_5H_4), 1.17 (s, 24H, CH_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 32.1$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 83.4, 74.2, 72.7, 25.1$.

Durch Umsetzung von 65 mit B_2Pin_2 . – Alternativ werden 31 mg (0.11 mmol) **65** in 5 mL Heptan gelöst und 27 mg (0.11 mmol) B_2Pin_2 zusammengegeben und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie oben beschrieben. Ausbeute: 36 mg (79%, 0.09 mmol).

Umsetzung von 60 mit B_2Pin_2 . – In einem J. Young NMR Röhrchen werden 15 mg (0.17 mmol) **60** und 68.1 mg (1.70 mmol) B_2Pin_2 in 0.5 mL C_6D_6 in einem Heizbad auf 100 °C erhitzt. Es kann keine Reaktion beobachtet werden, woraufhin der Versuch abgebrochen wurde.

Umsetzung von 60 mit HBPin . – In einem J. Young NMR Röhrchen werden 15 mg (0.17 mmol) **60** und 68.1 mg (1.70 mmol) HBPin in 0.5 mL C_6D_6 in einem Heizbad auf 100 °C erhitzt. Bereits nach 2 d war die Reaktion vollständig und es bildete sich **100**.

5.6.2 Synthese von 1,1'-Bis(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)ferrocen



104

Durch Umsetzung von 65 mit HBCat . – Eine rote Lösung von 49.5 mg (0.168 mmol) **65** in 5 mL Heptan wird zu einer farblosen Lösung von 40.4 mg (0.337 mmol) hbcats in 5 mL Heptan gegeben und ca. 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der orangefarbene Rückstand wird mit Hexan extrahiert und alle unlöslichen Bestandteile werden über Celite abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum verbleibt ein orangefarbener Feststoff.

Ausbeute: 25 mg (35%, 0.074 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.02\text{--}6.94$ (m, 6H, C_6H_4), 6.83–6.75 (m, 6H, C_6H_4), 4.67 (m, 4H, C_5H_4), 4.15 (m, 4H, C_5H_4); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 33.9$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 149.1, 122.7, 112.5, 74.9, 73.8$; Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{FeO}_4$ (421.83 g/mol): ber. C 62.64, H 3.82; gef. C 62.21, H 3.90.

Durch Umsetzung von 65 mit B_2Cat_2 . – Alternativ können auch 20.0 mg (0.068 mmol) **65** gelöst in 5 mL Heptan zu einer Suspension von 16.2 mg (0.068 mmol) b_2cat_2 in 5 mL Heptan gegeben werden. Nachdem das Reaktionsgemisch 6 h unter Rückfluss erhitzt wurde, wird die orangefarbene Suspension wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute: 21.8 mg (76%, 0.052 mmol).

5.6.3 Umsetzung eines Disila-[2]trochrocenophanes mit HBPin

In einem J. Young NMR Röhrchen werden 15 mg (0.17 mmol) 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-[2]trochrocenophan und 68.1 mg (1.70 mmol) HBPin in 0.5 mL C_6D_6 in einem Heizbad auf 100 °C erhitzt. Es kann keine Reaktion beobachtet werden, woraufhin der Versuch abgebrochen wurde.

5.6.4 Umsetzung eines Bora-[1]chromoarenophanes mit HBPin

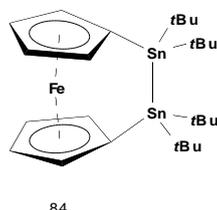
In einem J. Young NMR Röhrchen werden 15 mg (0.17 mmol) (Diisopropylamino)-bora-[1]chromoarenophan und 68.1 mg (1.70 mmol) HBPin in 0.5 mL C_6D_6 in einem Heizbad auf 100 °C erhitzt. Nach einem Tag können im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nur noch Zersetzungsprodukte detektiert werden.

5.6.5 Umsetzung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]trochrocenophan

In einem J. Young NMR Röhrchen werden 15 mg (0.17 mmol) 1,2-bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]trochrocenophan und 68.1 mg (1.70 mmol) B_2Cat_2 in 0.5 mL C_6D_6 in einem Heizbad auf 100 °C erhitzt. Nach 3 d kann im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ein neuer Signalsatz beobachtet werden. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 273 K): $\delta = 6.51\text{--}6.55$ (2H), 5.55–5.59 (4H), 4.38 (2H), 3.86 (2).

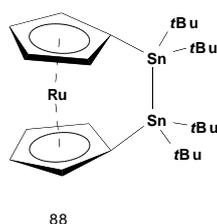
5.7 Synthese und Reaktivität von 1,1,2,2-Tetra*tert*butyl-1,2-distanna-[2]ferrocenophan **84**

5.7.1 Synthese von **84**



Zu einer Suspension von 130 mg (0.41 mmol) **26** in 80 mL Benzol werden unter Rühren 222 mg (0.41 mmol) $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 4 h bei RT gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Substanzen im Hochvakuum entfernt. Der orangefarbene Rückstand wird mit drei Portionen (je 10 mL) Pentan extrahiert, die Lösung eingengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ können orangefarbene Kristalle isoliert werden. Ausbeute: 199 mg (74%, 0.306 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 4.41$ (m, 4H, C_5H_4), 4.32 (m, 4H, C_5H_4), 1.48 (s, 36H, $t\text{Bu}$, $^3J_{\text{H-Sn}} = 65.9, 62.9$ Hz, $^4J_{\text{H-Sn}} = 5.6$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 76.73, 70.41, 68.90, 34.76, 33.02$; $^{119}\text{Sn-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 18.54$ (s, $^1J_{\text{Sn-Sn}} = 1698.2$ Hz); Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{FeSn}_2$ (649.890 g/mol): ber. C 48.05, H 6.82; gef. C 47.62, H 6.86.

5.7.2 Synthese von 1,1,2,2-Tetra*tert*butyl-1,2-distanna-[2]ruthenocenophan (**88**)



In 20 mL Benzol werden bei RT 329 mg (0.915 mmol) 1,1'-Dilithioruthenocen-tmeda vorgelegt und zu der Suspension werden schnell 492 mg (0.915 mmol) $\text{Cl}_2\text{Sn}_2t\text{Bu}_4$ zugegeben. Nach 2 h unter Rühren bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand wird drei Mal mit Hexan (je 5 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Aus dem verbleibenden gelben Feststoff wird durch Sublimation Ruthenocen abgetrennt. Eine Weitere Reinigung durch Kristallisation aus

Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelang nicht. Nach der versuchten Säulenchromatographie konnte kein Produkt mehr isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 4.82$ (m, 4H, C_5H_4), 4.78 (m, 4H, C_5H_4), 1.45 (s, 36H, *t*Bu, $^3J_{\text{Sn-H}} = 63/66$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 79.5, 73.8, 33.3, 32.3$.

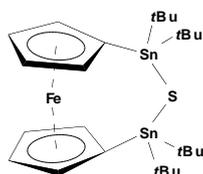
5.7.3 Umsetzung von **84** mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

In einem J. Young NMR Röhrchen werden 20.4 mg (0.030 mmol) $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ vorgelegt und auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die gelben Kristalle schmelzen und bilden ein rotes Öl. Zu diesem Öl werden 19.7 mg (0.030 mmol) **84** gelöst in 1 mL C_6D_6 zugegeben und die Reaktionslösung wird 2 d in einem Heizbad auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Es findet keine Reaktion statt.

5.7.4 Umsetzung von **84** mit $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$

In einem J. Young NMR Röhrchen werden 25 mg (0.028 mmol) **84** und 10.5 mg (0.028 mmol) $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ vorgelegt und in 1.0 mL C_6D_6 gelöst. Die Reaktionslösung wird mehrere Tage bei RT gelagert. Eine Reaktionskontrolle zeigt keine vollständige Reaktion an, so dass die Reaktionslösung in einem Heizbad auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt wird. Die aus der Reaktionslösung isolierten Kristalle sind das Edukt **84**.

5.7.5 Umsetzung von **84** mit elementarem Schwefel



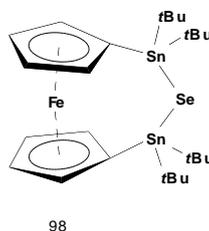
95

In 0.6 mL C_6D_6 werden 13 mg (0.020 mmol) **84** gelöst, mit 1 mg (0.31 mmol) elementarem Schwefel versetzt und 5 d bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem Heizbad erhitzt. Eine Reaktionskontrolle mittels NMR Spektroskopie zeigt die vollständige Umsetzung von **84** an. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen, über Celite filtriert und erneut im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 10.9 mg (84%, 0.016 mmol); $^1\text{H-NMR}$ 500 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 4.27$ (m, 4H, C_5H_4), 4.15 (m, 4H, C_5H_4), 1.42 (s, 36H, *t*Bu, $^3J_{\text{H-Sn}} = 77.31, 73.62$ Hz, $^4J_{\text{H-Sn}} = \text{Hz}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 75.61, 71.32, 70.89, 32.33, 31.25$; $^{119}\text{Sn-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6 , 297 K):

Experimenteller Teil

$\delta = 36.11$ (s, $^2J_{\text{Sn-Sn}} = 215.8$ Hz); Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{FeSSn}_2$ (681.921 g/mol): ber. C 45.80, H 6.50, S 4.70; gef. C 45.34, H 6.42, S 5.59.

5.7.6 Umsetzung von **84** mit rotem Selen



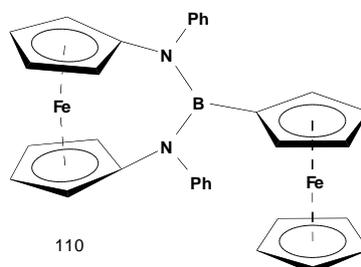
Zu einer Lösung von 20 mg (0.068 mmol) **84** gelöst in 0.7 mL C_6D_6 werden 6 mg (0.76 mmol) rotes Selen gegeben und 5 d in einem Heizbad auf 100 °C erhitzt. Danach zeigt eine Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie vollständige Umsetzung an. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der orangerote Rückstand wird mit Hexan extrahiert. Ausbeute: mg (45%,mmol); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 4.26$ (m, 4H, C_5H_4), 4.15 (m, 4H, C_5H_4), 1.41 (s, 36H, $^3J_{\text{H-Sn}} = 77/74$ Hz, tBu); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 75.7, 71.2, 71.0, 36.7, 30.1$; $^{119}\text{Sn-NMR}$ (187 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 32.8$ (s, $^1J_{\text{Se-Sn}} = 1363$ Hz, $^2J_{\text{Sn-Sn}} = 194$ Hz); Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{FeSeSn}_2$ (g/mol): ber. C 42.85, H 6.08; gef. C 42.74, H 6.03.

5.7.7 Versuch zur Umsetzung von **84** mit Tellur

Zu einer Lösung von 20 mg (0.068 mmol) **84** gelöst in 0.7 mL C_6D_6 werden 6 mg (0.047 mmol) elementares Te gegeben und 5 d in einem Heizbad auf 100 °C erhitzt. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 4.25$ (m, 4H, C_5H_4), 4.14 (m, 4H, C_5H_4), 1.40 (s, 36H, $^3J_{\text{H-Sn}} = 77/74$ Hz, tBu);

5.8 Reaktivität von 1,1'-Diaminoferrocenen

5.8.1 Synthese von 1,3-Diphenyl-2-ferrocenyl-1,3,2-diazaborna-[3]ferrocenophan



Eine Lösung von 0.54 mL (2.5 M, 1.34 mmol) BuLi in Hexan wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zu einer Lösung von 246 mg (0.67 mmol) 1,1'-Bis(phenylamino)ferrocen (**109**) in 30 mL Hexan getropft. Die Lösung wird 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann langsam aufgetaut und weitere 30 min gerührt, dabei bildete sich ein gelber Niederschlag. Die Suspension wird erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und eine Lösung von 238 mg (0.67 mmol) 1-(Dibromboryl)ferrocen (**13**), gelöst in 20 mL Hexan zugetropft. Nach dem die Reaktionsmischung unter Rühren RT erreichte, wird weitere 12 h gerührt. Die Farbe änderte sich von gelb nach orange. Unlösliche Bestandteile werden abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Das verbleibende orangefarbene Öl wird in Toluol aufgenommen und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert das orangefarbene Produkt aus. Ausbeute: 319 mg (85%, 0.57 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.4\text{--}6.9$ (m, 10H, C_6H_5), 4.18 (m, 4H, C_5H_4), 4.07 (s, 5H, C_5H_5), 4.02 (m, 4H, C_5H_4), 3.83 (m, 2H, C_5H_4), 3.52 (m, 2H, C_5H_4); $^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 34.7$; $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 152.0, 128.9, 127.8, 124.3, 102.8, 74.9, 73.6, 77.1, 71.3, 69.4$; MS (EI) für $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{BFe}_2\text{N}_2$ (562.08 g/mol): m/z (%) = 56. (2) $[\text{M}]^+$, 368 (100) $[\text{M-BFc}]^+$.

5.8.2 Versuch zur Umsetzung von 1,1'-Bis(adamantylamino)ferrocen

Eine Lösung von 78.3 mg (0.152 mmol) **52** in 8 mL THF wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.19 mL (1.6 M, 0.304 mmol) BuLi versetzt. Die rotorangefarbene Lösung verfärbt sich dunkelrot. Nach 1 h wird die Reaktionsmischung langsam auf RT aufgewärmt und 1 h weiter gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und eine Lösung von BCl_3 in Hexan wird langsam zugetropft.

5.9 Versuche zur Darstellung von Aluminium-verbrückten Metallocenen

5.9.1 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen mit AlX_2 -Liganden

Zu einer Suspension von einem Äquivalenten 1,1'-Dilithioferrocen·tmeda in Toluol wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam eine Lösung von einem Äquivalent des entsprechenden Liganden gelöst in Toluol zugetropft und bei tiefen Temperaturen noch 1 h weiter gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung aufgetaut. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich orange. Die Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie zeigt, dass, neben Abbauprodukten des eingesetzten Alans, nur Ferrocen gebildet wird. Folgende Versuche werden entsprechend dieser Vorschrift durchgeführt: 1.78 g (6.52 mmol) Dibrom[3-*N,N*-dimethylamino)propyl]-aluminium mit 2.05 g (6.52 mmol) 1,1'-Dilithioferrocen·tmeda; 86 mg (0.318 mmol) Dichlor[8-*N,N*-dimethylamino)naphthyl]aluminium mit 100 mg (0.318 mmol) 1,1'-Dilithioferrocen·tmeda; 0.114 g (0.318 mmol) Dibrom[8-*N,N*-dimethylamino)-naphthyl]aluminium mit 100 mg (0.318 mmol) 1,1'-Dilithioferrocen·tmeda; 195 mg (0.725 mmol) Dichlor[2-*N,N*-dimethylamino)phenyl] methyl-aluminium mit 228 mg (0.725 mmol) 1,1'-Dilithioferrocen·tmeda; 168 mg (0.468 mmol) Dibrom[2-*N,N*-dimethylamino)-phenyl]methyl-aluminium mit 147 mg (0.468 mmol) 1,1'-Dilithioferrocen·tmeda.

5.9.2 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl- bzw. -stannyl)ferrocen mit AlX_2 - bzw. GaX_2 -Liganden

Zu einer Lösung des entsprechenden 1,1'-substituierten Ferrocens in 0.5 mL C_6D_6 wird ein Äquivalent der entsprechenden Dihalogenverbindung gegeben und im Heizbad auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. In allen Fällen kann auch nach mehreren Wochen keine Reaktion beobachtet werden, woraufhin die Versuche abgebrochen wurden. Folgende Versuche werden entsprechend dieser Vorschrift durchgeführt: 21 mg (0.068 mmol) Dichlor[8-*N,N*-dimethylamino)-naphthyl]gallium mit 22 mg (0.068 mmol) 1,1'-Bis(trimethylsilyl)ferrocen, 34 mg (0.110 mmol) Dichlor[8-*N,N*-dimethylamino)naphthyl]gallium mit 56 mg (0.056 mmol) 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen, 30 mg (0.068 mmol) Dichlor[2-*N,N*-dimethylamino)phenyl]-methyl-aluminium mit 22 mg (0.068 mmol) 1,1'-Bis(trimethylsilyl)ferrocen, 89 mg (0.093 mmol) Dibrom[2-*N,N*-dimethylamino)phenyl]methyl-aluminium mit 48 mg (0.093 mmol) 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen,

5.10 Versuche zur Synthese von Bora-[1.1]ferrocenophanen

5.10.1 Synthese von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\{\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2]$ (**113**)

Eine Lösung von 200 mg (0.353 mmol) **23** gelöst in 10 mL Toluol wird zu einer Suspension von 80 mg (0.909 mmol) NaCp in 10 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 d unter Rückfluss erhitzt, die Farbe ändert sich von dunkelrot nach orange. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der verbleibende orangefarbene Rückstand wird mit 50 mL Hexan extrahiert, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff zur Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Ausbeute: 91 mg (49%, 0.170 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 6.81\text{-}6.31$ (m, 6H, C_5H_5), 4.63 (sept, 2H, *i*Pr), 4.38 (m, 4H, C_5H_4), 4.11 (m, 4H, C_5H_4), 3.35 (sept, 2H, *i*Pr), 1.17 (d, 6H, *i*Pr), 1.14 (d, 6H, *i*Pr) ; $^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 41.05$.

5.10.2 Umsetzung von **113** mit NaH

Eine Lösung von 15 mg (0.15 mmol) NaH wird in THF vorgelegt und eine Lösung von 80 mg (0.150 mmol) **113** gelöst in 20 mL THF wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zugetropft. Das rotorangefarbene Reaktionsgemisch wird 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ weiter gerührt und anschließend auf RT aufgetaut und weitere 16 h gerührt. Eine Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie zeigt das unveränderte Vorliegen von **113** an.

5.10.3 Umsetzung von **113** mit BuLi und FeCl_2

Eine Lösung von 83 mg (0.155 mmol) **113** wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF vorgelegt und 0.20 mL (1.6 M, 0.310 mmol) BuLi in Hexan wird langsam zugetropft. Nach 20 min ist eine Braunfärbung der ursprünglich orangefarbenen Reaktionslösung zu beobachten. Anschließend werden 20 mg (0.155 mmol) FeCl_2 gelöst in 20 mL THF langsam zugetropft und 1 h weitergerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung langsam auf RT aufgetaut, wobei sich das Reaktionsgemisch schwarz verfärbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der schwarze Rückstand mit Hexan sowie THF extrahiert. In den $^{11}\text{B-NMR}$ Spektren können keine Signale im erwarteten Bereich detektiert werden.

5.10.4 Umsetzung von **113** mit FeCl_2 und BuLi

Zu einer Lösung von 99 mg (0.185 mmol) **113** gelöst in 20 mL THF wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 24 mg (0.185 mmol) FeCl_2 gelöst in 20 mL THF gegeben. Nach 1 h Rühren

Experimenteller Teil

konnte keine Veränderung der Farbe beobachtet werden. Anschließend werden 0.23 mL einer 1.6 M (0.369 mmol) BuLi in Hexan zugetropft. Beim langsamen Auftauen auf RT kann ab $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Braunfärbung beobachtet werden. Beim weiteren Erwärmen bildet sich eine braune Lösung und ein schwarzer Rückstand. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Nach der Extraktion mit Hexan sowie THF kann in den ^{11}B -NMR Spektren keine Bor-haltige Verbindung detektiert werden.

5.10.5 Umsetzung von **23** mit **30**

Zu einer Lösung von 95 mg (0.185 mmol) **30** gelöst in 10 mL Hexan wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von 105 mg (0.185 mmol) **23** gelöst in 30 mL Hexan langsam zugetropft. Nach dem langsamen Auftauen auf RT wird weitere 72 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Im orangefarbenen Rückstand können nur die Ausgangsverbindungen nachgewiesen werden.

5.10.6 Umsetzung von **23** mit **26**

Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird zu einer Suspension von 56 mg (0.176 mmol) **26** in 20 mL Toluol eine Lösung von 100 mg (0.176 mmol) **23** in 20 mL Toluol zugetropft. Nach 1 h wird das Reaktionsgemisch langsam auf RT aufgetaut und weitere 16 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Es kann kein einheitliches Produkt isoliert werden.

6 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tabelle 18: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von 65, 73 und 84.

	65	73	84
Empirical formula	C ₁₄ H ₂₀ B ₂ FeN ₂	C ₂₆ H ₅₀ B ₂ FeN ₂ P ₂ Pt	C ₂₆ H ₄₄ FeSn ₂
Formula weight (g·mol ⁻¹)	293.79	725.18	649.84
Temperature (K)	173(2)	173(2)	100(2)
Radiation, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
<i>Unit cell dimensions</i>			
<i>a</i> (Å)	7.5736(6)	8.7941(6)	16.7792(3)
<i>b</i> (Å)	13.2775(11)	16.6877(12)	9.1918(2)
<i>c</i> (Å)	14.2269(11)	20.9093(15)	18.4377(3)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	90.00	95.4970(10)	110.2950(10)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
Volume (Å ³)	1430.6(2)	3054.4(4)	2667.13(9)
Z	4	4	4
Calculated density (Mg·m ⁻³)	1.364	1.577	1.618
Absorbtion coefficient (mm ⁻¹)	1.039	5.172	2.405
<i>F</i> (000)	616	1456	1304
Theta range for collection	2.10 to 26.41	1.96 to 26.02°	2.03 to 26.02°
Reflections collected	2937	6028	105268
Independent reflections	2916	5721	5262
Minimum/maximum transmission		0.33 / 0.44	0.6714 / 0.9313
Refinement method	Full-matrix last-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / parameters / restraints	2937 / 172 / 0	5721 / 307 / 0	5262 / 262 / 0
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.210	1.100	1.078
Final R indices [<i>I</i> >2θ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0277, wR ² = 0.0691	R ₁ = 0.0188, wR ² = 0.0487	R ₁ = 0.0137, wR ² = 0.0343
R indices (all data)	R ₁ = 0.0282, wR ² = 0.0694	R ₁ = 0.0206, wR ² = 0.0496	R ₁ = 0.0151, wR ² = 0.0352
Maximum/minimum residual electron density (e·Å ⁻³)	0.330 / -0.167	0.890 / -0.487	0.545 / -0.325

Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tabelle 19: Tabelle zur Kristallstrukturanalyse von **93**, **95** und **100**.

	93	95	103
Empirical formula	C ₄₀ H ₃₂ B ₈ Fe ₄ O ₈	C ₂₆ H ₄₄ FeSSn ₂	C ₂₂ H ₃₂ B ₂ FeO ₄
Formula weight (g·mol ⁻¹)	950.54	681.90	437.95
Temperature (K)	100(2)	168(2)	167(2)
Radiation, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2	P2/n	P2 ₁ /n
<i>Unit cell dimensions</i>			
<i>a</i> (Å)	21.7557(5)	12.1078(10)	12.257(9)
<i>b</i> (Å)	19.3835(4)	9.5441(8)	9.891(7)
<i>c</i> (Å)	25.6524(5)	13.0660(10)	18.899(14)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	96.4320(10)	105.6410(10)	90.119(10)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
Volume (Å ³)	10749.6(4)	1454.0(2)	2291(3)
Z	12	2	4
Calculated density (Mg·m ⁻³)	1.762	1.558	1.270
Absorbtion coefficient (mm ⁻¹)	1.647	2.279	0.682
<i>F</i> (000)	5760	684	928
Theta range for collection	1.57 to 26.05°	2.04 to 28.32°	1.98 to 28.38°
Reflections collected	59083	23948	58823
Independent reflections	18832	3630	5697
Minimum/maximum transmission	0.7342 / 0.9222	0.52046346 / 0.66	0.6006759 / 0.953
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix last-squares on <i>F</i> ²
Data / parameters / restrains	18832 / 1621 / 1	3630 / 179 / 93	5697 / 378 / 0
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.056	1.074	1.059
Final R indices [<i>I</i> >2θ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0417, wR ² = 0.1042	R ₁ = 0.0235, wR ² = 0.0616	R ₁ = 0.0356, wR ² = 0.0905
R indices (all data)	R ₁ = 0.0521, wR ² = 0.1105	R ₁ = 0.0253, wR ² = 0.0633	R ₁ = 0.0424, wR ² = 0.0956
Maximum/minimum residual electron density (e·Å ⁻³)	2.040 / -0.454	0.498 / -0.463	0.345 / -0.193

Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tabelle 20: Tabelle zur Kristallstrukturanalyse von **104**, **110** und **111**.

	104	110	111
Empirical formula	C ₂₂ H ₁₆ B ₂ FeO ₄ , (C ₆ H ₆)	C ₃₂ H ₂₇ BFe ₂ N ₂ , ½(C ₇ H ₈)	C ₃₀ H ₄₂ FeN ₂ , 2(C ₆ H ₆), 2(Cl)
Formula weight (g·mol ⁻¹)	499.93	608.13	713.62
Temperature (K)	167(2)	193(2)	100(2)
Radiation, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ /c	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Unit cell dimensions</i>			
<i>a</i> (Å)	7.7352(9)	17.765(2)	9.2865(3)
<i>b</i> (Å)	11.3102(13)	9.2601(12)	13.2051(4)
<i>c</i> (Å)	13.9267(16)	17.215(2)	15.1030(5)
α (°)	75.703(2)	90.00	99.5950(10)
β (°)	88.312(2)	99.328(3)	90.6370(10)
γ (°)	75.419(2)	90.00	102.5950(10)
Volume (Å ³)	1141.9(2)	2794.5(6)	1780.04(10)
Z	2	4	2
Calculated density (Mg·m ⁻³)	1.454	1.445	1.331
Absorbtion coefficient (mm ⁻¹)	0.695	1.067	0.607
<i>F</i> (000)	516	1260	760
Theta range for collection	2.13 to 28.31°	2.32 to 26.22	2.4545 to 30.4965
Reflections collected	30323	5569	10398
Independent reflections	5671	3866	8797
Minimum/maximum transmission	0.63388 / 0.920	0.82 / 0.94	0.8960 / 0.9674
Refinement method	Full-matrix last-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix last-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix last-squares on <i>F</i> ²
Data / parameters / restraints	5671 / 316 / 0	3866 / 398 / 12	10398 / 424 / 0
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.145	1.036	1.020
Final R indices [<i>I</i> >2θ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0415, wR ² = 0.1071	R ₁ = 0.0591, wR ² = 0.1073	R ₁ = 0.0406, wR ² = 0.1008
R indices (all data)	R ₁ = 0.0431, wR ² = 0.1084	R ₁ = 0.0968, wR ² = 0.1184	R ₁ = 0.0516, wR ² = 0.1082
Maximum/minimum residual electron density (e·Å ⁻³)	1.304 / -0.302	0.575 / -0.421	0.860 / -0.703

Z

7 Literaturverzeichnis

- [1] T. J. Kealy P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039–1040.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [3] E. O. Fischer W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 377–379.
- [4] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125–2126.
- [5] J. D. Dunitz L. E. Orgel, *Nature* **1953**, 171, 121–122.
- [6] P. F. Eiland R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4971–.
- [7] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, Wiley-VCH, Weinheim **1995**.
- [8] N. J. Long, *Metallocenes: An Introduction to Sandwich Complexes*, Blackwell Science, Oxford **2009**.
- [9] A. Togni, R. L. Haltermann, *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- [10] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 217–295.
- [11] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1–17.
- [12] E. O. Fischer R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1954**, 9b, 618–619.
- [13] E. O. Fischer R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1955**, 10b, 355–.
- [14] T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, 1, 165–174.
- [15] L. Summers, R. H. Uloth, A. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3604–3606.
- [16] L. Cavalca, M. Nardelli, A. Braibanti, *Gazz. Chim. Ital.* **1956**, 86, 942–950.
- [17] A. Salzer H. Werner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, 11, 930–932.
- [18] A. Salzer H. Werner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 930–932.
- [19] E. O. Fischer Y. Hristidu, *Z. Naturforsch.* **1962**, 173, 275–276.
- [20] R. D. Rogers, R. V. Bynum, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5238–5239.
- [21] U. Englert, F. Podewils, I. Schiffers, A. Salzer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2134–2136.
- [22] T. J. Colacot, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3101–3118.
- [23] L. X. Dai, T. Tu, S. L. You, W. P. Deng, X. L. Hou, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 659–667.
- [24] V. Bellas M. Rehahn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 5082–5104.
- [25] D. Dive C. Biot, *Chem. Med. Chem.* **2008**, 3, 383–391.

- [26] H. Plenio C. Aberle, *Organometallics* **1997**, *16*, 5950–5957.
- [27] D. R. van Staveren N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5931–5985.
- [28] J. C. Kotz E. W. Post, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4503–4504.
- [29] W. Ruf, M. Fueller, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C45–C47.
- [30] W. Ruf, T. Renk, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31B*, 1028–1034.
- [31] P. A. Deck, T. S. Fisher, J. S. Downey, *Organometallics* **1997**, *16*, 1193–1196.
- [32] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48*, 121–123.
- [33] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 1–25.
- [34] M. Herberhold, U. Dörfler, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 59–63.
- [35] H. Braunschweig, F. M. Breitling, K. Kraft, M. Kraft, F. Seeler, S. Stellwag, K. Radacki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 269–278.
- [36] M. D. Rausch D. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127–136.
- [37] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, W. Milius, M. Herberhold, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1425–1431.
- [38] J. K. Day, C. Bresner, N. D. Coombs, I. A. Fallis, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 793–804.
- [39] M. C. Cassani, M. J. Davies, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1595–1604.
- [40] A. G. Avent, M. J. Davies, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1358–1366.
- [41] C. Bresner, J. K. Day, N. D. Coombs, I. A. Fallis, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2006**, 3660–3667.
- [42] M. Scheibitz, J. B. Heilmann, R. F. Winter, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2005**, 159–170.
- [43] J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H. W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 920–925.
- [44] A. Datta, A. Koellhofer, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2004**, 1508–1509.
- [45] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954.
- [46] H. Braunschweig, D. Gamon, C.-W. Chiu, J. Wahler, *manuscript in preparation* **2009**.
- [47] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- [48] 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.
- [49] L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6215–6221.
- [50] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2001**, *20*, 1365–1369.
- [51] A. Shafir J. Arnold, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 216–220.

- [52] U. Siemeling, T.-C. Auch, S. Tomm, H. Fink, C. Bruhn, B. Neumann, H. G. Stammler, *Organometallics* **2007**, *26*, 1112–1115.
- [53] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, *Chem. Commun.* **2009**, *1*, 98–100.
- [54] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3340–3347.
- [55] I. Westmoreland J. Arnold, *Acta Crystallogr. , Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *E62*, m2272–m2273.
- [56] I. Westmoreland J. Arnold, *Acta Crystallogr. , Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *E62*, m2303–m2304.
- [57] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, M. Siebenbuerger, O. L. Tok, M. Herberhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 103–109.
- [58] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2331–2340.
- [59] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 716–721.
- [60] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, H. E. Maisel, W. Milius, M. Herberhold, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1703–1710.
- [61] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, O. L. Tok, M. Herberhold, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1420–1428.
- [62] K. H. Van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1045–1057.
- [63] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765–5774.
- [64] C. L. Lund, J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2006**, *25*, 5817–5823.
- [65] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 785–787.
- [66] J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Müller, *Acta Crystallogr. , Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, *E64*, m517, m517/1–m517, m517/22.
- [67] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **1995**, *34*, 1506–1508.
- [68] 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.
- [69] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 91–101.
- [70] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig, A. J. Willis, *Organometallics* **1983**, *2*, 128–135.
- [71] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2402–2406.
- [72] J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, *15*, 2195–2197.
- [73] F. Jakle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. --Eur. J.* **1998**, *4*, 2117–2128.
- [74] G. R. Whittell, B. M. Partridge, O. C. Presly, C. J. Adams, I. Manners, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **2008**, *47*, 4354–4357.
- [75] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, J. S. Mahmoud, K. H. Pannell, *Organometallics* **1999**, *18*, 399–403.

- [76] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817–1822.
- [77] M. B. Laing K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 373–381.
- [78] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823–829.
- [79] K. Mochida, N. Shibayama, M. Goto, *Chem. Lett.* **1998**, 339–340.
- [80] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1803–1804.
- [81] H. R. Allcock, K. D. Lavin, G. H. Riding, P. R. Suszko, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2337–2347.
- [82] A. Berenbaum, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2002**, *21*, 2359–2361.
- [83] J. B. Sheridan, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 711–713.
- [84] R. A. Abramovitch, J. L. Atwood, M. L. Good, B. A. Lampert, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3085–3089.
- [85] R. Resendes, J. M. Nelson, A. Fischer, F. Jäkle, A. Bartole, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2116–2126.
- [86] A. Bartole-Scott, R. Resendes, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2004**, *23*, 6116–6126.
- [87] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden **2005**.
- [88] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 263–272.
- [89] J. W. Lauher R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742.
- [90] 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.
- [91] K. L. Rinehart, Jr. R. J. Curby, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3290–3291.
- [92] H. Braunschweig T. Kupfer, *Acc. Chem. Res. ACS*–.
- [93] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060–5081.
- [94] T. S. Tan, J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 771–772.
- [95] M. L. H. Green, D. O'Hare, L. L. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2031–2038.
- [96] K. M. Kane, P. J. Shapiro, A. Vij, R. Cubbon, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 4567–4571.
- [97] S. Fox, J. P. Dunne, M. Tacke, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3039–3046.
- [98] G. J. Matare, D. M. Foo, K. M. Kane, R. Zehnder, M. Wagener, P. J. Shapiro, T. Concolino, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, *19*, 1534–1539.
- [99] J. J. Eisch, X. Shi, F. A. Owuor, *Organometallics* **1998**, *17*, 5219–5221.
- [100] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 109–115.
- [101] H. Braunschweig, C. Von Koblinski, M. Mamuti, U. Englert, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1899–1904.

- [102] H. Braunschweig, C. Von Koblinski, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 69–73.
- [103] H. Braunschweig, M. Gross, K. Hammond, M. Friedrich, M. Kraft, A. Oechsner, K. Radacki, S. Stellwag, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8972–8979.
- [104] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 3703–3710.
- [105] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1019–1021.
- [106] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Muller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **1997**, *36*, 2338–2340.
- [107] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [108] H. Braunschweig T. Kupfer, *Acc. Chem. Res.* **2010**, ACS–.
- [109] N. S. Jeong, W. Y. Chan, A. J. Lough, M. F. Haddow, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1253–1263.
- [110] K. Temple, A. J. Lough, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* **1998**, 2799–2806.
- [111] T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2068–2069.
- [112] M. Tanabe, S. C. Bourke, D. E. Herbert, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **2005**, *44*, 5886–5890.
- [113] W. Finckh, B. Z. Tang, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1992**, *11*, 2904–2911.
- [114] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **1997**, *36*, 1508–1510.
- [115] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1027–1032.
- [116] M. Herberhold, U. Steffl, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 76–81.
- [117] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [118] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25*, 4433–4435.
- [119] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651.
- [120] H. Braunschweig T. Kupfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4242–4243.
- [121] F. S. Arimoto A. C. Haven, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6295–6297.
- [122] H. P. Withers, Jr., D. Seyferth, J. D. Fellmann, P. E. Garrou, S. Martin, *Organometallics* **1982**, *1*, 1283–1288.
- [123] D. L. Compton T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1994**, *13*, 4367–4376.
- [124] P. F. Brandt T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926–1927.
- [125] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- [126] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797–798.
- [127] Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637–641.

- [128] N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1995**, 2263–2264.
- [129] T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, *19*, 5005–5009.
- [130] A. S. Perucha, J. Heilmann-Brohl, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6170–6177.
- [131] H. Braunschweig, C. Burschka, G. K. B. Clentsmith, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4906–4908.
- [132] J. A. Schachner, G. A. Orłowski, J. W. Quail, H. B. Kraatz, J. Müller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 454–459.
- [133] D. Seyferth H. P. Withers, Jr., *Organometallics* **1982**, *1*, 1275–1282.
- [134] W. Uhl, I. Hahn, A. Jantschak, T. Spies, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 300–303.
- [135] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Acta Crystallogr. , Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *E61*, m682–m684.
- [136] C. Spang, F. T. Edelmann, M. Noltemeyer, H. W. Rösky, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1247–1254.
- [137] J. A. Schachner, C. L. Lund, I. J. Burgess, J. W. Quail, G. Schatte, J. Müller, *Organometallics* **2008**, *27*, 4703–4710.
- [138] G. Utri, K. E. Schwarzhans, G. M. Allmaier, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45*, 755–762.
- [139] Y. Imamura, T. Mizuta, K. Miyoshi, *Organometallics* **2006**, *25*, 882–886.
- [140] H. Brunner, J. Klankermayer, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 211–219.
- [141] W. E. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 855–856.
- [142] W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 191–192.
- [143] D. Seyferth H. P. Withers, Jr., *Organometallics* **1982**, *1*, 1275–1282.
- [144] G. Calleja, F. Carre, G. Cerveau, P. Labbe, L. Coche-Guerente, *Organometallics* **2001**, *20*, 4211–4215.
- [145] A. Berenbaum, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2002**, *21*, 4415–4424.
- [146] 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.
- [147] H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. K. B. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1968–1970.
- [148] H. Braunschweig, M. Gross, M. Kraft, M. O. Kristen, D. Leusser, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3282–3283.
- [149] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. J. Adams, T. Kupfer, K. Radacki, S. Schinzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376–11393.
- [150] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630–1633.
- [151] U. Englich, U. Hermann, I. Prass, T. Schollmeier, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 271–276.

- [152] H. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Hammond, A. Oechsner, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12092–12098.
- [153] M. Herberhold T. Bärthel, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50*, 1692–1698.
- [154] 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.
- [155] W. Clegg, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, E. G. Robins, A. J. Scott, F. E. S. Souza, G. Stringer, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 301–310.
- [156] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab, *Organometallics* **2010**, *29*, 934–938.
- [157] J. W. Bats, K. Ma, M. Wagner, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *C58*, m129–m132.
- [158] R. Boese, M. Polk, D. Blaeser, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 239–241.
- [159] C. P. Brock, R. P. Minton, K. Niedenzu, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *C43*, 1775–1779.
- [160] M. A. Beckett, G. C. Strickland, K. S. Varma, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 33–41.
- [161] Z. Z. Song, Z. Y. Zhou, T. C. Mak, H. N. C. Wong, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 406–408.
- [162] N. Kuhn, G. Henkel, H. Schumann, R. Froehlich, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45*, 1010–1018.
- [163] J. J. Eisch B. W. Kotowicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 761–769.
- [164] J. J. Eisch, K. Mackenzie, H. Windisch, C. Krueger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 153–162.
- [165] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 122–123.
- [166] H. Noeth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401–410.
- [167] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 4483–4488.
- [168] E. Duliere, M. Devillers, J. Marchand-Brynaert, *Organometallics* **2003**, *22*, 804–811.
- [169] J. Müller U. Englert, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 493–497.