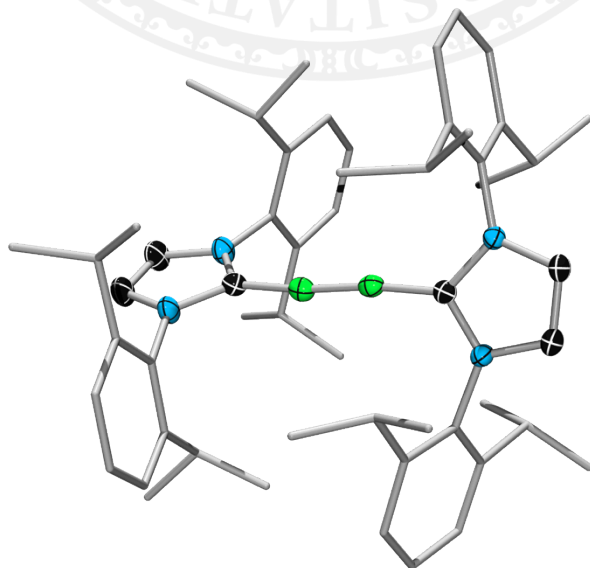


**Ansa-Verbindungen von Pianostuhlkomplexen der  
Übergangsmetalle und  
Alkinanaloge Verbindungen des Bors  
—  
Darstellung und Reaktivitätsstudien**



**Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades**

**der**

**Julius-Maximilians-Universität Würzburg**

**Jan Mies**

**Würzburg 2013**



**Ansa-Verbindungen von Pianostuhlkomplexen der  
Übergangsmetalle und**

**Alkinanaloge Verbindungen des Bors**

—

**Darstellung und Reaktivitätsstudien**

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Jan Mies

aus Bad Mergentheim

Würzburg 2013



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

.....

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: .....
3. Prüfer: .....

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: .....

Doktorkurkunde ausgehändigt am: .....



---

*Für Isabella*

*& meine Familie*

---



---

Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker; er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.

*Marie Curie 1933*

---

Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum vom Oktober 2010 bis Juli 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

---

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

**Synthesis and Structure of Trisila-bridged *ansa* Half-sandwich Complexes of Group 6 Metals**

H. Braunschweig, J. Mies, R. Dörfler, K. Hammond, K. Radacki  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5383–5385.

**Iron *ansa* Half Sandwich Complexes Bearing a Bridging Distannadiyl Moiety**

H. Braunschweig, R. Dörfler, J. Mies, K. Radacki, M. Schmitt  
*J. Organomet. Chem.* **2012**, 699, 26–30.

**Synthesis and Structure of Distanna and Tristanna *ansa* Half-Sandwich Complexes of Ruthenium and Nickel**

H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Hammond, T. Kramer, J. Mies, K. Radacki, M. Schäfer  
*Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1225–1227.

**Insertion of Chalcogens and Bis(*tert*-butylisonitril)palladium(0) into a Strained Ruthenium Half Sandwich Complex**

H. Braunschweig, A. Damme, J. Mies, M. Schäfer  
*Z. Naturforsch.* **2012**, 67b, 1173–1177.

**Ambient-Temperature Isolation of a Compound with a Boron-Boron Triple Bond**

H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas  
*Science* **2012**, 336, 1420–1422.

**Metal-Free Coupling of Carbon Monoxide at a Boron-Boron Triple Bond**

Holger Braunschweig, Theresa Dellermann, Rian D. Dewhurst, William C. Ewing, Kai Hammond, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Thomas Kramer, Ivo Krummenacher, Jan Mies, Ashwini K. Phukan, Alfredo Vargas  
*Nat. Chem.* **2013**, 5, 1025–1028.

---

**Strained *ansa* half sandwich complexes of ruthenium and osmium and a non-iron-metallopolymer by ring-opening polymerization**

H. Braunschweig, T. Dellermann, S. Stellwag-Konertz, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas

**2013**, submitted.

Eine Erlaubnis zur Abbildung bereits veröffentlichter Grafiken wurde von den jeweiligen Verlagen eingeholt.

---

## Danksagung

Ein besonderer Dank gebührt vor allem meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig. Die interessante Themenstellung sowie die hervorragenden Bedingungen unter denen ich meine Diplomarbeit und Doktorarbeit anfertigen konnte, machen diese Zeit zu einem unvergesslichen Erlebnis. Deine stete Diskussionsbereitschaft, Geduld und die wissenschaftliche Freiheit sowie dein Vertrauen haben maßgeblich zu Anfertigung dieser Arbeit beigetragen. Deine menschliche Art sowie das eine oder andere gemeinsame Feierabendbier werde ich stets in guter Erinnerung behalten. Danke Holger für die wunderbare Zeit.

Dem gesamten Arbeitskreis sowie allen ehemaligen Mitgliedern möchte ich herzlich für die angenehme Atmosphäre danken, sowie für die vielen schönen und heiteren Momente, die den Laboralltag verschönerten, ganz besonders meinen Laborkollegen aus dem 204er: Kai „Cool“ Hammond, Sascha „Wagman“ Stellwag-Konertz, Dr. „so good looking“ William Ewing und Theresa „Daisy“ Dellermann. Besonders gedankt sei an dieser Stelle Kai Hammond für die Anfertigung von DSC-Spektren sowie diverser Eduktsynthesen, Dr. William Ewing für seinen unerschütterlichen Glauben an den Erfolg des „Team Diboryne“ sowie Sascha Stellwag-Konertz für die Ausstattung mit Laborgeräten und die Unterstützung bei der Anfertigung von GPC-Spektren.

Dr. Rainer Dörfler für die Einarbeitung in das Thema der *ansa*-Halbsandwichchemie sowie seine Unterweisung in die Farblehre und die netten Gespräche.

Den Mitgliedern des „Far East Labs“ Dr. Daniela Gamon, Johannes Wahler und Christian Höhrl für die vielen netten Gespräche sowie bei der Unterstützung diverser UV-Vis Spektren. Ganz besonders dir Christian für deine Geduld mit mir bei der Anfertigung von ORTEP-Plots ☺.

Dem „Mädchenlabor“ (Stefanie Bertsch und Eva Siedler) für inspirierende Gespräche.

Dr. Bernd „Pfaff Daddi“ Pfaffinger, Dr. Phillip Bissinger, Klaus Dück, Thomas Herdmann, Dr. Jürgen Bauer, Dr. Thomas Arnold und Bret Macha für ständige Diskussionsbereitschaft, Edukte, Feierabendbier und die eine oder andere Zigarette die mir überlassen worden war.

---

Meinen F- und Masterpraktikanten Marius Schäfer und Theresa Dellermann, die ich beide für die metallorganische Chemie begeistern konnte, danke ich für ihre Arbeit an einigen Teilaspekten dieser Doktorarbeit sowie für das gründliche Korrekturlesen dieses Manuskripts.

Dr. Justin Wolf für stete Diskussionsbereitschaft bei NMR-spektroskopischen Problemen, seiner „Einführung“ in die Kunst des Elektronenzählens und die Einweihung in die Geheimnisse der präparativen Organometallchemie.

Dr. Rian Dewhurst, Dr. Ivo Krummenacher sowie den Theoretikern Prof Dr. Alfredo Vargas, Prof. Dr. Oscar Jimenez-Halla und Prof. Dr. Ashwini Phukan für quantenchemische Rechnungen, CV-Spektren sowie beim schreiben der gemeinsamen Publikationen.

Weiterhin den Kristallographen Dr. Krzysztof Radacki, Thomas Kramer und Dr. Alexander Damme für die doch zum Teil höchst seltsamen Kristalle, die den Weg zum Röntgendiffraktometer fanden, sowie für die Hilfe bei der Auswertung der Daten.

Dem NMR-Team Marie-Luise Schäfer sowie Herr Dr. Bertermann für die angefertigten Spektren, sowie Lieselotte Michels und Sabine Timmroth für die Elementaranalysen.

Berthold Fertig für die schnelle Anfertigung und Reparatur von Glasgeräten, sowie die vielen schönen Gespräche.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mir auf diesem langen Weg vom Abendgymnasium bis zur Promotion stets den Rücken freigehalten hat und auch sonst jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ganz besonders zu Dank verpflichtet bin ich meinem Schatz Isabella für ihre Liebe und die Geduld beim Zuhören der oft langen und sehr chemischen Monologe meinerseits. Insbesondere während der Niederschrift dieser Arbeit habe ich deine Geduld mit mir besonders schätzen gelernt. Danke dass du für mich da bist.

---

## Abkürzungen

9-BBN	=	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
<i>Ansa</i>	=	Lt. Henkel
Ac	=	Acetyl
Ar	=	Aryl
bd	=	breites Dublett
bm	=	breites Multiplett
bs	=	breites Singulett
Bu	=	Butyl
COT	=	Cyclooctatetraen
CHT	=	Cycloheptatrienyl Kation
CGC	=	„Constrained Geometry Complex“
Cp	=	Cyclopentadienyl
Cy	=	Cyclohexyl
d	=	Dublett
dd	=	Dublett von Dubletts
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie
Dip	=	2,6-Di( <i>isopropyl</i> )phenyl
dt	=	Dublett von Tripletts
DSC	=	Differential Thermoanalyse
dvt	=	Dublett von virtuellen Tripletts
Do	=	Donoren
E	=	Hauptgruppenelement
Et	=	Ethyl
Farben	=	<b>Grün</b> = Elemente der 13. Gruppe, <b>Blau</b> = Pnictogene ausgenommen Stickstoff 15 Gruppe, <b>Magenta</b> = Elemente der 14. Gruppe ausgenommen Kohlenstoff),
Fp	=	$\eta^5$ -(Cyclopentadienyl)eisen(II) Dicarbonyl
FWHM	=	Halbwertsbreite
GPC	=	Gel-Permeations-Chromatographie
HOMO	=	höchstes besetztes Molekülorbital
HMPA	=	Hexamethylphosphorsäuretriamid

---

HV	=	Hochvakuum
UHV	=	Ultrahochvakuum
IDip	=	1,3-Bis{2,6-di( <i>iso</i> -propyl)phenyl}imidazol-2-yliden
IMes	=	1,3-Di(mesityl)imidazol-2-yliden
IR	=	Infrarot
<i>i</i> Pr	=	Isopropyl
L	=	Liganden (Halogene, CO, Isocyanate Borylene, Alkyl und Arylreste)
LDA	=	Lithium-di- <i>iso</i> propylamid
LUMO	=	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	=	Multipllett
M	=	Metall (s, d und f-Block)
Mes	=	Mesityl
NHC	=	N-Heterocyclisches-Carben
NMR	=	Kernresonanzspektroskopie
<i>o</i>	=	<i>ortho</i>
<i>p</i>	=	<i>para</i>
Ph	=	Phenyl
PPB	=	Pentaphenylborol
q	=	Quartett
ROP	=	Ringöffnende Polymerisation
RT	=	Raumtemperatur
s	=	Singulett
TBHP	=	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
<i>t</i> Bu	=	<i>tert</i> -Butyl
THF	=	Tetrahydrofuran
Tip	=	1,3,5-Tri( <i>iso</i> propyl)phenyl
VE	=	Valenzelektronen
UV	=	Ultraviolett
Vis	=	sichtbar
vt	=	virtuelles Triplett
WBI	=	Wiberg Bindungsindex
$\epsilon$	=	Extinktionskoeffizient

---



---

# Inhaltsverzeichnis

## Teil 1 *Ansa*-Verbindungen von Pianostuhlkomplexen der Übergangsmetalle ..... 1

### I Einleitung ..... 2

#### 1. Die Komplexe der cyclischen $\pi$ - Perimeter Liganden ..... 2

##### 1.1. Strukturklassen der Sandwichverbindungen ..... 3

##### 1.1 *Ansa*-Metallocene und *ansa*-Halbsandwichverbindungen ..... 5

#### 2. Darstellungsmethoden von *ansa*-Sandwichverbindungen ..... 7

##### 2.1 Bei Metallocenen und Metalloarenen ..... 7

##### 2.2 *Ansa*-Halbsandwichkomplexe ..... 8

#### 3. Elektronische Struktur der cyclischen $\pi$ - Perimeter Ligandenkomplexe ..... 17

##### 3.1 Metallocene und *ansa*-Metallocenophane ..... 17

##### 3.2. Halbsandwichkomplexe und abgeleitete *ansa*-Verbindungen ..... 19

#### 4. Reaktivität von [n]Metallocenophanen und *ansa*-Halbsandwichkomplexen ..... 23

##### 4.1 [n]Metallocenophane ..... 23

##### 4.2 *Ansa*-Halbsandwichkomplexe ..... 25

#### 5. Zielsetzung ..... 29

### II Ergebnisse und Diskussion. .... 30

#### 1. *Ansa*-Halbsandwichverbindungen der sechsten Gruppe ..... 30

##### 1.1 Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$ (**41**) und $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$ (**42**) ..... 30

#### 2. Synthese borhaltiger *ansa*-Halbsandwichkomplexe der sechsten Gruppe ..... 36

##### 2.1 Synthese von $[\{\kappa^1\text{-B(NMe}_2\text{)B(NMe}_2\text{)B(NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$ (**47**) und $[\{\kappa^1\text{-B(NMe}_2\text{)B(NMe}_2\text{)B(NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$ (**48**) ..... 38

3. <i>Ansa</i> -Halbsandwichverbindungen der achten Gruppe .....	44
3.1 Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SnfBu}_2\text{SnfBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ ( <b>57</b> ) .....	44
3.2 Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SnfBu}_2\text{SnfBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$ ( <b>59</b> ) .....	48
3.3 Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SnfBu}_2\text{SnfBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$ ( <b>61</b> ) .....	53
3.4 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-B}_2(\text{NMe}_2)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ ( <b>69</b> ) .....	60
3.5 Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$ ( <b>73</b> ) .....	62
3.6 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$ ( <b>75</b> ) .....	66
3.7 Struktureller Vergleich der zinnverbrückten <i>ansa</i> -Halbsandwichkomplexe .....	67
3.8 Reaktivität der <i>ansa</i> -Halbsandwichkomplexe der achten Gruppe .....	68
4. <i>ansa</i> -Halbsandwichverbindungen der zehnten Gruppe .....	79
4.1 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SnfBu}_2\text{SnfBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$ ( <b>88</b> ) .....	79
4.2 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$ ( <b>101</b> ) .....	86
<b>III Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>87</b>
<b>IV Summary .....</b>	<b>93</b>
<b>V Experimenteller Teil .....</b>	<b>98</b>
1. Allgemeine Arbeitstechniken .....	98
2. Analytik .....	98
3. Ausgangsverbindungen: .....	99
4. <i>Ansa</i> -Halbsandwichkomplexe der sechsten Gruppe .....	100
4.1 $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$ ( <b>41</b> ) .....	100
4.2 $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$ ( <b>42</b> ) .....	101
4.3 $[\{\kappa^1\text{-BNMe}_2\text{BNMe}_2\text{BNMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$ ( <b>48</b> ) .....	102
4.4 $[\{\kappa^1\text{-BNMe}_2\text{BNMe}_2\text{BNMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$ ( <b>47</b> ) .....	103
4.5 $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{W}]$ ( <b>56</b> ) .....	103
5. Synthese der zweikernigen silaverbrückten Komplexe <b>46</b> und <b>45</b> .....	105
5.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6(\text{WH})_2]$ ( <b>46</b> ) .....	105
5.2 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6(\text{MoH})_2]$ ( <b>45</b> ) .....	106

6. <i>Ansa</i> -Halbsandwichkomplexe der achten Gruppe.....	106
6.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$ ( <b>58</b> ) .....	106
6.2 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ( <b>57</b> ) .....	107
6.3 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$ ( <b>57</b> ) .....	108
6.4 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2]$ ( <b>59</b> ).....	109
6.5 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$ ( <b>68</b> ) .....	109
6.6 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Os}(\text{CO})_2]$ ( <b>61</b> ).....	110
6.7 versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-B}_2(\text{NMe}_2)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ ( <b>69</b> ).....	111
6.8 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-B}_3(\text{NMe}_2)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ ( <b>72</b> ) .....	112
6.9 $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})]$ ( <b>74</b> ) .....	114
6.10 $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2]$ ( <b>73</b> ).....	115
6.11 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$ ( <b>75</b> ).....	116
7. Synthese der Chalcogen <i>ansa</i> -Halbsandwichkomplexe .....	116
7.1 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-O-Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ( <b>77</b> ).....	116
7.2 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-S-Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ( <b>78</b> ) .....	117
7.3 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Se-Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ( <b>79</b> ) .....	117
7.4 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Te-Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ( <b>80</b> ) .....	118
7.5 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-O-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2]$ ( <b>81</b> ).....	119
7.6 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-S-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2]$ ( <b>82</b> ) .....	120
7.7 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Se-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2]$ ( <b>83</b> ) .....	120
8. Oxidative Addition an $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ .....	121
8.1 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ( <b>85</b> ) .....	121
8.2 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2]$ ( <b>85</b> ) .....	122
9. <i>Ansa</i> -Halbsandwichkomplexe der 10. Gruppe .....	123
9.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$ ( <b>99</b> ) .....	123
9.2 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}\text{Sn}t\text{Bu}_{22}\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$ ( <b>100</b> ) .....	124
9.3 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$ ( <b>101</b> ) .....	124
10. Polymerisationsexperimente:.....	125
10.1 $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Ru}(\text{CO})_2]_n$ ( <b>87</b> ).....	125
10.2 Polymerisationsversuche der zinnverbrückten <i>Ansa</i> -Halbsandwichkomplexe <b>57</b> , <b>59</b> und <b>61</b> ..	126

---

## Teil 2 Alkinanalogue Verbindungen des Bors ..... 127

### VI Einleitung ..... 128

1. Verbindungen mit homodinuklearen Dreifachbindungen der Hauptgruppenelemente ..... 128
2. Struktur motive und Darstellung von Verbindungen mit homodinuklearer Dreifachbindungen ..... 129
4. Diborane mit Mehrfachbindungscharakter ..... 142
5. Das B<sub>2</sub>-Molekül ..... 152
6. Zielsetzung ..... 154

### VIII Ergebnisse und Diskussion..... 155

1. Synthese von Tetrabromdiboran(4) (**151**)..... 155
2. Synthese der Basenaddukte..... 157
  - 2.1 Bisphosphanaddukte ..... 157
  - 2.2 Addukte mit N-Heterocyclischen Carbenen..... 159
  - 2.3 Elektrochemische Studien ..... 161
3. Synthese basenstabilisierter Diborene und Diborine durch reduktive Enthaloxygenierung ..... 163
  - 3.1 Reduktion von [B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**152b**)..... 163
  - 3.2 Reduktion von [B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**152b**) ..... 166
  - 3.3 Reduktion von ([B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(IMes)<sub>2</sub>] (**152a**) ..... 173
4. Studien zur Physikochemie von [B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**156**) und [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**140**) ..... 174
  - 4.1 UV/VIS Spektroskopie und elektronische Struktur ..... 174
  - 4.2 IR- und Raman-Spektroskopie der Verbindung..... 179
  - 4.3 Elektrochemische Studien ..... 181
5. Reaktivitätsstudien..... 183
  - 5.1 Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen ..... 183

---

5.2 Pericyclische Reaktionen .....	197
5.3 Koordinations- und Übergangsmetallchemie.....	198
<b>VIV Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>208</b>
<b>X Summary .....</b>	<b>213</b>
<b>XI Experimenteller Teil.....</b>	<b>218</b>
1. Allgemeine Arbeitstechniken .....	218
2. Analytik .....	218
3. Ausgangsverbindungen:.....	219
4. Synthese der Basendaddukte von B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ( <b>151</b> ).....	220
4.1 IMes.....	220
4.2 IDip	
4.3 B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ( <b>151</b> ).....	221
4.4 [B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>151a</b> ) .....	222
4.5 [B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>151b</b> ).....	223
4.6 [B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (IMes <sub>2</sub> )] ( <b>153a</b> ) .....	223
4.7 [B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (IDip <sub>2</sub> )] ( <b>153b</b> ) .....	224
5. Reduktion.....	225
5.1 [B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>155</b> ).....	225
5.1 [B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (IDip <sub>2</sub> )] ( <b>156</b> ).....	226
5.2 [B <sub>2</sub> (IDip <sub>2</sub> )] ( <b>140</b> ).....	226
6. Reaktivität des Diborins ( <b>140</b> ) gegenüber Kohlenmonoxid .....	227
6.1 [B <sub>2</sub> C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> IDip <sub>2</sub> ] ( <b>157</b> ) .....	227
6.2 [B <sub>2</sub> COIDip <sub>2</sub> ] ( <b>158</b> ).....	228
7. Koordinations und Übergangsmetallchemie.....	229
7.1 [B <sub>2</sub> (IDip) <sub>2</sub> (CuCl) <sub>3</sub> ] ( <b>159</b> ).....	229
7.1 [B <sub>2</sub> (IDip) <sub>2</sub> {Cu( $\eta^1$ -C <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] ( <b>160</b> ) .....	230
<b>XII Literatur .....</b>	<b>231</b>

---

---

<b>XIII Anhang zur Kristallstrukturanalyse .....</b>	<b>244</b>
--	------------

# **Teil 1 *Ansa*-Verbindungen von Pianostuhlkomplexen der Übergangsmetalle**

## I Einleitung

### 1. Die Komplexe der cyclischen $\pi$ - Perimeter Liganden

Zu den wahrscheinlich bedeutendsten Strukturmotiven der metallorganischen Chemie zählen die Metallocene und Metalloarene, bei denen cyclische,  $\pi$ -konjugierte Liganden an ein Metallzentrum koordinieren. Mit der zufälligen Darstellung des Ferrocens  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  (**1**) als Prototyp der Sandwichverbindungen zu Beginn der 1950er Jahre durch *Kealy* und *Pauson*,<sup>[1]</sup> sowie unabhängig davon durch *Miller*, *Tebboth* und *Tremaine*<sup>[2]</sup> gelang es, die Tür zu einem bislang völlig neuen Strukturtyp zu öffnen. Entgegen der ursprünglichen Annahme der Autoren, welche von einer kovalenten Zweizentrenbindung ausgingen, konnten *Fischer*,<sup>[3]</sup> *Wilkinson*, und *Woodward*<sup>[4]</sup> die wahre Natur dieser außergewöhnlich stabilen Verbindung durch Röntgenbeugung<sup>[5]</sup> IR-Spektroskopie sowie dessen chemischen Verhalten ermitteln (Abbildung 1)<sup>[4]</sup>

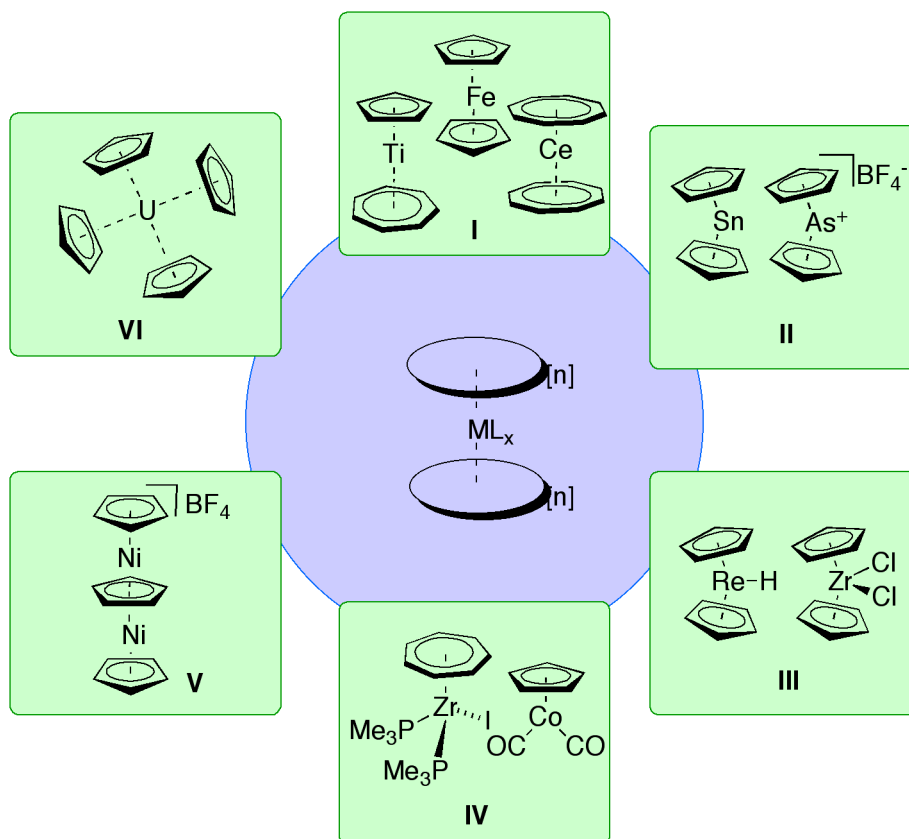
**Abbildung 1** Synthese und ursprünglicher Strukturvorschlag von *Kealy* und *Pauson* **1**.(rechts) und Sandwichvorschlag von *Fischer*, *Woodward* und *Wilkinson* **1a** (links).<sup>[1a]</sup>

*Fischer*<sup>[3]</sup> sowie *Wilkinson* und *Woodward*<sup>[4]</sup> ermittelten unabhängig voneinander eine Doppelkegel bzw. Sandwichstruktur, bei der die Kohlenstoffatome beider Cyclopentadienylliganden ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) gleichberechtigt mit dem Eisenatom bindend wechselwirken.<sup>[3a, 4-5]</sup>



### 1.1. Strukturklassen der Sandwichverbindungen

Der in den folgenden Jahren etablierte Begriff der Sandwichverbindungen umfasst eines der bedeutendsten Gebiete der Organometallchemie. Das Bindungskonzept der Sandwichverbindung umfasst die Koordination eines oder mehrerer meist cyclischer Ligandensysteme zu einem, zwischen diesen angeordneten zentralen Element. Bis heute konnte eine Fülle verschiedener homo- und heteroleptischer Metallocene, Metalloarene sowie Halbsandwichverbindungen mit verschiedenen Ringgrößen von Übergangmetallen, f-Blockelementen sowie zahlreicher Hauptgruppenelemente erzeugt werden (Abbildung 2).<sup>[6]</sup>

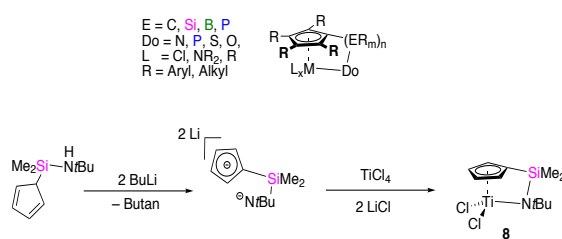


**Abbildung 2** Ausgewählte Beispiele von Metallocenen und Metalloarenen, unterteilt in sechs verschiedene Strukturtypen ( $n = 3-8$ ).

Strukturtyp **I** umfasst sämtliche Metallocene, Metalloarene homo- und heteroleptischer Sandwichverbindungen mit einer linearen Anordnung des Ligandensystems (gestaffelte oder ekliptische Konformation der Ringe). Verbindungen dieses Strukturtyps konnten für zahlreiche Übergangsmetalle, ( $Ti$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ <sup>[7]</sup> und f-Blockelemente mit

# Einleitung

unterschiedlichen Ringliganden wie  $\text{COT}^{[8]}$  ( $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$ ),  $\text{CHT}$  ( $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^+$ )<sup>[9]</sup>, Benzol ( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ )<sup>[10]</sup>, Cyclopentadien ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sup>[7]</sup>, Cyclobutadien ( $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$ )<sup>[11]</sup> oder Cyclopropenyl ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3^+$ )<sup>[12]</sup> dargestellt werden. Neben linearen Strukturtypen findet man auch Beispiele mit gewinkelter Anordnung des Ringsystems. Metallocene diesen Typs werden häufig von Hauptgruppenelementen wie Thallium<sup>[13]</sup>, Zinn<sup>[14]</sup>, Arsen<sup>[15]</sup> und Antimon<sup>[16]</sup> gebildet. Grund hierfür ist häufig der Raumbedarf freier Elektronenpaare, welche die Liganden aus einer linearen Anordnung um das zentrale Element verzerren (Typ **II**). Trägt das zentrale Komplexatom zusätzliche Liganden, werden durch deren Raumbedarf ebenfalls gewinkelte Strukturen ausgebildet (Typ **III**). Häufig werden diese von frühen Übergangsmetallen mit einer niedrigen Anzahl an d-Elektronen<sup>[17]</sup> ausgebildet. Die Gruppe der Halbsandwichverbindungen (Typ **IV**) umfasst alle Verbindungen, bei denen nur ein cyclischer Ligand koordiniert wird.<sup>[6b-d, 18]</sup> Neben diesem kann das zentrale Komplexatom eine ganze Reihe an unterschiedlichen  $\sigma$ -Donor- und/oder  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor Liganden wie Halogenide,<sup>[18a]</sup> Hydride,<sup>[19]</sup> Carbonyle,<sup>[20]</sup> Nitrosyle,<sup>[21]</sup> Phosphane,<sup>[22]</sup> Borylene<sup>[23]</sup> oder Olefine<sup>[24]</sup> enthalten. Durch diese breite Kombinationsmöglichkeit von unterschiedlichen Liganden konnte eine ganze Fülle an unterschiedlichen Halbsandwichkomplexen dargestellt werden. Je nach Geometrie werden solche Verbindungen häufig auch als Pianostuhl- (**2**) oder Melkschemelkomplexe (**3**) bezeichnet (Abbildung 3).



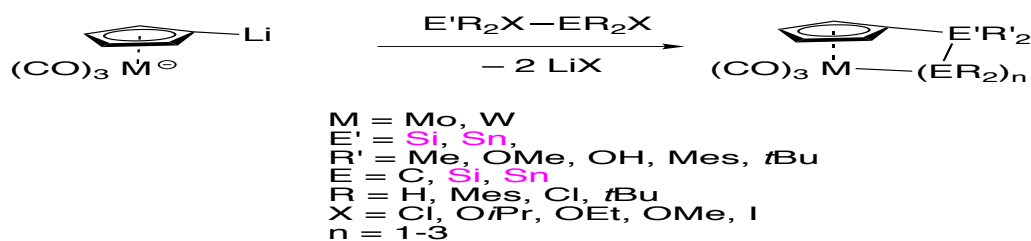
**Abbildung 3** Komplexe mit Pianostuhl<sup>[20]</sup> bzw. Melkschemelgeometrie.<sup>[21]</sup>

Werden mehr als zwei cyclische Liganden koordiniert, so kommt es zur Ausbildung von Mehrfachdeckerkomplexen (Typ **V**)<sup>[25]</sup> mit linearer Anordnung der Liganden. Der kationische Nickeltripeldeckerkomplex  $[\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$ <sup>[25]</sup> gilt bisher immer noch als einziges Exemplar dieser Gattung mit ausschließlich unsubstituierten Cp-Liganden. Neben solchen Systemen werden von frühen Übergangsmetallen,<sup>[26]</sup> Hauptgruppenelementen<sup>[27]</sup> und einigen f-Blockelementen<sup>[7c, 28]</sup> auch Komplexe mit einer sphärischen Anordnung der Liganden

ausgebildet (Typ **VI**). Aufgrund des enormen Platzbedarfs der Liganden ist, besonders bei frühen d-Block Elementen, die Haptizität zum zentralen Element in solchen Komplexen oft erniedrigt.<sup>[26]</sup>

### 1.1 Ansa-Metallocene und *ansa*-Halbsandwichverbindungen

Sind in Sandwichverbindungen (Typ **I-III**) die Liganden durch ein oder mehrere Brückenatome miteinander verknüpft, oder werden Ligand und zentrales Komplexelement verbunden, führt dies zur Klasse der [n]Metallocenophane (n = Anzahl der Brückenatome). Diese auch als *ansa*-Metallocene oder *ansa*-Halbsandwichkomplexe bezeichneten Verbindungen umfassen vier Strukturklassen (Abbildung 4).



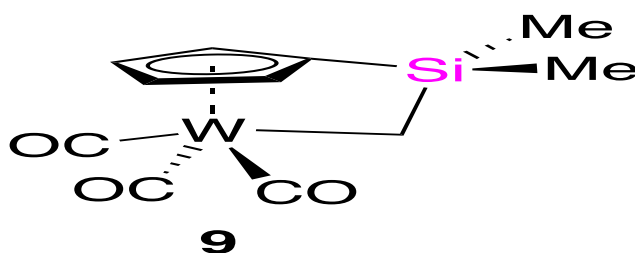
**Abbildung 4** Unterklassen der *ansa*-Sandwichverbindungen, unterteilt in gespannt (**Ia**), ungespannt (**IIIa**), Metall-Ligand verbrückte (**Ib**) und *ansa*-Halbsandwichkomplexe (**IVa**).

Verbindungen des Typs **Ia** tragen keine zusätzlichen Liganden am zentralen Element. Durch die Verknüpfung der Ringliganden werden diese aus der linearen Anordnung gezwungen, was mit einem signifikanten Anstieg der intramolekularen Winkelspannung verknüpft ist. Hingegen hat bei den Unterklassen **IIa** und **IIIa** der Einbau einer Brücke durch die bereits vorhandene Abwinkelung der Liganden kaum Einfluss auf die Molekülpannung der resultierenden Komplexe. In *ansa*-Halbsandwichverbindungen (Typ **IVa**) wird der cyclische Ligand über ein Brückenelement mit dem Metallzentrum verbunden. Dieses Bindungsmotiv konnte in jüngster Zeit von *Braunschweig* auch für [n]Metallocenophane realisiert werden (Typ **Ib**).<sup>[29]</sup> Zur Beschreibung der Geometrie derartiger Komplexverbindungen hat sich in den letzten Jahren ein System verschiedener Parameter etabliert. Die Abweichung der cyclischen Liganden aus der Coplanarität wird durch den Kippwinkel  $\alpha$  sowie durch den

# Einleitung

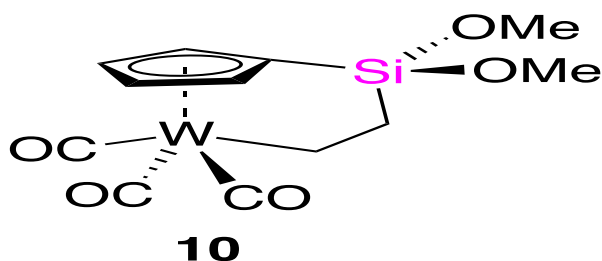
---

Deformationswinkel  $\delta$  beschrieben. Beide Winkel eignen sich zur qualitativen Beschreibung der Molekülspannung. Weiterhin beschreiben die Winkel  $\beta$  und  $\theta$  die Lage der Brückenelemente relativ zur Ebene der cyclischen Liganden. Zur Charakterisierung von mehratomigen Brücken sowie von [n, n]Metallocenen wird der Torsionswinkel  $\gamma$  zwischen den Bindungsachsen Ligand-*ipso*-Kohlenstoff und dem damit verknüpften Brückenatom angegeben.<sup>[30]</sup> (Abbildung 5)



**Abbildung 5** Geometrieparameter von [n]Metallocenophanen (links), Torsionswinkel  $\gamma$  bei [n]Metallocenophanen mit  $n > 1$  Brückenatomen (rechts).

Für *ansa*-Halbsandwichkomplexe wird eine andere Klassifizierung der Geometrie herangezogen. Die endocyclischen Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  sind hier ein Maß für die Abweichung vom Tetraederwinkel und damit inhärent für die Ringspannung des Komplexes. Weiterhin beschreibt der Torsionswinkel  $\gamma$  zwischen Ligand-*ipso*-Kohlenstoff, Brückenkopfelement  $E_1$  und  $E_2$  sowie dem Metallzentrum die Verzerrung der *ansa*-Brücke aus der ekliptischen Anordnung. (Abbildung 6).



**Abbildung 6** Geometrieparameter zur Klassifizierung von *ansa*-Halbsandwichkomplexen ( $E_1$  und  $E_2$  bilden die *ansa*-Brücke).

## 2. Darstellungsmethoden von *ansa*-Sandwichverbindungen

### 2.1 Bei Metallocenen und Metalloarenen

Für die gezielte Darstellung von *ansa*-Sandwichverbindungen haben sich in den letzten fünf Jahrzehnten verschiedene Synthesestrategien etabliert (Abbildung 7).

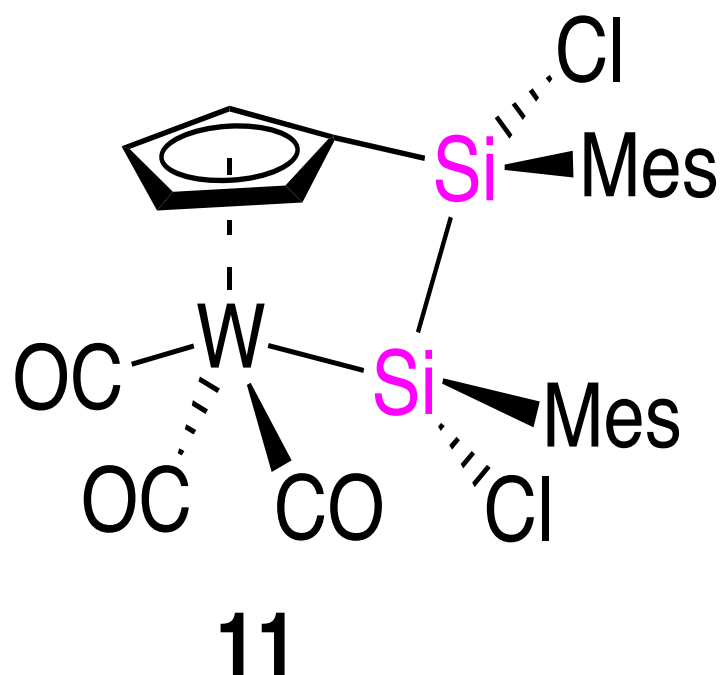


Abbildung 7 Synthesestrategien für *ansa*-Sandwichverbindungen.

Methode **A** umfasst alle Synthesen, bei denen durch intramolekularen Ringschluss einer offenkettigen Spezies die gewünschte *ansa*-Verbindung erhalten werden kann. Bereits kurz nach der Entdeckung des Ferrocens gelang auf diesem Wege durch säurekatalysierte intramolekulare Acylierung von  $\beta$ -Ferrocenylpropionsäure die Darstellung des ersten *ansa*-Metallophenans durch *Rinehart* und *Curby* im Jahr 1957.<sup>[31]</sup> Eine weitere Variante dieser Methode ist die Ringschlussmetathese von ungespannten 1,1'-disubstituierten Vorläuferverbindungen unter reduktiven Bedingungen<sup>[32]</sup> oder durch intramolekulare Olefinmetathese.<sup>[32]</sup> Eine Limitierung erfährt diese Methode durch den fehlenden Zugang zu

gespannten [1]Metallocen- und Metalloarenophanen. Eine Methode für die Synthese von hochgespannten Systemen bietet Methode **B**, welche von dimetallierten Sandwichverbindungen ausgeht.<sup>[33]</sup> Diese werden unter Salzmetathese mit geeigneten Elementhalogeniden umgesetzt. Voraussetzung hierfür ist das Vorhandensein von dimetallierten Metallocen- und Metalloarenvorstufen mit definierter Zusammensetzung. Scheitert eine direkte Metallierung der Sandwichverbindung, so kann auf die sogenannte „Fly-Trap“-Route (**C**) zurückgegriffen werden. Diese hat sich in der Vergangenheit als erfolgreiche Synthesestrategie zur Darstellung der frühen (Ti, Zr, Hf)<sup>[34]</sup> und späten Metallocenophane (Co, Ni)<sup>[35]</sup> des d-Blocks etablieren können und findet außerdem Anwendung bei der Synthese von f-Block *ansa*-Sandwichverbindungen (**U**).<sup>[36]</sup> In den letzten 50 Jahren gelang es durch Variation dieser Methoden, von einer großen Anzahl an Metallocenen und -arenen verbrückte Derivate zu synthetisieren, davon stellen aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit *ansa*-Verbindungen des Ferrocenes die meisten Vertreter dieser Klasse.<sup>[37]</sup>

## 2.2 *Ansa*-Halbsandwichkomplexe

Weitaus weniger gut untersucht ist die Unterklasse der *ansa*-Halbsandwichkomplexe, bei der cyclischer Ligand und Metallzentrum durch eine Brücke miteinander verbunden sind, (Typ **IXa**). Von diesen stellen Verbindungen mit Kohlenstoff als Brückenelement die meisten Vertreter.<sup>[38]</sup> Von schwereren Homologen der 14. Gruppe sowie anderen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen als verbrückendes Element sind bisher nur wenige Vertreter bekannt. Zur Synthese solcher Komplexe haben sich in den letzten 30 Jahren verschiedene Strategien entwickeln können (Abbildung 8).

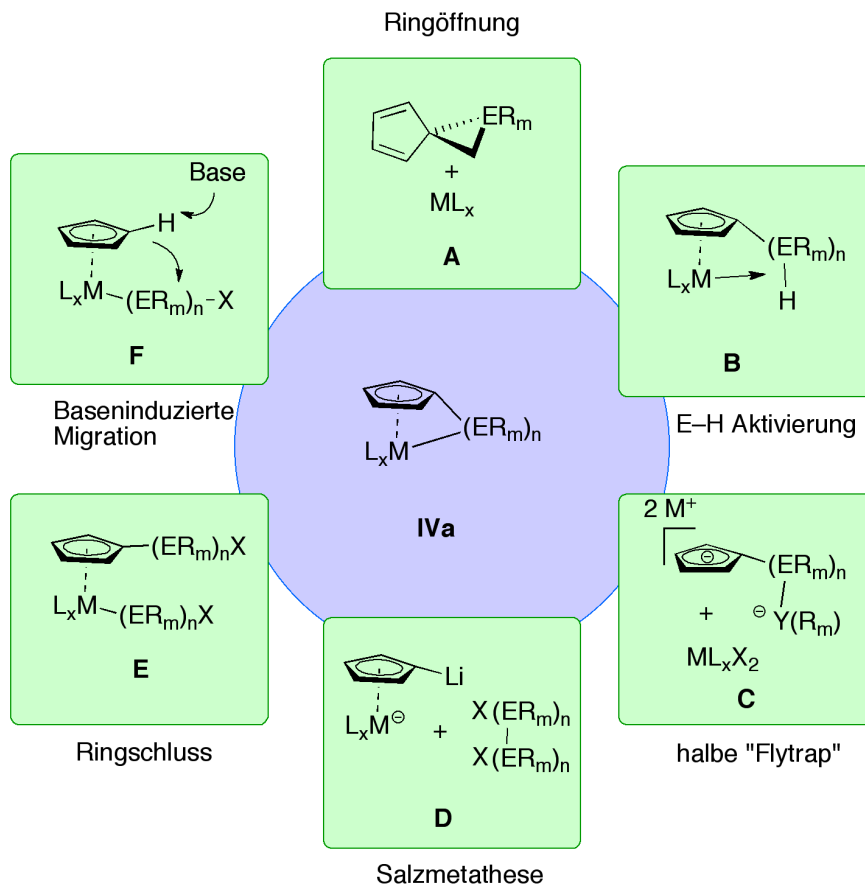
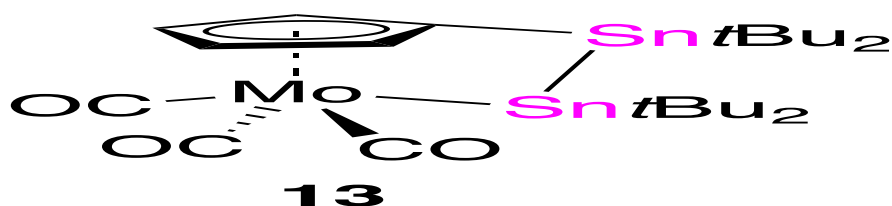


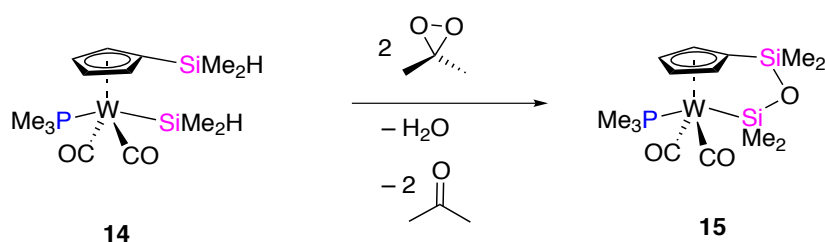
Abbildung 8 Synthesestrategien für *ansa*-Halbsandwichkomplexe.

Die Ringöffnung von Spiroverbindungen (Methode **A**) stellt historisch die älteste Synthesevariante dar. In den späten 1970er Jahren gelang *Eilbracht* auf diesem Wege die Darstellung der ersten kohlenstoffverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe mit Übergangsmetallen der sechsten und achten Gruppe.<sup>[39]</sup> Diese Methode konnte schließlich auch auf das  $d^{10}$ -Metall Nickel übertragen werden,<sup>[40]</sup> hier wird bei der Öffnung des Spirosystems ein Carbonylligand in den endocyclischen Ring eingeschoben (Abbildung 9).



**Abbildung 9** Synthese von *ansa*-Halbsandwichkomplexen der sechsten, achten und zehnten Nebengruppe durch Ringöffnung von Spiro[2,4]hepta4,6-dien.

Eine weitere Strategie zum Aufbau von *ansa*-Halbsandwichkomplexen, die sich vor allem bei Übergangsmetallen der 4. und 6. Gruppe etablieren konnte, ist die intramolekulare C–H Aktivierung des Ligandensystems durch oxidative Addition an das Metallzentrum (Methode **B**). So gelangte *Alt* und Mitarbeiter durch Photolyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_3]$  (M = Mo **6a**, W **6b**) zu *ansa*-Halbsandwichkomplexen durch intramolekulare C–H Aktivierung bei gleichzeitiger Eliminierung von Methan (Abbildung 10).<sup>[41]</sup>

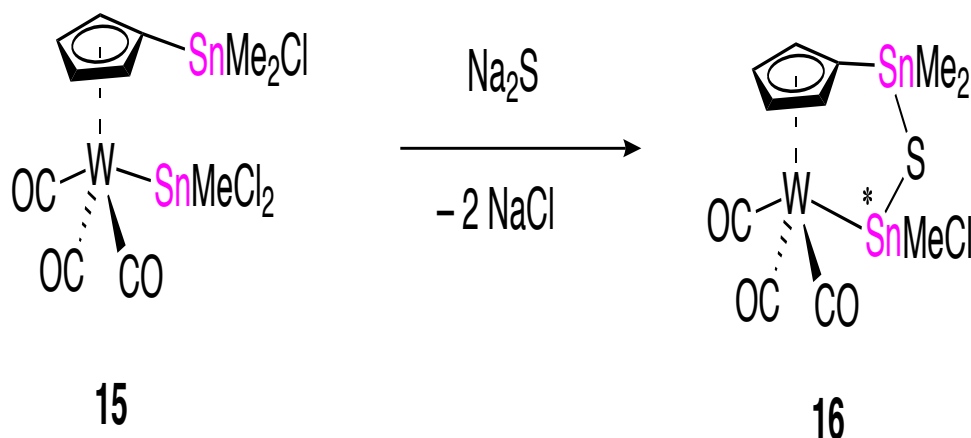


**Abbildung 10.** Synthese von *ansa*-Halbsandwichverbindungen der sechsten Gruppe durch intramolekulare C–H Aktivierung eines Fluorenylliganden.

Auf ähnlicher Route gelang es im Falle von Metallocenverbindungen hochgespannte Systeme mit nur einem Brückenatom zu synthetisieren.<sup>[42]</sup> Diese häufig auch als „tuck-in“-Komplexe<sup>[42b]</sup> bezeichneten Verbindungen gehören zu den wenigen Beispielen, bei dem die *ansa*-Brücke formal aus nur einem Atom aufgebaut wird. Quantenchemische Rechnungen, als auch strukturelle Daten zeigen, dass solche Systeme der hohen Ringspannung durch einen Haptizitätshift ausweichen und die Koordination des Liganden als Grenzfall zwischen  $\eta^1:\eta^5$  und  $\eta^6$  einzuordnen ist. Der Anteil jeder Grenzstruktur wird hier durch das Substitutionsmuster des Liganden bestimmt. Die Neigung des Metallzentrums in Richtung des Brückenatoms sowie eine Verlängerung der gegenüberliegenden Ligand-Metallbindung

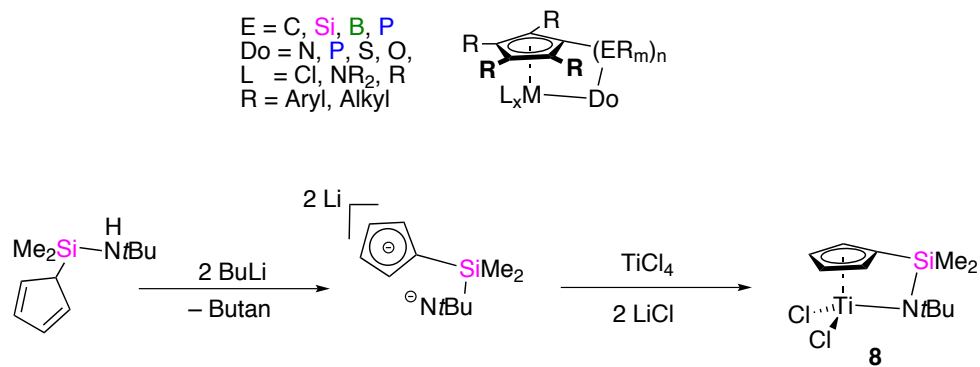


lassen außerdem auf das Vorhandensein einer Grenzstruktur mit  $\eta^2:\eta^4$ -Koordination schließen (Abbildung 11).<sup>[43]</sup>



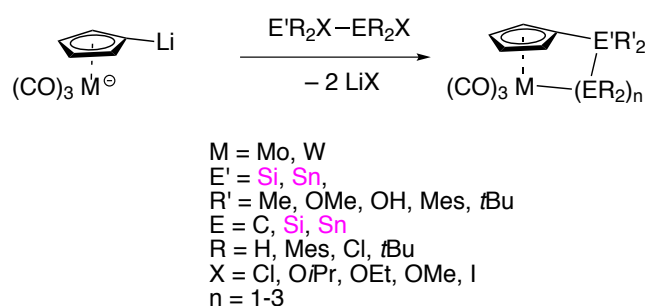
**Abbildung 11** Synthese von „tuck-in“ Komplexen durch intramolekulare Ligandenaktivierung sowie plausible Grenzstrukturen der vorliegenden Bindungssituation.

Für die Synthese einer speziellen Unterklasse der *ansa*-Halbsandwichverbindungen der „constrained geomtry“ Komplexe, bei denen ein cyclischer Ligand sowie ein Heteroatom an das Metallzentrum koordinieren, kann auf eine „Fly-trap“ analoge Methode zurückgegriffen werden. Bei der „halben Fly-trap“ (Methode C) wird zunächst aus einer neutralen Ligandenspezies ein zweifach metalliertes Intermediat erzeugt, welches unter Salzmetathese mit geeigneten Metallhalogeniden zum gewünschten *ansa*-Halbsandwichkomplex umgesetzt wird. Besonders bei frühen d-Blockmetallen und einigen f-Blockelementen findet diese Methode Anwendung. Innerhalb der letzten Jahre haben sich eine Fülle an Variationen dieser Methode entwickeln können, die ohne einen Metallierungsschritt auskommen. CGC-Komplexe gehören aufgrund ihrer Eignung als Präkatalysator in der Ziegler-Natta-artigen Olefinpolymerisation zu den wohl prominentesten *ansa*-Halbsandwichverbindungen, die in der Literatur beschrieben werden. Neben Kohlenstoff wurden auch andere Hauptgruppenelemente als Brückenelemente verwendet (Abbildung 12). Aufgrund der gewöhnlich weiteren Liganden am Metallzentrum ist diese Verbindungsklasse ohne nennenswerte Ringspannung zu beschreiben (in Analogie an verwandte Metallocenophane des Typs VIII).<sup>[44]</sup>



**Abbildung 12** Allgemeines Schema eines „constrained geometry“ Komplexes und Synthese eines ausgewählten Beispiels durch Salzmetathese.<sup>[44c, 45]</sup>

Vergleichbar mit den Metallocenophanen, bei denen dimetallierte Vorläuferverbindungen wichtige Intermediate bei der Synthese darstellen, ist es auch bei *ansa*-Halbsandwichverbindungen möglich, zweifach nukleophile Metallkomplexe als Synthesebausteine zu verwenden. Diese Methode konnte sich vor allem bei der Darstellung von heteroatomar verbrückten *ansa*-Komplexen der sechsten Nebengruppe etablieren. *Bera* gelang im Rahmen seiner Dissertation die Isolierung des zweifach metallierten Wolframhalbsandwichkomplexes  $Li[\eta^5-C_5H_4Li](CO)_3W$  in Substanz, welcher zuvor nur durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnte.<sup>[46]</sup> Dieser wurde in weiterführenden Arbeiten mit Elementdihalogeniden unterschiedlicher Kettenlänge sehr erfolgreich zu *ansa*-Halbsandwichkomplexen umgesetzt (Abbildung 13).<sup>[46c]</sup>



**Abbildung 13** Synthese von *ansa*-Halbsandwichkomplexen ausgehend von dimetallierten Gruppe 6 Halbsandwichverbindungen.

Dieses Konzept wurde schließlich von *Dörfler* und *Braunschweig* aufgegriffen<sup>[46b, 46c, 47]</sup> und um Molybdän als zentrales Metallatom, sowie Zinn als verbrückendes Element erweitert.

Dabei konnten sowohl gespannte als auch völlig ungespannte Systeme erhalten werden, die im Hinblick auf ihrer Reaktivität hin untersucht wurden. Die folgende Tabelle 1 zeigt ausgewählte Verbindungen von *Bera*, *Braunschweig* und *Dörfler*, bei denen eine Festkörperstruktur vorliegt, sowie deren endocyclische Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und die Torsion des Ringsystems.<sup>[46b, 46c, 47]</sup>

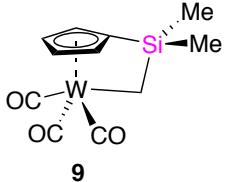
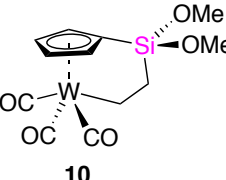
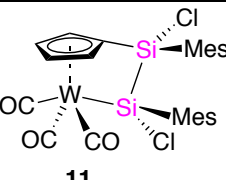
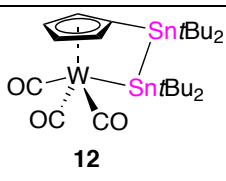
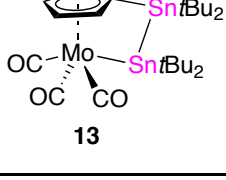
Verbindung	M-E2-E1 $\alpha$ [°]	Cipso-E1-E2 $\beta$ [°]	Cipso-E1-E2-M $\gamma$ [°]
 <p><b>9</b></p>	72.66	96.26(12)	11.42(13)
 <p><b>10</b></p>	120.5(4)	109.6(2)	40.0(3)
 <p><b>11</b></p>	85.25(6)	90.48(17)	14.50(2)
 <p><b>12</b></p>	82.27(4)	83.29(9)	13.82(10)
 <p><b>13</b></p>	82.46(3)	83.98(6)	11.86(5)

Tabelle 1 Strukturell charakterisierte *ansa*-Halbsandwichkomplexe ausgehend von dimetallierten Halbsandwichkomplexen.<sup>[46, 47]</sup>

Die zwei-atomar verbrückten Derivate zeichnen sich hier durch eine besonders starke Abweichung der endocyclischen Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  vom Tetraederwinkel aus, welche indirekt

ein Maß für die Ringspannung derartiger Systeme darstellt. Ein weiterer Parameter für die Gespanntheit solcher Systeme ist die signifikante NMR Hochfeldverschiebung der Heteroatomresonanzen in direkter Ringnachbarschaft.<sup>[46b]</sup> Durch intramolekularen Ringschluss geeigneter Vorläuferverbindungen können, ähnlich wie bei den verwandten Metallocenophanen, verbrückte Komplexe erhalten werden (Methode E). So gelangte *Bera* im Rahmen seiner Dissertation zu dreiatomaren *ansa*-Halbsandwichverbindungen der sechsten Gruppe (Abbildung 14).<sup>[46c]</sup>

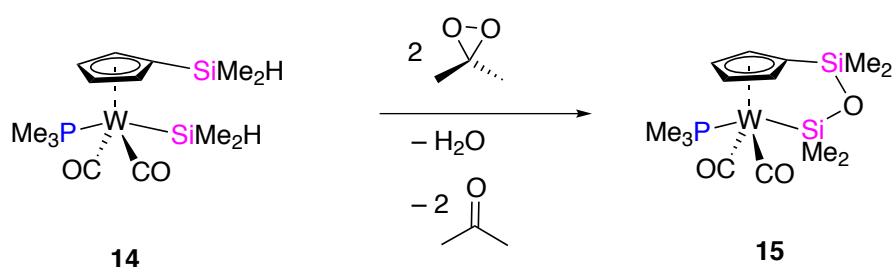


Abbildung 14 Synthese von *ansa*-Halbsandwichkomplexen mit Siloxanbrücke.

Eine weitere Möglichkeit bietet hier die Salzmetathese mit geeigneten Nukleophilen um *ansa*-Halbsandwichverbindungen nach Methode E aufzubauen. Wie *Bera* am Beispiel der zweifachen Salzeliminierung an 1,3-Distanna-2-thia-*ansa*-Halbsandwichkomplex **15** zeigen konnte.<sup>[46c]</sup>

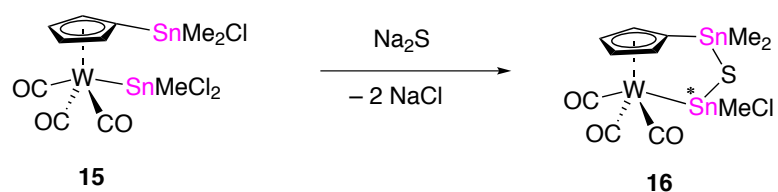


Abbildung 15 Synthese von von *ansa*-Halbsandwichkomplexen durch Salzmetathese.

Ein wesentlicher Nachteil ist, dass es über diese Route bisher nicht gelungen ist, gespannte *ansa*-Halbsandwichkomplexe zu synthetisieren. Die Reduktion von **15** mit Natriumamalgam führte nicht wie erwartet zum Distanna-Komplex, sondern lieferte den 1,3-Tristanna-*ansa*-Halbsandwichkomplex **17**, welcher im Gemisch mit dem zweikernigen Komplex **18** vorliegt. Dieser wird durch die Abspaltung eines Stannylens-Fragments und Reaktion mit einem weiteren Molekül gebildet.

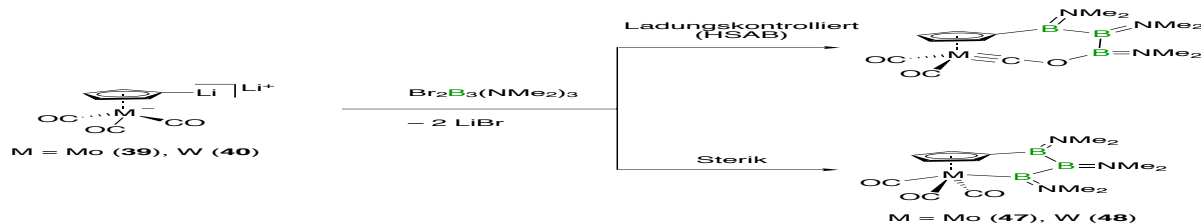
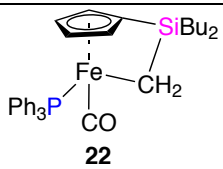
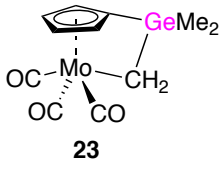
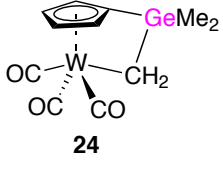


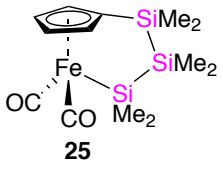
Abbildung 16 Synthese des 1,3-Tristanna-ansa-Halbsandwichkomplexes 17 durch Stannylenewanderung.

Für die Synthese von heteroatomverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexen steht noch eine weitere Methode zur Verfügung, sollte der Zugang über die oben genannten Syntheserouten mangels geeigneter Vorstufen nicht möglich sein. Diese von Gladysz 1988 erstmals angewendete Methode<sup>[48]</sup> beinhaltet eine zweistufige Synthese, bei der zunächst der offenkettige Halbsandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl})(\text{PPh}_3)(\text{NO})]$  (19) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mittels *n*-Butyllithium/TMEDA am Cyclopentadienylsubstituenten metalliert wurde. Dieses Intermediat unterliegt bei  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  einer silatropen Umlagerung, bei dem der Disilanylrest vom Metallzentrum auf den Cp-Ring verschoben wird. Das Intermediat 20 konnte durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie belegt werden. Dabei kommt es zu einer Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals des Eduktkomplexes 19 bei der initialen Ringmetallierung von  $\delta = 25.2$  ppm auf 27.9 ppm. Die anschließende silatrophe Umlagerung des Disilanylrestes wird von einer beträchtlichen Tiefeldverschiebung von  $\delta = 27.9$  auf 45.1 ppm begleitet. Im Anschluss erfolgt die intramolekulare Salzmetathese, bei der unter Abspaltung von Lithiumchlorid der *ansa*-Halbsandwichkomplex 21 gebildet wird.<sup>[48]</sup> Unter Anwendung der basendinduzierten Migration als Synthesestrategie (Methode F) gelang der Arbeitsgruppe um Pannell der Zugang zu einer Reihe von *ansa*-Halbsandwichkomplexen mit verschiedenen Heteroatom-Kohlenstoff *ansa*-Brücken und Eisen als zentralem Metallatom. Als Ausgangsverbindungen dienten hier wiederum offenkettige Vorläuferverbindungen, die in Anlehnung an die von Gladysz ausgearbeitete Methode mittels LDA als Base unter intramolekularem Ringschluss zu den gewünschten *ansa*-Halbsandwichverbindungen umgesetzt wurden.<sup>[49]</sup>

Abbildung 17 Synthese von  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{NO})]$  **21**.

Die folgende Tabelle 2 enthält ausgewählte Verbindungen von *Pannell* und Mitarbeitern mit Festkörperstruktur.<sup>[49]</sup>

Verbindung	M-E2-E1 $\alpha$ [°]	Cipso-E1-E2 $\beta$ [°]	Cipso-E1-E2-M $\gamma$ [°]
 <p><b>22</b></p>	93.24(10)	94.06(11)	5.9(1)
 <p><b>23</b></p>	94.9(3), 96.3(5)*	93.3(4), 93.5(4)	12.3(4), 7.2(4)*
 <p><b>24</b></p>	96.3(5)*	92.8(5)*	7.2(5), 11.8(2)*

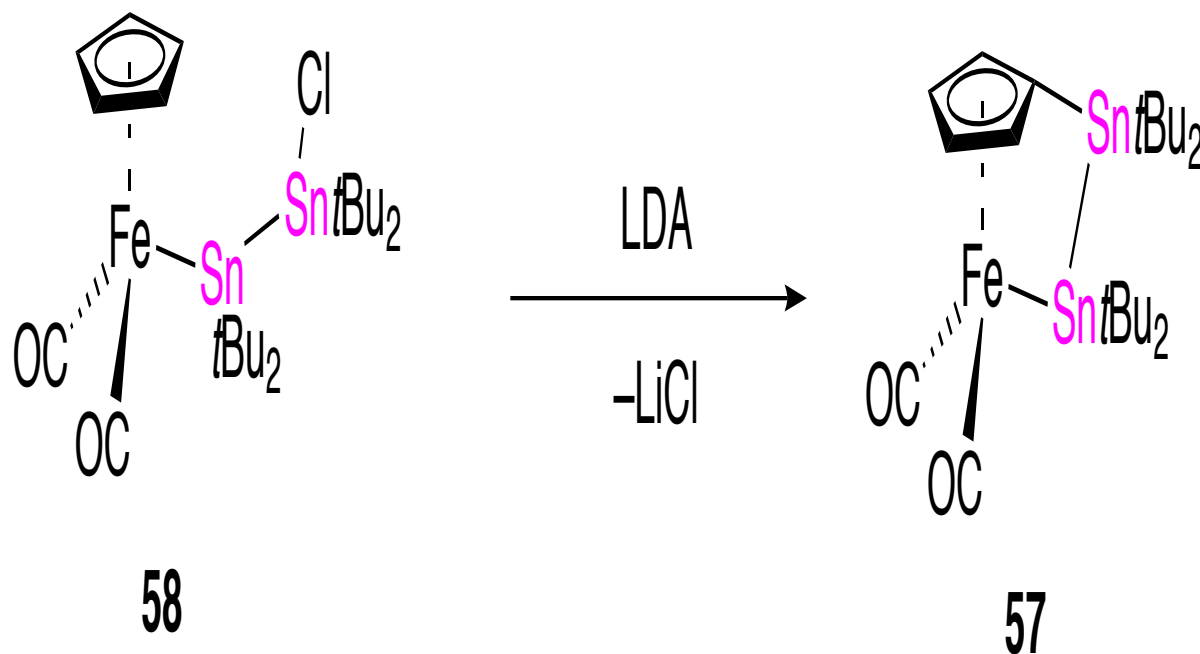
 <p style="text-align: center;">25</p>	103.82(5)	101.78(11)	134.5
---	-----------	------------	-------

**Tabelle 2** Ansa-Halbsandwichverbindungen von *Pannell* und Mitarbeitern (\*zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.)<sup>[49]</sup>

### 3. Elektronische Struktur der cyclischen $\pi$ - Perimeter Ligandenkomplexe

#### 3.1 Metallocene und *ansa*-Metallocenophane

Die Betrachtung der Bindungssituation mit Hilfe der Molekülorbitaltheorie gibt Hinweise auf die elektronische Struktur dieser Verbindungsklasse. Die symmetrieangepasste Linearkombination paarweise angeordneter Ligandenorbitale mit den jeweiligen Metallorbitalen ergibt ein Diagramm der elektronischen Struktur für Metallocene mit gestaffelter Konformation (Abbildung 18)<sup>[50]</sup>. Die Grenzorbitale einer typischen d-Metall Sandwichverbindung sind typischerweise die  $a_{1g}$ - und  $e_{2g}$ -Orbitale mit weitgehend nichtbindendem Charakter. Das erste unbesetzte Orbital im Falle einer 18-Elektronen-Besetzung mit  $e_{1g}$ -Symmetrie resultiert aus der antibindenden Linearkombination metallzentrierter  $xz$  und  $yz$  Orbitale mit dem  $e_{1g}$ -Satz des  $Cp_2^{2-}$ -Ligandensystems. Im Falle von 19 und 20 VE ( $Cp_2Co$ ,  $Cp_2Ni$ ) wird dieses Orbital mit zusätzlichen Elektronen besetzt. Beide Besetzungsmodi führen zu Triplett Grundzuständen. Aufgrund des antibindenden Charakters des  $e_{1g}$ -Orbitals wird die Metall–Kohlenstoffbindung verlängert. Beispielsweise beträgt der Eisen–Kohlenstoffabstand in Ferrocen (18 VE) 2.05 Å, während im Nickelocen sich der Abstand auf 2.19 Å vergrößert.<sup>[51]</sup>



**Abbildung 18** Molekülorbitalschema für ein Metallocen ( $\text{Cp}_2\text{M}$ ), sowie Energieschema (Walsh Diagramm) des Übergangs von linearer ( $D_{5d}$ ) auf gewinkelte ( $C_{2v}$ ) Geometrie (In Blau: Valenzorbitale und Walsh Diagramm).<sup>[50]</sup>

Einen ähnlichen Effekt beobachtet man bei Metallocenophanen (Typ **Ia**, **IIIa**). Durch die erzwungene Abwinkelung der Cp-Ringe im Falle der gespannten Metallocenophane oder durch die Einführung von zusätzlichen Liganden am Metallzentrum (Typ **III**) wird die energetische Lage der Molekülorbitale durch Symmetrierniedrigung entscheidend verändert. Demzufolge werden die zuvor entarteten  $e_{2g}$ -Funktionen aufgespalten und in ihrer Energie angehoben. Die antibindenden  $e_{1g}$ -Orbitale werden abgesenkt und in einen neuen Satz von nicht entarteten Funktionen separiert ( $a_2$ ,  $b_1$ ). Durch die Anhebung der besetzten  $a_{1g}$ -Orbitale erfährt das System insgesamt eine Destabilisierung im Vergleich zur  $D_{5d}$  symmetrischen Stammverbindung. Dies kann durch eine *ansa*-Verbrückung oder durch den Einbau zusätzlicher Liganden am Metallzentrum überkompensiert werden. Insgesamt wird der HOMO–LUMO Abstand durch die Symmetrierniedrigung verringert.<sup>[52]</sup> Photoelektronenspektren für Ferrocenophane zeigen keine eindeutig zuordnungsfähigen Ionisierungen für die Folgeorbitale der  $a_{1g}$ - und  $e_{2g}$ - Funktionen wie sie noch im ungestörten



Ferrocen zu beobachten waren, sondern breite Signalgruppen für die Orbitalfunktionen der Grenzorbitale.<sup>[53]</sup> UV-Vis spektroskopische Studien an gespannten Ferrocenophanen zeigen einen winkelabhängige Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande. So verschiebt sich diese von ungestörten Ferrocen ( $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ) über [1]Silaferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]$  ( $\lambda_{\max} = 478 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 20.8^\circ$ ) und [1]Phosphaferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{PPh}]$  ( $\lambda_{\max} = 498 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 26.7^\circ$ ) zu über 500 nm in [1]Thiaferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{S}]$  ( $\lambda_{\max} = 504 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 31.1^\circ$ ).<sup>[37a]</sup>

## 3.2. Halbsandwichkomplexe und abgeleitete *ansa*-Verbindungen

Die Linearkombination symmetrieeigneter Orbitale des Cyclopentadienylanions mit geeigneten Ligandengruppenorbitalen eines  $\text{ML}_3^+$  Fragmentes gibt einen Einblick in die elektronische Struktur eines Halbsandwichkomplexes (Abbildung 19).<sup>[51a]</sup>

**Abbildung 19** Vereinfachtes Molekülorbitalschema eines Halbsandwichkomplexes des Typs  $\text{CpML}_3$  (In Blau: Grenzorbitale HOMO und LUMO bei 18 VE).

Das energieärmste Orbital mit  $1a_1'$ -Symmetrie ergibt sich aus der Kombination von  $a_2''$  des Cp-Liganden mit Ligandengruppenorbitalen mit  $1a_1$ - und  $2a_1$ -Symmetrie. Das  $2a_1'$ -Orbital entspricht dem HOMO des Komplexes (18 VE) und ist überwiegend metallzentriert. Seine Wechselwirkung mit der  $a_2''$ -Funktion des Cp-Liganden ist weitgehend antibindender Natur. Erst die Wechselwirkung zweiter Ordnung (im Vergleich zu  $a_2''$ ) mit der  $2a_1$ -Funktion kann das Orbital bei moderater Energie stabilisieren. Die  $e_1''$ -Funktionen des cyclischen Liganden werden durch Kombination mit dem 2e-Satz des Metallfragments wirksam in ihrer Energie abgesenkt. Schlussendlich existiert noch eine schwache Wechselwirkung mit 1e des  $\text{ML}_3$  Fragmentes und den  $e_2''$ -Funktionen des Cp-Liganden welche naturgemäß aufgrund ihres  $\delta$ -Typs nicht mit den stärkeren  $\pi$ - und  $\sigma$ -Wechselwirkungen vergleichbar ist.<sup>[51a, 54]</sup>

Um das Molekülorbitaldiagramm eines  $\text{CpML}_2\text{L}'$  Komplexes zu erhalten, wird zunächst ein Metallfragment des Typs  $\text{CpM}$  erzeugt. Dessen Gruppenorbitale werden im Anschluss mit den Orbitalfunktionen weiterer Liganden linearkombiniert (Abbildung 20 und 21).

**Abbildung 20** Ausschnitt aus dem Orbitalschema für ein  $\text{CpM}$ -Metallfragment (In Blau: Grenzorbitale HOMO und LUMO bei 18 VE).

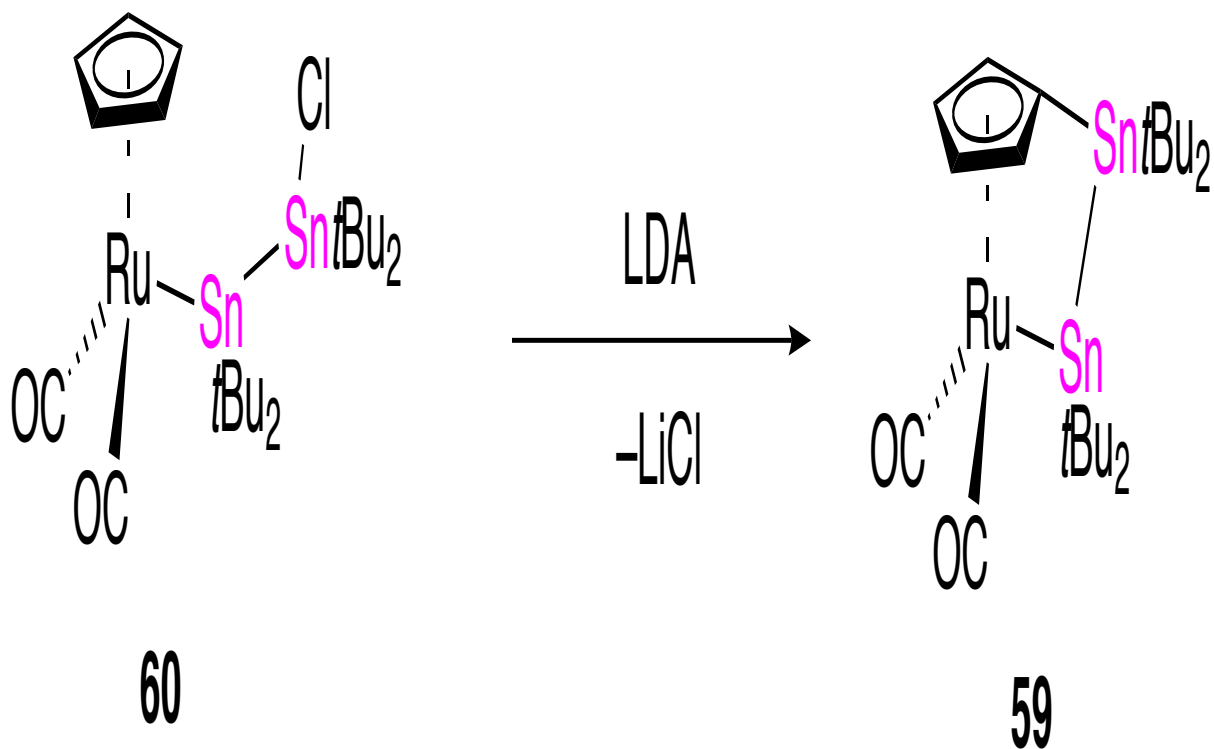
Das niedrigste Ligandenorbital mit  $a_1$ -Symmetrie wird durch  $s$ - und  $p_z$ -Funktionen des Metalls stabilisiert. Der  $e_1$ -Satz des Liganden wird primär von  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  und aufgrund der größeren Energiedifferenz zum kleineren Teil auch von  $p_x$  und  $p_y$  des Metalls in seiner Energie abgesenkt. Der  $\delta$ -Überlapp zwischen den  $e_2$ -Funktionen des Liganden sowie dem  $e_2$ -Satz des Metalls ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ) liefert aufgrund der relativ großen Energieunterschieds ebenfalls

---

## Einleitung

---

nur einen geringen Beitrag zur Stabilisierung des Komplexes. Obwohl das  $a_1$   $\pi$ -Orbital des Cp-Liganden von gleicher Symmetrie ist wie die  $d_{z^2}$ -Funktion des Metalls, wird durch die schlechten Orbitalüberlappung ( $a_1$  des Liganden schneidet die Knotenebene des  $d_{z^2}$  Orbitals) das  $1a_1$  ( $d_{z^2}$ ) kaum beeinflusst und verbleibt als nichtbindende Funktion. Das  $2a_1$ -Orbital wird durch Wechselwirkungen zweiter Ordnung mit dem  $p_z$ -Orbital des Metalls auf mittlerem Energieniveau stabilisiert.<sup>[51a]</sup> Resultierend aus dieser Linearkombination verbleiben für den Überlapp mit drei weiteren Liganden die Molekülorbitale des CpM-Fragmentes mit  $e_1$ - und  $2a_1$ -Symmetrie.



**Abbildung 21** Linearkombination der Orbitalfunktionen des Ligandenfeldes der Metalliganden mit dem CpM Fragment (in Blau: Grenzorbitale (HOMO und LUMO) bei 18 VE).

Vergleicht man die Grenzorbitale von  $CpML_3$  und  $CpML_2L'$ , so fällt auf, dass sich beide bezüglich ihres Grenzorbitalsbereichs kaum unterscheiden. Die relative Lage der Valenzorbitale zueinander hängt im Einzelfall von der elektronischen Natur der jeweiligen

Liganden ab (Elektronen negativität, Akzeptor und  $\sigma$ -Donorfähigkeit) und bestimmt damit auch die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO. Einen weitaus geringeren Einfluss hat hingegen der Einbau einer *ansa*-Brücke. Im Vergleich zu gespannten [n]Metallocenophanen, bei denen sich durch die Abwinkelung der cyclischen Liganden das Molekülorbitaldiagramm signifikant gestört wird, verändert sich in *ansa*-Halbsandwichkomplexen die räumliche Lage der Liganden und damit der Orbitalgeometrie nur unwesentlich. Gespannte [n]Metallocenophane verdanken ihre Neigung zur Ringöffnung dem Abbau der ungünstigen Orbitalgeometrie. Im Gegensatz dazu reagieren *ansa*-Halbsandwichverbindungen durch Abbau endocyclischer Ringspannung.

## 4. Reaktivität von [n]Metallocenophanen und *ansa*-Halbsandwichkomplexen

### 4.1 [n]Metallocenophane

[n]Metallocenophane und davon abgeleitete [n]Metalloarenophane wurden in den letzten 30 Jahren intensiv auf ihrer Reaktivität hin untersucht. Zu den wichtigsten Beispielen zählen hier die Olefinpolymerisation mit [n]Metallocenophanen der frühen d-Block Elemente Titan, Zirkon und Hafnium<sup>[50]</sup> sowie die ringöffnende Polymerisation unter Abbau der Ringspannung zum Aufbau metallhaltiger Makromoleküle. Der Abbau von Ringspannung ist auch die Triebkraft für weitere Reaktionen wie z. B. die Chalkogeninsertion<sup>[55]</sup> in die Brücke sowie die oxidative Addition an Übergangsmetallkomplexen.<sup>[56]</sup> Von den oben genannten Beispielen gehört die Olefinpolymerisation aufgrund ihrer industriellen Bedeutung zu der wohl wichtigsten Reaktivität von [n]Metallocenophanen. Hierbei werden häufig *ansa*-Metallocenophane verwendet, die aufgrund ihres rigiden Ligandensystems geeignet sind, die Taktizität der resultierenden Polyolefine einzustellen. Weiterhin wird durch die Winkelerweiterung der cyclischen Liganden zueinander die Aktivität des Katalysators positiv beeinflusst.<sup>[50, 57]</sup> Ein weiteres Teilgebiet der [n]Metallocenophanchemie, welches in jüngster Zeit mit besonderer Aufmerksamkeit in der Literatur verfolgt wurde, ist die ringöffnende Polymerisation gespannter *ansa*-Metallocene und -arene. Mit der Polymerisation von

[1]Silaferrocenophan  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]$  durch thermisch induzierte Ringöffnung gelangte *Manners*<sup>[56, 58]</sup> erstmals zu metallhaltigen Makromolekülen des Typs  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]_n$ .

**Abbildung 22** Die wichtigsten Reaktivitäten von [n]Metalloceno- und [n]Metallo-arenophanen.

Im Gegensatz zu Koordinationspolymeren sind diese durch ihre kovalente Verknüpfung besonders stabil, was besonders im Hinblick auf deren Eignung als mögliche Funktionsmaterialien von herausragender Bedeutung ist. In den letzten 20 Jahren konnte ein ganze Reihe an Metallopolymeren über derartige Ringöffnungsreaktionen von [n]Metallocenophanen und -arenophanen<sup>[59]</sup> erhalten werden. Neben der oben genannten thermisch induzierten Ringöffnungsreaktion erlangen andere Methoden wie die Übergangmetallkatalysierte ROP oder ionische, „lebende“ Verfahren zunehmend an Bedeutung, vor allem in Hinblick auf die Polymerisation von [n]Metalloarenophanen sowie zur Erzeugung von Blockcopolymeren. Sogar photochemische Verfahren sind inzwischen untersucht worden.<sup>[60]</sup> Zum Verständnis der Bindungsspaltungsreaktion wurden umfassende

Studien durchgeführt, darunter die Reaktivität solcher Systeme gegenüber Platin(0)-Komplexen<sup>[61]</sup> sowie die Ringöffnung durch nukleophile und die oxidative Ringerweiterung von [2]Metallocenophanen durch Chalkogene (Abbildung 22). Eine ungewöhnliche Reaktivität stellt die Ringöffnung entlang der Metall-Cp Achse dar, welche in der unverbrückten Ausgangsverbindung als besonders stabil angesehen wird. So gelang die Ringöffnung bei  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]$  durch Eisenpentacarbonyl unter photolytischen Bedingungen.<sup>[62]</sup>

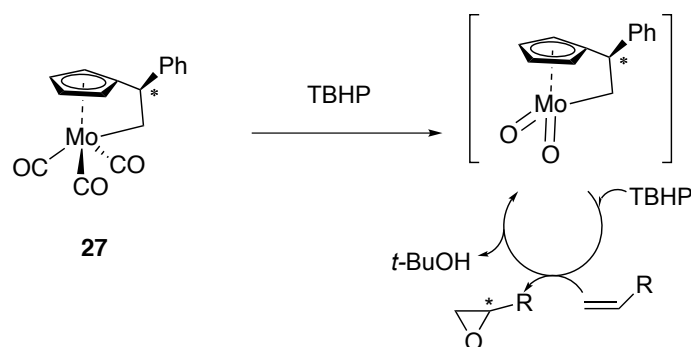
## 4.2 Ansa-Halbsandwichkomplexe

Im Gegensatz dazu standen Eigenschaften und Reaktivität von *ansa*-Halbsandwichverbindungen bisher deutlich weniger im Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen. Wie auch bei den [n]Metallocenophanen steht hier vor allem die Olefinpolymerisation mit „constrained geometry“ Komplexen im Mittelpunkt des Interesses. Aufgrund der geringen Sterik sowie des relativ großen Winkels zwischen  $\text{Cp}_{\text{centroid}}$  und Donorligand ist die Zugänglichkeit des Metallzentrums im Vergleich zu [n]Metallocenophanen deutlich erleichtert. Besonders im Hinblick auf die Copolymerisation von Ethen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen sind CGC-Katalysatoren ihren Stammverbindungen den Metallocenen und [n]Metallocenophanen überlegen. Nicht zuletzt ist diese höhere Aktivität auch der größeren Lewisacidität des Metallzentrums geschuldet (Abbildung 23).<sup>[44b]</sup>

**Abbildung 23** Reaktivität von *ansa*-Halbsandwichverbindungen.

Eine weitere Eigenschaft von *ansa*-Halbsandwichverbindungen, die für die Katalysatorforschung nützlich sein könnte, ist die Eigenschaft der *ansa*-Brücke als Träger chiraler Information. *Kühn* und Mitarbeitern gelang die Synthese einer Reihe von *ansa*-Halbsandwichkomplexen der sechsten Gruppe, die in ihrer Eigenschaft als Epoxidierungskatalysatoren gegenüber *cis* und *trans*-Stilben getestet wurden. Die erreichten Enantiomerenüberschüsse waren allerdings gering. Grund hierfür könnte die räumliche Entfernung zwischen Stereoinformation und dem katalytisch aktiven Metallzentrum sein. Bei der Reaktion wird zunächst der eigentliche Katalysator durch Oxidation erzeugt, dieser überträgt im nächsten Schritt den Sauerstoff auf das Olefin (Abbildung 24).<sup>[63]</sup>





**Abbildung 24** Chirale Induktion an Epoxiden durch *ansa*-Halbsandwichverbindungen.

Wie auch bei den [n]Metallocenophanen ist der Abbau von Ringspannung die Triebkraft für die Reaktion mit Übergangsmetallkomplexen unter oxidativer Addition der *ansa*-Brücke sowie die Insertion von Chalkogenen. *Dörfler* gelang im Rahmen seiner Dissertation die Synthese von Palladium(II)-Komplexen durch Insertion in die *ansa*-Brücke von zinnverbrückten Halbsandwichkomplexen der sechsten Gruppe. In Anlehnung an die Arbeiten von *Herberhold*, *Braunschweig* und Mitarbeitern gelang ebenfalls die Insertion von Chalkogenen.<sup>[46b, 47a, 64]</sup>

**Abbildung 25** Insertion von Chalkogenen und  $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ .

Ein Teilgebiet der *ansa*-Halbsandwichchemie, welches gerade in jüngster Zeit mit besonderem Interesse verfolgt wird, ist die Ringöffnungsreaktion zu metallhaltigen Polymeren. *Pannell* und Mitarbeiter beobachteten bei der Synthese von eisenhaltigen *ansa*-

# Einleitung

Halbsandwichverbindungen spontane Ringöffnungsreaktionen bei Entfernung des Lösungsmittels (Abbildung 26). Zunächst erfolgt im ersten Schritt eine Umwandlung der Startverbindungen **34a–d** in die Konstitutionsisomere **35a–d**. Diese werden durch silatropie Wanderung sowie intramolekularer Salzmetathese in die *ansa*-Halbsandwichkomplexe **36a–d** überführt.

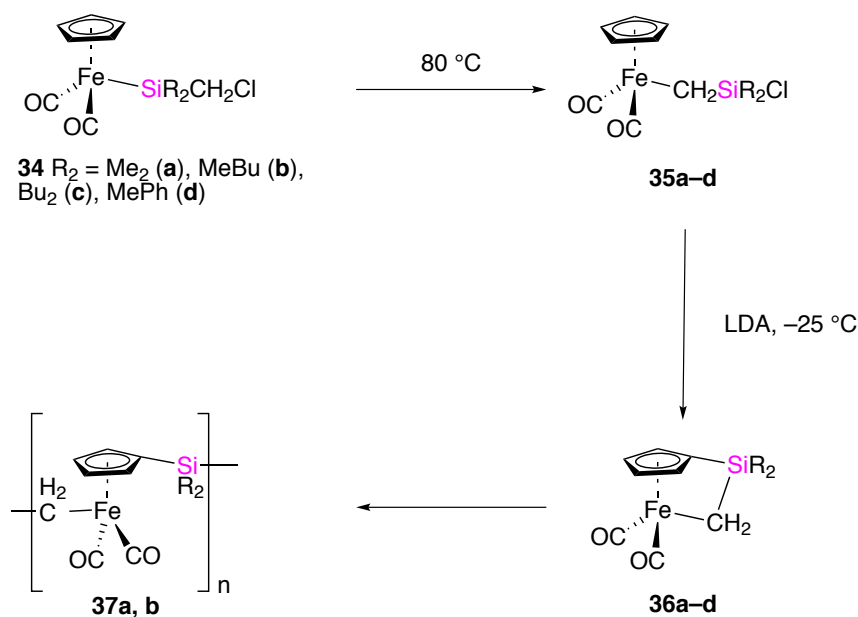


Abbildung 26 Ringöffnungsreaktion bei eisenhaltigen *ansa*-Halbsandwichverbindungen.

Die *ansa*-Komplexe **36a** mit Methylsubstitution sowie **36b** mit Methyl- und Butylgruppen an  $C_{ipso}$ , wandeln sich beim Entfernen des Lösungsmittels spontan bei Raumtemperatur in die korrespondierenden Metallopolymere **37a** und **37b** um. Beide wurden durch multinukleare NMR-Spektroskopie ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) auf ihre Konformation hin untersucht. Das zugehörige Molekulargewicht wurde mit Winkelstreuexperimenten auf etwa  $175\ 000\ \text{g mol}^{-1}$  (**37a**), bzw.  $9500\ \text{g mol}^{-1}$  im Falle von **37b** bestimmt. In der Folge konnten weitere Polymere erhalten werden, darunter auch mit Germanium als Brückenatom oder ausschließlich Silicium.<sup>[49b, 49d]</sup> Die erzielten Molekulargewichte waren jedoch niedriger.

## 5. Zielsetzung

In den vergangenen Jahren konnte gezeigt werden, dass *ansa*-Halbsandwichkomplexe eine interessante Unterklasse der Sandwichverbindungen bilden. Neben den kohlenstoffverbrückten *ansa*-Halbsandwichverbindungen, welche in den letzten 30 Jahren intensiv untersucht worden sind, führen heteroatomverbrückte *ansa*-Halbsandwichverbindungen immer noch ein Nischendasein. Dabei ist vor allem ihre Eignung als potentielle Vorstufen zu metallhaltigen Polymeren von besonderem Interesse für Funktionsmaterialien mit vielfältigen elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer *ansa*-Halbsandwichverbindung um das Verständnis dieser Strukturklasse weiter zu vertiefen. Hierbei sollen bereits erprobte Synthesestrategien (Konzept **B**, **D**, **F**) angewandt und auf andere Übergangsmetalle übertragen werden. Vor allem die Metalle der 6., 8. und 10. Gruppe stehen hier im Fokus der Planung. Als verbrückende Elemente sollen verschiedene Elemente wie Silicium, Zinn und Bor verwendet werden, um damit zwei und mehratomig verbrückte *ansa*-Halbsandwichkomplexe aufzubauen. Die daraus erhaltenen gespannten *ansa*-Komplexe sollen auf ihre Reaktivität gegenüber Chalkogenen und späten Übergangsmetallkomplexen untersucht werden. Geeignete Verbindungen sollen zu metallhaltigen Polymeren umgesetzt werden.

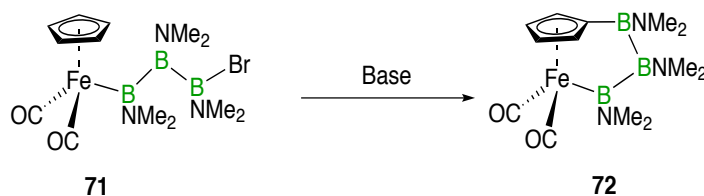
## II Ergebnisse und Diskussion

### 1. Ansa-Halbsandwichverbindungen der sechsten Gruppe

Nachdem durch Arbeiten von *Bera, Dörfler*,<sup>[46b, 46c]</sup> und *Pannell*<sup>[49]</sup> bereits verschiedene *ansa*-Halbsandwichkomplexe der sechsten und achten Gruppe mit Kohlenstoff, Silicium und Zinn (**9–13**) sowie Germanium (**22–25**) synthetisiert worden waren, sollte zunächst ermittelt werden, ob mit Hilfe der einstufigen Synthesestrategie (Methode **D**), ausgehend von dimetallierten Halbsandwichverbindungen der sechsten Gruppe, ein Zugang zu dreiatomaren *ansa*-Halbsandwichverbindungen mit Silicium als Brückenelementen möglich ist. Weiterhin soll aufbauend auf diesen Arbeiten untersucht werden, ob prinzipiell *ansa*-Halbsandwichkomplexe mit Bor als verbrückendem Element realisierbar sind.<sup>[66b]</sup>

#### 1.1 Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$ (**41**) und $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$ (**42**)

In Anlehnung an die Synthese zinnverbrückter Halbsandwichverbindungen wurden zunächst die Startmaterialien 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan<sup>[65]</sup> (**38**),  $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{Mo}]$ <sup>[66a]</sup> (**39**) und  $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3\text{W}]$ <sup>[66a]</sup> (**40**) dargestellt. Die Metallkomplexe wurden bei Raumtemperatur vorgelegt und innerhalb von 10 Minuten mit einem Äquivalent **38** zur Reaktion gebracht (Abbildung. 27).<sup>[66b]</sup>



**Abbildung 27** Versuchte Darstellung von  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$  (**41**) und  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  (**42**).<sup>[66b]</sup>

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Rohproduktes zeigte zwei virtuelle Triplets bei  $\delta = 4.81$  und  $4.69$  ppm (Mo) bzw.  $\delta = 4.79$  und  $4.64$  ppm (W) sowie große Mengen nicht umgesetztes Trisilan. Weiterhin zwei Singulets bei  $\delta = 0.11$  und  $-0.08$  ppm für den Molybdänkomplex (**41**) und  $\delta = 0.10$  und  $-0.11$  ppm im Falle der Wolframverbindung (**42**). In beiden Fällen scheiterte die Extraktion des Hauptproduktes mit Pentan nach Entfernung aller flüchtigen Produkte im Vakuum. Lediglich freies Trisilan konnte im Extrakt nachgewiesen werden. Beide Rohprodukte wurden einer Säulenchromatographie an Silicagel mit Hexan/Diethylether als Eluent unterworfen und lieferten jeweils analysenreine Produkte die gute Löslichkeit in Pentan zeigten. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigte den analogen Satz an Signalen wie er zuvor bereits in den Rohprodukten beobachtet wurde. Die Integration der Signale zeigte ein Verhältnis von Cp-Signalen zu dem der Methylprotonen von 4:4:12:6. Die Aufspaltung des Cyclopentadienylsignals zu zwei Signalgruppen schienen eine Substitution am Cp-Ring zu bestätigen, jedoch konnten sowohl der Signalzahl für die Methylprotonen als auch deren Integration von 2:1 nicht mit dem postulierten Strukturvorschlag eines C1-symmetrischen Körpers in Einklang gebracht werden. Die Vermutung einer intermolekularen Reaktion zwischen dem eingesetzten Disilan sowie zwei Äquivalenten der Metallkomplexe stand zur Diskussion. In der Tat zeigte eine Messung des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums im Hochfeldbereich Singulets bei  $\delta = -5.46$  (Mo) sowie  $-7.17$  ppm (W) für metallgebundene Protonen, welche im Falle des Wolframkomplexes auch eine  $^{187}\text{W}$ -H Kopplungskonstante von 15 Hz aufzeigten. Aufgrund der höheren Flexibilität des Trisilans im Vergleich zu den von *Bera* und *Dörfler* verwendeten zinn- und siliciumhaltigen Startmaterialien kommt es während der Reaktion zu einem Angriff des reaktiveren metallierten Cp-Ringes am eingesetzten Trisilan. Die Intermediate **43**, **44** sind aufgrund des relativ großen Abstandes zwischen dem elektrophilen Siliciumzentrum vom nukleophilen Metallfragment in Lösung lange genug stabil, um in einem zweiten intermolekularen Schritt mit einem weiteren Äquivalent Metallkomplex reagieren zu können. Die entstandenen Halbsandwichmetallanionen werden beim Kontakt mit der leicht sauren Oberfläche des Silicagel zu den isolierten Hydridokomplexen protoniert (**45**, **46**) (Abbildung 28).<sup>[66b]</sup>

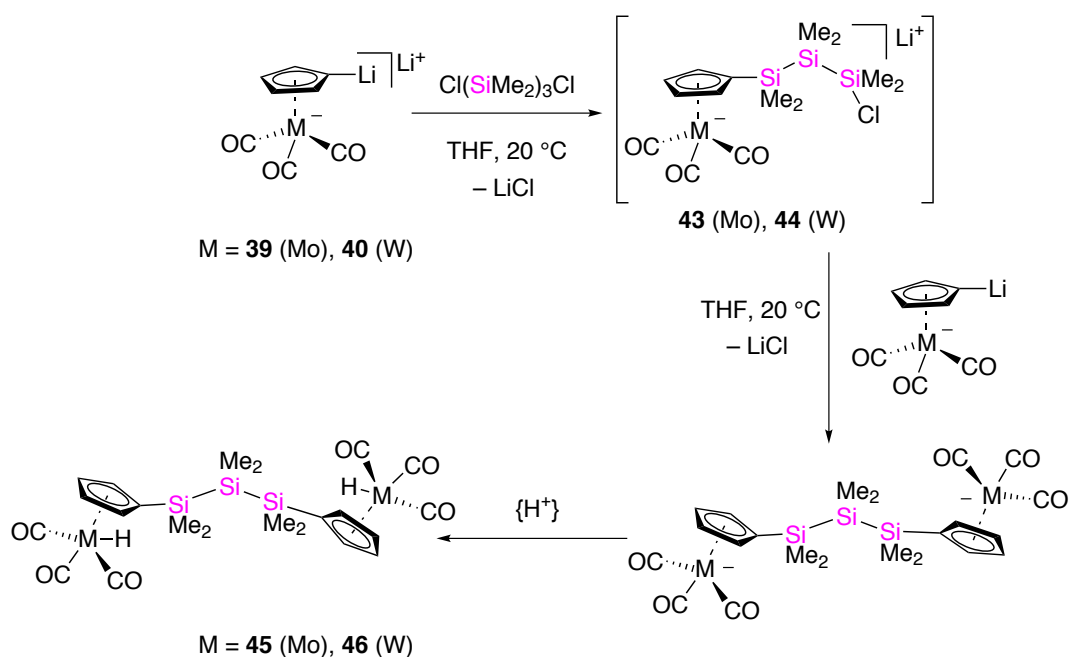


Abbildung 28 Synthese von **45** und **46** durch intermolekulare Reaktion.<sup>[66b]</sup>

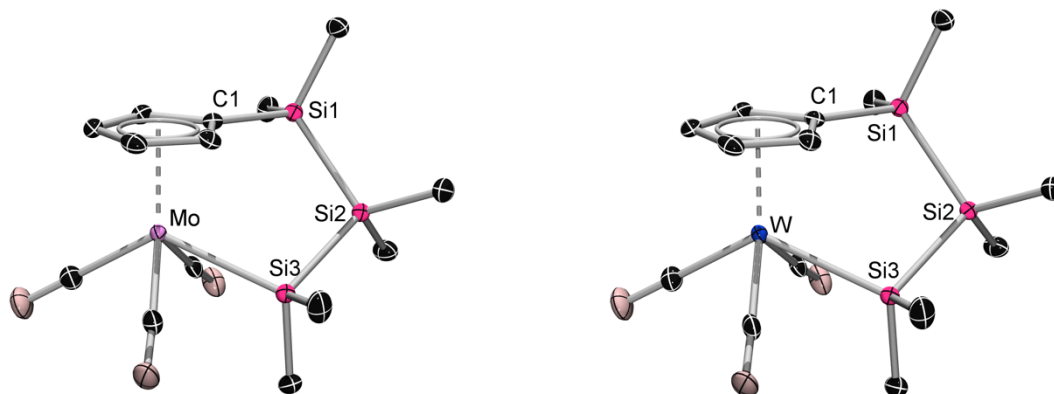
Zur vollständigen Charakterisierung wurden die Verbindungen **45** und **46** durch eine gezielte Synthese dargestellt. Durch Anpassen der Stöchiometrie gelang die Synthese der Lithiumsalze, welche im Anschluss durch Lösen in entgastem Wasser und Protonierung mit gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung als gelbe mikrokristalline Feststoffe ausgefällt wurden. Beide Verbindungen konnten in moderaten Ausbeuten von 65 (**45**) bzw. 57% (**46**) nach Trocknen im Vakuum analysenrein erhalten werden. Die gemessenen <sup>1</sup>H-NMR Spektren beider Komplexe waren mit den bereits zuvor durch Chromatographie erhaltenen Produkten identisch. Durch multinukleare NMR-Spektroskopie konnte für beide Verbindungen die postulierte Konstitution in Lösung zweifelsfrei bestätigt werden. Für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6(\text{MoH})_2]$  (**45**) wird das Kohlenstoffsignal der Carbonylliganden bei 228 ppm im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum als breites Signal mit schwacher Intensität beobachtet. Die Wolframverbindung **46** zeigt kein detektierbares Signal eines Carbonylkohlenstoffes. Die quartären Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings werden bei  $\delta = 101$  und  $99$  ppm für die Molybdän- bzw. Wolframverbindung gefunden. Die protonen tragenden Kohlenstoffe der Cp-Ringe werden bei  $\delta = 95$  und  $94$  ppm für **45** sowie bei  $\delta = 93$  und  $92$  ppm bei der analogen Wolframverbindung **46** detektiert. Die Kohlenstoffatome der SiMe<sub>2</sub>-Gruppen finden sich im Falle des

Molybdänkomplexes **45** bei  $\delta = -1.81$  und  $-6.80$  ppm sowie bei  $\delta = 1.71$  und  $-6.80$  ppm für die Wolframverbindung **46**. Die ermittelten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren zeigen wie erwartet zwei Signale für beide Komplexe: Bei  $\delta = -20$  und  $-48$  ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6(\text{MoH})_2]$ , sowie bei  $\delta = -20$  und  $-38$  ppm im Falle von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6(\text{WH})_2]$  (**46**). Von beiden Verbindungen wurden IR-Spektren im Festkörper aufgenommen und lieferten als charakteristische Banden zwei Carbonylstreckschwingungen bei  $2007$  und  $1907\text{ cm}^{-1}$  für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6(\text{MoH})_2]$  (**45**). Die korrespondierende Wolframverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6(\text{WH})_2]$  (**46**) zeigte ebenfalls zwei sehr intensive Schwingungsbanden bei  $2008$  und  $1909\text{ cm}^{-1}$ . Das Vorliegen beider Frequenzen sichert im Falle des Wolframkomplexes den Strukturvorschlag ab, nachdem keine CO Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu beobachten waren. Um eine intermolekulare Reaktion zu unterdrücken und den Ringschluss zu erzwingen, wurde die Reaktion unter verdünnten Bedingungen wiederholt. In beiden Fällen wurde das Trisilan **38** mit einer Konzentration von  $9.3\text{ mmol/L}$  in THF vorgelegt und die jeweiligen Metallkomplexe  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$  **39** und  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  **40** innerhalb von fünf Stunden unter kräftigem Rühren hinzugegeben (Abbildung 29).<sup>[66b]</sup>

**Abbildung 29** Synthese von **41** und **42** unter verdünnten Bedingungen zur Unterdrückung der intermolekularen Reaktion.<sup>[66b]</sup>

Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurden beide Rohprodukte durch Chromatographie an Silicagel als amorphe rötliche Feststoffe in schlechten Ausbeuten von 10 (**41**) und 5% (**42**) erhalten. Eine Verbesserung der Ausbeute konnte durch Sublimation im Ultrahochvakuum anstatt chromatographischer Aufarbeitung erzielt werden. Beide *ansa*-Halbsandwichverbindungen konnten abschließend als kristalline farblose Feststoffe in Ausbeuten von 30 (**41**) und 15% (**42**) nach Umkristallisation aus Pentan bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{D}_6$ -Benzol zeigte je zwei Multipletts für die Cyclopentadienylprotonen bei  $\delta = 4.77$  und  $4.67$  ppm für  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$  (**41**) und  $\delta = 4.73$  und  $4.65$  ppm für die analoge Wolframverbindung  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  (**42**). Die Signale der Methylgruppen werden für beide  $C_s$ -symmetrische Verbindungen aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung zu je drei Signalen aufgespalten: Für Molybdän bei  $\delta = 0.71, 0.31, 0.13$  ppm sowie für Wolfram bei  $\delta = 0.78, 0.29$  und  $0.11$  ppm. Zur weiteren Bestätigung wurden  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren angefertigt, um den Strukturvorschlag zu bestätigen. Man erhält für beide Komplexe je drei Signale bei  $\delta = 13.0, -2.6$  und  $-21.8$  für **41** und  $-3.6, -3.8$  und  $-20.5$  ppm für die entsprechende Wolframverbindung **42**. Durch langsames Einengen konzentrierter Pentanlösungen bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  in der Glovebox konnten von beiden Verbindungen Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgendiffraktometrie geeignet waren.<sup>[66b]</sup>





**Abbildung 30** Molekülstruktur von **41** (links) und **42** (rechts). Nur jeweils ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **41**: Mo–Si3 2.6491(3), Si1–Si2 2.3599(2), Si2–Si3 2.3648(2), Si1–Si2–Si3 105.03(3), Si3–Mo–C1–Si1 43.85(8), Ebene Mo–Si1–Si3 zu Ebene Si1–Si2–Si3 166.45(2), Ebene Mo–C1–Si1 zu Si1–Si2–Si3 142.13(8). **42**: W–Si3 2.6512(7), Si1–Si2 2.3586(2), Si2–Si3 2.3652(2) 43.85(8), Si1–Si2–Si3 105.151(3), Si3–W–C1–Si1 43.00(11), Ebene W–Si1–Si3 zu Ebene Si1–Si2–Si3 166.14(2), Ebene W–C1–Si1 zu Si1–Si2–Si3 141.81(11) <sup>[66b]</sup>

Da sich die jeweiligen unabhängigen Moleküle für  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$  (**41**) und  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  (**42**) der Elementarzelle nur innerhalb der Standardabweichung unterscheiden, wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eine Spezies zur Strukturdiskussion herangezogen. Aufgrund der Größe der *ansa*-Brücke muss in beiden Komplexen von einer relativen Spannungsfreiheit ausgegangen werden. Die endocyclischen Winkel Si1–Si2–Si3 in beiden Komplexen weisen mit  $105.03(3)^\circ$  für  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$  (**41**) und  $105.15(1)^\circ$  für  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  (**42**) auf eine annähernd tetraedrische Konfiguration hin. Im Vergleich dazu weist der Eisenkomplex  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  (**25**) von Pannell und Mitarbeitern mit einem Si1–Si2–Si3 Winkel von  $96.26(6)^\circ$  deutlich mehr Restspannung auf. Aufgrund der kürzeren Eisen–Silicium Bindung mit  $2.344(1)$  Å im Vergleich zu den synthetisierten *ansa*-Verbindungen  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$  (**41**) und  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  (**42**) mit  $2.6491(3)$  und  $2.6512(7)$  Å müssen die endocyclischen Winkel in **25** naturgemäß kleinere Werte aufweisen. Die Konformation der Silametallacyclen ist nahezu planar mit Winkeln von  $166.45(2)$  (**41**) und  $166.15(2)$  (**42**) zwischen den Ebenen M–Si1–Si3 und Si1–Si2–Si3. Der

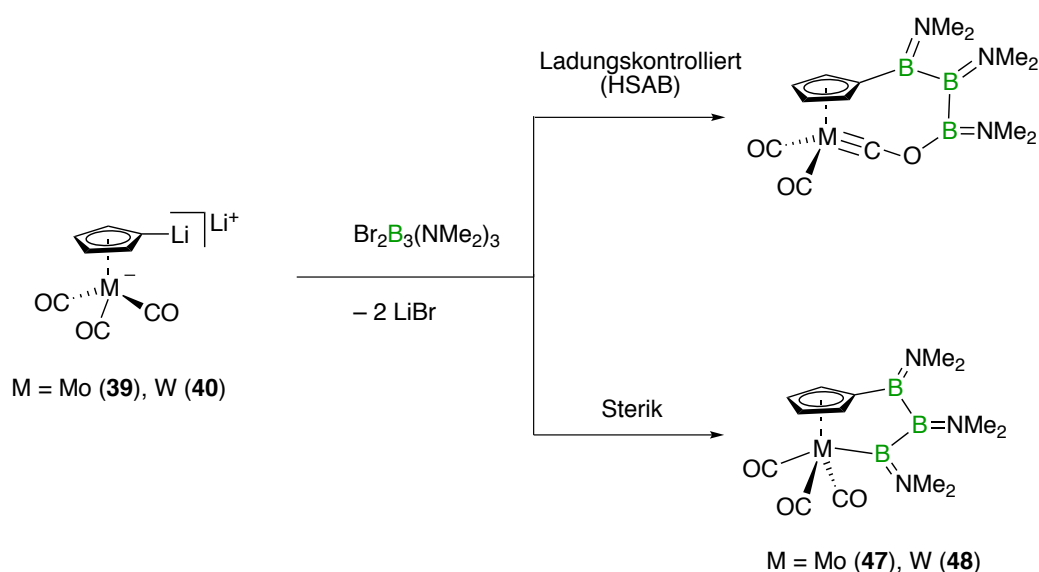
Torsionswinkel des Brückenelements Si3–M–C<sub>ipso</sub>–Si1 ist moderat mit 43.9° für [ $\kappa^1$ -SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)}(CO)<sub>3</sub>Mo] (**41**) und 43.0° im Falle der Wolframverbindung **42**. Die Si–Si Bindungen liegen mit 2.3599(2) Å für (**41**) und 2.3586(2) Å im erwarteten Bereich für derartige Verbindungen.<sup>[33h, 47a, 67][66b]</sup>

### 2. Synthese borhaltiger *ansa*-Halbsandwichkomplexe der sechsten Gruppe

Während für Kohlenstoff, Silicium und Zinn bereits Beispiele für *ansa*-Halbsandwichverbindungen in der Literatur beschrieben worden sind, konnte für das Element Bor bisher noch keine derartige Halbsandwichverbindung realisiert werden. Arbeiten von *Dörfler* und *Braunschweig*<sup>[47c]</sup> zur Synthese von gespannten diboranylverbrückten Halbsandwichkomplexen der sechsten Gruppe führten nicht wie geplant zum Einbau des Diboran(4) Fragmentes zwischen cyclischen Liganden und dem Metallzentrum, sondern zum Oxycarbinkomplex **49**. Diese thermisch instabile Verbindung kann durch Koordination an ein [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Fragment stabilisiert werden (**51**, **52**) (Abbildung 31).<sup>[47c]</sup>

**Abbildung 31** Synthese von  $[M\{\eta^1, \mu\text{-CO-B(NMe}_2\text{)-B(NMe}_2\text{)-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{(CO)}_2\{\text{Pt(PPh}_3\text{)}_2\}]$  durch *in situ* Koordination von  $[\text{Pt(PPh}_3\text{)}_2]$  durch *Dörfer* und *Braunschweig* M = Mo (**51**), W (**52**).<sup>[47c]</sup>

Zur Diskussion stehen zwei mögliche Ursachen, warum der gespannte Dibora-*ansa*-Halbsandwichkomplexe auf diesem Wege nicht zugänglich war: Zum einen die sehr hohe Ringspannung mit sehr spitzen endocyclischen Winkeln im resultierenden *ansa*-Komplex, zum anderen über das HSAB Konzept,<sup>[68]</sup> nach dem kleine hochgeladenen Reaktanden bevorzugt unter Ladungskontrolle unter Energiegewinn miteinander reagieren, während bei großen polarisierbaren Reaktanden dies unter Orbitalkontrolle abläuft. Nachdem sowohl Bor als auch der Sauerstoff der CO-Liganden nach dem *Pearson*-Konzept<sup>[68]</sup> als „harte“ Teilchen eingestuft werden, stellt sich die Frage, ob auch bei der Synthese ungespannter *ansa*-Halbsandwichverbindungen Boranelektrophile bevorzugt am Sauerstoff der Carbonylliganden abreagieren. Diese Hypothese soll durch Einsatz größerer Triboranyl-Brückenfragmente überprüft werden (Abbildung 32).

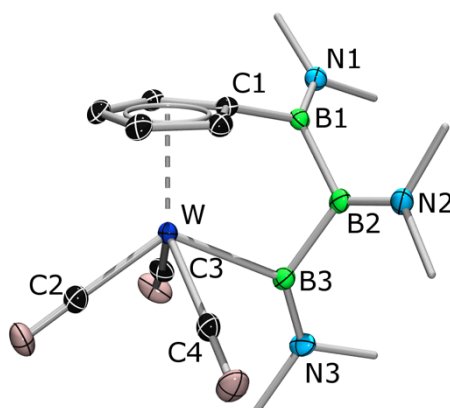


**Abbildung 32** Hypothese zur Darstellung von *ansa*-Halbsandwichkomplexen mit Triboranylbrücken oder des entsprechenden Oxycarbins.

## 2.1 Synthese von $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$ (47) und $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$ (48)

Als geeignetes Substrat soll das von *Nöth* und Mitarbeitern dargestellte 1,3-Dibrom[-tris(dimethylamino)]triboran(5)<sup>[69]</sup> eingesetzt werden, welches durch reduktive Kupplungsreaktionen mit Alkalimetallen aus halogeniertem Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) und Bis(dimethylamino)chlorboran und anschließender Bromierung durch Dimethylbromboran darstellbar ist. Zur Vermeidung von Etherspaltungsprodukten wurde die in Anlehnung an *Dörfler*<sup>[46b]</sup> synthetisierten dimetallierten Halbsandwichverbindungen  $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3(\text{TMEDA})_2\text{Mo}]$  (54) und  $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3(\text{TMEDA})_2\text{W}]$  (55) mit TMEDA als Coliganden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol mit einer Lösung aus 1,3-Dibrom[-tris(dimethylamino)]triboran(5) und Toluol zur Reaktion gebracht. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Rohlösung zeigt für den Wolframkomplex 48 drei unabhängige Signale bei  $\delta = 41, 49$  und  $64$  ppm. Das Signal bei  $\delta = 41$  ppm liegt im Verschiebungsbereich der B-*C*<sub>ipso</sub> Bindung des Oxycarbinkomplexes von *Dörfler* und *Braunschweig*.<sup>[46b, 47c]</sup> Das Signal bei  $64$  ppm spricht durch seine geringe Abschirmung für die Existenz einer Wolfram-Borbindung. Ein sauerstoffgebundenes Boratom wie im

Oxycarbinkomplex **50** wäre mit  $\delta = 35.7$  ppm deutlich zu höherem Feld verschoben. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liefert weitere Indizien für den Einbau einer *ansa*-Brücke. Die Protonen des Cp-Ringes werden zu drei Multipletts bei  $\delta = 5.42, 5.11$  sowie  $4.91$  ppm im Verhältnis 1:2:1 aufgespalten. Dies spricht dafür, dass die Konformation der *ansa*-Brücke auf der NMR-Zeitskala so rigide ist, dass beide Molekülhälften nicht mehr chemisch äquivalent sind. Dieser Befund konnte bereits von *Dörfler* für den Oxycarbinkomplex gezeigt werden.<sup>[46b, 47c]</sup> In diesem werden die Protonen des Cp-Rings sogar zu vier Signalen aufgespalten, was gleichbedeutend mit dem Vorliegen einer  $C_1$ -symmetrischen Verbindung ist. Durch die  $sp^2$ -Hybridisierung der  $\text{B}(\text{NMe}_2)$ -Gruppen sowie durch die Verdrehung der *ansa*-Brücke aus der Ebene vertikal zum Cyclopentadienyling werden für die Methylgruppen der Brücke sechs verschiedene Einzelresonanzen bei  $\delta = 3.04, 2.83, 2.67, 2.61, 2.58$  sowie  $2.54$  ppm gefunden. Zur weiteren Absicherung des Strukturvorschlags wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren angefertigt. Die Signale der Carbonylliganden konnte nicht beobachtet werden, wie auch die Resonanz des  $C_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatoms, das durch seine räumliche Nähe zum  $^1\text{J}$ -gebundenem Boratom mit seinem ausgeprägten Quadrupolmoment zu intensitätsschwach wird. Die Signale der Cyclopentadienylkohlenstoffe zeigen Resonanzen bei  $\delta = 96.9, 94.9, 91.2$  und  $88.2$  ppm, ebenfalls ein weiterer Hinweis auf die niedrige Symmetrie der Verbindung welche im Einklang mit den beobachteten Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist. Die Resonanzen für die Methylkohlenstoffe werden bei  $\delta = 49.0, 44.9, 44.8, 44.1, 43.6$  und  $39.7$  ppm als einzelne Singulets detektiert. Nach Entfernung aller flüchtigen Komponenten der Reaktionslösung im Vakuum und mehrfacher Extraktion des Rückstandes mit Pentan konnte der *ansa*-Halbsandwichkomplex in Ausbeuten um 50% isoliert werden. Das so erhaltene Material war noch mit einem Äquivalent TMEDA kontaminiert. Die Darstellung analysenreiner Proben konnte nur durch mehrfaches Aufnehmen in Pentan, erneuter Filtration und abschließender Kristallisation realisiert werden. Durch Kristallisation konzentrierter Pentanlösungen war es möglich, geeignete Einkristalle des Wolframkomplexes **48** für die Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen.<sup>[66b]</sup>



**Abbildung 33** Molekülstruktur von **48**. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W–B3 2.367(2), B3–B2 1.705(3), B2–B3, 1.698(3), B3–N3 1.396(3), 1.399(2), B1–N1 1.385(2), W–C2 1.969(2), W–C4 1.961(2), W–C3 1.958(2), B1–B2–B3 110.6(1), W–B3–B2 101.0(1), C1–B1–B2 105.6(1), B3–W–C1–B1 13.0(1), Ebene W–B3–B2 zu Ebene B1–B2–B3 131.52(21), Ebene W–C1–B1 zu B1–B2–B3 132.65(22).

Die endocyclischen Winkel zwischen B1–B2–B3 und W–B3–B2 weisen mit 110.6(1)° und 101.1(1)° im Vergleich zum Oxycarbinkomplex von *Dörfler* mit Winkeln zwischen  $C_{ipso}$ –B1–B2 von 115(8)° und B2–B1–O von 117.2(8)° eine größere Ringspannung auf. Die Bor–Bor Abstände von B1–B2 und B2–B3 von 1.6998(3) und 1.705(3) Å werden durch die Verbrückung kaum beeinflusst und sind im erwarteten Bereich für Bor–Bor Einfachbindungen.<sup>[70]</sup> Im Vergleich zu den siliciumverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexen, deren Silametallozyklen sich nahezu in einer Ebene befinden, bildet der endocyclische Ring des borverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexes **48** eine briefumschlagartige Konformation aus, damit nimmt der B2-Brückenkopf eine axiale Position ein (vgl. Ebene W–C1–B1 zu Ebene B1–B2–B3 132.65(22)°). Auf analogem Weg kann auch  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$  (**47**) synthetisiert werden. Die Ausbeuten bleiben jedoch weit hinter der des korrespondierenden Wolframkomplexes zurück und im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, eine analysenreine Probe zu erhalten. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt, wie auch das der analogen Wolframverbindung **48**, drei unabhängige Signale für die Boratome der *ansa*-Brücke bei  $\delta = 67, 46$  und 35 ppm, wobei das metallgebundene Boratom durch seine ausgeprägte Hochfeldverschiebung der Resonanz bei 67 ppm zugeordnet werden kann. Die Resonanz bei 35 ppm entspricht dem  $C_{ipso}$ -gebundenem

Boratom. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt je drei Multipletts für die Ringprotonen bei 5.46, 5.17 und 4.94 ppm im Verhältnis 1:2:1, was wie bei der korrespondierenden Wolframverbindung (**48**) auf eine  $C_1$ -symmetrische Verbindung hindeutet. Die Signale der Methylprotonen werden zu sechs Singulets bei  $\delta = 3.00, 2.79, 2.66, 2.62, 2.60$  und  $2.56$  ppm erhalten. Aufgrund des Mangels an analysenreinen Proben war es nicht möglich, interpretierbare  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu erhalten. Auch eine röntgenstrukturelle Charakterisierung der Verbindung gelang im Rahmen der Arbeit nicht. Die NMR-Spektren zeigen jedoch zweifelsfrei, dass Existenz und Konstitution der Verbindung als bewiesen betrachtet werden kann.

## 2.2.1 Reaktivität

Die Photolyse von  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  (**48**) mit Überschuss an Trimethylphosphan in Hexan liefert unter selektiver Abspaltung eines Kohlenmonoxidliganden in quantitativer Reaktion den Phosphankomplex **56**, der nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum in analysenreiner Form erhalten werden konnte.

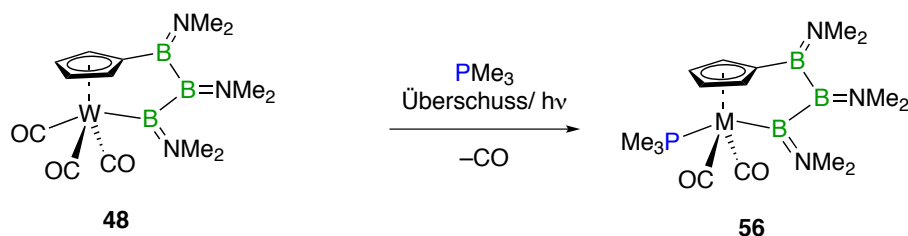
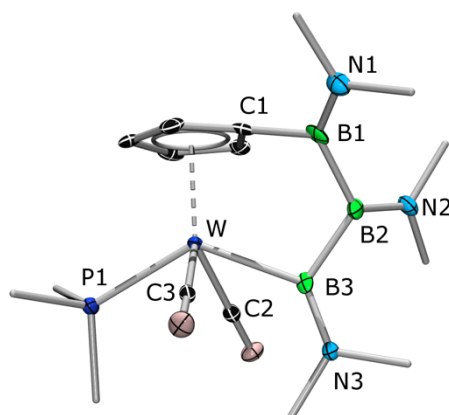


Abbildung 34 Synthese von  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2\text{W}]$  (**56**).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Protonen des Cyclopentadienylliganden vier Multipletts im Verhältnis von 1:1:1:1 für die ringständigen Protonen bei  $\delta = 5.63, 5.11, 5.01$  und  $4.80$  ppm. Durch die Einführung des Phosphanliganden sind nun im Vergleich zum eingesetzten *ansa*-Komplex  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  (**42**) alle Ringwasserstoffe NMR-spektroskopisch inäquivalent. Die Resonanzen der Methylgruppen der Brücke werden als je sechs Signale bei  $\delta = 3.31, 3.15, 2.91, 2.83, 2.78$  sowie  $2.69$  ppm detektiert. Die Methylprotonen des Trimethylphosphanliganden werden aufgrund der Kopplung zum  $^{31}\text{P}$ -Kern zu einem Dublett bei  $\delta = 1.27$  ppm mit einer Kopplung von

$^2J_{\text{PH}} = 9.0$  Hz aufgespalten. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $-10.13$  ppm mit einer  $^1J_{\text{PW}}$ -Kopplung von  $340.0$  Hz. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann wie auch im Eduktkomplex **48** jedes Boratom aufgrund seiner chemischen Inäquivalenz als unabhängiges Signal beobachtet werden ( $\delta = 67.0, 50$  und  $47$  ppm). Davon ist das metallgebundene Boratom am weitesten zu tiefem Feld verschoben, während das Signal bei  $47$  ppm dem des  $\text{C}_{\text{ipso}}$  gebundenen Boratom entspricht. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum belegt den postulierten Strukturvorschlag. Die Kohlenstoffe der Carbonylliganden werden als zwei Resonanzen bei  $\delta = 224.0$  und  $223.0$  ppm detektiert. Beide Signale haben aufgrund der  $^2J_{\text{PC}}$  Kopplung von  $15$  und  $16$  Hz Dublettstruktur. Die Resonanz des quartären Kohlenstoffatoms in direkter Nachbarschaft zur Brücke kann aufgrund des Quadrupolmoments des Boratoms nicht detektiert werden. Alle weiteren Kohlenstoffe des Cyclopentadienylliganden werden bei  $\delta = 96.1, 94.4, 89.1$  und  $85.7$  ppm gefunden. Die Resonanzen der Methylkohlenstoffe werden zu insgesamt sechs Signalen bei  $\delta = 50.1, 45.1, 45.1, 44.4, 43.2$  und  $40.0$  ppm aufgespalten und bestätigen damit den Befund des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums. Die Resonanz der Methylkohlenstoffe des Phosphanliganden zeigt Dublettstruktur mit einer  $^2J_{\text{PC}}$  Kopplung von  $33$  Hz. Durch Kristallisation einer gesättigten hochreinen Probe bei  $-30$  °C konnten von  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2\text{W}]$  (**56**) geeignete Einkristalle zur Ermittlung der Konstitution im Festkörper gewonnen werden.





**Abbildung 35** Molekülstruktur von  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2\text{W}]$  **56**. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoiden der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W–B3 2.311(3), B3–B2 1.702(4), B2–B3 1.675(5), B3–N3 1.404(3), B2–N2 , B1–N1 1.395(5), W–C2 1.935(4), W–C4 1.939(3), W–P1 2.3996(6), B1–B2–B3 113.3(3), C1–B1–B2 106.4(3), B3–W–C1–B1 12.4(2), Ebene W–B3–B2 zu Ebene B1–B2–B3 43.5(3), Ebene W–C1–B1 zu B1–B2–B3 54.5(3).

Die Festkörperstruktur bestätigt die erfolgreiche Ligandensubstitution, die aufgrund des elektronischen Einflusses des Borylliganden in *trans*-Stellung erfolgt. Die endocyclischen Winkel werden durch die Substitution des Kohlenmonoxidliganden kaum beeinflusst. Durch den elektronischen Einfluss des Phosphanliganden kommt es zu einer signifikanten Bindungsverkürzung zwischen Wolfram und dem metallgebundenen Boratom von annähernd 6 pm. Durch diese Bindungsverkürzung wird die briefumschlagartige Konformation des Endocyclus im Vergleich zum Startmaterial noch ausgeprägter (vgl. Ebene W–C1–B1 zu Ebene B1–B2–B3 54.5(3) für **56** sowie 132.65(22) für **48**).

## 3. Ansa-Halbsandwichverbindungen der achten Gruppe

*Pannell* und Mitarbeiter konnte in verschiedenen Publikationen zeigen<sup>[49]</sup>, dass es durch Anwendung der baseninduzierte Migration (Methode F) als Synthesestrategie möglich ist, *ansa*-Halbsandwichkomplexe des Eisens mit verschiedenen Brückenelementen, darunter auch Silicium und Germanium, zu erhalten und diese auf ihrer Reaktivität hin zu untersuchen. Ziel der Studien war es, dieses Konzept auf die höheren Homologen Ruthenium und Osmium auszudehnen. Als Brückenelemente sollen dabei Silicium, Zinn und Bor untersucht werden. Die aus diesen Experimenten hervorgehenden Komplexe sollen dann im folgenden auf ihre Reaktivität hin untersucht werden.

### 3.1 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Sn}^1\text{Bu}_2\text{Sn}^1\text{Bu}_2)(\text{CO})_2\text{Fe}]$ (**57**)

Zunächst wurde der offenkettige Halbsandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Sn}^1\text{Bu}_2\text{Sn}^1\text{Bu}_2\text{Cl})]$  (**58**) durch Reaktion von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  mit  $\text{Sn}_2^1\text{Bu}_4\text{Cl}_2$  bei tiefen Temperaturen erzeugt. Beide Startmaterialien wurden nach leicht modifizierten Prozeduren aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$  durch Reduktion mit Natriumamalgam<sup>[71]</sup> bzw. aus  $\text{SnCl}_4$  durch Umsetzung mit  $t\text{BuMgCl}$  hergestellt.<sup>[46b, 72]</sup> Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Extraktion des Rückstandes mit Pentan und Kristallisation bei tiefen Temperaturen konnte **58** analysenrein erhalten werden.

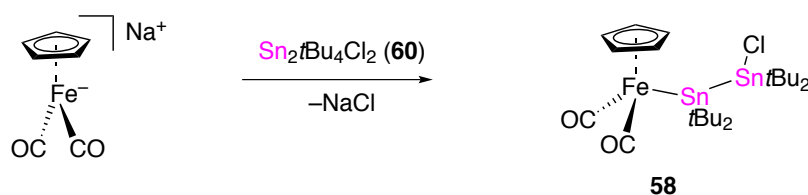
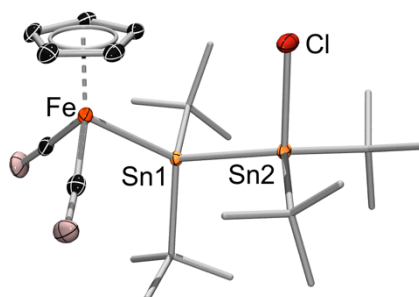


Abbildung 36 Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Sn}^1\text{Bu}_2\text{Sn}^1\text{Bu}_2\text{Cl})]$  (**58**).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die Ringprotonen aufgrund deren chemischen Äquivalenz nur eine Resonanz bei  $\delta = 4.59$  ppm. Für die  $\text{Sn}^1\text{Bu}_2$  Einheiten werden zwei Signale bei

$\delta = 1.49$  und  $1.48$  ppm detektiert. Beide Resonanzen werden jeweils von  ${}^3J_{\text{SnH}}$  und  ${}^4J_{\text{SnH}}$  Satelliten begleitet, wovon allerdings nur die  ${}^3J$ -Kopplungen mit  ${}^{119}\text{SnH}$  von  $70.9$  Hz und  $67.0$  Hz sowie  ${}^{117}\text{SnH}$  mit  $67.7$  und  $64.1$  Hz für beide Resonanzen zweifelfrei zugeordnet werden können. Im  ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum werden für die chemisch inäquivalenten Wasserstoffkerne jeweils ein Signal bei  $\delta = 252$  und  $117$  ppm beobachtet. Beide Signale werden von charakteristischen  ${}^1J_{\text{SnSn}}$  Kopplungen von  $2045$  Hz und  $1960$  Hz flankiert. Die Resonanz bei  $\delta = 252$  ppm kann aufgrund seiner Tieffeldverschiebung dem metallgebundenen Zinnatom zugeordnet werden. Das  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt eine charakteristische Resonanz bei  $\delta = 216.3$  ppm für den metallgebundenen Kohlenmonoxidliganden. Die Resonanz der Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings werden durch die schnelle Rotation des Liganden bezüglich der NMR-Zeitskala in ein Signal bei  $\delta = 82.5$  überführt. Beide *tert*-Butylgruppen zeigen je ein Signal für die quartären zinngebundenen Kohlenstoffe bei  $\delta = 37.8$  und  $35.6$  ppm sowie je eine Resonanz für die Methylkohlenstoffe. Beide Resonanzen sind begleitet von  ${}^2J_{\text{SnC}}$ -Kopplungen von  $9$  und  $17$  Hz. Aufgrund der schwachen Signale der quartären Kohlenstoffe kann hier die  ${}^1J_{\text{SnC}}$ -Kopplung nicht erfasst werden. Das IR-Spektrum im Festkörper zeigt zwei Frequenzen bei  $\nu = 2045$  und  $1960$   $\text{cm}^{-1}$ , die den Carbonylliganden zugeordnet werden können. Durch Abkühlen von gesättigten Pentanlösungen der analysenreinen Verbindung konnten geeignete Kristalle für Röntgenbeugungsexperimente gewonnen werden.



**Abbildung 37** Molekülstruktur von **58**. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoiden der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe–Sn1 2.5930(3), Sn1–Sn2 2.8726(3), Sn2–Cl 2.4199(6); Fe–Sn1–Sn2 111.771(9), Sn1–Sn2–Cl 105.890(15) Fe–Sn1–Sn2 111.77(1)°, C1–Sn1–C2 107.40(7)° C3–Sn2–Cl (100.02(6)°, C4–Sn2–Cl (98.64(6)°).

Der Einbau des sterisch anspruchsvollen Halbsandwichfragments verlängert die Zinn–Zinn Bindung auf 2.8726(3) Å. Dies entspricht einer Bindungsaufweitung von mehr als 4 pm im Vergleich zu  $\text{Sn}_2\text{tBu}_4\text{Cl}_2$  mit einem Zinn–Zinn Abstand von 2.8299(5) Å.<sup>[72]</sup> Zum gleichen Ergebnis kam *Dörfler* bereits beim korrespondierenden Molybdänkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$ .<sup>[73]</sup> Die tetraedrische Umgebung des Sn1-Zentrums mit Winkeln zwischen Fe–Sn1–Sn2 von 111.77(1)° und C1–Sn1–C2 von 107.40(7)° demonstriert den Einfluss des sperrigen Metallfragments auf die Geometrie. Im Vergleich dazu wird durch die raumfordernden *tert*-Butylgruppen der Winkel zwischen C3–Sn2–C4 auf 111.5(8)° erweitert, während die Winkel zwischen C3–Sn2–Cl (100.02(6)°) und Cl–Sn2–Cl (98.64(6)°) kleinere Werte annehmen (Abbildung 36). Dieser Befund konnte ebenfalls von *Dörfler* am geometrisch ähnlichen Molybdänkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$  beschrieben werden.<sup>[73]</sup> Der gewünschte *ansa*-Halbsandwichkomplex konnte schließlich durch *in situ*-Metallierung des Cyclopentadienylrings mit LDA und finaler Salzmetathese erhalten werden (Abbildung 38).

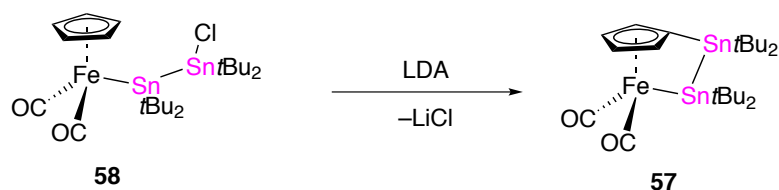
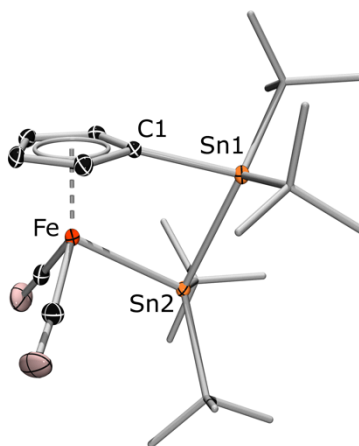


Abbildung 38 Synthese von  $[\{\kappa^1\text{-Sn}(\text{tBu})_2\text{Sn}(\text{tBu})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  (**57**).

Durch Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Vakuum, Extraktion des Rückstands mit Pentan und Umkristallisation konnte **57** analysenrein in guten Ausbeuten von 87% erhalten werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwartete Aufspaltung der Ringprotonen des Cyclopentadienylrings zu einem AA'XX' Spinsystem bei  $\delta = 4.69$  und  $4.65$  ppm. Die *tert*-Butyl Gruppen werden als Singulett bei  $\delta = 1.57$  und  $1.33$  ppm erhalten. Beide Resonanzen werden von  $^3J_{\text{SnH}}$  Kopplungen begleitet. Die  $^{119}\text{SnH}$ -Kopplungen werden zu  $70.0$  und  $64.5$  Hz, die der  $^{117}\text{SnH}$  zu  $67$  und  $62$  Hz gefunden. Bei der *tert*-Butyl Resonanz bei  $\delta = 1.57$  ppm kann zudem noch eine  $^4J_{\text{SnH}}$ -Kopplung von  $7$  Hz aufgelöst werden. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektrum zeigt wiederum aufgrund der chemischen Inäquivalenz beider  $\text{Sn}(\text{tBu})_2$ -Gruppen zwei Signale bei  $\delta = 24$  und  $-54$  ppm. Die signifikante Tieffeldverschiebung beider Signale im Vergleich zum ungespannten Startmaterial **58** ist ein Indiz für die Spannung des endocyclischen Rings der Verbindung, die auch schon bei *ansa*-Halbsandwichverbindung der sechsten Gruppe<sup>[47a]</sup> beobachtet werden konnte. Beide Resonanzen sind von  $^1J_{\text{SnSn}}$ -Kopplungen von  $659$  und  $630$  Hz begleitet und sind damit inhärent ein Indiz für die Konnektivität der beiden Zinnatome. Zur vollständigen Absicherung des Strukturvorschlag wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren angefertigt. Die Resonanz des Kohlenmonoxidliganden wird bei  $\delta = 217.4$  ppm detektiert. Die chemisch inäquivalenten Kohlenstoffe des Cyclopentadienylliganden werden zu vier Signalen aufgespalten. Davon kann die Resonanz bei  $\delta = 87.6$  ppm aufgrund seiner größeren  $^2J_{\text{SnC}}$ -Kopplung der Satelliten von  $18$  Hz den Kohlenstoffen in Zwei- und Fünfposition zugeordnet werden, während das Signal bei  $\delta = 88.4$  ppm mit der kleineren Kopplung von  $14$  Hz ppm den Kohlenstoffen in Drei- und Vierposition des Cyclopentadienylliganden entsprechen. Für die Methylkohlenstoffe der  $\text{Sn}(\text{tBu})_2$ -Gruppen werden zwei Singulett bei  $\delta = 34.1$  und  $31.5$  ppm gefunden. Beide werden von  $^3J_{\text{SnC}}$ -Kopplungen von  $9$  und  $13$  Hz flankiert. Die direkt zinngebundenen quartären Kohlenstoffe zeigen zwei Resonanzen bei  $\delta = 32.8$  und  $31.5$  ppm. Durch langsames Einengen

einer hochreinen Pentanlösung von **57** konnten geeignete Einkristalle zur Strukturaufklärung im Festkörper erhalten werden.



**Abbildung 39** Molekülstruktur von **57**. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoiden der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe–Sn1 2.6131(4), Sn1–Sn2 2.885(3), Sn2–C1 2.193(2); Fe–Sn1–Sn2 83.576(10), Sn1–Sn2–C1 78.02(6), C1–Sn1–Sn2–Fe 8.49(6).

Die endocyclischen Winkel  $\alpha$  (Fe–Sn2–Sn1) von  $83.576(10)^\circ$  und  $\beta$  (Sn2–Sn1–C1) mit  $78.02(6)^\circ$  weichen stark vom idealen Tetraederwinkel  $sp^3$ -hybridisierter Atome ab und sind damit ein Indiz für die hohe Ringspannung des Komplexes. Die Eisen–Zinn Bindung, als auch der Zinn–Zinn Abstand sind mit 2.6131(4) und 2.885(3) Å im Vergleich zum Startmaterial **58** mit einer Fe–Sn Bindungslänge von 2.5930(3) Å und Sn–Sn mit 2.8726(3) Å Abstand nur wenig verändert.

### 3.2 Synthese von $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$ (**59**)

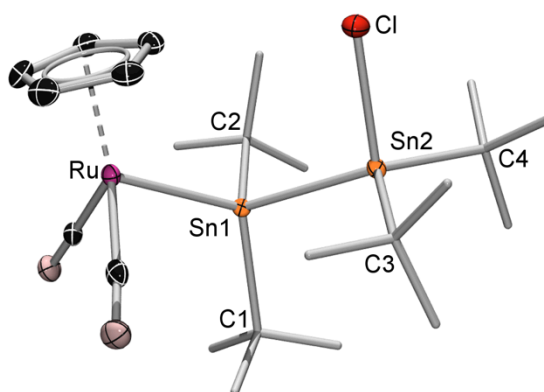
Nachdem in der Literatur die Existenz von dimetallierten Halbsandwichkomplexen der achten Gruppe bisher noch nicht belegt werden konnte, wurde die bereits beim Eisen erfolgreiche zweistufige Methode als Synthesestrategie verwendet. Dazu wurde zunächst der nach Literaturvorschrift erzeugte dinukleare Rutheniumkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Ru}]_2$ <sup>[74]</sup> mit

Natrium zur Reaktion gebracht. Das durch Reduktion erzeugte Ruthenium-Metallat wurde ohne direkte Isolation im folgenden Schritt mit  $\text{Sn}_2\text{tBu}_4\text{Cl}_2$  zur Reaktion gebracht. Durch Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, erschöpfender Extraktion des Rückstands mit Pentan sowie Kristallisation aus konzentrierter Lösung konnte  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Sn}\text{tBu}_2\text{Sn}\text{tBu}_2\text{Cl})]$  (**60**) in analysenreiner Form erhalten werden. Die Ausbeute betrug 57%.

**Abbildung 40** Synthese des Halbsandwichkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Sn}\text{tBu}_2\text{Sn}\text{tBu}_2\text{Cl})]$  (**60**).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Protonen des Cyclopentadienylliganden ein Signal bei  $\delta = 4.99$  ppm, sowie je eine Resonanz für die beiden  $\text{tBu}_2$  Gruppen bei  $\delta = 1.49$  und  $1.48$  ppm. Beide Signale sind analog zum korrespondierenden Eisen-Halbsandwichkomplexes **58** von  $^3J_{\text{SnH}}$  und  $^4J_{\text{SnH}}$  Kopplungen flankiert, wovon allerdings nur die  $^3J_{\text{SnH}}$ -Kopplungen mit  $^3J^{119}_{\text{SnH}}$  von  $70.0$  und  $68.5$  Hz und für  $^3J^{117}_{\text{SnH}}$   $67.0$  sowie  $66.0$  Hz zweifelsfrei zugeordnet werden können. Beide  $^4J_{\text{SnH}}$ -Kopplungen liegen unterhalb der spektroskopischen Auflösung. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektrum liefert für die beiden chemisch inäquivalenten Zinnatome jeweils eine Resonanz bei  $\delta = 194$  und  $116$  ppm. Aufgrund der Tieffeldverschiebung des Signals bei  $\delta = 194$  kann dieses dem metallgebundenen Zinnatom zugeordnet werden. Beide Signale zeigen eine  $^1J_{\text{SnSn}}$ -Kopplung von  $1627$  und  $1556$  Hz. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren zeigen für den Carbonylkohlenstoff eine Resonanz bei  $\delta = 203.1$  ppm sowie ein Signal für die Kohlenstoffatome des frei rotierbaren Cyclopentadienylliganden bei  $\delta = 85.7$  ppm. Die Kohlenstoffe der Methylgruppen werden bei  $\delta = 34.4$  und  $31.7$  ppm gefunden. Beide Resonanzen zeigen außerdem noch  $^2J_{\text{SnC}}$ -Kopplungen zu den benachbarten Zinnatomen von  $8.7$  Hz für  $\delta = 34.4$  ppm sowie  $18.0$  Hz für  $\delta = 31.7$  ppm. Beide Resonanzen der quartären Methylkohlenstoffen werden bei  $\delta = 37.5$  und  $34.0$  ppm gefunden. Das IR-Spektrum zeigt für die Kohlenmonoxidliganden zwei charakteristische Frequenzen bei  $1999$  und  $1944$   $\text{cm}^{-1}$ .

Durch Kristallisation hochreiner Proben bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelang es, geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse bereitzustellen.



**Abbildung 41** Molekülstruktur von **(60)**. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoiden der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru–Sn1 2.6769(2), Sn1–Sn2 2.8501(2), Sn2–Cl 2.4118(2); Ru–Sn1–C2 109.80(4), C1–Sn1–C2 108.01(6), Ru–Sn1–C1 115.28(4), Sn1–Sn2–Cl 104.25(1), C3–Sn2–Cl 100.71(4), C4–Sn2–Cl 98.19(4), C3–Sn2–C4 111.95(6).

Die Ruthenium–Zinn Bindung ist mit  $2.6769(3)\text{ Å}$  zu vergleichbaren Komplexen<sup>[75]</sup> mit analoger Bindungssituation durch die raumfordernden *tert*-Butylgruppen aufgeweitet. Analog dazu ist auch die Zinn–Zinn Bindung mit  $2.8501(3)\text{ Å}$  im Vergleich zum eingesetzten Startmaterial  $\text{Sn}_2\text{tBu}_4\text{Cl}_2$  mit  $2.8299(5)\text{ Å}$  ebenfalls verlängert. Ein Befund, der analog für vergleichbare Systeme beobachtet werden kann.<sup>[73]</sup> Wie auch beim korrespondierenden Eisenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Sn}\text{tBu}_2\text{Sn}\text{tBu}_2\text{Cl})]$  (**58**) kommt es zur Ausbildung einer tetraedrischen Umgebung für Sn1 durch das Metallfragment (Ru–Sn1–C1  $115.28(4)\text{ Å}$ , C1–Sn1–C2  $108.01(6)\text{ Å}$ ) und einer Abweichung von dieser am Sn2 durch den Raumbedarf der *tert*-Butylgruppen (C3–Sn2–C4  $111.95(6)^\circ$ , bzw. C3–Sn2–Cl  $100.71(4)^\circ$ , C4–Sn2–Cl  $98.19(4)^\circ$ ).

Durch Umsetzung mit LDA bei tiefen Temperaturen wird durch baseninduzierte Migration mit anschließender Ringschlussreaktion der gewünschte *ansa*-Halbsandwichkomplex  $[\{\kappa^1\text{-Sn}\text{tBu}_2\text{Sn}\text{tBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$  (**59**) gebildet.



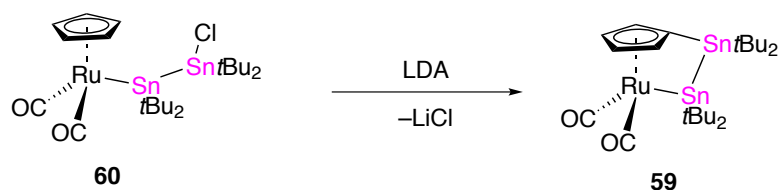
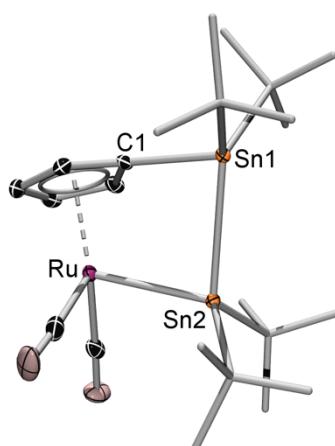


Abbildung 42 Synthese von  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$  (**59**).

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt für die Protonen des Cyclopentadienylliganden analog zum korrespondierenden Eisenkomplex  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  (**57**) eine Aufspaltung in zwei Resonanzen eines AA'XX' Spinsystems bei  $\delta = 5.13$  und  $4.96$  ppm, sowie je ein Singulett für die chemisch inäquivalenten *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.56$  und  $1.32$  ppm im Verhältniss von 2:2:18:18. Die Signale der *tert*-Butylgruppen sind durch  $^3J_{\text{SnH}}$ - und  $^4J_{\text{SnH}}$ -Satelliten begleitet ( $^3J_{^{119}\text{Sn}} = 72.0, 61.5$  Hz;  $^3J_{^{117}\text{Sn}} = 69.0, 64.5$  Hz). Für die Resonanz bei  $\delta = 1.56$  ppm kann auch die  $^4J_{\text{SnH}}$ -Kopplung von  $6.4$  Hz aufgelöst werden. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum werden zwei Resonanzen für die beiden  $\text{Sn}t\text{Bu}_2$ -Gruppen detektiert. Wie auch beim korrespondierenden Eisenkomplex unterliegen beide Signale im Vergleich zum Startmaterial mit  $\delta = -58$  und  $-59$  einer massiven Hochfeldverschiebung um mehr als  $200$  ppm. Beide Resonanzen sind von  $^1J_{\text{SnSn}}$ -Satelliten eingerahmt, die allerdings aufgrund der räumlichen Nähe der Hauptsignale nicht aufgelöst werden. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum zeigt ein Signal bei  $203.9$  ppm, im typischen Bereich für Kohlenmonoxidliganden. Die Kohlenstoffe des Cp-Liganden zeigen drei Resonanzen: bei  $\delta = 95.8$  ppm für das quartär gebundene  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Kohlenstoffatom, zwei Signale für die Kohlenstoffe in zwei und fünf Position sowie in drei und vier Stellung. Beide Resonanzen zeigen Kopplungssatelliten zu der sich in  $^2J$ - und  $^3J$ -befindlichen  $\text{Sn}t\text{Bu}_2$ -Gruppe. Das Signal bei  $\delta = 89.2$  ppm zeigt mit  $21.4$  Hz im Vergleich zu  $16.6$  Hz für  $\delta = 92.9$  ppm die größere  $^2J_{\text{SnC}}$ -Kopplung und kann daher den Kohlenstoffen in zwei und fünf Position zugeordnet werden. Die protonenträgenden Kohlenstoffe der  $\text{Sn}t\text{Bu}_2$ -Gruppen werden bei  $\delta = 34.3$  und  $32.5$  ppm detektiert. Beide Signale zeigen  $^2J_{\text{SnC}}$ -Kopplung zu den sich in Nachbarschaft befindlichen Zinnatomen ( $^2J_{\text{SnC}} = 8.8$  Hz,  $13.8$  Hz). Die Resonanzen der quartären zinngebundenen Kohlenstoffe finden sich bei  $\delta = 31.3$  bzw. bei  $\delta = 31.1$  ppm. Durch langsames Einengen konzentrierter Lösungen konnten geeignete Einkristalle zur Strukturaufklärung erhalten werden (Abbildung 43).



**Abbildung 43** Molekülstruktur von  $[\{\kappa^1\text{-Sn}^{\text{T}}\text{Bu}_2\text{Sn}^{\text{T}}\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$  (**59**). Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie Die Ellipsoiden der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] Ru–Sn2 2.6866(2), Sn1–Sn2 2.8202(2), C1–Sn1 2.209(2), Ru–Sn2–Sn1 84.35(1), Sn2–Sn1–C1 81.13(4), C1–Sn1–Sn2–Ru 8.24(1).

Die Festkörperstrukturanalyse bestätigt die erfolgreiche Ringschlussreaktion. Die beiden Zinnatome bilden zusammen mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Cp-Liganden einen hochgespannte viergliedrigen Metallacyclus mit spitzen Winkeln von  $\alpha = 84.35(1)^\circ$  (Ru–Sn2–Sn1) und  $\beta = 81.13(4)^\circ$  (Sn2–Sn1–C1), die signifikant vom idealen Tetraederwinkel für  $sp^3$ -hybridisierte Atome abweichen. Die Ruthenium–Zinn Bindungslänge ist mit 2.6868(2) Å etwas länger als im ungespannten Startmaterial. Im Gegenzug ist die Zinn–Zinn Bindung mit 2.8202(2) Å um 3 pm im Vergleich zu offenkettigen Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Sn}^{\text{T}}\text{Bu}_2\text{Sn}^{\text{T}}\text{Bu}_2\text{Cl})]$  (**60**) verkürzt. Der Sn2–Ru–C1–Sn1 Torsionswinkel  $\gamma = 8.24(1)^\circ$  der Brücke ist klein und liegt im Bereich des korrespondierenden Eisenkomplexes  $[\{\kappa^1\text{-Sn}^{\text{T}}\text{Bu}_2\text{Sn}^{\text{T}}\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  (**57**).

### 3.3 Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SnfBu}_2\text{SnfBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$ (**61**)

Als Synthon für die Darstellung sollte auch hier wieder zunächst ein nukleophiles Metallanion erzeugt und mit  $\text{Sn}_2\text{fBu}_4\text{Cl}_2$  zur Reaktion gebracht werden, um im letzten Schritt durch den Umsatz mit LDA den Ringschluss einzuleiten. Für die Synthese des Osmatkomplexes  $\text{M}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{(\text{CO})_2\text{Os}]$  (**62**) kommen prinzipiell drei verschiedenen Wege in Frage: Erstens die Deprotonierung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{(\text{CO})_2\text{OsH}]$  (**65**) durch starke Basen.<sup>[76]</sup> Zweitens die Synthese über die reduktive Spaltung des dinuklearen Osmiumhalbsandwichkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{(\text{CO})_2\text{Os}]_2$  (**66**),<sup>[77]</sup> wie bereits bei Eisen und Ruthenium, oder drittens, die Reduktion von Cyclopentadienyl-Iodo-Osmium(II) (**64**) Komplexen mit geeigneten Reduktionsmitteln (Abbildung 44).<sup>[76]</sup>

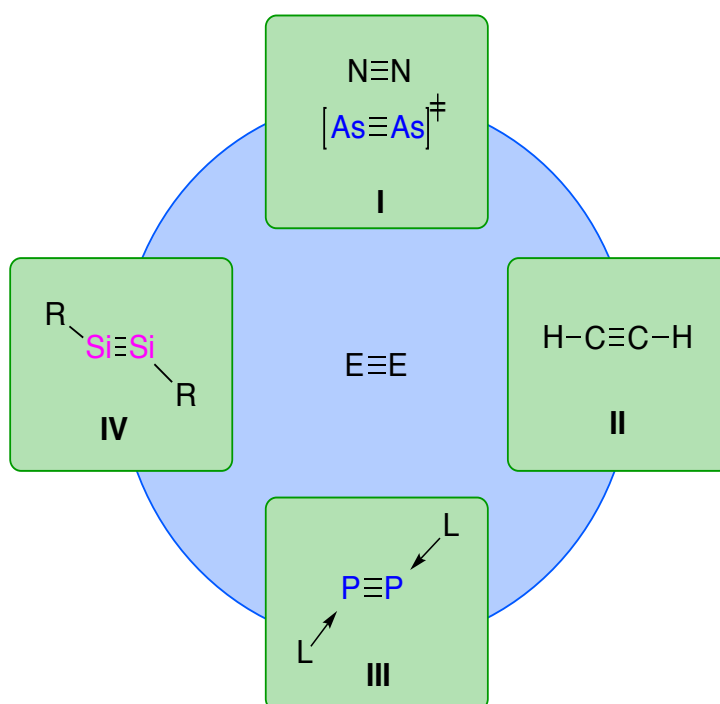


Abbildung 44 Synthesestrategien zu  $\text{M}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{(\text{CO})_2\text{Os}]$  (**62**).

Nachdem kein präparativ sinnvoller Zugang zu dimeren Osmiumhalbsandwichverbindungen besteht, bzw. dieser über die Reduktion des zuvor dargestellten  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{(\text{CO})_2\text{OsI}]$  (**64**) (Methode **III**) zugänglich ist, erschienen schließlich nur Methode **I** und **III** als mögliche Syntheserouten sinnvoll. Da die Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{(\text{CO})_2\text{OsI}]$  (**64**) nur im Druckautoklaven gelingt<sup>[76]</sup> und dazu sehr teurere Edukte verwendet werden müssen, wurde

## Ergebnisse und Diskussion

zunächst aufgrund der einfachen Durchführung Methode **I** als Synthesestrategie favorisiert. In dieser wird zunächst wasserhaltiges Osmium(III)chlorid bei 270°C im Glasrohr im Kohlenmonoxidstrom carbonyliert.<sup>[78]</sup> Der resultierende dinukleare  $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{OsCl}_2]_2$  (**67**) Komplex konnte in Ausbeuten von 70-80% analog der verwendeten Literatur erhalten werden. Die nachfolgende Synthese des Hydridoosmiumkomplexes **65** durch Umsetzung mit einem Überschuss an  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ , nachfolgender Protonierung und Reinigung durch Chromatographie an Silicagel gelang nur in sehr unbefriedigenden Ausbeuten zwischen 10 und 20%. Ebenso schwierig gestaltete sich die Deprotonierung mit verschiedenen Basen um den gewünschten Osmat(I)-Komplex **62** zu erhalten (Abbildung 45). Auch dieser konnte nur in einstelligen Ausbeuten isoliert werden.

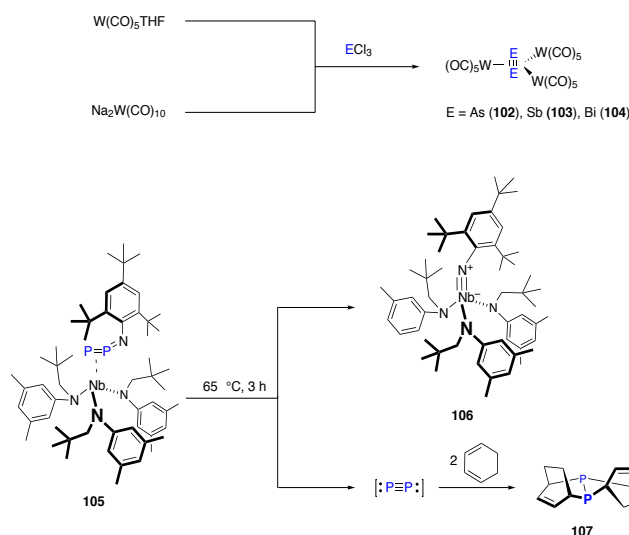


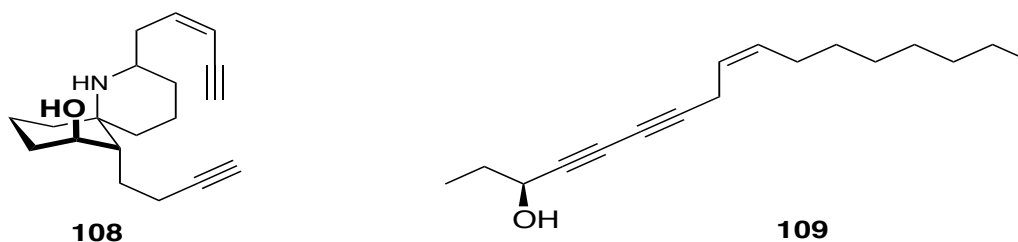
Abbildung 45 Schema der Syntheseroute I.

Nachdem sich die erste Synthesestrategie als unökonomisch erwiesen hatte, wurde der Zugang über die Reduktion des Osmium Halbsandwichkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{\text{CO}\}_2\text{OsI}]$  (**64**) in Betracht gezogen. Dazu wurde zunächst der trinukleare Osmiumcarbonylkomplex  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  mit Iod und Cyclopentadien im Druckautoklaven zum  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{\text{CO}\}_2\text{OsI}]$  (**64**) bei 180 °C und 10 Bar umgesetzt. Der Komplex konnte in guter Übereinstimmung mit der Literatur in guten Ausbeuten von 70% als gelbes amorphes Pulver erhalten werden.<sup>[79]</sup> Zur Reduktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{\text{CO}\}_2\text{OsI}]$  (**64**) wurden verschiedenen Substrate getestet. Nachfolgende Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der verwendeten Reduktionsmittel, sowie Reaktionsbedingungen und isoliertem Anion.

Reduktionsmittel	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
KC <sub>8</sub>	-78 °C, THF	20%
K-Sand	0 °C, Ultraschall, THF	40%
K-Pellet	RT, Ultraschall, THF	X
NaK <sub>2,8</sub>	0 °C, THF	X
K-Spiegel	0 °C, THF	X
Na-Napthalid	-78 °C, THF	10%
K-Napthalid	-78 °C, THF	X

**Tabelle 3** Übersicht der verwendeten Reduktionsmittel und Reaktionsbedingungen.

Die Reduktion mit zwei Äquivalenten Kalium-Sand bei 0 °C unter Behandlung mit Ultraschall erzielte die beste Ausbeute an  $K[(\eta^5-C_5H_4)\{CO\}_2Os]$  (**62b**). Die Ausbeuten waren allerdings stark chargenabhängig und schwanken in Abhängigkeit mit der Korngröße des eingesetzten Kaliumsandes. Durch *in situ* Erzeugung des Osmatanions und direkter Umsetzung mit  $Sn_2tBu_4Cl_2$  gelang die Synthese des offenkettigen Sandwichkomplexes  $[(\eta^5-C_5H_5)Os(CO)_2(SntBu_2SntBu_2Cl)]$  (**68**) in moderaten Ausbeuten von 40% über zwei Stufen. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Extraktion mit Pentan, sowie Kristallisation aus gesättigten Pentanlösungen bei -30 °C konnte analysenreines Material erhalten werden (Abbildung 46).



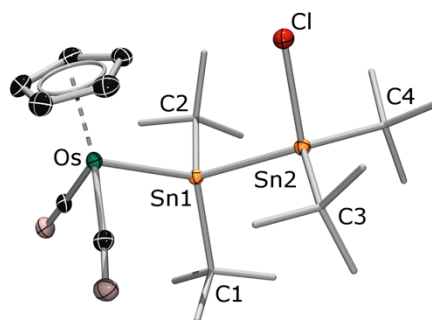
**Abbildung 46** Synthese von  $[(\eta^5-C_5H_5)Os(CO)_2(SntBu_2SntBu_2Cl)]$  (**68**).

Die NMR-spektroskopischen Daten belegen die erfolgreiche Darstellung von  $[(\eta^5-C_5H_5)Os(CO)_2(SntBu_2SntBu_2Cl)]$  (**68**). Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum zeigt eine Resonanz bei  $\delta = 4.95$  ppm im olefinischen Bereich für den Cyclopentadienylliganden, sowie zwei Singulets bei  $\delta = 1.49$  und 1.48 ppm für die chemisch inäquivalenten *tert*-Butylgruppen. Beide Resonanzen der Methylprotonen sind flankiert von <sup>3</sup>J<sup>19/117</sup><sub>Sn</sub> Kopplungssatelliten mit 65.5 und 68.7 Hz für die Resonanz bei  $\delta = 1.49$  ppm und 66.5 und 69.7 Hz). Die <sup>4</sup>J<sub>SnH</sub>-

## Ergebnisse und Diskussion

---

Kopplung ist zu erkennen, kann aber aufgrund der ungenügenden spektroskopischen Auflösung nicht zugeordnet werden, da die Satelliten beider Signale sich überlagern. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektrum zeigt zwei Resonanzen für die  $\text{Sn}t\text{Bu}_2$  Gruppen bei  $\delta = 97.8$  ppm und 20.0 ppm. Aufgrund der ausgeprägten Tieffeldverschiebung kann das Signal bei 97.8 ppm dem osmiumgebundenen Zinnatom zugeordnet werden. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Carbonylliganden eine Resonanz bei 183.4 ppm sowie ein Signal bei 82.8 ppm für die Kohlenstoffe des Cyclopentadienylliganden. Die quartären Kohlenstoffe der Methylgruppen werden zu zwei Resonanzen bei  $\delta = 37.1$  und 43.4 ppm detektiert. Die protonen tragenden Methylgruppen zeigen zwei Signale bei  $\delta = 34.5$  und 31.6 ppm. Beide Signale sind eingerahmt von  $^3J\text{-}^{119/117}\text{Sn}$ -Kopplungssatelliten, die aber nicht zweifelsfrei aufgelöst werden können. Das IR-Spektrum zeigt für beide symmetrische Kohlenmonoxidliganden zwei Frequenzen bei 1992.1 und 1934.3  $\text{cm}^{-1}$ . Durch langsame Kristallisation hochreinen Materials aus Pentan bei  $-30$  °C konnten Einkristalle erzeugt werden, die eine Molekülstrukturbestimmung im Festkörper ermöglichten.



**Abbildung 47** Molekülstruktur von (**68**). Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoiden der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Os–Sn1 2.6909(2), Sn1–Sn2 2.8498(2), Sn2–Cl 2.4410(1); Os–Sn1–C2 109.92(7), Os–Sn1–Sn2 113.39(19) C1–Sn1–C2 107.9(1), Os–Sn1–C1 115.14(7), Sn1–Sn2–Cl 104.26(2), C3–Sn2–Cl 100.59(7), C4–Sn2–Cl 98.43(7), C3–Sn2–C4 111.9(1).

Die Osmium–Zinn Bindung ist mit 2.6909(2) Å um 2 pm länger als in vergleichbaren Osmium Halbsandwichkomplexen.<sup>[80]</sup> Diese Bindungsaufweitung ist vermutlich dem Raumbedarf der sperrigen *tert*-Butylgruppen geschuldet. Die Zinn–Zinn Bindung ist im Vergleich zum Startmaterial Sn<sub>2</sub>tBu<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> mit 2.8498(2) Å etwas länger und liegt im gleichen Bereich wie beim korrespondierenden Rutheniumkomplex **60**, ist aber um 2 pm kürzer als in der Eisenverbindung **58**. Das am Metallzentrum gebundene Zinnatom zeigt mit einem Winkel von 113.39(19)° (Os–Sn2–Sn1) und 115.14(7)° (Os–Sn1–C1) sowie Os–Sn1–C2 mit 109.92(7)° die Geometrie eines verzerrten Tetraeders, dessen Form in der Raumforderung der sperrigen *tert*-Butyl begründet liegt. Wie bei den korrespondierenden Eisen- und Rutheniumkomplexen **58** und **60** zeigt sich auch hier der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppen in kleinen tBu–Sn2–Cl Winkeln von 100.59(7)° und 98.23(7)° sowie im großen C3–Sn1–C4 Winkel von 111.9(1)°.

Zur Synthese des *ansa*-Halbsandwichkomplexes [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}$ ] (**61**) wurde zunächst der dargestellte Sandwichkomplex **68** bei –78 °C in THF vorgelegt und mit einer äquimolaren Menge an LDA, gelöst in THF, versetzt. Hierbei konnte allerdings keinerlei Produktbildung in den NMR-Spektren des isolierten, in Pentan weitgehend unlöslichen Materials, festgestellt werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt breite Signalgruppen

## Ergebnisse und Diskussion

---

sowohl für die Protonen des Cp-Liganden, als auch für die Resonanzen der *tert*-Butylgruppen. Die Vermutung liegt nahe, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen nach erfolgter Metallierung des cyclischen Liganden eine intermolekulare Reaktion eintritt, welche zu einer unkontrollierten Oligomerisierung des Starmaterials führt. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  und hoher Verdünnung konnte schließlich  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$  (**61**) erhalten werden. Nach Extraktion des vom Lösungsmittel im Vakuum befreiten Rohprodukts mit Pentan und Kristallisation aus konzentrierten Lösungen konnte der Komplex in 31% Ausbeute als analysenreiner gelber Feststoff isoliert werden (Abbildung 46).

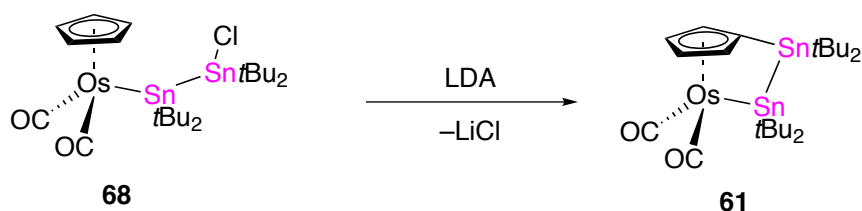
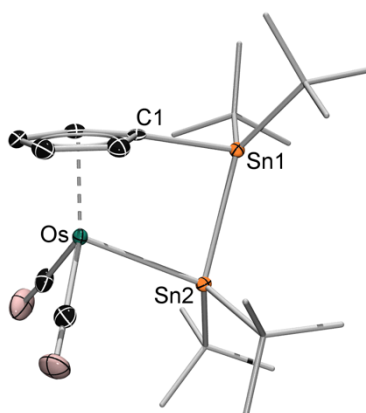


Abbildung 48 Synthese von  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$  (**61**).

Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigt den typischen Signalsatz eines zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexes der achten Gruppe. Man erhält für die Ringprotonen einen Satz Multipletts als AA'XX' Spinsystem bei  $\delta = 5.04$  und  $4.92$  ppm, sowie scharfe Singulets bei  $1.56$  und  $1.30$  ppm im Verhältniss von 2:2:18:18. Beide Signale der *tert*-Butylgruppen werden von  $^3J^{19/117}\text{Sn}$ -Kopplungssatelliten mit  $63.1$  und  $60.3$  Hz für die Resonanz bei  $1.30$  ppm, sowie  $72.3$  und  $69.4$  Hz für das Signal bei  $\delta = 1.56$  ppm begleitet. Zudem kann auch die  $^4J^{19/117}\text{Sn}$ -Kopplung bei beiden Resonanzen beobachtet werden. Im Falle des Signals bei  $\delta = 1.56$  ppm liegt die Aufspaltung der Satelliten noch im Bereich der spektroskopischen Auflösung und kann zu  $^4J^{19/117}\text{Sn} = 6.5$  Hz angegeben werden. Die Kopplungsgruppe bei  $\delta = 1.30$  kann nur als Schultern des Hauptsignals erkannt werden und befindet sich unterhalb der spektroskopischen Auflösung. Das  $^{119}\text{Sn-NMR}$  Spektrum zeigt zwei unabhängige Signale für die chemisch inäquivalenten  $\text{Sn}t\text{Bu}_2$ -Gruppen bei  $-68$  und  $-196$  ppm. Die Signalverschiebung zu sehr hohem Feld im Falle des hier diskutierten Osmium *ansa*-Halbsandwichkomplexes **61** um fast  $300$  ppm auf der NMR-Verschiebungsskala zeigt das Vorhandensein eines gespannten endocyclischen Rings und ist typisch für diese



Verbindungsklasse. Für beide Signale konnten aufgrund des niedrigen Signal-Rauschverhältnisses keine Kopplung zu der jeweils benachbarten  $\text{Sn}t\text{Bu}_2$ -Gruppe beobachtet werden. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum bestätigt den Strukturvorschlag. Das Signal der Kohlenmonoxidliganden findet sich bei  $\delta = 184$  ppm. Die Resonanzen der nach dem Ringschluss nicht mehr chemisch äquivalenten Kohlenstoffe des Cyclopentadienylrings werden bei  $\delta = 89.4$  sowie  $85.9$  ppm für die protonen tragenden Kohlenstoffe und bei  $97.1$  ppm für die *ipso*-Position der Brücke detektiert. Die Methylgruppen der *tert*-Butyl-Gruppen zeigen Resonanzen bei  $34.4$  sowie  $32.5$  ppm, während die quartär gebundenen Kohlenstoffe bei  $\delta = 31.9$  sowie  $29.0$  ppm detektiert werden. Im IR-Spektrum des Festkörpers werden zwei intensive Frequenzen für die Kohlenmonoxidliganden bei charakteristischen Wellenzahlen von  $1982.5$  sowie  $1914\text{ cm}^{-1}$  erhalten, welche die Konstitution des Komplexes zusätzlich absichern. Durch langsames Einengen einer konzentrierten Pentanlösung konnten Einkristalle zur Bestimmung der Festkörperstruktur durch Röntgendiffraktometrie erhalten werden (Abbildung 49).



**Abbildung 49** Molekülstruktur von  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$  (**61**). Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoiden der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Os–Sn2 2.6921(4), Sn1–Sn2 2.8202(4), Sn1–C1 2.205(5) Os–Sn2–Sn1 84.77, Sn2–Sn1–C1 81.0(1); Sn1–C1–Os–Sn2 10.5(2).

Die *ansa*-Brücke bildet zusammen mit dem *ipso*-Kohlenstoff des Cyclopentadienylliganden und dem Metallzentrum einen viergliedrigen Ring mit spitzen endocyclischen Winkeln von  $\alpha = 84.77^\circ$  (Os–Sn2–Sn1) und  $\beta = 81.0(1)^\circ$  (Sn2–Sn1–C1). Der Sn1–Sn2 Bindungsabstand ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung **68** verkürzt, während der Osmium–Zinn Abstand nahezu identisch ist. Der Torsionswinkel  $\gamma$  ist mit  $10.5^\circ$  (Sn1–C1–Os–Sn2) etwas kleiner wie im leichteren homologen Rutheniumkomplex **59**.

### 3.4 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-B}_2(\text{NMe}_2)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ (**69**)

Nachdem sich die baseninduzierte Migration bei *ansa*-Halbsandwichkomplexen als überaus erfolgreiche Strategie zum Aufbau derartiger Komplexe erwiesen hatte, sollte dieses Konzept auch auf borverbrückte *ansa*-Halbsandwichkomplexe ausgeweitet werden. Als Startmaterial wurde der offenkettige Eisendiboranylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl})]$  (**70**) von Braunschweig und Koster<sup>[70b]</sup> dargestellt und mit verschiedenen Basen bei tiefen Temperaturen umgesetzt, um zum gewünschten Diboranyl *ansa*-Halbsandwichkomplex zu gelangen (Abbildung 48).

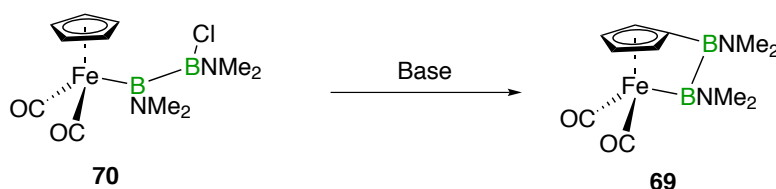


Abbildung 50 Versuchte Darstellung von  $[\{\kappa^1\text{-B}_2(\text{NMe}_2)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  (**69**).

Mit LDA zeigte sich selbst nach mehreren Tagen kein Umsatz des eingesetzten Startmaterials. Eine Erwärmung der Reaktionslösung führte zu vollständiger Zersetzung. Mit *tert*-Butyllithium und *n*-Butyllithium zeigte sich schon bei sehr tiefen Temperaturen Zersetzung. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur konnten im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum keinerlei Resonanzen mehr nachgewiesen werden. Zur Diskussion steht hier die Bildung eines labilen Oxycarbinkomplexes, welcher analog von Dörfler bei den korrespondierenden Komplexen der sechsten Gruppe beobachtet worden ist. Dieser war jedoch zu keiner Zeit spektroskopisch

nachweisbar. Zur Abklärung wurde zunächst in Anlehnung an *Koster*<sup>[70b]</sup> der offenkettige Halbsandwich  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{B}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Cl})]$  (**71**) aus  $\text{NBu}_4[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  und dem bereits bei der Synthese der triboranylverbrückten *ansa*-Komplexe eingesetzten 1,3-Dibrom[-tris(dimethylamino)]triboran(5)<sup>[69]</sup> dargestellt. Durch Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, Extraktion des Rückstands mit Pentan sowie finaler Sublimation im Hochvakuum konnte das Material in moderaten Ausbeuten von 39% erhalten werden. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum werden die Protonen des cyclischen Liganden bei einer Resonanz von  $\delta = 4.35$  ppm detektiert. Die Methylgruppen der Aminogruppen spalten zu sechs Signalen bei  $\delta = 3.22, 2.96, 2.86, 2.80, 2.68$  sowie 2.63 ppm auf. Im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum zeigen die Boratome der *ansa*-Brücke je eine unabhängige Resonanz bei  $\delta = 72, 49$  und 43 ppm. Das Signal bei 72 ppm kann aufgrund seiner ausgeprägten Hochfeldverschiebung dem metallgebundenen Boratom zugeordnet werden.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{B}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Cl})]$  (**71**) wurde bei tiefen Temperaturen mit verschiedenen Basen umgesetzt um zu dem gewünschten ungespannten Triboranyl-*ansa*-Halbsandwich-Komplex  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  (**72**) zu gelangen (Abbildung 51).

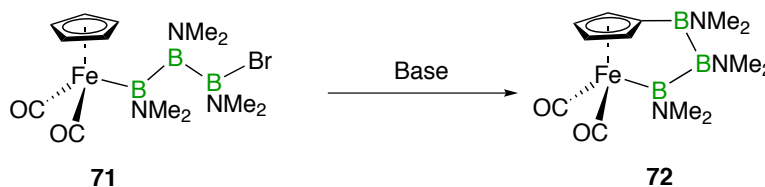


Abbildung 51 Synthese von  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  (**72**).

Die Umsetzung mit *tert*-Butyllithium bei  $-78$  °C zeigte im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum des Rohprodukts neben den Eduktsignalen einen neuen Signalsatz bei  $\delta = 74, 54$  und 43 ppm, welcher dem gewünschten *ansa*-Halbsandwichkomplex **72** zugeordnet werden kann. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte komplexe Signalgruppen neben Resonanzen des Startmaterials sowohl im olefinischen Verschiebungsbereich des Spektrums als auch im Bereich der Dimethylaminogruppen. Durch die komplexe Struktur des <sup>1</sup>H-NMR Spektrums war keine Zuordnung der Produktsignale möglich. Die Veränderung der Stöchiometrie der Base (Überschuss) erbrachte nicht den gewünschten vollständigen Umsatz, sondern führte zu Zersetzung des eingesetzten Materials. Mit LDA und LiHMDS als Metallierungsreagenzien wurde ein analoges Ergebnis erzielt. In beiden Fällen gelang die Isolation der gewünschten

*ansa*-Verbindung aufgrund der komplexen Struktur der Reaktionsmischung und der unvollständigen Reaktion im Rahmen dieser Arbeit nicht. Ein finaler Beweis für die Existenz des Triboranyl-*ansa*-Komplexes  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  (**72**) konnte nicht erbracht werden.

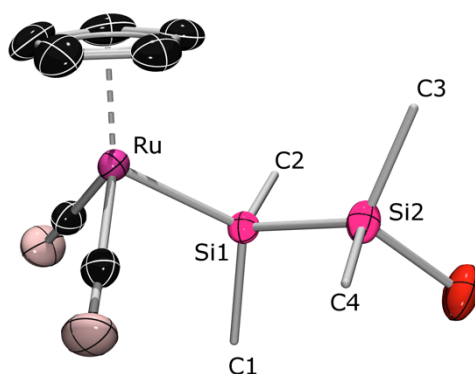
### 3.5 Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$ (**73**)

In Anlehnung an die erfolgreiche Synthese des zinnverbrückten Halbsandwichkomplexes (**59**) wurde zunächst der dinukleare Rutheniumkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Ru}]_2$ <sup>[74]</sup> durch Reduktion mit Natrium zum nukleophilen Metallatkomplex  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Ru}]$  umgesetzt. Dieser wurde *in situ* mit  $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$  zur Reaktion gebracht. Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Extraktion des Rohprodukts mit Pentan sowie Kurzwegdestillation des Rückstands bei 120 °C im Vakuum lieferte den offenkettigen Halbsandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})]$  **74** in sehr guten Ausbeuten von 87% in Form eines gelben Öls (Abbildung 52).



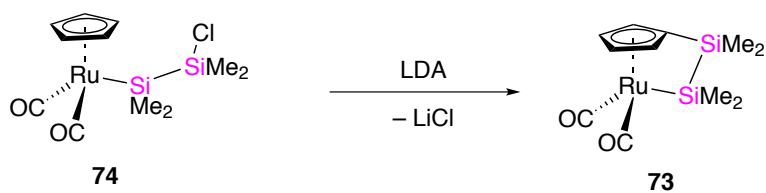
Abbildung 52 Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})]$  **74**.

Dieses kristallisierte innerhalb von 14 Tagen zu einem gelben Feststoff. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die auf der NMR Zeitskala chemisch äquivalenten Cyclopentadienylprotonen eine scharfe Resonanz bei  $\delta = 4.67$  ppm sowie für die beiden unabhängigen  $\text{SiMe}_2$ -Gruppen je eine Resonanz bei  $\delta = 0.58$  ppm sowie  $0.49$  ppm im Verhältnis von 5:6:6. Die Signale der Methylgruppen sind eingerahmt von  $^2J_{\text{SiH}}$ -Kopplungssatelliten mit 4.1 und 6.0 Hz. Zudem kann für die Resonanz bei  $\delta = 0.58$  ppm noch eine  $^3J_{\text{SiH}}$ -Kopplung zum benachbarten Siliciumatom von 1.9 Hz spektroskopisch aufgelöst werden. Das  $^{29}\text{Si-NMR}$  Spektrum zeigt zwei scharfe Singulets bei  $\delta = 28.0$  ppm sowie  $2.4$  ppm. Das tieffeldverschobene Signal bei  $\delta = 28.0$  ppm kann durch seine geringe Abschirmung der metallgebundenen Dimethylsilylgruppe zugeordnet werden. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann die Resonanz bei  $\delta = 201.7$  ppm dem Kohlenstoff des Carbonylliganden zugeordnet werden. Die Kohlenstoffe des cyclischen Liganden zeigen ein scharfes Signal bei  $\delta = 86.8$  ppm. Die chemisch inäquivalenten Dimethylsilylgruppen ergeben zwei Resonanzen bei  $\delta = 3.3$  sowie  $3.2$  ppm. Aus dem nach, der Destillation, erhaltenen gelben Öl konnte nach 14 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur geeignete Einkristalle für die Bestimmung der Festkörperstruktur gewonnen werden.



**Abbildung 53** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})]$  (**74**). Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru–Si1 2.4170(7), Si1–Si2 2.3368(8), Si2–Cl 2.098(1), Ru–Si1–C2 112.58(8), Ru–Si1–Si2 111.02(3), C1–Si1–C2 106.1(1), Ru–Si1–C1 114.47(7), Si1–Si2–Cl 106.46(3), C3–Si2–Cl 104.8(1), C4–Si2–Cl 105.9(1), C3–Si2–C4 109.9(1).

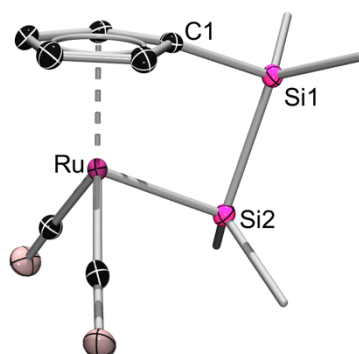
Durch den geringen sterischen Anspruch der Methylgruppen wird im Gegensatz zum korrespondierenden Zinnkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$  (**60**) mit seinen raumerfüllenden *tert*-Butylgruppen die Ruthenium–Silicium Bindung kaum beeinflusst und liegt mit 2.4170(7) Å im Bereich vergleichbarer Halbsandwichkomplexe des Rutheniums mit Silylliganden.<sup>[81]</sup> Die Geometrie des Si1-Zentrums entspricht mit den Winkeln Ru–Si1–Si2 111.02(3)° sowie C1–Si1–C2 mit 106.1(1)° dem eines verzerrten Tetraeders. Die Abweichung vom Idealwinkel ist hier vor allem im Platzbedarf des Metallfragments zu suchen, welches den Ru–Si1–Si2 Winkel auf 111.02(3)° aufweitet, während der C1–Si1–C2 Winkel mit 106.1(1)° kleinere Werte annimmt. Der Silicium–Silicium Bindungsabstand von 2.3368(8) Å liegt im erwarteten Bereich einer derartigen Bindungssituation.<sup>[67]</sup> Der so dargestellte Halbsandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})]$  (**74**) wurde bei tiefen Temperaturen mit äquimolaren Mengen an LDA, gelöst in THF, zur Reaktion gebracht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte den erwarteten Signalsatz eines AA'XX' Spinsystems für die Ringprotonen bei  $\delta = 5.2$  und 4.56 ppm, sowie zwei unabhängige Resonanzen bei 0.57 und 0.13 ppm für die Methylgruppen der *ansa*-Brücke. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, erschöpfende Extraktion des Rückstands mit Pentan sowie Kristallisation aus gesättigter Pentanlösung bei –30 °C konnte der gewünschte *ansa*-Halbsandwich Komplex in 62% Ausbeute erhalten werden (Abbildung 54).



**Abbildung 54** Synthese von  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$  (**73**) durch baseninduzierte Migration.

Die Reproduzierbarkeit der Synthese hängt jedoch stark von Konzentration, Reaktionstemperatur und Qualität der eingesetzten LDA-Charge ab. Eine Modifizierung der Reaktionsführung durch Einsatz anderer Basen wie LiHMDS oder Synthesen im präparativen Maßstab führten zu einer Oligomerisierung des eingesetzten Startmaterials. Wie im korrespondierenden *ansa*-Halbsandwichkomplex  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$  (**61**) steht auch hier die intermolekulare Konkurrenzreaktion zur Diskussion, welche unter

bestimmten Bedingungen zum dominierenden Reaktionspfad wird. Eine Antwort auf diese Fragestellung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden. Die reproduzierbarsten Ergebnisse wurden mit LDA bei 0 °C unter hoher Verdünnung des eingesetzten Startmaterials erzielt. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum werden zwei Resonanzen bei  $\delta = -21.1$  und  $-75.8$  ppm gefunden. Beide Signale sind im Vergleich zum eingesetzten Startmaterial um fast 100 ppm zu höherem Feld verschoben. Die charakteristische Abschirmung der NMR-Resonanzen ist typisch für gespannte *ansa*-Halbsandwichkomplexe und indirekt ein Maß für die Ringspannung derartiger Endocyclen. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum bestätigt die vorgeschlagene Konstitution von  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$  (**73**) in Lösung. Die symmetrieäquivalenten Kohlenstoffatome der Carbonylliganden ergeben eine charakteristische Resonanz für metallgebundene Kohlenmonoxideinheiten bei  $\delta = 202.8$  ppm. Der Cyclopentadienylligand zeigt je zwei Signale für die protonen tragenden Kohlenstoffe bei  $\delta = 95.6$  und  $86.0$  ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom in *ipso*-Position zur Disilanyl *ansa*-Brücke findet sich bei  $\delta = 91.0$  ppm. Die Methylgruppen der  $\text{SiMe}_2$ -Einheiten zeigen zwei Resonanzen bei  $\delta = -0.34$  und  $-3.00$  ppm für die jeweils chemisch inäquivalenten Struktur motive. Im Infrarotspektrum finden sich die charakteristischen Schwingungsfrequenzen der CO-Liganden bei  $1994.2$  und  $1926.0$   $\text{cm}^{-1}$ . Durch langsame Kristallisation bei  $-30$  °C aus gesättigten Pentanlösungen konnten Einkristalle von **73** erhalten werden, die für eine Festkörperstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 55).



**Abbildung 55** Molekülstruktur von  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$  **73**. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoiden der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] Ru–Si2 2.4342(4) Si1–Si2 2.4342(4), Si1–C1 1.892(1), Ru–Si2–Si1 87.21(1), Si2–Si1–C1 89.54(4); Si1–C1–Ru–Si2 0.88(4).

Die endocyclischen Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  des Metallacyclobutanrings sind mit Ru–Si1–Si2 87.21(1)° und Si1–Si2–C1 von 89.54(4)° deutlich kleiner als der Tetraederwinkel von 109.47° in  $sp^3$ -hybridisierten Atomen. Der Komplex weicht der Ringspannung durch Aufweitung sowohl der Ruthenium-Silicium Bindung von fast 2 pm, als auch der Silicium-Silicium Bindung von 10 pm aus, im Vergleich zum offenkettigen Eduktkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})]$  (**74**).

### 3.6 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$ (**75**)

Zur Synthese des korrespondierenden *ansa*-Halbsandwichkomplexes mit Osmium als Zentralmetall wurde zunächst durch *in situ* Generierung das Osmat-anion erzeugt, welches im Anschluss mit stöchiometrischen Mengen an  $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$  zur Reaktion gebracht wurde. Trotz verschiedener Reaktionsbedingungen (RT, 0 °C, –78 °C) konnte der gewünschte offenkettige Halbsandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})]$  (**76**) zu keiner Zeit im NMR-Spektrum beobachtet werden (Abbildung 56).



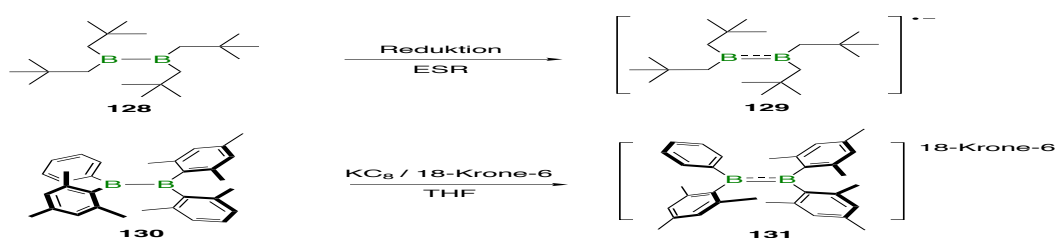


Abbildung 56 Versuchte Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})]$  (76).

### 3.7 Struktureller Vergleich der zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe

Die nachfolgende Tabelle 4 enthält die endocyclischen Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  sowie den Torsionswinkel  $\gamma$  der bekannten zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe mit Metallacyclobutanring der sechsten Gruppe (gespannte Systeme) im Vergleich zu den dargestellten Verbindungen der Eisengruppe.

Komplex	M–Sn2–Sn1 $\alpha$ [°]	Sn2–Sn1–C1 $\beta$ [°]	C1–Sn2–Sn1–M $\gamma$ [°]	Atomradius Metall [Å] <sup>[82]</sup>
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ (57)	83.58(1)	78.03(6)	11.89(9)	1.26
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$ (59)	84.35(1)	81.15(5)	10.73(6)	1.33
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$ (61)	84.77(1)	81.00(1)	10.5(2)	1.34
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$ (12) <sup>[47a]</sup>	85.25(6)	90.48(17)	14.50(2)	1.41
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$ (13) <sup>[47a]</sup>	82.27(4)	83.29(9)	13.82(10)	1.40

Tabelle 4 Vergleich der zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe der sechsten und achten Gruppe. Aufgetragen sind die endocyclischen Winkel sowie die Atomradien der Zentralmetalle.<sup>[82]</sup>

Im Gang einer Triade der Übergangsmetalle nimmt der Atomradius der Elemente und damit auch die daraus resultierenden Bindungslängen von oben nach unten zu, wobei der Unterschied zwischen den Perioden 5 und 6 aufgrund der Lanthanoidenkontraktion nur gering ist. So unterscheiden sich sowohl die endocyclischen Winkel für Ruthenium und Osmium als auch für Wolfram und Molybdän kaum voneinander, während Eisen als 4d-Element eine

Sonderstellung einnimmt. Der kleinste  $\beta$ -Winkel mit  $78.03^\circ$  wird für Eisen als Zentralmetall erhalten, während für den Molybdänkomplex  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$  (**13**) der  $\alpha$ -Winkel mit  $82.270(11)^\circ$  das Maximum erreicht. Die Torsionswinkel nehmen innerhalb der jeweiligen Triade kleinere Werte an.

Die Sn1–Sn2 Bindungslänge weist in allen Komplexen einen Abstand von nahezu 282 pm auf und wird demzufolge durch die Verbrückung kaum beeinflusst.

Komplex	M–Sn2 [Å]	Sn2–Sn1 [Å]	Kovalenzradius M [Å] <sup>[82]</sup>
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ ( <b>57</b> )	2.6130(5)	2.8225(3)	1.26
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$ ( <b>59</b> )	2.6868(2)	2.8202(2)	1.33
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$ ( <b>61</b> )	2.6921(4)	2.8202(4)	1.34
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$ ( <b>12</b> ) <sup>[47a]</sup>	2.9222(3)	2.8234(4)	1.41
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$ ( <b>13</b> ) <sup>[47a]</sup>	2.9167(19)	2.8200(12)	1.40

**Tabelle 5** Vergleich der zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe der sechsten und achten Gruppe. Aufgetragen sind die Bindungslänge zwischen Metall und Sn2 sowie der Abstand beider Zinnatome untereinander.

### 3.8 Reaktivität der *ansa*-Halbsandwichkomplexe der achten Gruppe

#### 3.8.1 Chalkogeninsertion

Eine bekannte Reaktivität von [2]Stannametallophenanen ist die Insertion elementarer Chalkogene unter Abbau von Ringspannung in die *ansa*-Brücke derartiger Komplexe.<sup>[55, 83]</sup> War diese Reaktivität bisher eine alleinige Domäne der Sandwichverbindung, so konnte dieses Konzept von *Dörfler* auf zinnverbrückte *ansa*-Halbsandwichverbindungen übertragen werden (Abbildung 25).<sup>[47a, 64]</sup> In Anlehnung an diese Arbeiten wurden die dargestellten zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichverbindungen der achten Gruppe mit verschiedenen Chalkogenen umgesetzt. Dabei wurde der eingesetzte *ansa*-Komplex in Benzol vorgelegt und

---

mit einem Überschuss des jeweiligen Chalkogens bei verschiedenen Bedingungen zur Reaktion gebracht (Abbildung 54). Von  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$  (**61**) konnte nur das Seleninsertionsprodukt **83** isoliert werden.

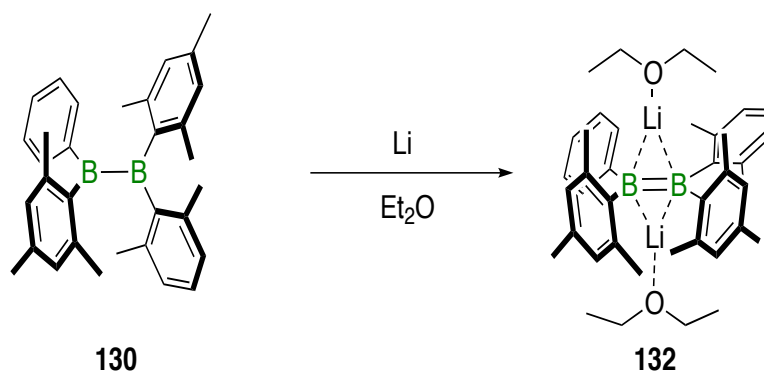


Abbildung 57 Synthese der Chalkogeninsertionsprodukte.

Die Reaktionszeiten variieren mit der Löslichkeit der Chalkogene in Benzol. Für Selen und Tellur wurden die Reaktionsmischungen zunächst mit Ultraschall behandelt, um die Oberfläche der im Lösungsmittel suspendierten Partikel zu vergrößern und die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Die Synthese der Sauerstoffverbindung erfolgte in Anlehnung an *Dörfler* unter einer Atmosphäre aus getrockneter Luft. Die Ausbeuten sind jedoch bedingt durch die teilweise Zersetzung des eingesetzten Startmaterials unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eher mäßig. Die nachfolgende Tabelle 6 enthält Reaktionszeiten, Temperaturen sowie die erzielten Ausbeuten.

Eduktkomplex	O [O <sub>2</sub> ]	S [S <sub>8</sub> ]	Se	Te
[{κ <sup>1</sup> -Sn <sub>t</sub> Bu <sub>2</sub> Sn <sub>t</sub> Bu <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )}(CO) <sub>2</sub> Fe] ( <b>57</b> )	15% 2 d, RT	75% 10 h, RT	61% 10 h/ RT	66% 3 d, 75 °C
[{κ <sup>1</sup> -Sn <sub>t</sub> Bu <sub>2</sub> Sn <sub>t</sub> Bu <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )}(CO) <sub>2</sub> Ru] ( <b>59</b> )	34% 2 d, RT	67% 2 h, RT	55% 10 h/ RT	-
[{κ <sup>1</sup> -Sn <sub>t</sub> Bu <sub>2</sub> Sn <sub>t</sub> Bu <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )}(CO) <sub>2</sub> Os] ( <b>61</b> )	-	-	60% 10 h/ RT	-

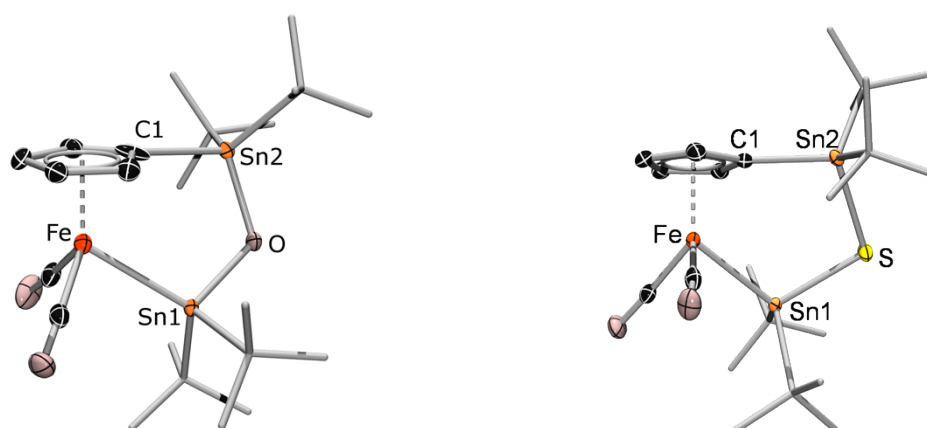
**Tabelle 6** Synthese verschiedener Chalkogeninsertionsprodukte, ausgehend von zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichverbindungen der achten Gruppe.

Der Abbau der Ringspannung wird begleitet von einer ausgeprägten Tieffeldverschiebung der Resonanzen im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum. Am deutlichsten ist der Effekt für das Signal des metallgebundenen Zinnatoms. Für Eisen und Ruthenium werden die Resonanzen von –54 und –59 ppm um etwa 300 ppm im <sup>119</sup>Sn-NMR Spektrum verschoben. Durch die Insertion der Chalkogene kommt es zu einer Verkleinerung der <sup>2</sup>J<sub>SnSn</sub>-Kopplungskonstanten, welche mit steigendem Atomradius des eingesetzten Chalkogens kleinere Werte annehmen. Im Falle der Eisenkomplexe **79** und **80** werden die Signale der Sn<sub>t</sub>Bu<sub>2</sub> Gruppen im <sup>119</sup>Sn-NMR Spektrum von <sup>1</sup>J<sup>119</sup><sub>Sn</sub><sup>77</sup><sub>Se</sub>- bzw. von <sup>1</sup>J<sup>119</sup><sub>Sn</sub><sup>125</sup><sub>Te</sub>-Kopplungssatelliten eingerahmt. Die nachfolgende Tabelle enthält die chemische Verschiebung der Zinnatome sowie die <sup>2</sup>J<sub>SnSn</sub>-Kopplungskonstanten der eingesetzten Komplexe, sofern sich diese innerhalb der spektroskopischen Auflösung befand.

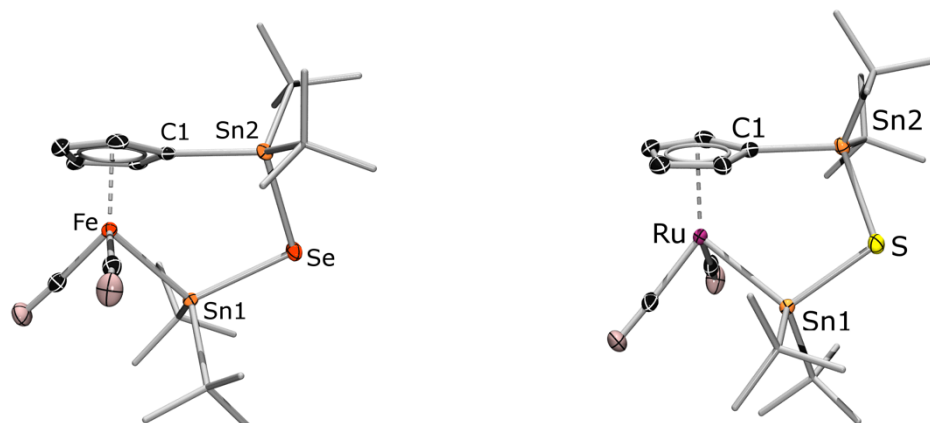
	<b>57</b>	<b>77 (O)</b>	<b>77 (S)</b>	<b>79 (Se)</b>	<b>80 (Te)</b>
$\delta^{119}\text{Sn-Fe}$ [ppm]	-54	335	352	345	316
$\delta^{119}\text{Sn-Sn}$ [ppm]	24	-24	52	52	20
$^{1-2}J-^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$ [Hz]	659	-	189	174	105
	<b>59</b>	<b>81 (O)</b>	<b>82 (S)</b>	<b>83 (Se)</b>	<b>(Te)</b>
$\delta^{119}\text{Sn-Ru}$ [ppm]	-59	306	299	282	-
$\delta^{119}\text{Sn-Sn}$ [ppm]	-58	40	43	35	-
$^{1-2}J-^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$ [Hz]	-	417	210	189	-
	<b>61</b>	<b>(O)</b>	<b>(S)</b>	<b>84 (Se)</b>	<b>(Te)</b>
$\delta^{119}\text{Sn-Os}$ [ppm]	-196	-	-	123	-
$\delta^{119}\text{Sn-Sn}$ [ppm]	-68	-	-	37	-
$^{1-2}J-^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}$ [Hz]	-	-	-	-	-

**Tabelle 7** NMR-Daten der dargestellten Chalkogeninsertionsprodukte.

Durch langsame Kristallisation konzentrierter Pentanlösungen bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten von **77–79** sowie von **82** geeignete Einkristalle zur Bestimmung der Konstitution im Festkörper gewonnen werden. Für  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu-O-}_2\text{Sn}_2t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  (**77**) liegen zwei unabhängige Moleküle innerhalb der asymmetrischen Einheit vor, die sich aber nur innerhalb der Standardabweichung voneinander unterscheiden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur eine Spezies zur Strukturdiskussion herangezogen. Durch die Vergrößerung der Endocyclen durch die Insertion liegen praktisch nur ungespannte Systeme vor, was durch die Ausbildung von fast perfekt tetraedrischen Winkeln Fe–Sn1–E von  $107.46(7)^{\circ}$  (O),  $110.62(3)^{\circ}$  (S),  $111.18(3)^{\circ}$  (Se) sowie Ru–Sn1–S mit  $109.66(2)^{\circ}$  innerhalb der Endocyclen belegt wird. Durch die Auflösung der rigiden Struktur der gespannten *ansa*-Komplexe  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  (**57**) und  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$  (**59**) werden sowohl die  $C_{ipso}\text{-Sn1}$  Bindungen als auch die Metall–Zinn Abstände verkürzt.



**Abbildung 58** Molekülstruktur von **77** (links) und **78** (rechts). Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **77** Fe–Sn1 2.5860(5), C1–Sn2 2.168(3), Sn1–O 2.010(2), Sn2–O 1.971(2), Fe–Sn1–O 107.46(7), C1–Sn1–O 99.9(1), Sn2–O–Sn1 118.0(1) Sn1–Fe–C1–Sn2 13.2(2), Ebene Fe–Sn1–Sn2 zu Ebene Sn1–O–Sn2 179.35(2), Ebene Fe–C1–Sn2 zu Sn1–O–Sn2 165.5(2); **77**: Fe–Sn1 2.5705(5), C1–Sn2 2.154(3), Sn1–S 2.455(1), Sn2–S 2.3990(8), Fe–Sn1–S 110.62(3), C1–Sn1–S 103.4(1), Sn2–S–Sn1 100.43(4), Sn1–Fe–C1–Sn2 29.1(2), Ebene Fe–Sn1–Sn2 zu Ebene Sn1–S–Sn2 179.85(2), Ebene Fe–C1–Sn2 zu Sn1–S–Sn2 148.4(1).



**Abbildung 59** Molekülstruktur von **79** (links) und **82** (rechts). die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **79** Fe–Sn1 2.5722(8), C1–Sn2 2.158(6), Sn1–Se 2.5734(6), Sn2–Se 2.5203(6), Fe–Sn1–Se 111.18(3), C1–Sn1–Se 103.6(2), Sn2–Se–Sn1 97.24(2), Sn1–Fe–C1–Sn2 29.9(3), Ebene Fe–Sn1–Sn2 zu Ebene Sn1–O–Sn2 179.4(2), Ebene Fe–C1–Sn2 zu Sn1–O–Sn2 148.5(2). **82**: Ru–Sn1 2.6548(8), C1–Sn2 2.162(3), Sn1–S 2.457(1), Sn2–S 2.401(1), Ru–Sn1–S 109.66(2), C1–Sn1–S 104.24(9), Sn2–S–Sn1 102.48(3), Sn1–Ru–C1–Sn2 29.5(2), Ebene Ru–Sn1–Sn2 zu Ebene Sn1–S–Sn2 176.80(3), Ebene Ru–C1–Sn2 zu Sn1–S–Sn2 120.3(1).

Aufgrund des größer werdenden Raumbedarfs der insertierten Chalkogene werden die Winkel zwischen Sn2–E–Sn1 mit dem Anwachsen der Kovalenzradien von Sauerstoff zu Selen kleiner. Der Winkel Sn2–O–Sn1 im Eisenkomplex **77** beträgt 118.0(1)°. Dieser wird in der korrespondierenden Schwefelverbindung **78** auf 100.43(4)° verkleinert. Im Seleninsertionsprodukt **79** wird der Winkel Sn2–Se–Sn1 nochmals um weitere 3° verringert. Die Konformation der endocyclischen Ringe aller synthetisierten Komplexe ist nahezu planar mit Winkeln von 165.5(2)° (O), 148.4(1)° (S), 148.5(2)° (Se), zwischen den Ebenen Fe–C1–Sn2 und Sn2–E–Sn1 sowie 145.5(1)° für den Rutheniumkomplex **82**.

### 3.8.2 Oxidative Addition an [Pd(CNtBu)<sub>2</sub>]

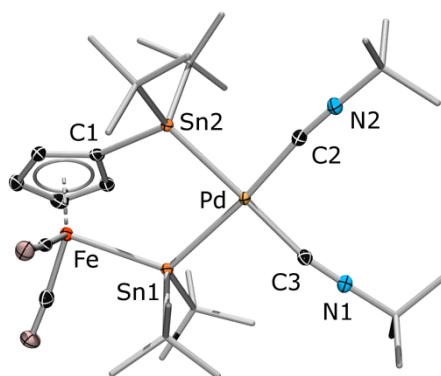
Während für Metallocenophane die oxidative Addition später Übergangsmetallkomplexe in die *ansa*-Brücke eine bekannte und gut untersuchte Reaktion darstellt<sup>[61a, 83b, 84]</sup>, existieren nur wenige Beispiele für *ansa*-Halbsandwichkomplexe, trotz ihrer im Vergleich zu [2]Metallocenophanen höheren Ringspannung. *Dörfler* gelang erstmals die Synthese solcher dinuklearer Additionsprodukte durch stöchiometrischen Umsatz der zinnverbrückten *ansa*-Komplexe [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}$ ] (**12**) und [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}$ ] (**13**) mit [Pd(CNtBu)<sub>2</sub>] in Benzol.<sup>[64]</sup> In Anlehnung an diese Arbeiten wurden die Komplexe [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}$ ] (**57**) und [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}$ ] (**59**) mit [Pd(CNtBu)<sub>2</sub>]<sup>[85]</sup> zur Reaktion gebracht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte für beide Reaktionen nach 1 h für **57** bzw. 10 h im Falle von **59** vollständigen Umsatz an. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Abtrennung von entstandenem Palladiummetall durch Extraktion mit Pentan und Kristallisation aus konzentrierten Lösungen gelang die Darstellung analysenreiner Proben als mikrokristalline orangefarbene (**57**) bzw. gelbe Feststoffe (**59**) in Ausbeuten von 63 und 87%.

**Abbildung 60** Synthese von [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu-}\{\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu}_2)\}\text{-Sn}_2t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}$ ] (**85**) und [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu-}\{\text{Ru}(\text{CN}t\text{Bu}_2)\}\text{-Sn}_2t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}$ ] (**86**).

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt für **85** und **86** je zwei Signalgruppe eines AA'XX' Spinsystems bei  $\delta = 5.26$  und  $4.70$  ppm für den Eisenkomplex **85** sowie  $\delta = 5.65$  und  $5.15$  ppm für die korrespondierenden Rutheniumverbindung **86**. Die *tert*-Butyl Gruppen der Zinnatome beider Verbindungen zeigen je zwei scharfe Resonanzen mit  $^3J_{\text{SnH}}$ -Kopplungssatelliten bei  $\delta = 1.74$  ( $^3J^{19/117}_{\text{Sn}} = 56.5, 54.0$  Hz) und  $1.52$  ppm ( $^3J^{19/117}_{\text{Sn}} = 56.6, 54.1$  Hz) für **85** sowie  $\delta = 1.73$  ( $^3J^{19/117}_{\text{Sn}} = 58.8, 56.3$  Hz) und  $1.50$  ppm ( $^3J^{19/117}_{\text{Sn}} = 56.6, 54.5$  Hz) im Falle von **86**. Die Resonanzen der Methylprotonen der Isocyanidliganden beider Komplexe werden trotz ihrer chemischen Inäquivalenz als ein Signal detektiert und sind isochron. Für den Eisenkomplex **85** findet sich die Resonanz bei  $\delta = 0.98$ , die der Rutheniumverbindung **86** bei  $\delta = 0.97$  ppm. Ein weiteres Indiz für eine erfolgreiche oxidative Addition der *ansa*-Brücke and das Palladiumfragment ist die ausgeprägte Tieffeldverschiebung der Zinnresonanzen im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektrum, welche indirekt den Verlust der Ringspannung anzeigt. Die metallgebundenen Zinnatome finden sich bei  $\delta = 330$  ppm für den Eisenkomplex **85** sowie bei  $\delta = 250$  ppm für den korrespondierenden Rutheniumkomplex **86**, die der  $C_{\text{ipso}}$ -gebundenen  $t\text{Bu}_2\text{Sn}$ -Einheiten bei  $141$  (**Fe**) und  $\delta = 136$  ppm (**Ru**). Damit unterliegen beide Resonanzen einer Tieffeldverschiebung von mehr als  $300$  ppm bezüglich der Startsubstrate. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum bestätigt die Konstitution der Komplexe in Lösung. Die Signale der Kohlenmonoxidliganden werden im charakteristischen Bereich bei  $\delta = 220.7$  (**Fe**) und  $207.8$  ppm (**Ru**) detektiert. Die Resonanzen der  $C_{\text{ipso}}$  Kohlenstoffe finden sich bei  $\delta = 102.9$  für **85** sowie  $\delta = 102.9$  ppm im Falle der Rutheniumverbindung **86**. Die protonen tragenden Kohlenstoffe des Cyclopentadienylliganden zeigen Resonanzen im Falle des Eisenkomplexes **85** bei  $\delta = 93.1$  und  $84.1$  ppm sowie bei  $\delta = 96.0$  und  $88.7$  ppm für den Rutheniumkomplex **86**. Die Resonanzen für die protonen tragenden Kohlenstoffe der Methylgruppen finden sich



für  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu-}\{\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu}_2)\}\text{-Sn}_2t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{(CO)}_2\text{Fe}]$  (**85**) bei  $\delta = 35.2, 33.2$  (Sn $t$ Bu $_2$ ) sowie 29.6 ppm (CN $t$ Bu). Die Signale der zinngebundenen Kohlenstoffe werden von  $^2J_{\text{SnC}}$ -Kopplungsatelliten mit einer Aufspaltungsbreite von 15 und 12 Hz eingerahmt. Die Rutheniumverbindung **86** zeigt analoge Signalsätze mit  $\delta = 35.7$  und 33.5 ppm für die *tert*-Butylgruppen der Zinnatome, sowie  $\delta = 29.9$  ppm für die Resonanz der Isocyanidliganden. Die quartären Kohlenstoffe der *tert*-Butylreste spalten in drei Signale bei  $\delta = 56.3$  (CN $t$ Bu), 34.5 (Sn $t$ Bu $_2$ ) sowie 30.7 ppm (Sn $t$ Bu $_2$ ) für **85** auf. Die Rutheniumverbindung **86** zeigt analog drei Signale bei  $\delta = 35.7$  und 33.5 ppm sowie  $\delta = 29.9$  ppm für den Kohlenstoff der Isocyanidliganden. Im Infrarotspektrum des Festkörpers finden sich die Schwingungsfrequenzen der Isonitril- und CO-liganden bei 2160.4 (CN $t$ Bu), 1954.5 (CO) und 1901 $\text{cm}^{-1}$  (CO) für die Eisenverbindung **85** und bei 2161.2 (CN $t$ Bu) und 2144.2  $\text{cm}^{-1}$  (CN $t$ Bu), sowie bei 1994.4, 1970, 1951.76 und 1912.5  $\text{cm}^{-1}$  für die Kohlenmonoxidliganden des Rutheniumkomplexes **86**. Von  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu-}\{\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu}_2)\}\text{-Sn}_2t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{(CO)}_2\text{Fe}]$  **85** konnte durch langsames Eindampfen konzentrierter Benzollösungen Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.



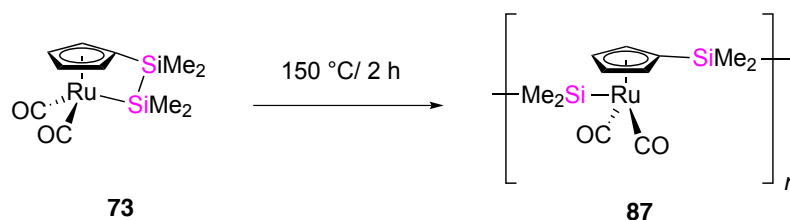
**Abbildung 61** Molekülstruktur von **85**. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoiden der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe–Sn1 2.6493(3), C1–Sn2 2.166(1), Sn1–Pd 2.6622(2) Sn2–Pd 2.587(2), Pd–C2 2.026(2), Pd–C3 2.023(2), C2–N2 1.153(2) C3–N1 1.153(3) Fe–Sn1–Pd 119.15(1), C1–Sn1–Pd 114.04(5), Sn2–Pd–Sn1, 85.12(1), Sn2–Pd–C2 89.52(6), C3–Pd–C2 92.92(8), Sn1–Pd–C3 92.63(5), Sn1–Fe–C1–Sn2 31.90(9), Ebene Fe–Sn1–Sn2 zu Ebene Sn1–Pd–Sn2 177.15(1) Ebene Fe–C1–Sn2 zu Sn1–Pd–Sn2 146.35(9).

Das Palladiumzentrum weist mit einer Winkelsumme von  $360.19^\circ$  eine nahezu quadratisch planare Koordinationssphäre auf. In der Folge weichen die Winkel zwischen Fe–Sn1–Pd mit  $119.15(1)^\circ$  und  $114.04(5)^\circ$  für C1–Sn2–Pd deutlich von der  $sp^3$ -hybridsierter Zentren ab, was sich auch in der sehr ausgeprägten Tieffeldverschiebung der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Resonanzen von **85** und **86** widerspiegelt. Die Eisen–Zinn Bindung ist mit  $2.6493(3)$  Å im Vergleich zum Eduktkomplex **57** mit  $2.6131(4)$  Å um etwa 5 pm verlängert. Die Ursache dieses Befundes liegt im Platzbedarf des raumerfüllenden Palladiumfragments. Der Bindungsabstand zwischen Sn2 und Pd liegt im Bereich ungespannter *cis*-Palladium Komplexe mit quadratisch planarer Koordination.<sup>[86]</sup> Der Abstand zwischen Palladium und dem eisengebundenen Zinn wird mit  $2.6622(2)$  Å allerdings signifikant verlängert, um dem Raumbedarf der *ansa*-Brücken zu entsprechen. Insgesamt liegen Winkel und Bindungslängen des Komplexes im Bereich für die vergleichbaren Palladiumadditionsprodukte **28** und **29** von Dörfler und Braunschweig.<sup>[46b]</sup>

### 3.8.3 Polymerisationsexperimente

Die so dargestellten gespannten zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichverbindungen wurden im DSC-Thermogramm auf Anzeichen einer ringöffnenden-Polymerisation hin untersucht. Für  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  **57** wurde zunächst ein Minimum bei  $158.7^\circ\text{C}$  erhalten, welches dem Schmelzpunkt der Verbindung zugeordnet werden kann. Im weiteren Verlauf wird ein exothermes Signal mit einem Maximum bei  $232^\circ\text{C}$  erhalten. Die Energieabgabe entspricht einer Relaxation des gespannten Endocyclus und damit dem Abbau von Ringspannung. Bis zum Erreichen der Maximaltemperatur wurden noch zwei weitere Minima bei  $244$  sowie  $291^\circ\text{C}$  erhalten. Ein weiterer Heizcyclus der Probe liefert einen endothermen Schmelzpeak bei  $231^\circ\text{C}$  welcher dem Schmelzpunkt elementarem Zinn entspricht. Wird das Thermogramm im ersten Durchlauf nur bis zum Umwandlungspunkt bei  $232^\circ\text{C}$  gemessen, um etwaige spätere Zersetzungsreaktionen zu unterbinden, konnte im zweiten Heizcyclus wiederum nur der endotherme Peak bei  $231^\circ\text{C}$  erhalten werden. Zur Bestätigung der DSC Experimente wurde eine Probe des Eisenkomplexes  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  (**57**) im größeren Maßstab für 1 h auf  $231^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei verfärbte sich die Probe schwarz und ein Metallspiegel wurde an der Wandung des Reaktionsgefäßes erhalten. Aufgrund dieser Befunde kann davon ausgegangen werden, dass analog zu den Ergebnisse von Dörfler<sup>[46b]</sup> zunächst bei  $232^\circ\text{C}$  die *ansa*-Brücke abgespalten

wird, welches dem exothermen Peak im Thermogramm und damit der Freisetzung von Energie durch den Abbau der Ringspannung entspricht. Die Distannylgruppe zerfällt in weiteren Prozessen unter Abspaltung der *tert*-Butylreste schließlich zu elementarem Zinn. Für die korrespondierenden Ruthenium- und Osmiumkomplexe **59** und **61** wurden ähnliche Kurvenverläufe erhalten. Sowohl die erhaltenen Thermogramme, als auch die Durchführung der Pyrolyse im größeren Maßstab führten nur zum Erhalt von Metallspiegeln, bzw. einem Signal bei 231 °C im DSC, welches dem Schmelzpunkt elementaren Zinns entspricht. Das DSC-Thermogramm des silaverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexes [ $\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}$ ] **73** zeigt einen endothermen Kurvenverlauf mit einem Minimum bei 94 °C welcher dem Schmelzpunkt der Verbindung zugeordnet werden kann. Im weiteren Verlauf zeigt das Thermogramm ein breites Signal mit einem Maximum bei 157 °C und einem Intervall zwischen 130 °C und 180 °C. Die Energieabgabe kann einem Prozess zugeordnet werden, bei dem es zum Verlust der Ringspannung und damit zum Abbau des Endocyclus kommt. Im weiteren Verlauf wird bei 226 °C ein weiteres Minimum durchlaufen, welches dem Glasübergang eines möglichen Polymers zugeordnet werden kann.



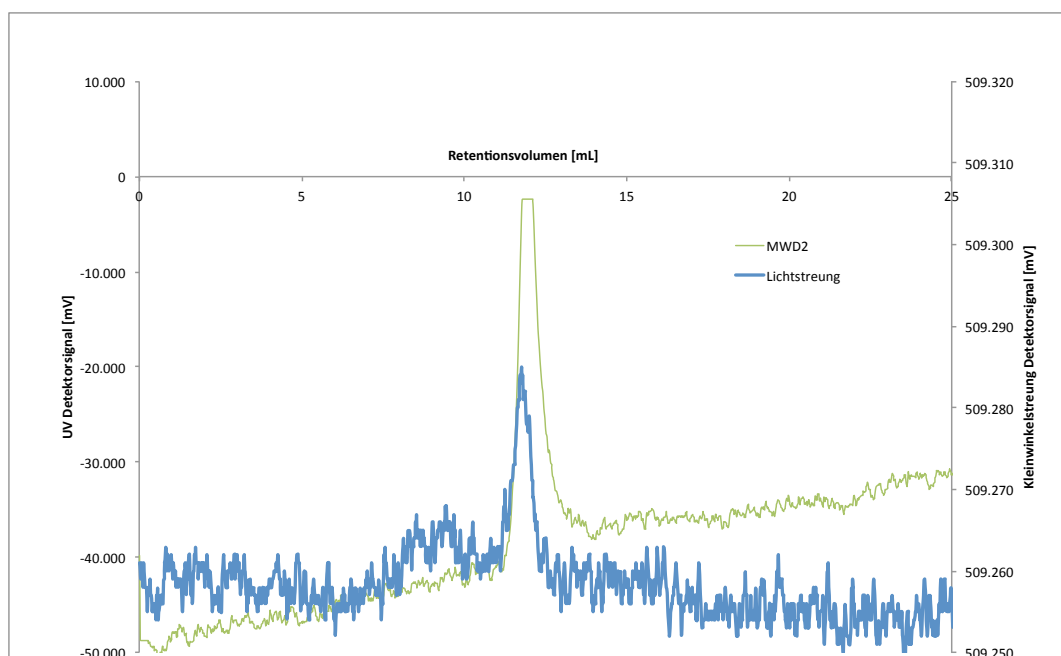
**Abbildung 62** ROP von [ $\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}$ ] durch Thermolyse.

Zur Bestätigung des DSC-Thermogramms wurden eine Probe des Rutheniumkomplexes [ $\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}$ ] (**73**) für 2 h auf 150 °C erwärmt. Dabei wurde das Material zunächst aufgeschmolzen und verfestigte sich bei Erreichen der Zieltemperatur zu einem gelben amorphen Festkörper. Das so erzielte Material zeigte keinerlei Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen, ebenso wenig in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol. Geringe Löslichkeit konnte hingegen in heißem THF erreicht werden. Der erhaltene Feststoff wurde durch Behandlung mit Ultraschall in Hexan fein suspendiert, abfiltriert und mehrfach mit Hexan und kaltem THF gewaschen und getrocknet. Eine GPC-Analyse zeigte das Vorhandensein eines polymeren Materials mit bis zu 73 repetitiven Einheiten bei einem

## Ergebnisse und Diskussion

---

Molekulargewicht von  $24400 \text{ gmol}^{-1}$  relativ zu monodispersen Polyethylen als Referenz. Die Polydispersität ist mit 1.6 für eine thermische Ringöffnungsreaktion moderat. Der Kurvenverlauf folgt einem nahezu monomodalen Verlauf (Abbildung 60).



**Abbildung 63** GPC-Chromatogramm von  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]_n$  (**87**) Abgebildet sind UV Detektorsignal bei (380nm) sowie das Signal im Lichtstreuungsdetektor.

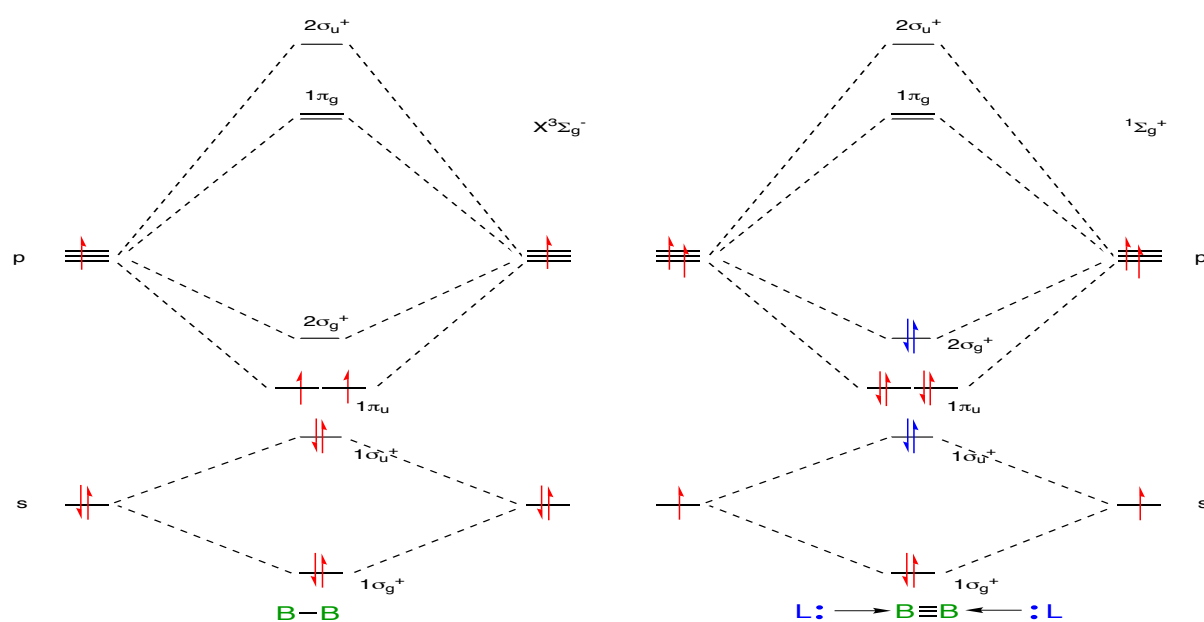
Nachdem sich die zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe als ungeeignet für eine thermisch induzierte ringöffnende Polymerisation erwiesen hatten, wurden mildere Ringöffnungsverfahren wie die Übergangsmetallvermittelte Polymerisation durch Karstedt's Katalysator, sowie ionische „lebende Verfahren“ untersucht. Dabei konnte zu keinem Zeitpunkt Hinweise für die Darstellung eines polymeren Materials erhalten werden. Im Falle der Übergangsmetallvermittelten Polymerisation konnte lediglich das eingesetzte Startmaterial reisoliert werden, während starke Basen wie Butyllithium zur partiellen Zersetzung der eingesetzten Komplexe **57**, **59** und **61** führten.

## 4. Ansa-Halbsandwichverbindungen der zehnten Gruppe

Das Wissen über *ansa*-Halbsandwichverbindungen der zehnten Gruppe beschränkt sich bisher auf die Arbeiten von *Eilbracht* und Mitarbeitern, welche durch die Öffnung von Spiroverbindungen die ersten Beispiele kohlenstoffverbrückter *ansa*-Halbsandwichverbindungen mit Nickel als Komplexmetall darstellen konnten. Die Ausbeuten dieser Komplexe waren jedoch recht unbefriedigend und es konnten keinerlei strukturelle Daten im Festkörper erhalten werden. Die Synthese von Komplexen mit heteroatomaren *ansa*-Brücken konnten bisher jedoch nicht beschrieben werden.

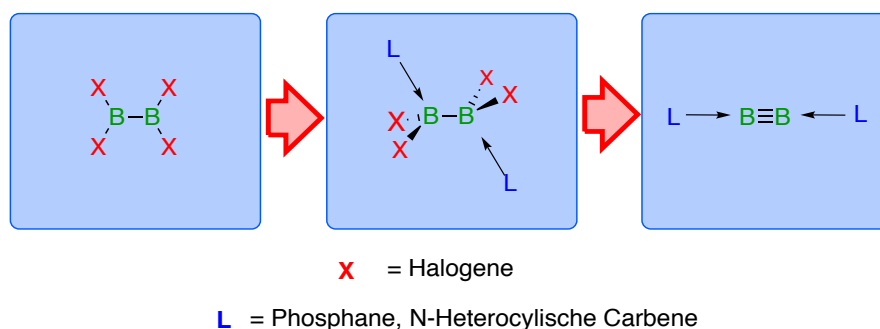
### 4.1 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SnfBu}_2\text{SnfBu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$ (**88**)

Da für Cyclopentadienyl-Nickelverbindungen in der Literatur keinerlei dimetallierten Komplexe bekannt waren, wurde die zweistufige Synthesevariante gewählt, die sich bereits bei den Komplexen der achten Gruppe als äußerst erfolgreich dargestellt hatte. Im Gegensatz zu den unter inerten Bedingungen lagerfähigen Metallaten von Eisen, Ruthenium und Osmium ist für das als Synthon gewählte Nickelanion  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$  (**89**) bekannt, dass dieses nur in koordinierenden Lösungsmitteln in der Kälte nennenswerte Stabilität besitzt.<sup>[87]</sup> Die Autoren beschreiben lediglich die Streckschwingung des erzeugten Anions  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$  **89** in HMPA Lösungen von  $1854\text{ cm}^{-1}$ <sup>[87b]</sup> Durch Salzmetathese mit verschiedenen Hauptgruppenelektrophilen konnte die Existenz des Nickelanions durch Abfangreaktionen belegt werden.<sup>[87a, 87c]</sup>



**Abbildung 64** *In situ* Erzeugung der Nickolat Anionen **89** und **90**, sowie eine Auswahl an Abfangreaktionen mit verschiedenen Elektrophilen.<sup>[87]</sup>

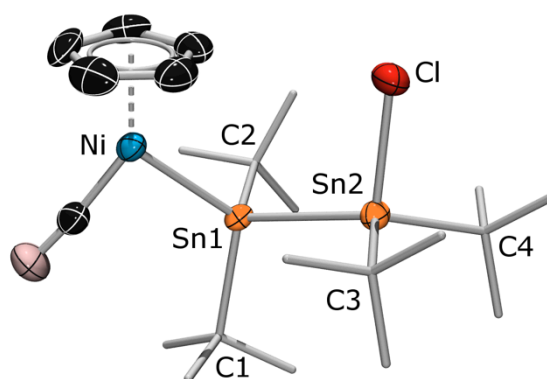
Wird keine Abfangreaktion durchgeführt, so entsteht der paramagnetische Nickelcluster  $(\mu^3\text{-CO})_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ni}]_3$  **98**.<sup>[87a, 87c]</sup> Für die Synthese des offenkettigen Halbsandwichkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$  wurde zunächst in Anlehnung an Fischer<sup>[87c]</sup> das nukleophile Nickolat Anion  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{\text{CO}\}\text{Ni}]$  **89** aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{\text{CO}\}\text{Ni}]_2$ <sup>[88]</sup> und Naphthalin-Natrium bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in THF erzeugt. Die Reaktionslösung wurde im nächsten Schritt mit  $\text{Sn}_2t\text{Bu}_4\text{Cl}_2$  zur Reaktion gebracht. Nach Einengen der Reaktion im Vakuum, Extraktion des Rückstands mit Pentan sowie finaler Kristallisation aus konzentrierter Lösung konnte die Zielverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$  **99** in moderaten Ausbeuten von 30% in Form tiefroter Kristalle erhalten werden.



**Abbildung 65** Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$  (**99**) durch *in-situ* Erzeugung von **89** und Abfangreaktion mit  $\text{Sn}_2t\text{Bu}_4\text{Cl}_2$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt für die Protonen des Cyclopentadienylrings aufgrund der schnellen Rotation des Liganden wie erwartet nur ein Signal bei  $\delta = 5.38$  ppm sowie je eine Resonanz bei  $\delta = 1.46$  und  $1.44$  ppm für die Protonen der *tert*-Butylgruppen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung. Beide Resonanzen werden jeweils von  $^3J_{\text{SnH}}$ - und  $^4J_{\text{SnH}}$ -Satelliten begleitet, wovon allerdings nur die  $^3J$ -Kopplungen mit  $^{119}\text{SnH}$  von 67.0 Hz und 70.9 Hz sowie  $^{117}\text{SnH}$  mit 67.7 und 64.1 Hz für beide Resonanzen zweifelfrei zugeordnet werden können, während die  $^4J_{\text{SnH}}$ -Satelliten sich unterhalb der spektroskopischen Auflösung befinden. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektrum zeigt zwei Signale für die chemisch inäquivalenten  $\text{Sn}t\text{Bu}_2$  Gruppen des Komplexes bei  $\delta = 219.0$  sowie 117.0 ppm. Die Resonanz bei 219 ppm wird aufgrund der ausgeprägten Tieffeldverschiebung dem metallgebundenen Zinnatom zugeordnet. Beide Signale zeigen  $^1J_{\text{SnSn}}$ -Kopplungen zum jeweilig benachbarten Zinnatom von 1735 und 1652 Hz. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum wird die Resonanz des Carbonylliganden bei  $\delta = 194.0$  ppm detektiert, während die Kohlenstoffe des Cyclopentadienylliganden bei  $\delta = 90.9$  ppm eine scharfe Resonanz ohne Feinstruktur zeigen. Die Signale der *tert*-Butylgruppen zeigen je zwei Resonanzen für die quartären Kohlenstoffe bei  $\delta = 38.4$  und  $35.9$  ppm sowie die der protonentragenden Methyleinheiten bei  $\delta = 33.5$  und  $31.6$  ppm. Die Methylkohlenstoffe zeigen zusätzlich Kopplungsstruktur mit 11.7 und 6.9 Hz für die Resonanz bei  $\delta = 33.5$  ppm sowie 15.1 Hz im Falle des Signals bei 31.6 ppm. Diese Signalsätze werden der  $^3J_{\text{SnC}}$ - bzw. der  $^4J_{\text{SnC}}$ -Kopplung zugeordnet. Das Festkörper-Infrarotspektrum zeigt ein intensive Schwingungsbände für den Kohlenmonoxidligand bei  $1980\text{ cm}^{-1}$  welche von einer nicht aufgelösten Schulter bei kleineren Wellenzahlen begleitet

wird. Durch langsames Verdampfen einer konzentrierter Pentanlösung war es möglich, Einkristalle zu gewinnen, welche für eine Analyse der Struktur im Feskörper geeignet waren.



**Abbildung 66** Molekülstruktur von **99**. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoiden der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–Sn1 2.5244(6), Sn1–Sn2 2.8621(4); C1–Sn1–C2 109.81(1), Sn1–Sn2–Cl 103.55(3), C3–Sn2–Cl 100.3(1), C4–Sn2–Cl 98.3(1), C3–Sn2–C4 113.03(8).

Innerhalb der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle des Zielkomplexes, die bezüglich ihrer Bindungsabstände und -winkel nahezu identisch sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur eine Spezies zur Strukturdiskussion herangezogen. Der Nickel–Zinn Abstand ist aufgrund der raumfordernden *tert*-Butylgruppen etwas länger als die durchschnittliche Nickel–Zinnbindung vergleichbarer Komplexe.<sup>[89]</sup> Analog dazu ist der Sn–Sn Bindungsabstand von 2.8621(4) Å im Vergleich zum Startmaterial Sn<sub>2</sub>*t*Bu<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> mit 2.8498(2) Å ebenfalls nur wenig verändert und liegt im Bereich der zuvor diskutierten Halbsandwichkomplexe der achten Gruppe. Die tetraedrische Umgebung am metallgebundenen Zinnatom wird mit Winkeln von Ni–Sn1–C2 105.6(1)° und Ni–Sn1–C1 von 115(.4)° vom sterisch anspruchsvollen Metallfragment beeinflusst, während die Geometrie an Sn2 primär durch den Raumbedarf der *tert*-Butylgruppen dominiert wird. Dieser Effekt führt zu einem großen Winkel zwischen C3–Sn2–C4 mit 113.03(8)°, sowie relativ kleine Werten für die Cl–Sn2–C Winkel von 100.3(1) und 98.3(1)°.



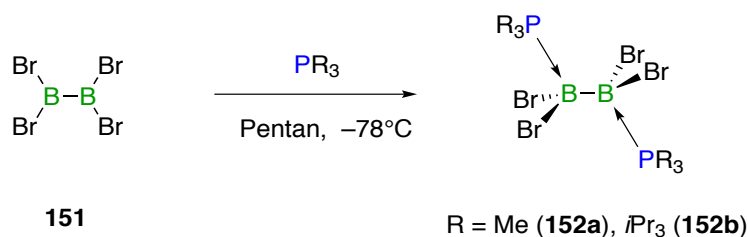
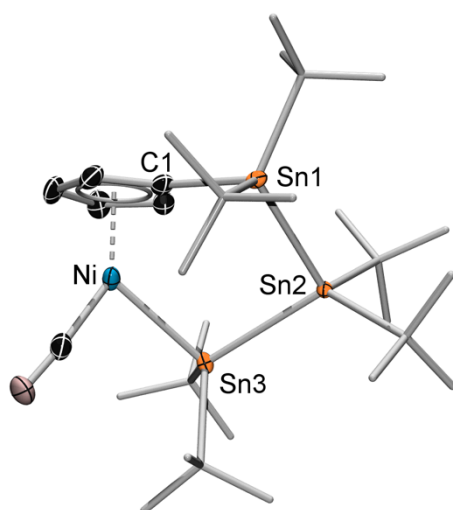


Abbildung 67 Versuchte Darstellung von  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$  (**88**).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$  (**99**) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  vorgelegt und mit LDA zur Reaktion gebracht. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigt neben nicht zuordnungsfähigen Signalgruppen zwei Multipletts eines  $\text{AA}'\text{XX}'$  Spinsystems im erwarteten Bereich für einen substituierten Cyclopentadienylring bei  $\delta = 5.63$  und  $5.34$  ppm. Im aliphatischen Bereich werden drei Resonanzen gleicher Integration für die *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.58$ ,  $1.51$  sowie  $1.42$  ppm erhalten. Nach Chromatographie an Silicagel konnte das in der Reaktionsmischung enthaltene Hauptprodukt analysenrein erhalten werden. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des isolierten Materials reproduziert den Signalsatz. Zusätzlich kann noch für die Resonanzen der  $\text{Sn}t\text{Bu}_2$  Gruppen je einen Satz an  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten aufgelöst werden: Die  $^3J$ -Kopplungen mit  $^{119/117}\text{SnH}$   $61.4$  und  $64.2$  Hz für die Resonanz bei  $\delta = 1.58$  ppm,  $66.7$  und  $63.8$  Hz für das Signal bei  $\delta = 1.51$  ppm, sowie  $66.0$  und  $63.1$  Hz für das Signal bei  $\delta = 1.43$  Hz. Im  $^{119}\text{Sn-NMR}$  Spektrum zeigt sich in guter Übereinstimmung mit dem Protonenspektrum ein Satz aus drei Signalen bei  $\delta = 249$ ,  $73$  sowie  $-43$  ppm. Das Signal bei  $\delta = 249$  ppm kann durch seine ausgeprägte Tieffeldverschiebung einem metallgebundenem Zinnatom zugeordnet werden. Die Aufspaltung der *tert*-Butylstannylgruppen in drei Resonanzen kann nicht mit dem ursprünglich erwarteten gespannten *ansa*-Halbsandwichkomplex mit Distannylbrücke mit zwei unabhängigen  $\text{Sn}t\text{Bu}_2$ -Gruppen vereinbart werden. Die Signatur der Resonanzen spricht für das Vorhandensein eines substituierten Cyclopentadienylrings, sowie dreier unabhängiger, chemisch nicht äquivalenter *tert*-Butyleinheiten einer Tristannyleinheit. Für die Konnektivität der *ansa*-Brücke zwischen Cyclopentadienylring und Metallzentrum spricht die signifikante Tieffeldverschiebung einer Stannyleinheit mit  $\delta = 249$  ppm sowie die beiden Resonanzen eines  $\text{AA}'\text{XX}'$  Spinsystems mit ausgeprägtem Dacheffekt bei  $\delta = 5.63$  und  $5.34$  ppm. Das  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum bestätigt die Zuordnung: Zwei Resonanzen bei  $\delta = 98.9$  ppm und  $96.4$  ppm für die protonentragenden

Kohlenstoffe der cyclischen Liganden sowie eine Resonanz für den zinngebundenen  $C_{ipso}$ -Kohlenstoff. Die Signale der protonentragenden Kohlenstoffe der *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 34.7, 33.7$  sowie  $33.5$  ppm. Die quartären Kohlenstoffatome werden bei  $\delta = 35.4, 33.1$  sowie  $32.9$  ppm detektiert. Das Kohlenstoffatom des Kohlenmonoxidliganden zeigt eine tieffeldverschobene Resonanz bei  $\delta = 193.9$  ppm, sowie im Festkörper-Infrarotspektrum eine charakteristische CO-Streckschwingung bei  $1976\text{ cm}^{-1}$ , die von einer Schulter bei  $1991\text{ cm}^{-1}$  begleitet wird. Weitere Produkte konnten, bedingt durch die komplexen Zusammensetzung der Reaktionsmischung, im Rahmen dieser Arbeit nicht isoliert bzw. spektroskopisch einwandfrei zugeordnet werden. Aussagen über den Reaktionsmechanismus können aufgrund der Datenlage nur spekulativer Natur sein. Es liegt nahe, dass zunächst der gewünschte *ansa*-Halbsandwichkomplex  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$  (**88**) gebildet wird, dieser jedoch aufgrund seiner Ringspannung, sowie der labilen Nickel–Zinn Bindung nicht stabil ist und durch Folgereaktionen zum thermodynamisch günstigeren ungespannten *ansa*-Komplex  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$  (**100**) umgelagert wird. Durch Aufkonzentration gesättigter Hexanlösungen konnten von  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$  (**100**) Einkristalle zur Ermittlung der Struktur im Festkörper erhalten werden (Abbildung 68).



**Abbildung 68** Molekülstruktur von **100**. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoiden der Methylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–Sn3 2.5513(4), Sn3–Sn2 2.8788(2), Sn2–Sn1 2.8344(3); Ni–Sn3–Sn2 101.34(1), Sn1–Sn2–Sn3 96.6(1), Sn3–Ni–C1–Sn1 40.4(1), Ebene Ni–Sn1–Sn3 zu Ebene Sn1–Sn2–Sn3 167.03(1), Ebene Ni–C1–Sn3 zu Ebene Sn1–Sn2–Sn2 130.05(7).

Die Nickel–Zinn Bindung wird mit 2.5513(4) Å im Vergleich zum offenkettigen Startmaterial um 3 pm verlängert. Der gleiche Effekt wird auch bei beiden Zinn–Zinn Bindungsabständen mit Sn3–Sn2 von 2.8788 Å und Sn1–Sn2 mit 2.8344(3) Å beobachtet. Die Ursache dieses Befundes ist auf den sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen zurückzuführen. Die endocyclischen Winkel des Komplexes mit Sn3–Sn2–Sn1 96.6(1), Sn2–Sn1–C1 97.68(6)° sowie Ni–Sn3–Sn2 mit 101.34(1)° sind kleiner als die eines typischen  $sp^3$ -hybridisierten Zinnatoms und sind ein Indiz für eine geringe Restspannung des Metallacyclus. Der Torsionswinkel zwischen Sn3–Ni–C1–Sn1 ist mit 40.4(1)° moderat und liegt im Bereich der trisilaverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe der sechsten Gruppe. Die Konformation des Trisnannametallacyclus von **100** ist mit Winkeln von 167.03(1)° zwischen den Ebenen Ni–Sn1–Sn3 sowie zwischen Ni–C1–Sn3 und Sn1–Sn2–Sn3 mit 130.05(7)° im Vergleich zu den trisilaverbrückten Komplexen **41** und **42** durch den ausgeprägten Raumbedarf der *tert*-Butylgruppen weniger planar.

### 4.2 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$ (**101**)

Zunächst wurde in Anlehnung an *Fischer*<sup>[87c]</sup> das nukleophile Nickolat-anion  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$  **89** aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]_2$ <sup>[88]</sup> und Natriumnaphthalid bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in THF erzeugt und bei dieser Temperatur mit einem Überschuss an  $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$  umgesetzt. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Rohproduktes zeigte nach Entfernung des Lösungsmittels breite Signalgruppen bei  $\delta = 5.02\text{ ppm}$  sowie bei  $\delta = 0.45$  und  $0.36\text{ ppm}$  im aliphatischen Bereich des Spektrums. Die Verbreiterung der Resonanzen sind dem Vorhandensein des paramagnetischen Nickelkomplexes  $[(\mu^3\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ni}]_3$  **98** geschuldet, welcher bei der Zersetzung des *in situ* dargestellten Nickolat-Anions  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$  **89** entsteht. Eine Kurzwegdestillation des erhaltenen schwarzen Öls nach Extraktion des vom Lösungsmittel befreiten Rohprodukts liefert schließlich ein rotbraunes Öl, welches bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden nachdunkelt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei  $\delta = 5.02\text{ ppm}$  für die Protonen des Cyclopentadienylrings, sowie zwei sich teilweise überlagernde Signale für die Methylgruppen bei  $\delta = 0.49$  und  $0.45\text{ ppm}$ . Aufgrund der Empfindlichkeit der Proben konnten keine  $^{13}\text{C}$ - bzw. keine  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren erhalten werden. Das so erhaltene Material wurde mit stöchiometrischen Mengen an LDA bei tiefen Temperaturen umgesetzt, um den gewünschten *ansa*-Halbsandwichkomplex zu erhalten. Spektroskopische Untersuchungen des Rohprodukts konnten jedoch nur Zersetzungsprodukte nachweisen.

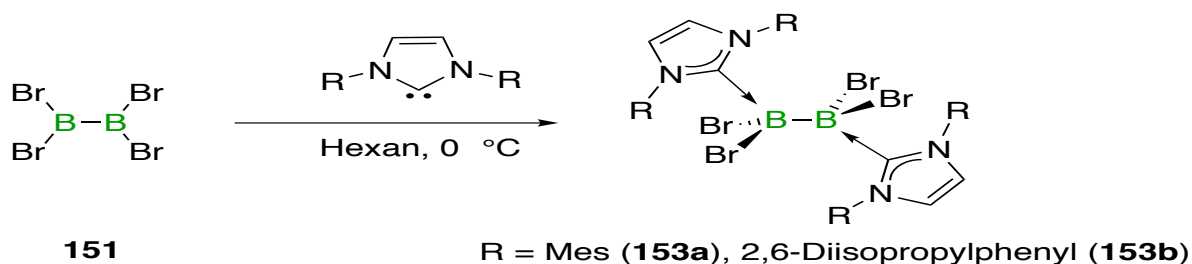
### III Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch Anwendung verschiedener Synthesestrategien (Methode **D** und **F**) neuartige *ansa*-Halbsandwichkomplexe der sechsten, achten und zehnten Gruppe der Übergangsmetalle synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. Die dargestellten Verbindungen wurden in Reaktivitätsstudien auf ihr Verhalten gegenüber Chalkogenen, sowie gegenüber niedervalenten späten Übergangsmetallkomplexen untersucht. Weiterhin wurden die erhaltenen Komplexe auf ihrer Eignung als mögliche Vorstufen für metallhaltige Polymere hin untersucht. Dabei wurden verschiedene Polymerisationsmethoden wie thermische, katalytische oder anionische induzierte Ringöffnungsreaktion eingesetzt und die erhaltenen Polymere mit Hilfe der Gelpermeations-Chromatographie auf ihr Molekulargewicht bzw. auf ihre Polydispersität hin untersucht.

Zur Synthese der trisilaverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe wurde ausgehend von den dimetallierten Metallkomplexen **39**, **40** und 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan zunächst nicht wie erwartet die offenkettige Halbsandwichkomplexe erhalten, sondern die dinuklearen offenkettigen Halbsandwichkomplexe **45** und **46**. Unter Modifizierung der Reaktionsbedingungen konnten schließlich die gewünschten *ansa*-Komplexe **41** und **42** isoliert werden. Die erhaltenen Kristallstrukturen bestätigen die spektroskopischen Befunde in Lösung. Die Ringspannung in beiden Systemen ist wie erwartet niedrig.

**Abbildung 69** Synthese der silaverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe **41** und **42** sowie die Isolierung der dinuklearen Sandwichverbindungen **45** und **46**.

Zur Synthese der borverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe **47** und **48** wurde die gleiche Synthesestrategie angewandt. In beiden Fällen konnte der gewünschte *ansa*-Halbsandwichkomplex erhalten werden. Die analysenreine Darstellung gelang nur bei  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  (**48**). Die Konstitution im Lösung wurde bei **48** zusätzlich durch eine röntgendiffraktometrische Untersuchung bestätigt und zeigt bedingt durch die dreigliedrige *ansa*-Brücke nur wenig endocyclische Ringspannung. Durch Photolyse von  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  (**48**) in Gegenwart von Trimethylphosphan wurde der korrespondierende Monophosphankomplex **56** erhalten.



**Abbildung 70** Synthese der borverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe **47** und **48**, sowie Darstellung des Monophosphankomplexes **56**.

Zur Synthese der zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe **57**, **59** und **68** wurden zunächst die, als Synthon eingesetzten, nukleophilen Metallate synthetisiert, bzw. *in situ* erzeugt und mit  $\text{Sn}_2\text{tBu}_4\text{Cl}_2$  zu den offenkettigen Halbsandwichkomplexen **58**, **59**, **61**

umgesetzt. Alle Verbindungen wurden vollständig charakterisiert und deren Konstitution im Festkörper bestimmt. Die Komplexe zeigen endocyclische Winkel, die deutlich von dem eines Tetraeders abweichen.

**Abbildung 71** Synthese der zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe **57**, **59** und **68** über die Darstellung der offenkettigen Halbsandwichkomplexe **58**, **59**, **61** und anschließender Ringschlussreaktion.

Die folgende Tabelle enthält strukturellen Daten der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe der achten Gruppe im Vergleich zu den bekannten zinnverbrückten Komplexen der sechsten Gruppe.

Komplex	M–Sn2–Sn1 $\alpha$ [°]	Sn2–Sn1–C1 $\beta$ [°]	C1–Sn2–Sn1–M $\gamma$ [°]	Atomradius Metall Å <sup>[82]</sup>
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ ( <b>57</b> )	83.58(1)	78.03(6)	11.89(9)	1.26
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$ ( <b>59</b> )	84.35(1)	81.15(5)	10.73(6)	1.33
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Os}]$ ( <b>61</b> )	84.77(1)	81.00(1)	10.5(2)	1.34
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$ ( <b>12</b> ) <sup>[47a]</sup>	85.25(6)	90.48(17)	14.50(2)	1.41
$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}]$ ( <b>13</b> ) <sup>[47a]</sup>	82.27 (2)	83.29(9)	13.82(10)	1.40

**Tabelle 8** Ausgewählte Bindungswinkel der dargestellten zinnverbrückten *ansa*-Komplexe der achten Gruppe.

Die Umsetzung mit elementaren Chalkogenen führte zu Insertionsprodukten, die isoliert und charakterisiert wurden. Von den Komplexen **77**, **78**, **79** und **82** konnte die Konstitution im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Sowohl NMR-spektroskopische Daten, als auch die Konstitution im Festkörper zeigen einen nahezu vollständigen Abbau der Ringspannung.

Abbildung 72 Darstellung der Chalkogeninsertionsprodukte.

Durch Umsetzung von **57** und **59** mit  $[\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$  gelang die oxidative Addition der Ausgangskomplexe an das Palladiumfragment. Die Festkörperstruktur von **85** zeigt eine quadratisch planare Umgebung des Palladiumzentrums und endocyclische Winkel, die durch den Raumbedarf des insertierten Metallkomplexes auf nahezu  $120^\circ$  aufgeweitet werden.

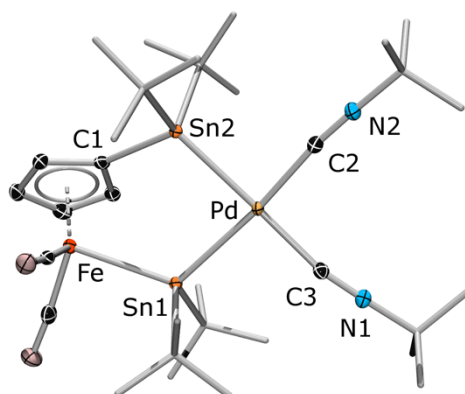
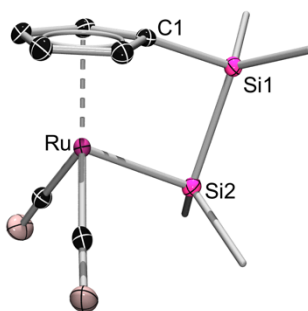


Abbildung 73 Festkörperstruktur des oxidativen Additionsproduktes **85**.



Die Darstellung borverbrückter *ansa*-Halbsandwichkomplexe **69** und **72** durch baseninduzierte Migration aus offenkettigen Vorläuferverbindungen konnte trotz Variation der Reaktionsbedingungen nicht erreicht werden.

Die Synthese der silaverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe **73** und **75** gelang nur im Falle von  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$  (**73**). Die Umsetzung des Osmatations mit  $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$  führte trotz Variation der Reaktionsbedingungen nicht zur Darstellung des für die baseninduzierten Migration benötigte offenkettigen Sandwichverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})]$  (**74**).



**Abbildung 74** Festkörperstruktur von  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$  (**73**).

Die Synthese des gespannten zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplex **88** über die Darstellung des offenkettigen Halbsandwichkomplex **99** und anschließendem intramolekularen Ringschluss gelang nicht. Der durch Folgereaktionen entstandene tristannylverbrückte *ansa*-Halbsandwichkomplex **100** konnte isoliert und seine Konstitution in Lösung als auch im Festkörper eindeutig bestimmt werden.

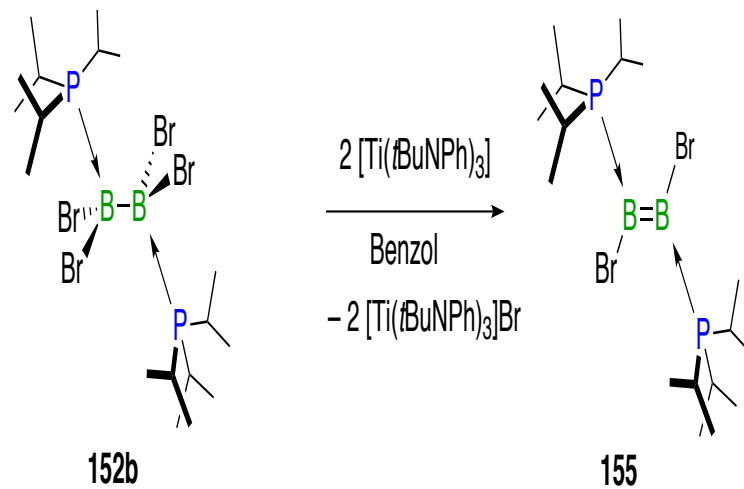


Abbildung 75 Versuchte Synthese des gespannten *ansa*-Halbsandwichkomplexes **88**.

Polymerisationsversuche an den zinnverbrückten *ansa*-Komplexen der achten Gruppe führten nicht wie gewünscht zu metallhaltigen Makromolekülen, sondern zur Zersetzung der eingesetzten Startmaterialien. Katalytische ROP mit Karstedt's Katalysator sowie ionische Verfahren zeigten ebenfalls keinerlei Polymerisation der eingesetzten *ansa*-Halbsandwichkomplexe **57**, **59** und **61**.

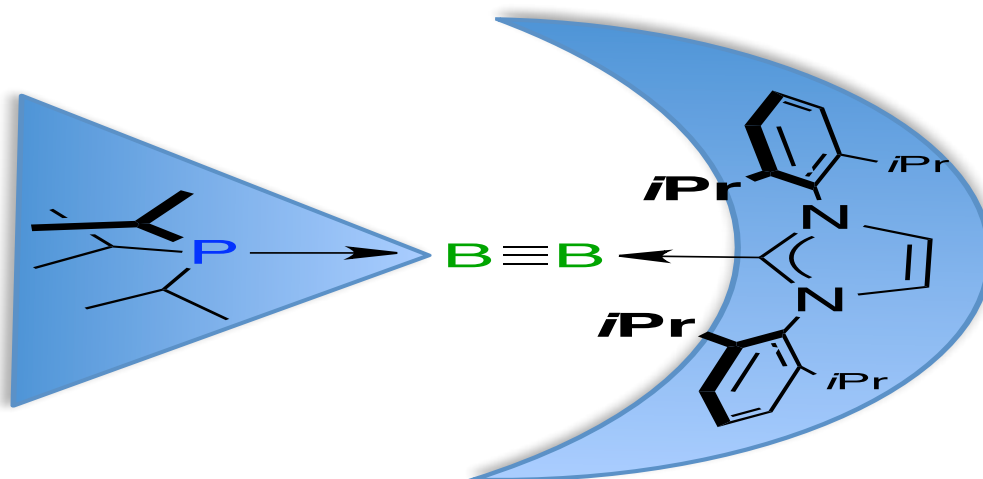
Durch Erhitzen des disilaverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexes [ $\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}$ ] (**73**) konnte durch thermisch induzierte Ringöffnung ein metallhaltiges Polymer erhalten werden. Eine GPC-Analyse wie auch NMR-spektroskopische Methoden zeigt ein Molekulargewicht von  $24400 \text{ gmol}^{-1}$  mit  $n = 73$  repetitiven Einheiten für das isolierte Material. Die alternierende Struktur kann durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie zweifelfrei belegt werden. Die Polydispersität ist mit 1.6 moderat.

Abbildung 76 Thermische ringöffnende Polymerisation von [ $\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}$ ] (**73**).

Die katalytisch induzierte Ringöffnung mit Karstedt's Katalysator führte nur zur Re-Isolierung des eingesetzten Startmaterials.

## IV Summary

Novel *ansa* half-sandwich complexes of group 6, 8 and 10 transition-metals have been synthesized and fully characterized. Their reactivity toward chalcogenes and low-valent late transition metals have been investigated, and their suitability as precursors for metal-containing polymers evaluated. As a part of these studies various polymerization methods such as thermic, catalytic and anionic induced ROP have been investigated. The resulting polymers were characterized with respect to molecular weight and polydispersity by gel-permeation-chromatography. The synthesis of trisila-bridged *ansa* half-sandwich complexes based on the reactions of dimetallated half-sandwich complexes **39**, **40** and 1,3-dichlorohexamethyltrisilane yielded the open-chain half-sandwich complexes **45** and **46**. Optimization of the reaction protocol allowed the synthesis of the desired *ansa* half-sandwich complexes **41** and **42**. Solid-state x-ray analysis confirmed the constitution of the latter. The ring-strain in both complexes is, as expected, low.



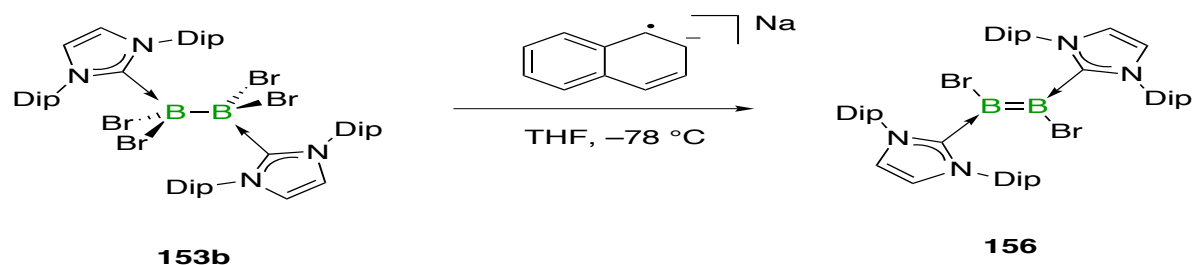
**scheme 1** Synthesis of open-chain half-sandwich complexes **45** and **46** and *ansa* half-sandwich complexes **41** and **42** by application of a different synthetic protocol.

Using the same protocol, the boron-bridged *ansa* half-sandwich complexes **47** and **48** have been synthesized. However, only in case of  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  (**48**) could analytical pure material be obtained. The proposed structure of

## Summary

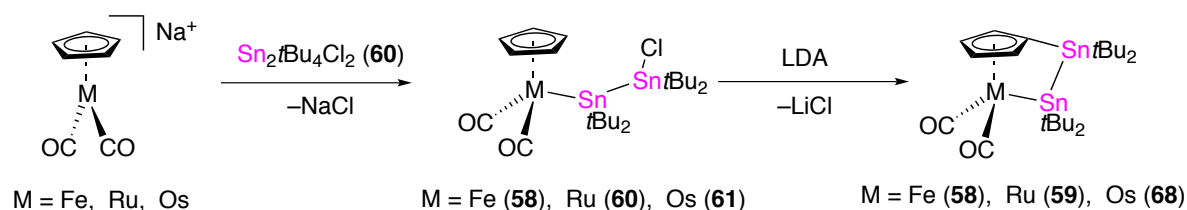
---

$[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  (**48**) in the solid state was confirmed by x-ray diffraction. Due to the large bridging-moiety, the endocyclic ring-strain is rather low. Photolysis of  $[\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}]$  (**48**) in the presence of trimethylphosphane yielded the corresponding mono-phosphane complex **56**.



**scheme 2** Synthesis of boron-bridged *ansa* half-sandwich complexes **47** and **48** as well as the mono-phosphane complex **56**.

Tin-bridged *ansa* half-sandwich complexes **57**, **60**, **59** and **69** were synthesized by reaction of the open-chain half-sandwich complexes **58**, **60** and **61**, derived from nucleophilic metallate precursors, were synthesized with LDA. All complexes were fully characterized, and their solid state structure were investigated by X-ray-diffraction.



**scheme 3** Synthesis of tin-bridged *ansa* half-sandwich complexes of group 8 metals.

Table 1 shows structural parameters of the synthesized tin-bridged *ansa* half-sandwich complexes.

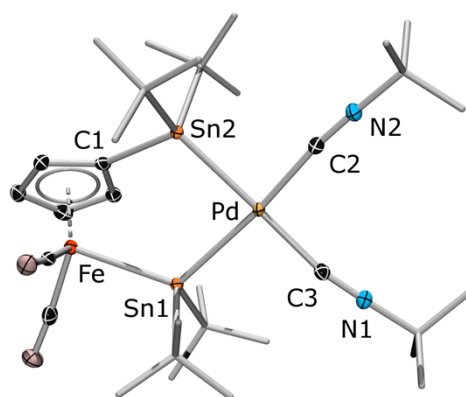
complex	M–Sn2–Sn1 $\alpha$ [°]	Sn2–Sn1–C1 $\beta$ [°]	C1–Sn2–Sn1–M $\gamma$ [°]	radii metal [Å]
[{ $\kappa^1$ -Sn <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Sn <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )}(CO) <sub>2</sub> Fe] ( <b>57</b> )	83.58(1)	78.03(6)	11.89(9)	1.26
[{ $\kappa^1$ -Sn <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Sn <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )}(CO) <sub>2</sub> Ru] ( <b>59</b> )	84.35(1)	81.15(5)	10.73(6)	1.33
[{ $\kappa^1$ -Sn <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Sn <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )}(CO) <sub>2</sub> Os] ( <b>61</b> )	84.77(1)	81.00(1)	10.5(2)	1.34
[{ $\kappa^1$ -Sn <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Sn <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )}(CO) <sub>3</sub> W] ( <b>12</b> ) <sup>[47a]</sup>	85.25(6)	90.48(17)	14.50(2)	1.41
[{ $\kappa^1$ -Sn <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Sn <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )}(CO) <sub>3</sub> Mo] ( <b>13</b> ) <sup>[47a]</sup>	82.27(4)	83.29(9)	13.82(10)	1.40

**Table 1** Selected endocyclic angles of **57**, **59** and **69**.

Reactions with elemental chalcogenes lead to insertion-products, which were isolated and fully characterized. Solid-state structures of **77**, **78**, **79** and **82** were investigated by X-ray-diffraction analysis. Both X-ray as well as nmr-spectroscopic measurements indicate full relief of ring-strain.

**scheme 4** chalcogene-insertion into group 8 *ansa*-halfsandwichcomplexes.

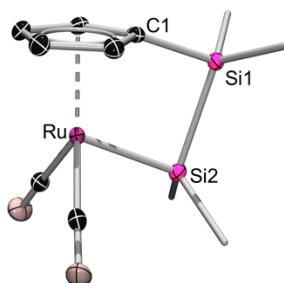
The reactions of **57** and **59** with [Pd(CN*t*Bu)<sub>2</sub>] led to oxidative-addition into the tin-tin-bond. The solid-state structure of **85** shows a square-planar environment at the palladium with endocyclic angles of 120° along the *ansa*-bridge as a result of the sterically demanding palladium-fragment.



**scheme 5** X-ray structure of **85**.

The syntheses of boron-bridged *ansa* half-sandwich complexes **69** and **72** by base-induced migration from open-chain precursors were not successful.

The attempted syntheses of silicon-bridged *ansa* half-sandwich complexes **73** and **75** were successful only in case of  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$  (**73**). Treatment of the nucleophilic osmate halfsandwichcomplex with  $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$  did not lead not to the desired open-chain sandwich complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})]$  (**74**) precursor for **75**.

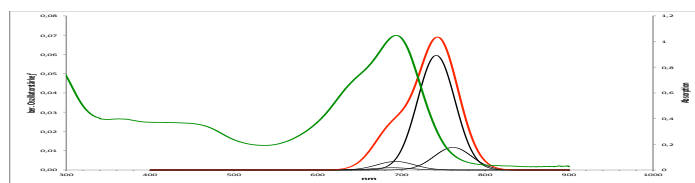


**scheme 6** Solid-state structure of  $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}]$  (**73**).

The synthesis of the strained tin-bridged *ansa* half-sandwichcomplex **88** from the open-chain half-sandwich complex **99** by intermolecular salt elimination unexpectedly led to a non-strained *ansa* half-sandwichcomplex **100** through migration of a stannylene-unit. The constitution of  $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}]$  **100** was determined by NMR-spectroscopy. Furthermore, a solid-state structure was obtained by X-ray-diffraction.

**scheme 7** Attempted synthesis of the strained *ansa*-halfsandwichcomplex [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})\text{Ni}$ ] **88**.

Thermally-induced polymerization experiments of the strained tin-bridged *ansa* half-sandwich complexes of group 8 failed to yield metal-containing macromolecules, but rather to decomposition of the starting material. Neither catalytic ROP with Karstedt's catalyst or ionic-ROP were successfully polymerized precursor-complexes **57**, **59** and **69**. Heating of the strained *ansa* half-sandwich complex [ $\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}$ ] (**73**) gave a metal-containing polymeric material. Analysis by GPC showed a molecular weight of 24400  $\text{gmol}^{-1}$  with an alternating structure of 73 repeating units. The alternating structure of **87** was confirmed by  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spectroscopy. The polydispersity was moderate ( $M_n/M_w = 1.6$ ).



**scheme 8** Thermal ring-opening polymerization of [ $\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Ru}$ ] (**73**)

The use of Karstedt's catalyst for ROP gave no reaction, allowing the re-isolation of the starting material.

## V Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der eingesetzten Verbindungen wurden sämtliche Arbeiten unter trockener Argonatmosphäre unter Verwendung der gängigen Schlenktechnik durchgeführt. Alle luftempfindlichen Reagenzien wurden in einer Glove-Box der Firma MBraun (MB 200B) abgewogen und überführt. Toluol wurde 4 h unter Argonatmosphäre über Natrium refluxiert und dann abdestilliert, Diethylether und THF wurden über Natrium/Benzophenon bzw. Kalium/Benzophenon unter Argonatmosphäre refluxiert bis sich eine violette Farbe einstellte und dann abdestilliert. Benzol und Pentan wurden über NaK<sub>2,8</sub>-Legierung für 6 h unter Argonatmosphäre refluxiert und dann abdestilliert. Hexan, wurde mit dem Lösungsmittelreinigungs- und Trockensystem (MB SPS-800) der Firma MBraun aufbereitet. Alle so getrockneten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (4 Å) unter Argon gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast.

### 2. Analytik

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden auf Bruker Avance 500-, DRX 300- und Avance 200-Spektrometern durchgeführt. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mit dem Avance 500-Spektrometer (<sup>1</sup>H: 500.1 MHz, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: 125.8 MHz, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}: 160.5 MHz, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 202.5 MHz, <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}: 186.5 MHz), <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}: 99.4 MHz), Routinemessungen wurden mit einem Avance 400-Spektrometer durchgeführt (<sup>1</sup>H: 400.1 MHz, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}: 128.4 MHz, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 162.0 MHz, <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}: 149.2 MHz). <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren wurden bezüglich externem Tetramethylsilan *via* Restprotonen im Solvens (<sup>1</sup>H) oder dem Solvens selbst (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) kalibriert. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren wurden bezüglich externem BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren bezüglich 85%iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kalibriert.

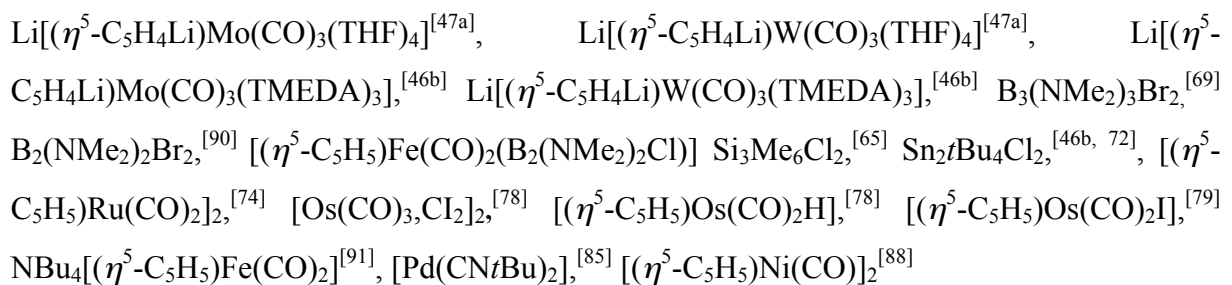


Infrarotspektren wurden mit einem Alpha-P der Firma Bruker oder oder einem Jasco FT-IR 6200 direkt aus dem Festkörper gemessen. DSC-Untersuchungen wurden mit einem Kalorimeter der Firma TA Instruments (TA DSC Q1000 V 8.1 unter Inertgasatmosphäre durchgeführt (Heizrate 10 Kmin<sup>-1</sup>, Temperaturbereich 25-300 °C). Die Probenpräparation erfolgte innerhalb einer Glove-box.

Die Verbrennungsanalysen wurden mit einem Vario Micro Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte innerhalb einer Glovebox. GPC-Analyse wurde auf einer SECucrity GPC 1260 infinity, der Firma Agilent durchgeführt, Vorsäule: PSS SDV 5μ Guard, Säulen:PSS SDV 5μ 100A, PSS SDV 5μ 1000A, Säulentemperatur: 35 °C, Konzentration 1 mg mL<sup>-1</sup>, Injektionsvolumen 25 μL, Flussrate 1 mL min<sup>-1</sup>, solvent: Tetrahydrofuran, über Natrium/Benzophenon absolutiert, Die angegebenen Molekulargewichte sind relativ zu monodispersen Polystyrol-Standards

### 3. Ausgangsverbindungen:

Folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt:



LDA wurde durch Deprotonierung von Di-*isopropyl*amin mit äquimolaren Mengen an *n*BuLi in Tetrahydrofuran dargestellt, vom Lösemittel im Vakuum befreit und zur Nutzung innerhalb einer Glovebox gelagert.

PMe<sub>3</sub> wurde nach einer von *Dr. Justin Wolf* erarbeiteten Vorschrift synthetisiert.

## 4. Ansa-Halbsandwichkomplexe der sechsten Gruppe

### 4.1 [ $\kappa^1$ -SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)](CO)<sub>3</sub>Mo] (41)

175 mg 1,3-Dichlor-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (0.71 mmol) wurden in 80 ml THF vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Unter kräftigem Rühren wurden innerhalb von 5 h 392 mg Li[Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Li)(CO)<sub>3</sub>] (0.71 mmol) gelöst in 20 ml THF hinzugegeben, dabei verfärbte sich die Lösung von farblos nach moosgrün. Im Anschluss wurde noch für weitere 3 h bei 40 °C und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der Rückstand erschöpfend mit 3 × 20 ml Pentan extrahiert. Die rot-orange Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand einer Sublimation bei 70 °C Badtemperatur und 5 × 10<sup>-6</sup> mbar unterworfen. Eine Umkristallisation aus Pentan bei -30 °C lieferte Einkristalle in Form von farbloser Nadeln.

Ausbeute: 92 mg (0.21 mmol, 30%), farbloser kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 75 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.77 (m, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.67 (m, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.71 (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.31 (s, 6 H Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 0.13 (s, 6 H Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.76 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 231.2 (s, CO), 225.8 (s, CO), 108.0 (s, C<sub>ipso</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 96.7, 93.3 (s, CH, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 2.5 (s, CH<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -2.9 (s, CH<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -3.2 (s, CH<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm. <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} (99.36 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 13.0 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -2.6 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -21.8 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(C=O)}$  = 1977, 1915, 1865 cm<sup>-1</sup>.

Elementaranalyse ber. für: C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>Mo (418.53 g mol<sup>-1</sup>) C 40.18, H 5.30%; gef. C 39.46, H 5.46%.

#### 4.2 [ $\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}$ ] (42)

153 mg 1,3-Dichlor-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (0.63 mmol) wurden in 80 ml THF vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Unter kräftigem Rühren wurde innerhalb von 5 h 399 mg  $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Li})(\text{CO})_3]$  (0.63 mmol) gelöst in 20 ml THF hinzugegeben, dabei verfärbte sich die Lösung von farblos nach braun. Im Anschluss wurde noch für weiter 3 h bei 40 °C und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand erschöpfend mit  $3 \times 20$  ml Pentan extrahiert. Die rote Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand einer Sublimation bei 40 °C Badtemperatur und  $5 \times 10^{-6}$  mbar unterworfen. Eine Umkristallisation aus Pentan bei – 30 °C lieferte Einkristalle in Form von farblosen Nadeln.

Ausbeute: 30 mg (0.19 mmol, 12 %), weißer kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 90 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.73$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.65 (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.78 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.29 (s, 6 H  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.11 ppm (s, 6 H  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 220.5$  (s, CO), 216.7 (s, CO), 106.5 (s,  $C_{\text{ipso}}\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 95.8, 93.3 (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2.2 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), –2.12 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), –2.2 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiMe}_2$ ) ppm.  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (99.36 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -3.6$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), –3.8 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), –20.5 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1937, 1909, 1884 \text{ cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber. für:  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Si}_3\text{W}$  (506.44  $\text{g mol}^{-1}$ ) C 33.20, H 4.38; gef.: C 33.11 H 4.57.

### 4.3 [ $\{\kappa^1\text{-BNMe}_2\text{BNMe}_2\text{BNMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}$ ] (48)

500 mg  $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3(\text{TMEDA})_2]$  (0.86 mmol) wurden in 5 ml trockenem Toluol suspendiert und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurden 186 mg 1,3-Dibrom[tris(dimethylamino)]triboran(5) (0.57 mmol), gelöst in 2 ml Toluol, innerhalb von 5 Minuten hinzugegeben. Man erwärmte innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit  $3 \times 20$  ml Pentan extrahiert. Die hellbraune, klare Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und im Ultrahochvakuum bei  $35\text{ }^\circ\text{C}$  für 12 h von anhaftendem TMEDA befreit.

Ausbeute 70 mg (0.137 mmol, 24%), schmutzigweißer amorpher Feststoff.

Schmelzpunkt:  $88\text{ }^\circ\text{C}$  (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.41$  (m, 1 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $5.10$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $4.91$  (m, 1 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ )  $3.04$  (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.83$  (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.68$  (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.62$  (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.58$  (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.54$  (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 96.9$ ,  $94.9$ ,  $91.2$ ,  $88.2$ , (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $49.0$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ),  $44.9$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ),  $44.8$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ),  $44.1$ ,  $43.6$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ),  $39.7$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 65$  (s, W-B),  $46$  (s, B Brücke),  $35$  (s,  $\text{B}_{\text{ipso}}$ ) ppm.

Elementaranalyse ber. für:  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{W}$  ( $508.62\text{ gmol}^{-1}$ ) C 33.65, H 5.04, N 8.41; gef. C 34.82, H 4.66, N 8.40.

#### 4.4 [ $\{\kappa^1\text{-BNMe}_2\text{BNMe}_2\text{BNMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{Mo}$ ] (47)

400 mg  $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3(\text{TMEDA})_2]$  (0.81 mmol) wurden in 5 ml trockenem Toluol suspendiert und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurden 176 mg 1,3-Dibrom[tris(dimethylamino)]triboran(5) (0.54 mmol), gelöst in 2 ml Toluol innerhalb von 5 Minuten hinzugegeben. Man erwärmte innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit  $3 \times 20$  ml Pentan extrahiert. Die hellbraune, klare Lösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und im Ultrahochvakuum bei  $35\text{ }^\circ\text{C}$  12 h von anhaftendem TMEDA befreit.

Ausbeute 20 mg (0.048 mmol, 9%) weiß-rötlichem, amorphen Feststoff, Reinheit etwa 80%

$^1\text{H-NMR}$  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.45$  (m, 1 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.17 (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.94 (m, 1 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ) 3.01 (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.79 (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.66 (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.62 (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.60 (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.56 (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (64.21 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 67$  (s, Mo-B), 46 (s, B Brücke) und 38 (s, B  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ) ppm.

#### 4.5 [ $\{\kappa^1\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{W}$ ] (56)

40 mg [ $\{\kappa^1\text{-BNMe}_2\text{BNMe}_2\text{BNMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_3\text{W}$ ] (48) (0.08 mmol) wurden in 5 ml Hexan gelöst. 0.5 ml Trimethylphosphan wurden in einer Portion hinzugegeben und die Reaktionslösung für 6 h bestrahlt. Alle flüchtigen Komponenten der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 1 ml Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert.

Ausbeute: 30 mg (0.06 mmol 70%), farbloser kristalliner Feststoff.

## Experimentalteil

---

$^1\text{H}$ -NMR (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.63$  (m, 1 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.11 (m, 1 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.01 (m, 1 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.80 (m, 1 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ) 3.31 (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.15 (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.91 (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.83 (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.78 (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.69 (s, 3 H,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.27 (d, 9 H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^3J_{\text{PCH}}$ , 9.0 Hz) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 223.0$  (d, CO,  $^2J_{\text{PC}} = 15$  Hz), 222.5 (d, CO,  $^2J_{\text{PC}} = 16$  Hz), 96.1, 94.4, 89.2, 85.7, (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 50.1 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 45.13 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 45.10 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.4, 43.2 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 40.0 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.4 (d,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ,  $^2J = 33$  Hz) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 67$  (s, W-B), 50 (s, B Brücke) und 47 (s, B  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -10.13$  ( $^2J_{\text{WP}} = 340$  Hz) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1915$ , 1865, 1826, 1784  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5. Synthese der zweikernigen silaverbrückten Komplexe 46 und 45

### 5.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6(\text{WH})_2]$ (46)

655 mg  $\text{Li}[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\text{CO})_3]$  (1.03 mmol) wurden in 10 ml THF suspendiert und bei 20 °C mit 126 mg 1,3-Dichlor-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (0.51 mmol) versetzt. Die gelbe Suspension ging dabei unter Braunfärbung in Lösung. Die Lösung wurde für 14 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der braune Rückstand in 10 ml mit Argon gesättigten Wasser gelöst. 2 ml einer im Argonstrom entgasten gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung wurden tropfenweise hinzugegeben, dabei fiel ein gelbbrauner Feststoff aus. Die wässrige Lösung wurde dreimal mit je 10 ml Pentan extrahiert. Die Pentanphase wurde über Celite filtriert und auf  $\frac{1}{3}$  ihres Ursprungsvolumens eingeeengt. Es wurde bei – 78 °C gefällt. Das Lösungsmittel wurde bei dieser Temperatur abdekantiert und der gelbe, mikrokristalline Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 233 mg (0.28 mmol, 54%), gelber mikrokristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 78 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.79$  (m, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.64 (m, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.10 (s, 12 H,  $[(\text{SiCH}_3)_2]_2$ ), –0.10 (s, 6 H  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), –7.17 (s, 2 H, WH,  $^1J_{\text{WH}}$  15 Hz) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 98.5$  (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 93.4, 92.5 (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), –1.7 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $[(\text{SiCH}_3)_2]_2$ ), –6.76 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.36 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = -19.7$  (s,  $[(\text{SiCH}_3)_2]_2$ ), –47.8 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2007, 1909 \text{ cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber. für:  $\text{C}_{22}\text{H}_{282}\text{O}_6\text{Si}_3\text{W}_2$  (MW 856.05  $\text{g mol}^{-1}$ ) C 31.44, H 3.36; gef. C 30.92, H 3.19.

### 5.2 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6(\text{MoH})_2]$ (45)

Analog zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{ SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_6(\text{WH})_2]$  (46) 520 mg  $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Li}(\text{CO})_3)]$  (0.95 mmol) in 9 ml THF mit 116 mg 1,3-Dichlor-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (0.48 mmol).

Ausbeute: 207 mg (0.31 mmol, 65%), rötlicher, mikrokristalliner Feststoff

Schmelzpunkt: 65 °C

$^1\text{H-NMR}$  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.83$  (m, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.69 (m, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.11 (s, 12 H,  $[(\text{SiCH}_3)_2]_2$ ), -0.08 (s, 6 H  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), -5.46 (s, 2 H, MoH) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 228.0$  (s, CO), 100.7 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 95.4, 93.5 (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), -1.8 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $[(\text{SiCH}_3)_2]_2$ ), -6.7 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR (99.36 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -20.3$  (s,  $[(\text{SiCH}_3)_2]_2$ ), -48.0 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2007, 1907 \text{ cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber. für:  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Si}_3\text{Mo}_2$  (667.93  $\text{g mol}^{-1}$ ) C 39.76, H 4.25; gef. C 38.98, H 4.14.

## 6. Ansa-Halbsandwichkomplexe der achten Gruppe

### 6.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$ (58)

$t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$  (536 mg, 1.00 mmol) wurden in THF gelöst (10 ml) und auf  $-78$  °C gekühlt.  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  (200 mg, 1.00 mmol) gelöst in THF (5 ml) wurde innerhalb von 5 min. tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert ( $3 \times 5$  ml). Die vereinten Pentanextrakte wurden auf 4 ml aufkonzentriert und das Produkt durch Kristallisation bei  $-70$  °C über 10 Stunden isoliert.



Ausbeute: 350 mg (0.52 mmol, 52%), oranger kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 120 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.59$  (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.49 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 70.9, 67.7$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ), 1.48 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 67.0, 64.1$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 216.3$  (s, CO), 82.5 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 37.8 (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 35.6 (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 34.4 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{SnC}} = 9$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ), 31.6 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{SnC}} = 17$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (186.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 252$  (s,  $^1J_{\text{SnSn}} = 2045, 1960$  Hz, Fe–Sn), 117 (s,  $^1J_{\text{SnSn}} = 2045, 1960$  Hz, Sn–Sn) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1983, 1931$   $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{ClFeO}_2\text{Sn}_2$  (678.29  $\text{g mol}^{-1}$ ): ber.: C 40.73, H 6.09%; gef. C 40.76, H 6.14%.

## 6.2 [ $\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2$ ] (57)

Eine Lösung aus [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})$ ] (58) (400 mg, 0.59 mmol) in THF (7 ml) wurde auf  $-78$  °C gekühlt. LDA (75 mg, 0.77 mmol, 1.3 eq.) gelöst in THF (4 ml) wurde in einer Portion hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei  $-78$  °C und weitere 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert ( $3 \times 10$  ml). Die Pentanphase wurde im Vakuum auf 10 ml eingengt und das Produkt durch Kristallisation bei  $-70$  °C für 2 h gewonnen.

Ausbeute: 330 mg (0.52 mmol, 87%), hellgelber kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt: 159 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.69$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.65 (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.57 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 70.0, 67.0$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ), 1.33 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 64.5, 62.0$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 217.4$  (s, CO), 91.5 (s,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 88.4 (s, CH,  $^3J_{\text{SnC}} = 14$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),

87.6 (s, CH,  $^2J_{\text{SnC}} = 18$  Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 34.1 (s, CH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{SnC}} = 9$  Hz, *t*Bu<sub>2</sub>), 32.8 (s, C<sub>q</sub>, *t*Bu<sub>2</sub>), 32.6 (s, CH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{SnC}} = 13$  Hz, *t*Bu<sub>2</sub>), 31.5 (s, C<sub>q</sub>, *t*Bu<sub>2</sub>) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (186.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 24$  (s,  $^1J_{\text{SnSn}} = 659, 630$  Hz, Sn–Sn),  $-54$  (s,  $^1J_{\text{SnSn}} = 659, 630$  Hz, Fe–Sn) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1972, 1912$  cm<sup>-1</sup>.

Elementaranalyse ber. für C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>FeO<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (641.83 g mol<sup>-1</sup>): C 43.04, H 6.28%; gef. C 43.23, H 6.29%.

### 6.3 [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})$ ] (57)

Eine Lösung von [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}(\text{CO})_2$ ]<sub>2</sub> (600 mg, 1.35 mmol) in 40 ml THF wurde Natriummetall (540 mg, 23.5 mmol) zugegeben. Die Reaktionsapparatur wurde bei 0 °C für 2.5 h mit Ultraschall behandelt. Die Suspension wurde abfiltriert und innerhalb von 3 h zu einer Lösung aus *t*Bu<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.45 g, 2.70 mmol) in 15 ml THF bei -78 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abgetrennt und der Rückstand mit Pentan extrahiert (3 × 15 ml). Die Pentanextrakte wurden vereinigt und im Vakuum auf 4 ml eingengt. Das Produkt wurde durch Kristallisation bei -30 °C für 10 h erhalten.

Ausbeute: 1.26 g (1.53 mmol, 57%), mikrokristalliner gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 123 °C

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.99$  (s, 5 H, Cp), 1.49 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 70.0, 67.0$  Hz, *t*Bu<sub>2</sub>), 1.48 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 68.5, 66.0$  Hz, *t*Bu<sub>2</sub>) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 203.1$  (s, CO), 85.7 (s, Cp), 37.5 (s, C<sub>q</sub>, *t*Bu<sub>2</sub>), 34.4 (s, CH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{SnC}} = 8.7$  Hz, *t*Bu<sub>2</sub>), 34.0 (s, C<sub>q</sub>, *t*Bu<sub>2</sub>), 31.7 (s, CH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{SnC}} = 18$  Hz, *t*Bu<sub>2</sub>) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (186.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 194$  (s,  $^1J_{\text{SnSn}} = 1627, 1556$  Hz), 116 (s,  $^1J_{\text{SnSn}} = 1627, 1556$  Hz) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1999, 1944$  cm<sup>-1</sup>.

Elementaranalyse ber. für C<sub>23</sub>H<sub>41</sub>ClO<sub>2</sub>RuSn<sub>2</sub> (723.51 g mol<sup>-1</sup>): C 38.18, H 5.71%; gef. C 37.85, H 5.75%.

#### 6.4 [ $\kappa^1$ -Sn*t*Bu<sub>2</sub>Sn*t*Bu<sub>2</sub>-( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)]Ru(CO)<sub>2</sub>] (59)

Eine Lösung aus [ $(\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ru(Sn*t*Bu<sub>2</sub>-Sn*t*Bu<sub>2</sub>Cl)(CO)<sub>2</sub>] (58) (300 mg, 0.36 mmol) in 6 ml THF wurde auf -78 °C gekühlt. Eine Lösung aus LDA (56.3 mg, 0.53 mmol) in 4 ml THF wurde innerhalb von 10 min. unter rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei -78 °C für 3 h gerührt und innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Komponenten der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert (4 × 10 ml). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 7 ml Pentan bei -30 °C umkristallisiert.

Ausbeute 191 mg (0.24 mmol, 67%), hellgelber amorpher Feststoff

Schmelzpunkt: 180 °C

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.13 (m, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.96 (m, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 1.56 (s, 18 H, <sup>3</sup>J<sub>SnH</sub> = 69.0, 72.0 Hz, *t*Bu<sub>2</sub>), 1.32 (s, 18 H, <sup>3</sup>J<sub>SnH</sub> = 61.5, 64.5 Hz, *t*Bu<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 203.9 (s, CO), 95.8 (s, C<sub>q</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 92.9 (s, CH, <sup>3</sup>J<sub>SnC</sub> = 16.6 Hz C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 89.2 (s, CH, <sup>3</sup>J<sub>SnC</sub> = 21.4 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 34.3 (s, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>SnC</sub> = 8.8 Hz *t*Bu<sub>2</sub>), 32.5 (s, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>SnC</sub> = 13.8 Hz *t*Bu<sub>2</sub>), 31.3 (s, C<sub>q</sub>, *t*Bu<sub>2</sub>), 31.1 (s, C<sub>q</sub>, *t*Bu<sub>2</sub>) ppm. <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR (186.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -58 (s), -59 (s) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(C=O)}$  = 1989, 1926 cm<sup>-1</sup>.

Elementaranalyse ber. für C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>RuSn<sub>2</sub> (788.13 g mol<sup>-1</sup>): C 40.21, H 5.87%; gef. C 40.20, H 5.67%.

#### 6.5 [ $(\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Os(CO)<sub>2</sub>(Sn*t*Bu<sub>2</sub>Sn*t*Bu<sub>2</sub>Cl)] (68)

Eine Lösung aus [ $(\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Os(CO)<sub>2</sub>I] (64) (200 mg, 0.46 mmol) in THF (10 ml) wurde mit Kaliumsand bei 0 °C versetzt (190 mg, 4.86 mmol). Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur mit Ultraschall für 2 h behandelt. Die Suspension wurde filtriert und tropfenweise zu einer Lösung aus *t*Bu<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (245 mg 0.46 mmol) in 12 ml THF bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 18 h bei

## Experimentalteil

---

Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Pentan extrahiert ( $3 \times 12$  ml). Die vereinten Pentanextrakte wurden auf 2 ml im Vakuum eingengt und das Produkt bei  $-30$  °C für 12 h kristallisiert.

Ausbeute: 148 mg (0.18 mmol, 40%), hellgelber kristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.95$  (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.49 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 65.5, 68.7$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ), 1.48 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 66.5, 69.7$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 183.4$  (s, CO), 82.8 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 37.1 (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 34.5 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 32.4 (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 31.6 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (186.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 97.8, 20.0$  ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})}$  1992, 1934  $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{ClOsO}_2\text{Sn}_2$  (812.67  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 33.99, H 5.09%; gef. C 35.44, H 5.38%.

### 6.6 [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Os}(\text{CO})_2$ ] (61)

Zu einer Lösung aus [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})$ ] (**68**) (50 mg,  $6.2 \times 10^{-2}$  mmol) in THF (6 ml) wurde LDA (75 mg, 0.77 mmol, 1.3 eq.), gelöst in THF (9 ml) bei  $-40$  °C innerhalb von 2 h hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 3 Stunden bei  $-40$  °C und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert ( $3 \times 4$  ml). Die vereinten Pentanextrakte wurden auf 0.5 ml eingengt das Produkt bei  $-30$  °C für 12 h kristallisiert.

Ausbeute: 15 mg ( $6.2 \times 10^{-2}$  mmol, 31%), gelber kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt 198 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.04$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.92 (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.56 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 72.3, 69.4$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ), 1.30 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 63.1, 60.3$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 184.2$  (s, CO), 97.1 (s, C<sub>q</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 89.4 (s, CH, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 85.9 (s, CH, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 34.4 (s, CH<sub>3</sub>, *t*Bu<sub>2</sub>), 32.5 (s, C<sub>q</sub>, *t*Bu<sub>2</sub>), 31.9 (s, C<sub>q</sub>, *t*Bu<sub>2</sub>), 29.0 (s, C<sub>q</sub>, *t*Bu<sub>2</sub>) ppm. <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (186.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -68.2, -196$  ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(C=O)}$  1982, 1915 cm<sup>-1</sup>.

Elementaranalyse ber. für C<sub>23</sub>H<sub>41</sub>ClOsO<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>RuO<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (777.22 g mol<sup>-1</sup>): C 35.59, H 5.19%; gef. C 35.44, H 5.38%.

### 6.7 Versuchte Synthese von [ $\{\kappa^1\text{-B}_2(\text{NMe}_2)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}$ ] (69)

Mit LDA:

Eine Lösung aus [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl})$ ] (**70**) (20 mg, 0.062 mmol) in 5 ml Diethylether wurde auf -78 °C gekühlt und innerhalb von 10 Min. mit Lithium-diisopropylamid gelöst in 2 ml Diethylether tropfenweise versetzt (8 mg, 0.075 mmol, 1.2 eq.). Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 10 h bei 20 °C gerührt. Das <sup>11</sup>B-NMR Spektrum zeigt keinen Umsatz an. Eine Erwärmung zum Reflux führte zu einer vollständigen Zersetzung der Reaktionsmischung.

Mit *t*BuLi:

Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl})]$  (**70**) (20 mg, 0.062 mmol) in 5 ml Diethylether mit *t*BuLi (39  $\mu\text{l}$ , 1.6 mol/l, 0.062 mmol) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zeigte vollständige Zersetzung des eingesetzten Eduktkomplexes

Mit *n*BuLi:

Die analoge Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl})]$  (**70**) (20 mg, 0.062 mmol) in 5 ml Diethylether mit *n*BuLi (39  $\mu\text{l}$ , 1.6 mol/l, 0.062 mmol) führte zur Zersetzung des eingesetzten Startmaterials.

### 6.8 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-B}_3(\text{NMe}_2)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ (**72**)

#### 6.8.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{B}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Cl})]$ (**71**)

Eine Lösung aus  $(\text{BNMe}_2)_3\text{Cl}_2$  (152 mg 0.47 mmol) in 5 ml Benzol wurde portionsweise mit  $[\text{NBu}_4][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  (300 mg, 0.72 mmol) versetzt und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Komponenten der Reaktionsmischung im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert ( $3 \times 14\text{ ml}$ ). Die vereinten Pentanfraktionen wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch Sublimation im Ultrahochvakuum bei  $2 \times 10^{-6}\text{ mbar}$  und  $70\text{ }^\circ\text{C}$  Badtemperatur gereinigt.

Ausbeute 70 mg (39 %), wachsartiger gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.35$  (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.22, 2.96, 2.86, 2.80, 2.68 2.63 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{BNMe}_2$ ) ppm.  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 72, 49, 43$  ppm.

Mit *tert*-BuLi:

Eine Lösung aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}\}]$  (**71**) (20 mg, 0.053 mmol) in 0.5 ml Toluol wurde mit *tert*-BuLi bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  versetzt (31  $\mu\text{l}$ , 0.053 mmol). Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung für 10 min bei dieser Temperatur gelagert und innerhalb von 15 min auf Raumtemperatur erwärmt und im Anschluss spektroskopisch untersucht.

$^{11}\text{B}$  NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 74, 54, 43$  ppm neben nicht umgesetztem Edukt.

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 4.37 (m,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.35 (m,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ) ppm, sowie Eduktresonanzen

Die Reaktionsmischung wurde mit einem weiteren Äquivalent *tert*-BuLi bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt (31  $\mu\text{l}$ , 0.053 mmol). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte vollständige Zersetzung.

Mit LDA:

Eine Lösung aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}\}]$  (**71**) (20 mg, 0.053 mmol) in 5 ml Toluol wurden mit einer Lösung aus LDA (6 mg, 0.056 mmol) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise versetzt und bei dieser Temperatur für 3 h gerührt und innerhalb von weitem 5 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde noch weitere 10 h bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 74, 54, 43$  ppm, neben nicht umgesetztem Edukt.

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 4.37 (m,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.35 (m,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ) ppm, sowie Eduktresonanzen

Ein Überschuss an LDA führte zur vollständigen Zersetzung des eingesetzten Materials

Mit LiHMDS:

Eine Lösung aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}\}]$  (**71**) (80 mg, 0.211 mmol) in 10 ml Toluol wurde mit einer Lösung aus LiHMDS (70 mg, 0.42 mmol) in 5 ml Toluol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise versetzt und im Anschluss innerhalb von 5 h auf Raumtemperatur erwärmt.

$^{11}\text{B}$ -NMR 128.4 MHz:  $\delta = 74, 54, 43$  ppm, neben nicht umgesetztem Edukt.

Man rührte für weitere 5 Stunden bei 20 °C. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte vollständige Zersetzung der Reaktionsmischung an.

### 6.9 [ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ] $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})$ (74)

Eine Lösung aus 500 mg [ $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Ru}(\text{CO})_2\}_2$ ] (1.13 mmol) in 20 ml THF 130 mg metallischen Natrium (5.66 mmol, 5 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h mit Ultraschall bei 0 °C behandelt. Die Suspension wurde abfiltriert und tropfenweise innerhalb einer Stunde zu einer gerührten Lösung von 463 mg  $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$  (2.47 mmol) in 20 ml bei Raumtemperatur zugegeben. Im Anschluss wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert ( $3 \times 10$  ml). Die vereinten Pentanextrakte wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei 120°C und  $1 \times 10^{-2}$  mbar kurzwegdestilliert.

Ausbeute: 735 mg (1.97 mmol, 87%), hellgelbes Öl, das bei Raumtemperatur langsam zu einem gelben Feststoff kristallisiert.

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.67$  (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.58 (s, 6 H,  $^2J_{\text{SiH}}$  4.1 Hz,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.49 (s, 6 H,  $^2J_{\text{SiH}}$  6.0 Hz,  $^3J_{\text{SiH}}$  1.9 Hz  $\text{SiMe}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 201.7$  (s, CO), 86.8 (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.3 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiMe}_2$ ), 3.2 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiMe}_2$ ), ppm.  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 28, 2$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})}$  2006, 1942  $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{RuSi}_2$  (373.94  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 35.33 H 4.58%; gef. C 35.90, H 4.78%.



**6.10 [ $\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2$ ] (73)**

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl})]$  (74) (100 mg, 0.27 mmol) wurde in 30 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. LDA (30.6 mg, 0.29 mmol, 1.1 equiv.) in THF (5 ml) innerhalb von 5 min zugetropft und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt (3 h). Im Anschluss wurde noch für 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan ( $3 \times 10$  ml) extrahiert. Die vereinten Pentanextrakte wurden auf ein Volumen von 2 ml eingengt und das Produkt durch Umkristallisation bei  $-30$  °C für 12 h erhalten.

Ausbeute 50 mg (0.15 mmol, 55%), hellgelber, kristalliner Feststoff.

Schmelzpunkt 94 °C, Zersetzung 157 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.2$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.56 (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 0.57 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.13 ppm (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiMe}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 202.8$  (s, CO), 95.6 (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ) 91.0 (s,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 86.0 (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $-0.34$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiMe}_2$ ),  $-3.0$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiMe}_2$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -21.1$ ,  $-75.8$  ppm IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1994$  (s),  $1926$  (s)  $\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse ber.  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{RuO}_2\text{Si}_2$  ( $337.48 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 39.15, H 4.78%; gef. C 39.10, H 5.13%.

## 6.11 Versuchte Synthese von $[\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{(CO)}_2\text{Os}]$ (75)

Eine Lösung aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2\text{I}]$  **64** (200 mg, 0.46 mmol) in THF (10 ml) wurde mit Kaliumsand bei 0 °C versetzt (190 mg, 4.86 mmol). Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur mit Ultraschall für 2 h behandelt. Die Suspension wurde filtriert und tropfenweise zu einer Lösung aus  $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$  (128 mg 0.68 mmol) in 5 ml THF bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Probe der Reaktionsmischung die vom Lösungsmittel befreit wurde zeigte keinerlei Umsatz an. Eine Erwärmung auf 60 °C für 10 h zeigte keinerlei Veränderung der Zusammensetzung.

## 7. Synthese der Chalcogen *ansa*-Halbsandwichkomplexe

### 7.1 $[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-O-Sn}t\text{Bu}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (77)

$[\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Fe}(\text{CO})_2]$  **57** (100 mg, 0.16 mmol) wurde in Benzol gelöst (2 ml) und für 2 Tage unter einer Atmosphäre aus getrockneter Luft gerührt ( $\text{P}_2\text{O}_5$ -Trockenrohr). Das Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert ( $2 \times 5$  ml). Die vereinten Pentanphasen wurden auf 2 ml im Vakuum eingeeengt und das Produkt durch Kristallisation bei  $-70$  °C für 10 h erhalten.

Ausbeute: 15 mg, (23  $\mu\text{mol}$ , 15%), hellgelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 181 °C

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.54$  (m, 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.56 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 73.3, 70.0$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ), 1.28 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 79.9, 75.6$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 215.9$  (s, CO), 88.3 (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 85.1 (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 39.2 (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 34.6 (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 31.2 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 31.0 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (186.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 335$  (s, Fe–Sn),  $-24$  (s, Sn–Sn) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1976$  (s), 1925 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber.  $C_{23}H_{40}FeO_3Sn_2$  ( $657.83 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 41.99, H 6.13%; gef. C 42.60, H 6.35%.

## 7.2 [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-S-Sn}t\text{Bu}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}\}\text{Fe(CO)}_2$ ] (78)

Eine Lösung aus [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\}\text{Fe(CO)}_2$ ] **57** (100 mg, 0.16 mmol) in Benzol (2 ml) wurde mit elementarem Schwefel versetzt (6 mg, 1.88 mmol, 1.2 eq.) und für 10 h gerührt. Die Aufarbeitung wurde analog **77** durchgeführt.

Ausbeute: 80 mg (119  $\mu\text{mol}$ , 75%), gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 167 °C

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 4.76$  (m, 2 H,  $C_5H_4$ ), 4.40 (m, 2 H,  $C_5H_4$ ), 1.54 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 74.2, 70.9 \text{ Hz}$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 1.28 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 80.0, 76.5 \text{ Hz}$ ,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 215.8$  (s, CO), 96.9 (s,  $C_q$ ,  $C_5H_4$ ), 91.7 (s, CH,  $C_5H_4$ ), 84.4 (s, CH,  $C_5H_4$ ), 38.2 (s,  $C_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 33.8 (s,  $C_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 31.6 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 31.1 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (186.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 352$  (s,  $^2J_{\text{SnSn}} = 189 \text{ Hz}$ , Fe–Sn), 52 (s,  $^2J_{\text{SnSn}} = 189 \text{ Hz}$ , Sn–Sn) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1982, 1937 \text{ cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber.  $C_{23}H_{40}FeO_2SSn_2$  ( $673.89 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 40.99, H 5.98, S 4.76%; gef. C 40.41, H 6.27, S 4.01%.

## 7.3 [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Se-Sn}t\text{Bu}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}\}\text{Fe(CO)}_2$ ] (79)

Eine Lösung aus [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\}\text{Fe(CO)}_2$ ] **57** (100 mg, 0.16 mmol) in Benzol (2 ml) wurde mit 38 mg grauem Selen versetzt (0.48 mmol, 3 eq.) und für 2 h mit Ultraschall behandelt, Im Anschluss wurde für 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan suspendiert (5 ml) und über Celite

## Experimentalteil

---

filtriert um überschüssiges Selen abzutrennen. Die Isolierung des Produktes erfolgte durch Umkristallisation bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 24 h.

Ausbeute: 68 mg (94  $\mu\text{mol}$ , 61%), oranger Feststoff.

Schmelzpunkt:  $159\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.82$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $4.40$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $1.52$  (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 74.2, 70.9$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ),  $1.28$  (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 80.4, 76.8$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 216.0$  (s, CO),  $97.4$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $92.7$  (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $84.0$  (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $37.4$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $33.6$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $31.8$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $31.2$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (186.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 345$  (s,  $^1J_{\text{SnSe}} = 939$  Hz,  $^2J_{\text{SnSn}} = 174$  Hz, Fe–Sn),  $52$  (s,  $^1J_{\text{SnSe}} = 1369$  Hz,  $^2J_{\text{SnSn}} = 174$  Hz, Sn–Sn) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1982, 1937$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber.  $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{FeO}_2\text{SeSn}_2$  ( $720.79\text{ g mol}^{-1}$ ): C 38.33, H 5.59%; gef. C 38.47, H 5.61%.

### 7.4 [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Te-Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Fe}(\text{CO})_2$ ] (80)

Eine Lösung von [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Fe}(\text{CO})_2$ ] **57** (100 mg, 0.16 mmol) in Benzol (2 ml) wurde mit Tellur versetzt (40 mg, 0.31 mmol, 2 eq.) und auf  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 3 Tage unter Rühren erwärmt. Die Aufarbeitung wurde analog **79** durchgeführt.

Ausbeute: 79 mg (0.1 mmol, 66%), gelber Feststoff.

Schmelzpunkt:  $149\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.88$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $4.41$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $1.18$  (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 73.7, 70.6$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ),  $1.28$  (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 80.5, 77.0$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 216.3$  (s, CO),  $99.1$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $94.8$  (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $83.6$  (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $35.8$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $32.9$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $32.0$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $31.4$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR-(186.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 316$  (s,  $^1J_{\text{SnTe}} = 2183$  Hz,  $^2J_{\text{SnSn}} = 105$  Hz, Fe–Sn), 20 (s,  $^1J_{\text{SnTe}} = 3526$  Hz,  $^2J_{\text{SnSn}} = 105$  Hz, Sn–Sn) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1979, 1929$   $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber.  $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{FeO}_2\text{Sn}_2\text{Te}$  ( $769.43$  g  $\text{mol}^{-1}$ ): C 35.90, H 5.24%; gef. C 36.26, H 5.38%.

### 7.5 [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-O-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2$ ] (81)

Eine Lösung aus [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2$ ] **59** (100 mg, 0.13 mmol) in Benzol (3 ml) wurde für zwei Tagen unter einer Atmosphäre aus getrockneter Luft gerührt ( $\text{P}_2\text{O}_5$ -Trockenrohr). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinten Pentanphasen wurden auf 2 ml Gesamtvolumen eingengt und bei  $-30$  °C für 12 h zur Kristallisation gelagert.

Ausbeute: 34.4 mg (0.43 mmol, 34 %), hellgrauer Feststoff.

Schmelzpunkt: 169 °C.

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.98$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.88 (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.53 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 74.0, 71.0$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ), 1.27 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 79.0, 75.5$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 203.0$  (s, CO), 104.6 (s,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 90.3 (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 89.4 (s, 2 x CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 37.8 (s, 2  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 34.8 (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 31.4 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 31.4 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (186.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 306$  (s,  $^2J_{\text{SnSn}} = 417, 398$  Hz), 40 (s,  $^2J_{\text{SnSn}} = 417, 398$  Hz) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1992, 1937$   $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber.  $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{RuSeSn}_2$  ( $804.13$  g  $\text{mol}^{-1}$ ): C 39.29, H 5.73 %; gef. C 39.40, H 5.78 %.

### 7.6 [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-S-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2$ ] (**82**)

Eine Lösung von [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2$ ] **59** (100 mg, 0.13 mmol) in Benzol (3 ml) wurde mit elementarem Schwefel (4.10 mg, 15,8  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und mit Ultraschall für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung wurde Analog **81** durchgeführt.

Ausbeute: 70.1 mg (85.0  $\mu\text{mol}$ , 67 %), weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 158 °C

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.10$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.84 (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.53 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 75.7, 72.3$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ), 1.28 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 80.1, 78.3$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 204.5$  (s, CO), 99.9 (s,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 93.6 (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 88.4 (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 36.2 (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 33.8 (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 31.4 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 31.0 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (186.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 299$  (s,  $^1J_{\text{SnSn}} = 209, 200$  Hz), 43 (s,  $^1J_{\text{SnSn}} = 210, 201$  Hz) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1994, 1950, 1928$   $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber.  $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{RuSSn}_2$  (804.13  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 38.41, H 5.61 %; gef. C 38.46, H 5.64 %.

### 7.7 [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Se-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2$ ] (**83**)

Eine Lösung aus [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2$ ] **59** (100 mg, 0.13 mmol) in Benzol (2 ml) wurde mit grauem Selen versetzt (30.0 mg, 0.38 mmol) und für zwei Tage im Ultraschallbad behandelt. Die Aufarbeitung wurde Analog **82** durchgeführt.

Ausbeute: 60.0 mg (69.2  $\mu\text{mol}$ , 55 %), gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 148 °C

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.17$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.83 (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.52 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 76.0, 72.5$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ), 1.28 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 80.0, 77.0$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 203.0$  (s, CO), 100.4 (s,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 95.5 (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 88.4 (s, CH,

$C_5H_4$ ), 35.7 (s,  $C_q$ ,  $tBu_2$ ), 34.0 (s,  $C_q$ ,  $tBu_2$ ), 31.9 (s,  $CH_3$ ,  $tBu_2$ ), 31.5 (s,  $CH_3$ ,  $tBu_2$ ) ppm.  
 $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (186.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 282$  (s), 35 (s,  $^1J_{SnSn} = 189, 181$  Hz) ppm. IR  
 (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 1995, 1952, 1928$   $cm^{-1}$ .

Elementaranalyse ber.  $C_{23}H_{40}O_2RuSeSn_2$  (867.09  $g\ mol^{-1}$ ): C 36.06 H 5.26 %; C 36.82, H 5.62 %.

## 8. Oxidative Addition an $[Pd(CNtBu)_2]$

### 8.1 $[{\kappa^1-Sn^tBu_2-Pd(CN^tBu)_2-Sn^tBu_2-(\eta^5-C_5H_4)}\}Fe(CO)_2]$ (85)

Eine Lösung aus  $[{\kappa^1-Sn^tBu_2Sn^tBu_2-(\eta^5-C_5H_5)}\}Fe(CO)_2]$  **59** (100 mg, 156  $\mu$ mol) in Benzol (2 ml) wurde mit  $[Pd(CN^tBu)_2]$  (45 mg, 156  $\mu$ mol) versetzt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Pentan ( $3 \times 15$  mL) extrahiert. Die vereinten Pentanfraktionen wurden auf 5 ml eingeeengt und das Produkt bei  $-30$  ° für 12 h kristallisiert.

Ausbeute: 90 mg (98  $\mu$ mol, 63%), oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: 180 °C (Zersetzung).

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 5.26$  (m, 2 H,  $C_5H_4$ ), 4.70 (m, 2 H,  $C_5H_4$ ), 1.74 (s, 18 H,  $^3J_{SnH} = 56.5, 54.0$  Hz,  $tBu_2$ ), 1.52 (s, 18 H,  $^3J_{SnH} = 56.6, 54.1$  Hz,  $tBu_2$ ), 0.98 (s, 18 H,  $CN^tBu$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 220.7$  (s, CO), 102.9 (s,  $C_q$ ,  $C_5H_4$ ), 93.1 (s, CH,  $C_5H_4$ ), 84.1 (s, CH,  $C_5H_4$ ), 56.3 (s,  $C_q$ ,  $CN^tBu$ ), 35.2 (s,  $CH_3$ ,  $^2J_{SnC} = 15$  Hz,  $tBu_2$ ), 34.5 (s,  $C_q$ ,  $tBu_2$ ), 33.2 (s,  $CH_3$ ,  $^2J_{SnC} = 12$  Hz,  $tBu_2$ ), 30.7 (s,  $C_q$ ,  $tBu_2$ ), 29.6 (s,  $CH_3$ ,  $CN^tBu$ ) ppm.  $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (186.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 330$  (s), 141 (s) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 2160$  (m, CN), 2144 (m, CN), 1954 (m, CO), 1901 (m, CO)  $cm^{-1}$ .

Elementaranalyse ber.  $C_{33}H_{58}FeN_2O_2PdSn_2$  (914.51  $g\ mol^{-1}$ ): C 43.34, H 6.39, N 3.06%; gef. C 43.35, H 6.40, N 3.09%.

### 8.2 [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2$ ] (85)

Eine Lösung von [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2$ ] **59** (100 mg, 0.13 mmol) in Benzol (4 ml) wurde mit [ $\text{Pd}(\text{CN}t\text{Bu})_2$ ] (36.0 mg, 0.13 mmol) versetzt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert (3 x 10 ml). Die Pentanphasen wurden auf 2 ml eingengt und das Produkt bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  für 12 h kristallisiert.

Ausbeute: 106 mg (0.11 mmol, 87 %), gelber Feststoff.

Schmelzpunkt:  $178\text{ }^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.65$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $5.15$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $1.73$  (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 58.8, 56.3$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ),  $1.50$  (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 56.6, 54.5$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ )  $0.97$  (s, 18 H,  $t\text{Bu}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 207.8$  (s, CO),  $150.7$  (s,  $\text{C}_q$ , NC),  $106.6$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $96.0$  (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $88.7$  (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $56.6$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $\text{NC}t\text{Bu}_2$ ),  $35.7$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $33.5$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $33.0$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $31.2$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $29.9$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (186.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 250$  (s),  $136$  (s). IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})}$  1994, 1971, 1952, 1913  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{(\text{N}=\text{C})} = 2161, 2144\text{ cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber.  $\text{C}_{33}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{PdRuSn}_2$  ( $962.06\text{ g mol}^{-1}$ ): C 41.30, H 6.09, N 2.92 %; gef. C 41.20, H 6.18, N 2.58 %.



## 9. Ansa-Halbsandwichkomplexe der 10. Gruppe

### 9.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})]$ (99)

Eine Lösung aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{CO})]$  (100 mg, 0.33 mmol) in 5 ml THF wurde mit 2.35 ml, 0.28 mol/l frisch präparierte Natriumnaphtalid-Lösung tropfenweise bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 h erwärmt und innerhalb von 5 min zu einer Lösung aus  $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$  (1.45 g, 2.70 mmol) in 5 mL THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan ( $3 \times 5$  ml) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 2 ml Pentan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 12 h umkristalliert.

Ausbeute: 125 mg (0.20 mmol, 30%), tiefroter Feststoff.

Schmelzpunkt:  $157\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.38$  (s, 5 H, Cp), 1.46 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 75.0, 71.0$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ), 1.44 (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 74.0, 70.0$  Hz,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 194.0$  (s, CO), 90.9 (s, Cp), 38.4 (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 35.9 (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ), 33.5 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ) 31.6 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (186.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 219$  (s,  $^1J_{\text{SnSn}} = 1735, 1652$  Hz), 116 (s,  $^1J_{\text{SnSn}} = 1735, 1652$  Hz) ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1980\text{ cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber.  $\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{ClNiOSn}_2$  ( $653.12\text{ g mol}^{-1}$ ): C 40.46, H 6.33%; gef. C 40.37, H 6.54%.

### 9.2 [ $\{\kappa^1\text{-Sn}t\text{BuSn}t\text{Bu}_2\text{Sn}t\text{Bu}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{(CO)Ni}$ ] (100)

Eine Lösung von [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{-Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl})(\text{CO})$ ] (100 mg, 0.15 mmol) in 8 ml THF wurde auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und mit LDA (21 mg, 0.2 mmol) in 2 ml THF tropfenweise innerhalb von 5 Minuten versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  für 2 h gerührt und über 10 h auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Silicagel mit Hexan als Laufmittel. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 1 ml Pentan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert.

Ausbeute: 65 mg (0.08 mmol, 50%), oranger Feststoff.

Schmelzpunkt:  $158\text{ }^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.64$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $5.34$  (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $1.58$  (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 61.4, 64.2\text{ Hz}$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $1.51$  (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 66.7, 63.8\text{ Hz}$ ,  $t\text{Bu}_2$ )  $1.43$  (s, 18 H,  $^3J_{\text{SnH}} = 65.0, 63.06\text{ Hz}$ ,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 193.9$  (s, CO),  $98.93$  (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $98.5$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $96.4$  (s, CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ),  $35.4$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $34.7$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $33.7$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $33.5$  (s,  $\text{CH}_3$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $33.1$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ),  $32.9$  (s,  $\text{C}_q$ ,  $t\text{Bu}_2$ ) ppm.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (186.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 249$  (s),  $73$  (s),  $48$  (s), ppm. IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1976\text{ cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber.  $\text{C}_{41}\text{H}_{58}\text{OSn}_3$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ): C 43.06, H 6.94%; gef. C 41.9, H 6.96%.

### 9.3 Versuchte Synthese von [ $\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{(CO)Ni}$ ] (101)

#### 9.3.1 [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})(\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})$ ] (99)

Eine Lösung aus [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})_2$ ] (100 mg, 0.33 mmol) in 10 ml THF wurde mit 9 ml, 0.1 mol/l frisch präparierte Natriumnaphthalid-Lösung tropfenweise bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 Stunden erwärmt und innerhalb von 5 min zu einer Lösung aus  $\text{Si}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$  (1.45 g, 7.74 mmol) in 5 ml THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur

erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 × 5 ml) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 70°C und 1×10<sup>-2</sup> mbar kurzwegdestilliert.

Ausbeute: 20 mg (11 %) rotbraunes Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.01 ppm (m, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.48 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.45 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

Das so gewonnenen Material wurden in 5 ml THF gelöst und bei – 78 °C mit LDA (7 mg, 0.07 mmol, 1 eq.) umgesetzt. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des im Vakuum vom Lösungsmittel befreiten Rohprodukts konnten nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

## 10. Polymerisationsexperimente:

### 10.1 [ $\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2\}_n$ (87)

[ $\{\kappa^1\text{-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Ru}(\text{CO})_2$ ] (42 mg, 0.12 mmol) wurde für 2 h auf 150 °C erhitzt (ohne Lösungsmittel). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der hellgelbe Feststoff in 2 ml Hexan suspendiert und für 30 min. mit Ultraschall behandelt. Die weiße Suspension wurde mit Hexan und kaltem THF gewaschen. (3 × 12 ml). Das weiße amorphe Material wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 25 mg (0.074 mmol, 60%) weißer amorpher Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.31 (m, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.25 (m, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.43 (s, CH<sub>3</sub>, SiMe<sub>2</sub>), 0.34 ppm (s, CH<sub>3</sub>, SiMe<sub>2</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (99.4, MHz, 358 K, D<sub>8</sub>-THF): δ = 0.37, –18.39 ppm. GPC M<sub>w</sub> = 2.44 × 10<sup>4</sup>, M<sub>n</sub> = 7.54 × 10<sup>3</sup> g mol<sup>-1</sup> M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.6

Elementaranalyse ber. [C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>RuO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sub>n</sub>: C 39.15, H 4.78%; gef. C 39.10, H 5.13%.

### 10.2 Polymerisationsversuche der zinnverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe 57, 59 und 61

Mit Karstedt's Katalysator:

50 mg des jeweiligen *ansa*-Halbsandwichkomplexes wurde in 5 ml Benzol gelöst und mit 2 mol % Karstedt's Katalysator als 2.1-2.5 % Lösung in Xylol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. <sup>1</sup>H-NMR spektroskopische Untersuchungen konnten jedoch nur Eduktresonanzen nachweisen.

Mit *n*BuLi:

50 mg des jeweiligen *ansa*-Halbsandwichkomplexes wurden in 5 ml Benzol gelöst und mit 2 mol % *n*BuLi als 1.6 molare Lösung in Hexan versetzt. <sup>1</sup>H-NMR spektroskopische Untersuchungen zeigten neben Eduktresonanzen noch komplexe Signalgruppen an, die Zersetzungsprodukten entsprechen. Eine Eintrübung der Reaktionsmischung die der Entstehung höhermolekularer Produkte zugeordnet werden könnte, wurde zu keiner Zeit beobachtet.

---

## **Teil 2 Alkinanaloge Verbindungen des Bors**

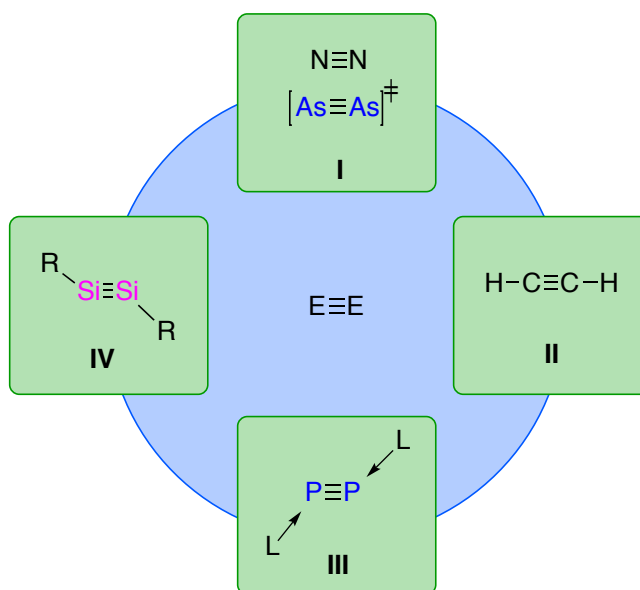
## VI Einleitung

### 1. Verbindungen mit homodinuklearen Dreifachbindungen der Hauptgruppenelemente

Mit Ausnahme des Distickstoffmoleküls, welches als reaktionsträges Gas in der Atmosphäre vorkommt und den Derivaten des reaktiven aber bei Standardbedingungen (20 °C/ 1 bar) metastabilen Acetylens, sind Verbindungen mit homodinuklearen Dreifachbindungen in der Natur nicht bekannt. Die Fähigkeit mit sich selbst und anderen Elementen Doppel- und Dreifachbindungen auszubilden, erklärt die dominierende Stellung des Kohlenstoffs innerhalb der Hauptgruppenelemente und bildet die Grundlage der heute bekannten umfassenden Chemie der Olefine und Alkine und ihre industrielle Bedeutung. Im Vergleich dazu ist die Tendenz der schwereren Hauptgruppenelemente mit sich selbst und anderen Elementen Mehrfachbindungen auszubilden, deutlich schwächer ausgeprägt. Die über mehrere Jahrzehnten erfolglose Suche nach homo- und heterodinuklearen Mehrfachbindungssystemen der schwereren Homologen führte sogar zur Formulierung der „Doppelbindungsregel“ welche besagt, dass Hauptgruppenelemente aufgrund der ausgeprägten Pauli-Repulsion der Rumpfelektronen, ab der zweiten Periode keine stabilen  $\pi$ -Bindungen miteinander ausbilden.<sup>[92]</sup> Durch die Anwendung bestimmter Synthesestrategien gelang es in den letzten 40 Jahren, trotz der inhärenten Neigung der höheren Homologen der Mehrfachbindungssituation durch Oligomerisierung auszuweichen, zahlreiche Verbindungen mit Doppel- und Dreifachbindungscharakter der schweren Hauptgruppenelemente der 13, 14 und 15. Gruppe darzustellen, bzw. diese nachzuweisen.<sup>[93]</sup> Dies gelingt entweder durch *in situ* Charakterisierung derartiger Verbindungen in hochverdünnten Gasphasen oder mithilfe von Edelgasmatrixisolationstechniken. Zur Synthese von raumtemperaturstabilen Vertretern wird gewöhnlich auf die Methode der kinetischen Stabilisierung zurückgegriffen. Dabei wird zur Unterbindung der favorisierten Oligomerisierungsreaktion auf große raumfüllende Liganden zurückgegriffen, welche die Bindungssituation durch ihren Platzbedarf abschirmen.

## 2. Struktur motive und Darstellung von Verbindungen mit homodinuklearer Dreifachbindungen

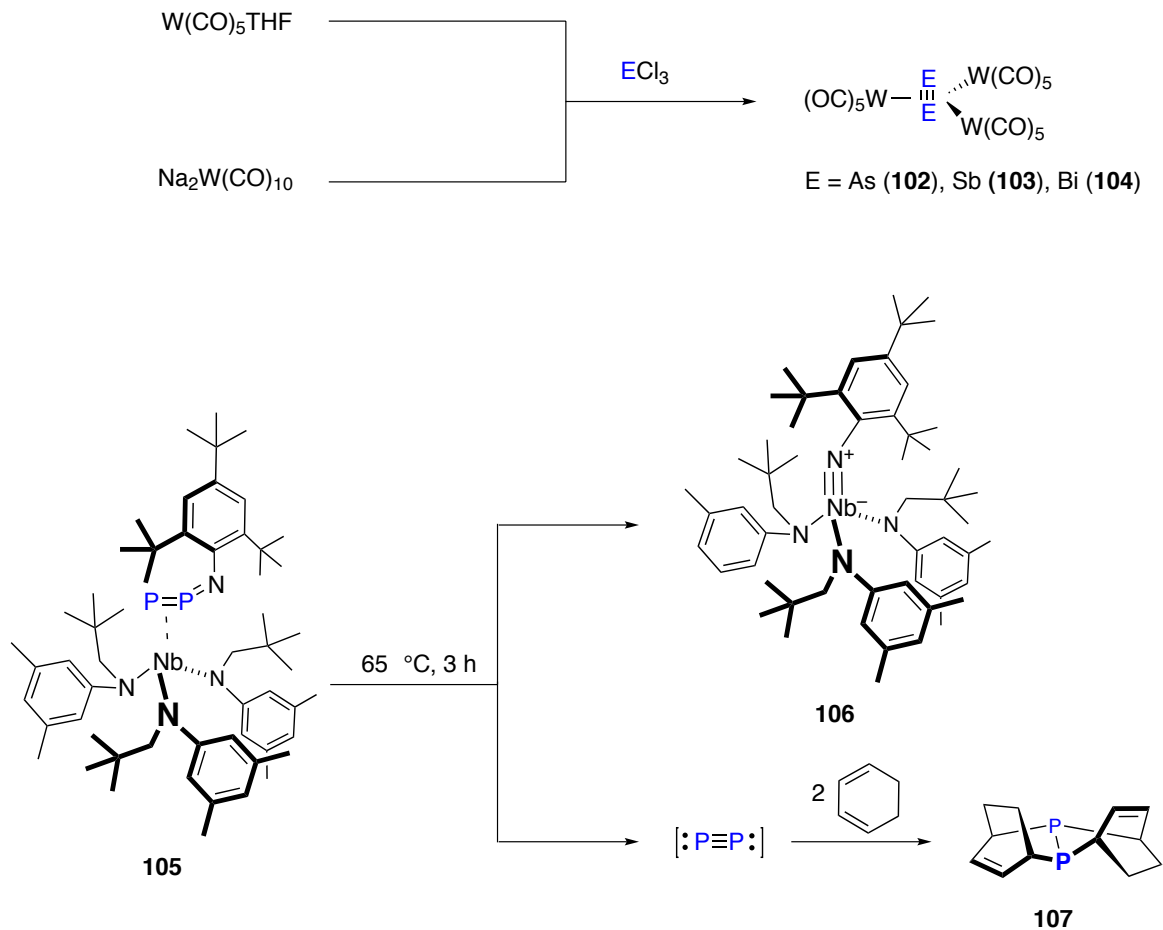
Verbindungen mit formalen Dreifachbindungen lassen sich in vier grundsätzliche Strukturklassen unterteilen (Abbildung 77).



**Abbildung 77** Einteilung der auftretenden Struktur motive von Molekülen mit homodinuklearen Dreifachbindungen.

Strukturtyp **I** umfasst dinukleare Molekülverbindungen ohne zusätzliche Substituenten oder Donoren. Aufgrund ihrer elektronischen Struktur (Elektronenoktett) wird dieses Strukturmotiv von Pnictogenen der 15. Gruppe ausgebildet. Neben dem ubiquitär in der Natur vorkommenden inerten Distickstoff sind solche Molekülverbindungen der höheren Pnictogene wie beispielsweise  $P_2$  und  $As_2$  allerdings nur bei sehr hohen Temperaturen in der Gasphase stabil. So liegen selbst bei  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  noch  $P_2$  und  $P_4$  als nahezu 1:1 Gemisch miteinander im Gleichgewicht vor.<sup>[94]</sup> Huttner und Mitarbeitern, gelang es die schwereren Homologen Arsen, Antimon und Bismut in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallfragmenten zu stabilisieren.<sup>[95]</sup> Zur Gewinnung von  $P_2$  als Synthesebaustein ist die Hochtemperaturpyrolyse von  $P_4$  ungeeignet. In jüngster Zeit konnten Cummins und Mitarbeiter den Niobdiphosphaazidkomplex

$[(\eta^2-2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NPP})\text{Nb}\{\text{N}(\text{CH}_2t\text{Bu})-3,5-\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\}_3]$  **105** darstellen, der unter sehr milden Bedingungen  $\text{P}_2$  freisetzt, welches schließlich in einer doppelten [4+2] Diels-Alder Reaktion mit 1,3-Cycloheptadien weiterreagiert (Abbildung 78).<sup>[96]</sup>

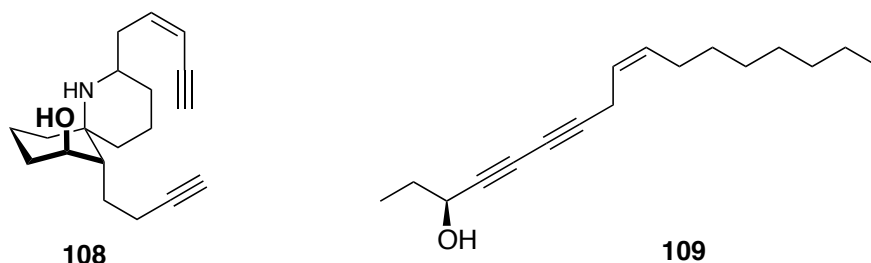


**Abbildung 78** Stabilisierung der schweren diatomaren Pnictogene durch Koordination an ein Wolframpentacarbonylfragment, sowie *in-situ* Darstellung von  $\text{P}_2$  durch Thermolyse des Niobdiphosphaazidkomplexes **105** durch Cummins und Mitarbeiter.<sup>[96]</sup>

Im Strukturtyp **II** werden das Acetylen und seine Derivate zusammengefasst. Ein Charakteristikum der kohlenstoffbasierten Systeme ist ihre lineare Geometrie zwischen der  $\text{C}_2$ -Einheit und den gebundenen Liganden sowie dem damit verbundenen guten Überlappungsintegral zwischen den beiden orthogonal aufeinander stehenden  $\pi$ -Orbitalen. Acetylen ist in der Biosphäre der Erde unbekannt. Spektroskopisch wurden sein Vorkommen im Interstellarraum<sup>[97]</sup>, sowie in der Atmosphäre des Jupiters nachgewiesen.<sup>[98]</sup> Hingegen wird die Alkinyleinheit in vielen von Pilzen, Tieren, Pflanzen und Mikroorganismen produzierten Naturstoffen gefunden. Beispielsweise enthält die Haut des Pfeilgiftfrosches *Dendrobates*



*histrionicus* das Alkaloid Histrionicotoxin welches von der Amphibie als Verteidigungsgift eingesetzt wird (Abbildung 79).<sup>[99]</sup> Insgesamt sind circa 1000 Verbindungen natürlichen Ursprungs bekannt, welche eine oder mehrere Alkinfunktionen enthalten.<sup>[100]</sup>



**Abbildung 79** Histrionicotoxin **108** (links) aus dem Pfeilgiftfrosch *Dendrobates histrionicus* und Falcarinol **109** (rechts) isoliert aus Karotten (*Daucus carota*).<sup>[100]</sup>

Die erste Synthese der Stammverbindung Acetylen gelang *Wöhler* durch Umsetzung von  $\text{CaC}_2$  mit Wasser. Industriell spielt dieses Verfahren allerdings keine Rolle mehr aufgrund der energieintensiven Herstellung von Calciumcarbid aus Koks und Calciumoxid. Die Technische Gewinnung erfolgt heute durch Hochtemperaturpyrolyse von Methan bei  $1500\text{ °C}$ .<sup>[101]</sup> In den 1930er Jahren war Acetylen aufgrund seiner Darstellbarkeit aus Kohle neben dem Steinkohleteer eine der wichtigsten Basischemikalien der chemischen Industrie.

Die schweren Homologen der 13. und 14. Hauptgruppe bilden gemeinsam die Strukturklasse **III** der gewinkelten „trans-bent“-Derivate als Homologe der leichteren Gruppenelemente Bor und Kohlenstoff mit kovalent gebundenen Reste an der zentralen  $\text{E}_2$ -Einheit. Viele dieser Moleküle konnten erst vor wenigen Jahren dargestellt werden. Als Meilenstein der Hauptgruppenelementchemie kann die Darstellung der ersten Verbindung mit Silicium–Silicium Dreifachbindung bezeichnet werden. Einen ersten Hinweis auf ein intermediär auftretendes Dimethyldisilin konnten *West* und Mitarbeiter durch die Thermolyse der Vorläuferverbindung **110** und anschließender Abfangreaktion erhalten.<sup>[102]</sup> Dabei wurde zunächst durch eine Retro-Elektrocyclisierungsreaktion unter Bildung des 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalins **111** als thermodynamischer Triebkraft das Dimethyldisilin freigesetzt, welches schließlich *in situ* mit Anthracen in einer doppelten [4+2]-Cycloaddition zum Produkt **112** abgefangen werden konnte (Abbildung 80).

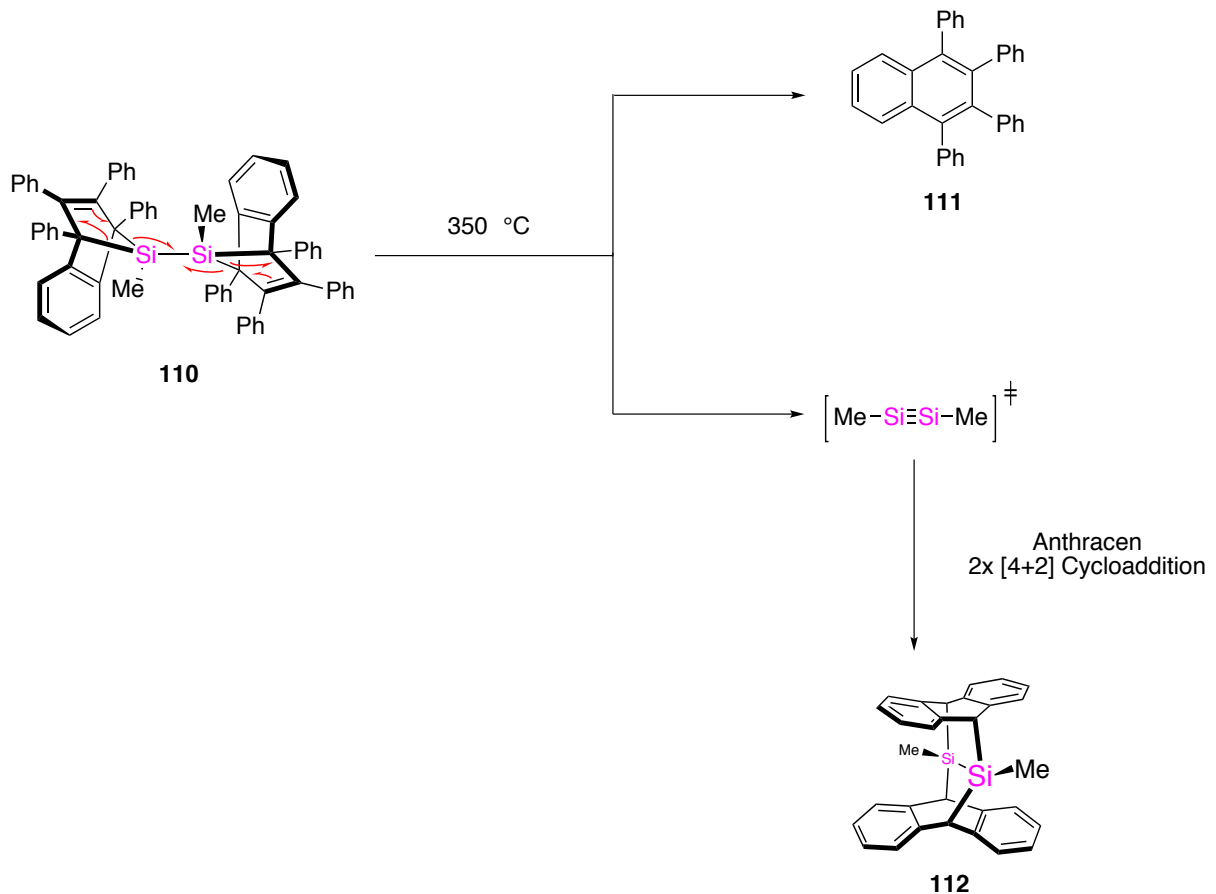


Abbildung 80 *In-situ* Generierung von Dimethyldisilin mit anschließender [4+2] Cycloaddition.

Schließlich gelang die Synthese eines isolierbaren Disilins durch *Wiberg* und Mitarbeiter durch reduktive Enthalogenerung eines Disilens. Die Existenz der Verbindung konnte in Lösung durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektroskopie und Massenspektrometrie belegt werden.<sup>[103]</sup> Die erfolgreiche Darstellung eines auch röntgenstrukturell charakterisierten Disilins **113** gebührt allerdings *Sekiguchi* und Mitarbeiter. Die Synthese gelingt durch Reduktion mit Kaliumgraphit des Tetrabromdisilans **112** mit sterisch anspruchsvollen Resten (Abbildung 81).<sup>[104]</sup>

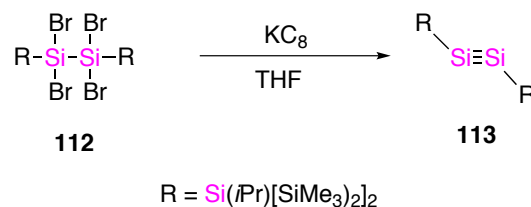
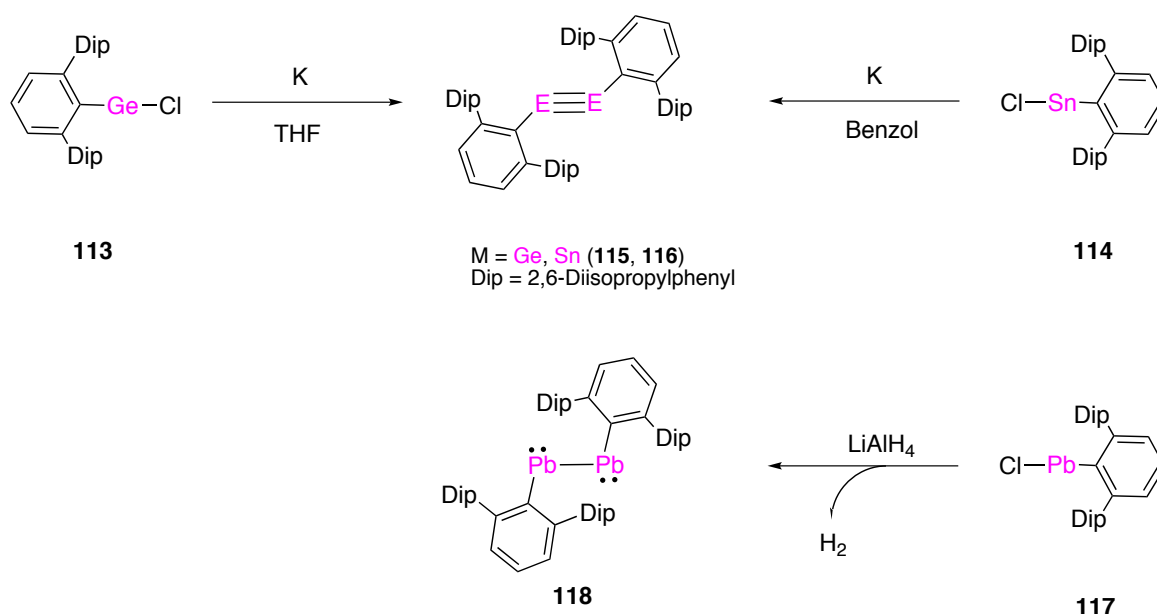


Abbildung 81 Synthese des Disilins **113** durch Enthalogenerung des Tetrabromsilans **112**.

Röntgenstrukturelle Daten der Verbindung zeigen einen Si–Si Bindungsabstand von 2.0622(9) Å, der eine deutliche Bindungsverkürzung zu bekannten Disilenen (2.14–2.29 Å) zeigt.<sup>[105]</sup> Auch Studien zur Bindungsordnung ergeben einen Wiberg Bindungsindex von 2.618 und bestätigen damit den Dreifachbindungscharakter des Disilins **113**. Seine Stabilität erhält **113** durch die sterisch anspruchsvollen Reste an der Si<sub>2</sub>-Einheit, welche die Bindungssituation besonders gut gegenüber einer intermolekularen Reaktion abschirmen.

Die Synthese der schwereren Alkin-Homologen der 14. Gruppe Digermin<sup>[106]</sup>, Distannin<sup>[107]</sup> und Diplumbin.<sup>[108]</sup> wurde in den letzten zehn Jahren von der Arbeitsgruppe um *Power* berichtet. Diese werden durch voluminöse Terphenylgruppen kinetisch stabilisiert. Die Synthese erfolgt allgemein durch reduktive Homokupplung geeigneter mononuklearer Vorstufen (Abbildung 82).



**Abbildung 82** Darstellung der schweren Alkinanalogen, **115**, **116** und **118** von Kohlenstoff und Silicium durch reduktive Homokupplung.

Die Bindungsordnung nimmt vom Digermin über Distannin zu Diplumbin deutlich ab und gleichzeitig wird die Abwinkelung der Reste größer. Während bei Germanium und Zinn noch von partiellem Dreifachbindungscharakter ausgegangen wird, überschreitet der Blei–Blei-Abstand im Diplumbin mit  $3.1881(1) \text{ \AA}$  sogar die Bindungslänge einer Pb–Pb-Einfachbindung, wie etwa im Hexaphenyldiplumban von  $2.884(4) \text{ \AA}$ .<sup>[109]</sup> Die Abwinkelung der Liganden wird auf fast  $90^\circ$  bezüglich der Achse R–Pb–Pb vergrößert. Die folgende Tabelle 9 enthält die strukturellen Daten der homodinuklearen Dreifachbindungssysteme des Typs  $\text{ArE}\equiv\text{EAr}$ .<sup>[50]</sup>

$\text{Ar}-\text{E}\equiv\text{E}-\text{Ar}$	Kohlenstoff	Silicium	Germanium	Zinn	Blei
$\text{C}_{\text{Ar}-\text{EE}} [^\circ]$	180	137	129	125	94
$\text{E}\equiv\text{E} [\text{\AA}]$	1.20	2.06	2.28	2.67	3.19
Vgl. $\text{E}-\text{E} [\text{\AA}]$	1.54	2.32	2.44	2.77	2.90

**Tabelle 9** Bindungslängen und Winkel alkinanaloger Verbindungen von Silicium, Germanium, Zinn und Blei im Vergleich zu Diphenylacetylen.<sup>[50]</sup>

Während im Diphenylacetylen mit einer Bindungslänge von  $1.2 \text{ \AA}$  sowie einem Winkel von  $180^\circ$  eindeutig eine C–C-Dreifachbindung vorliegt, wird die Bindungsordnung der Verbindungen mit ansteigender Ordnungszahl der Elemente der 14. Gruppe zunehmend niedriger und entspricht beim Diplumbin einer Einfachbindung.

# Einleitung

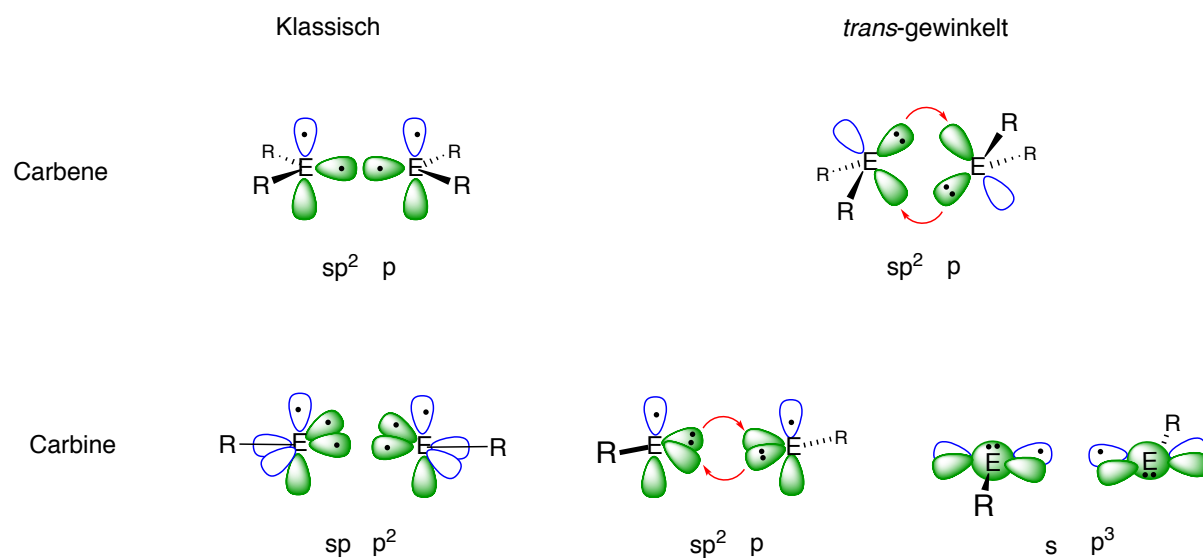
---

Zwei bindungstheoretische Modelle werden zur Beschreibung der schweren Dimetallline herangezogen:

a) Homolytische Spaltung und Analyse der Molekülfragmente auf Spinzustand und Hybridisierung: In Anlehnung an das *Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier-Modell*<sup>[110]</sup> werden zunächst einzelne Molekülfragmente des Typs RE unter dem Gesichtspunkt ihres Spinzustandes betrachtet. Ob eine *trans*-gewinkelte oder lineare Struktur ausgebildet wird, hängt direkt von der Energiedifferenz  $\Delta E_{s-t}$  des Singlett-Triplettübergangs des Einzelfragments sowie vom Energiegewinn der Bindungsbildung ab. Für R<sub>2</sub>E Carben-analoge Fragmente gilt:

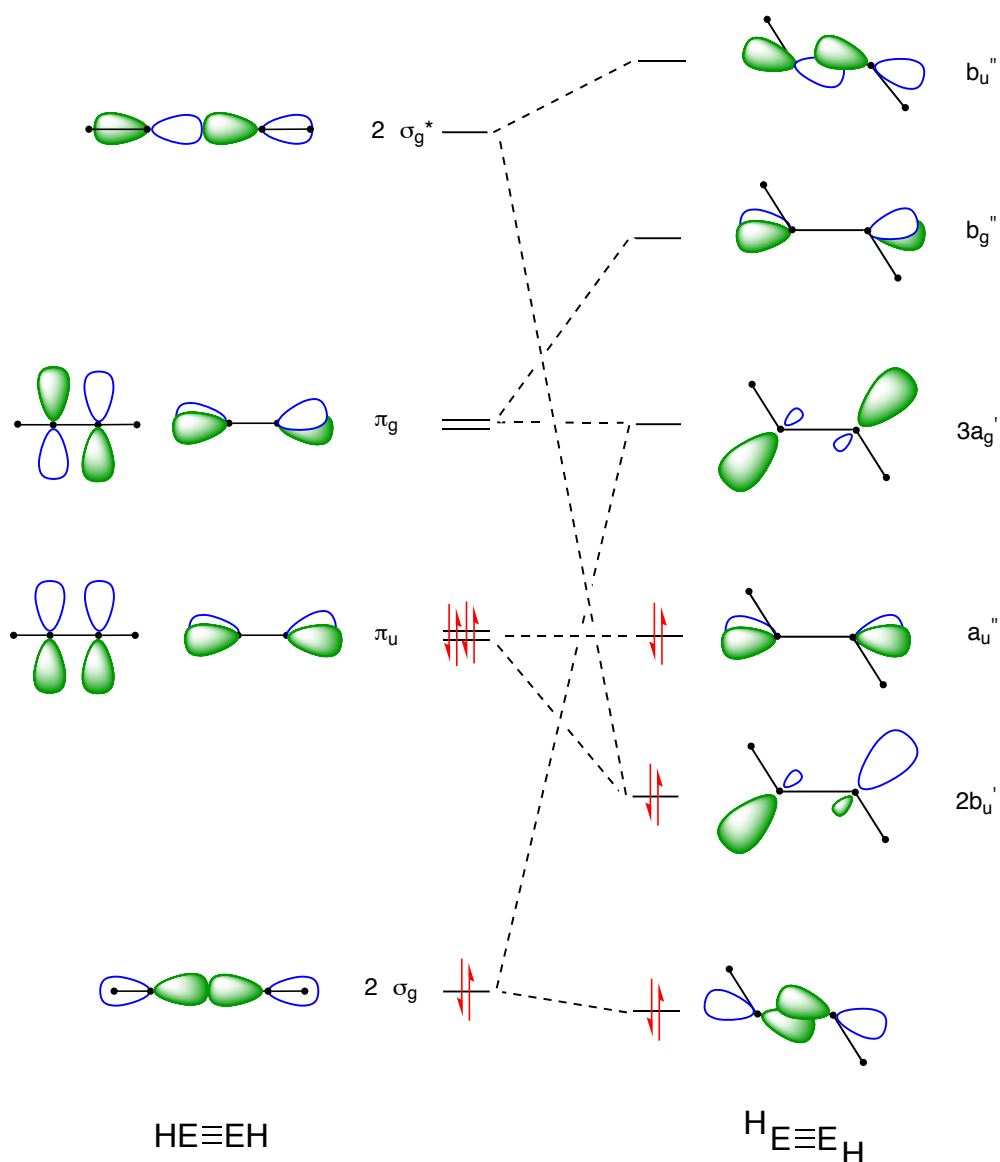
$$\Delta E_{s-t} < \frac{1}{2} E_{\sigma + \pi}$$

Ist die Energiedifferenz  $\Delta E_{s-t}$  größer als der Energiegewinn aus  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsbildung, so werden *trans*-gewinkelte Geometrien bevorzugt. Betrachtet man die Kombination aus zwei R<sub>2</sub>E Carben-ähnlichen Teilchen im Singulett-Grundzustand, überlappen beide Fragmente in einer beidseitigen Donor-Akzeptorwechselwirkung, während Triplett-Carbene durch Rekombination aus ungepaarten Elektronen zwei kovalente Bindungen ausbilden. Im Falle der carbinoiden Fragmente werden für den Triplett-Grundzustand je eine  $\sigma$ - und zwei orthogonal aufeinander liegende  $\pi$ -Bindungen erhalten. Singulett Carbene bilden bei einer  $sp^2$ -Hybridisierung eine  $\pi$ -Bindungen sowie zwei Donor-Akzeptorbindungen aus. Durch den nach der Bent'schen Regel stärkeren p-Charakter der Bindungen der immer elektropositiver werdenden Elemente der Hauptgruppe wird die Orbitalhybridisierung nach und nach aufgehoben. Für Kohlenstoff kann noch von einem C<sub>sp</sub>-Hybridorbital ausgegangen werden. Im Falle des Diplumbins hingegen haben sowohl die Blei- als auch die Blei-Kohlenstoffbindung reinen p-Charakter. Die nichtbindenden Elektronenpaare besetzen das 6 s Orbital am jeweiligen Bleiatom und stehen für eine Bindung als „inertes Paar“ nicht zur Verfügung. Disilin und Digermin können in erster Näherung als E- $sp^2$ -hybridisiert betrachtet werden. Die Bindungsordnung liegt demnach zwischen zwei und drei (Abbildung 83).<sup>[50]</sup>



**Abbildung 83** Wechselwirkung von Triplett und Singulett Carbenen-analogen Fragmenten sowie verwandten Carbinen nach dem *Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier-Modell*.<sup>[110]</sup>

b) Analyse des Molekülorbitalschemas: Die Molekülorbital-theoretische Betrachtung der Dimetalline zeigt anschaulich die veränderte elektronische Struktur beim Übergang von linearer  $D_{\infty h}$ -Symmetrie zu einer gewinkelten  $C_{2h}$ -symmetrischen Geometrie (Abbildung 84).



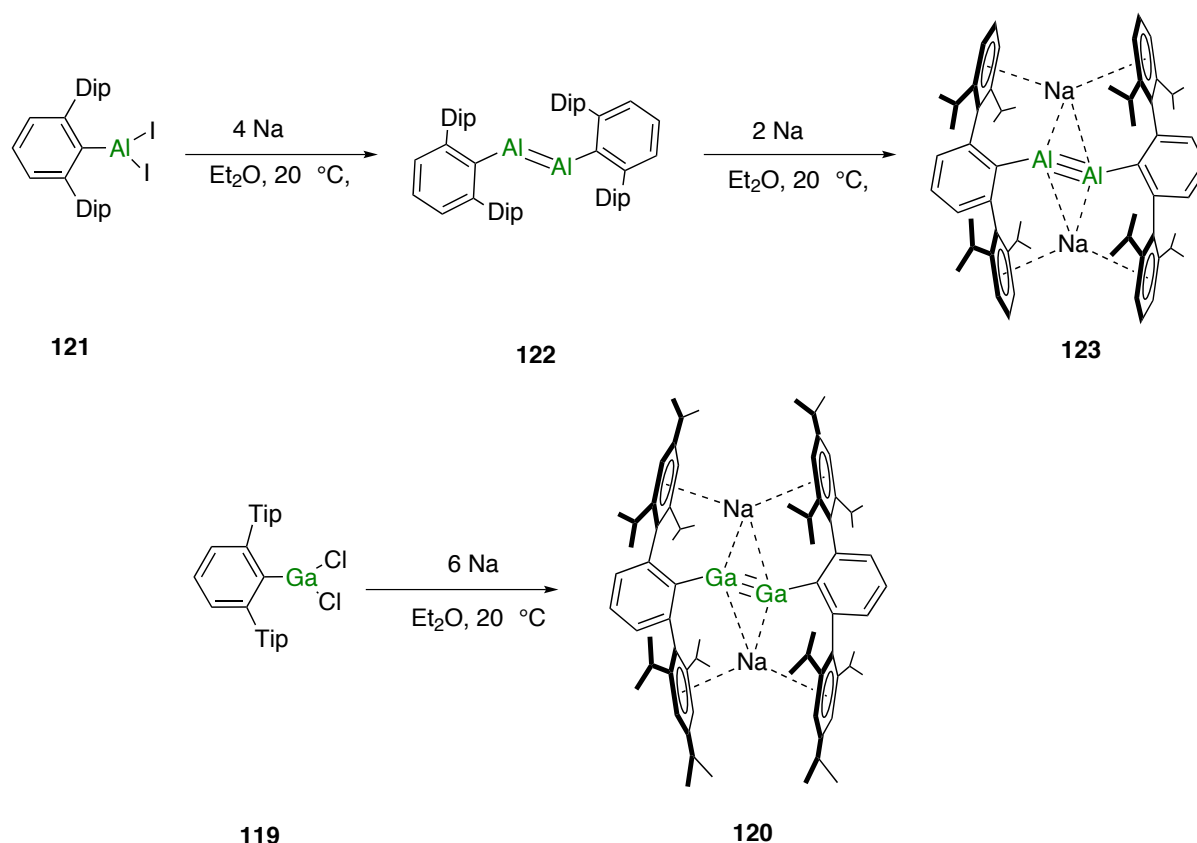
**Abbildung 84** Grenzorbitschema der *Jahn-Teller*-Verzerrung zweiter Ordnung am Beispiel eines Dimetallins der 14. Gruppe mit moderater *trans*-Abwinkelung der Substituenten beim Übergang von linearer  $D_{\infty h}$  zu gewinkelter  $C_{2h}$ -Symmetrie. Es mischen  $\sigma$  mit  $\pi^*$  als auch  $\pi$  mit  $\sigma^*$ -Orbitalen.<sup>[92c, 92e]</sup>

Für die schweren Dimetalline wird eine *Jahn-Teller*-Verzerrung zweiter Ordnung postuliert, welche die Entartung der Grenzorbitale ( $\pi_u$ ) aufhebt. Dabei mischen das in der Ebenen liegende  $\pi$ -Orbital mit dem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital als auch das  $\sigma$ -symmetrische  $2\sigma_g$ -

Orbital mit dem in der Ebene liegenden  $\pi^*$ -Satz (Abbildung 80). Es kommt es zu einer Anhäufung von Elektronendichte bevorzugt in Orbitalen mit geringerem  $\pi$ -Überlappungsintegral ( $2b_u'$ ) und der Ausbildung von lokalisierten Elektronenpaaren mit nichtbindenden Charakter. Der  $\pi$ -Bindungsanteil der Dimetalline wird mit ansteigender Gruppennummer geringer zugunsten einer kernnahen Lokalisierung der Elektronendichte. Gründe dafür sind unter anderem das kleiner werdende Überlappungsintegral und dem daraus resultierenden geringeren Energiegewinn. Die Ursache hierfür findet sich in den größeren Kovalenzradien der Elemente und dem damit verbundenen größeren Abstand zueinander sowie der diffuseren Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzorbitale mit ansteigender Hauptquantenzahl.<sup>[92c, 92e]</sup>

Isoelektronisch zu den Dimetallinen der 14. Gruppe sind die Dianionen der 13. Gruppe. Bekannt sind hier allerdings nur die Alkalimetallsalze des Diallumins von *Power*<sup>[111]</sup> und des Digallins von *Robinson*<sup>[112]</sup>. Beide Verbindungen werden wie auch die schwereren Homologen des Kohlenstoff und Siliciums durch reduktive Homokupplung mit Alkalimetallüberschuss dargestellt (Abbildung 85). Für die Elemente Indium und Thallium sind nur neutrale Dimere bekannt, welche in Lösung in monomere Einheiten zerfallen.<sup>[113]</sup> Das Digallin **120** weist einen Gallium–Gallium Bindungsabstand von 2.319(3) Å auf, welcher kürzer ist als der doppelte Kovalenzradius des Galliumatoms von 1.21 Å. Die Bindungsverkürzung zum vergleichbaren Digallan beträgt 0.222 Å.<sup>[112]</sup> Die Terphenylreste werden mit jeweils 128.5(4)° und 133.5(4)° aus der Ga–Ga Bindungsachse ausgelenkt. Das leichtere Homologe Diallumins ist nahezu identisch. So beträgt der Al–Al Abstand in **123** 2.428(1) Å, 0.222 Å weniger als in der korrespondierenden Dialanverbindung.<sup>[111]</sup> Auch hier nimmt die Verbindung eine gewinkelte Geometrie an. Die Abweichung aus der Linearität beträgt 48.29(7)°.





**Abbildung 85** Darstellung der Metallin-Dianionen von Aluminium **123** und Germanium **120**.

Über die Bindungsordnung des Digallins **120** wurde in den letzten Jahren in der Literatur kontrovers diskutiert. Dabei werden von den einzelnen Forschungsgruppen den möglichen Grenzstrukturen der Resonanzhybride unterschiedliche Bedeutungen beigemessen (Abbildung 86). Hierbei wird das Vorhandensein einer schwachen, „verschobenen“ Dreifachbindung<sup>[114]</sup> bis hin zu einer Gallium–Gallium Einfach- und Doppelbindung mit freien, lokalisierten Elektronenpaaren diskutiert<sup>[115]</sup>. Auch die Wechselwirkungen der Alkalimetallkationen mit den aromatischen Liganden,<sup>[114d]</sup> sowie die negative Partialladung beeinflussen die Bindungssituation.

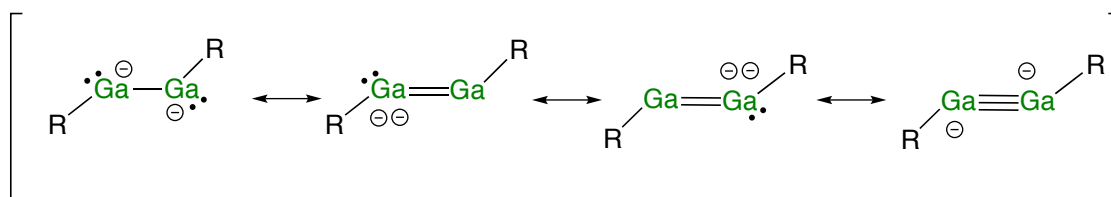
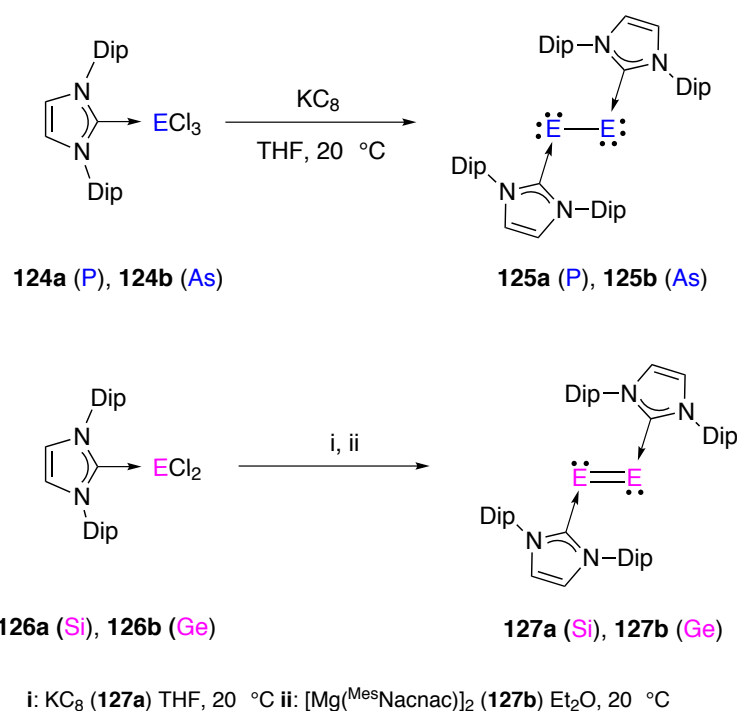


Abbildung 86 Mögliche Grenzstrukturen des Digallins **120**.<sup>[50]</sup>

Um Aussagen über Bindungsordnung, Bindungslänge und Bindungsstärke bei den nicht-kohlenstoffbasierten Mehrfachbindungssystemen der schweren Hauptgruppenelemente treffen zu können, bedarf es umfassender experimenteller und theoretischer Betrachtungen, um eine sinnvolle Interpretation der vorliegenden Bindungsordnung zu erhalten.<sup>[50]</sup>

Strukturtyp **IV** wird von  $E_2$ -Fragmenten gebildet, welche durch  $\sigma$ -Donoren stabilisiert werden. Neben dem Diphosphor- **125a**, Diarsen **125b** und Disilicium **127a** von *Robinson*<sup>[116]</sup> konnten auch das basenstabilisierte Digermanium **127b** von *Jones, Stasch, Frenking* und Mitarbeitern dargestellt werden (Abbildung 87).<sup>[117]</sup> Die Synthese erfolgt durch Reduktion von basenstabilisierten Elementhalogeniden. Die P–P Abstand im Diphosphormolekül **125** weist mit 2.2052(10) Å eine Bindungslänge auf, die im Bereich einer typischen Phosphor–Phosphor Einfachbindung liegt (Vgl.  $P_4$  2.21 Å)<sup>[82]</sup>. Nach LMO Rechnungen des vereinfachten Modells ( $IME_2P_2$ ) liegt die Verbindung als Bisphosphinidin mit P–P  $\sigma$ -Bindung, sowie jeweils zwei lokalisierten Elektronenpaaren vor. Dabei kommt es zu einer  $\pi$ -Rückbindung der Elektronenpaare in die leeren p-Orbitale der N-heterocyclischen Carbenliganden, die den C–P Bindungsabstand auf 1.75 Å verkürzen, welcher zwischen einer P–C Doppel- (1.65–1.67 Å, nichtkonjugierte Phosphaalkene)<sup>[118]</sup> und einer P–C Einfachbindung (1.83(9) Å) liegt.<sup>[119]</sup> Der Wiberg-Bindungsindex (WBI) liegt laut Rechnungen für P–P bei 1.004 sowie 1.397 für P–C.<sup>[116a]</sup>

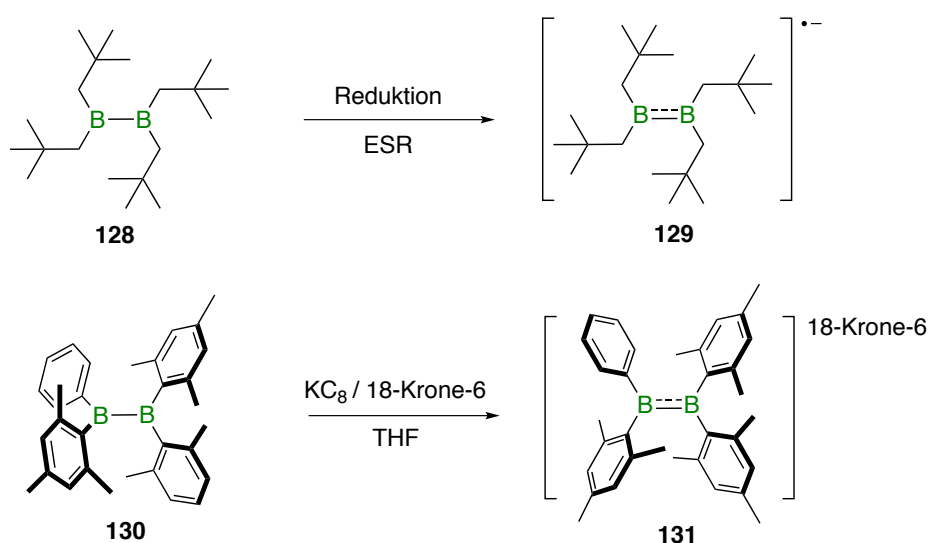


**Abbildung 87** Lewisbasenstabilisierte Verbindungen des Strukturtyps **IV** mit formalen homodinuklearen Dreifachbindungen von Phosphor (**125a**),<sup>[116]</sup> Arsen (**125b**),<sup>[116b]</sup> Silicium (**127a**),<sup>[120]</sup> und Germanium (**127b**).<sup>[117]</sup>

Das Disilin **127a** zeigt einen Si–Si Abstand von 2.2294(11) Å sowie eine nahezu 90° Abwinklung der Donorliganden. Sowohl der Bindungsabstand, als auch UV-Vis-Spektroskopie der Verbindung mit einem Maxima von  $\lambda = 466$  nm entsprechen den bereits literaturbekannten Disilenen.<sup>[120]</sup> Die freien Elektronenpaare besetzten die leeren 3 s-Orbitale und stehen als inertes Paar für eine Bindung nicht zu Verfügung. Im Falle des Digermins **127b** beträgt der Ge–Ge Abstand 2.3490(8) Å und liegt damit im Bereich einer Doppelbindung.<sup>[121]</sup> Auch für **127b** nehmen die Donorliganden eine *trans*-Abwinklung von 89.87(8)° ein, um dem Raumbedarf der freien Elektronenpaaren zu entsprechen. Quantenchemische Berechnungen gehen für die elektronische Struktur der Verbindung von einem Singulett-Grundzustand ( $1\Delta_g$ ) aus, welcher nur 9.5 kcal mol<sup>-1</sup> über dem des Triplettzustandes eines ungestörten Ge<sub>2</sub> Moleküls liegt. Die Donorliganden besetzen freie  $b_u$  ( $\pi$ ) und  $a_g$  ( $\pi^*$ ) Orbitale.<sup>[117]</sup> Eine analoge elektronische Struktur kann auch für das Disilin **127a** angenommen werden.<sup>[120]</sup>

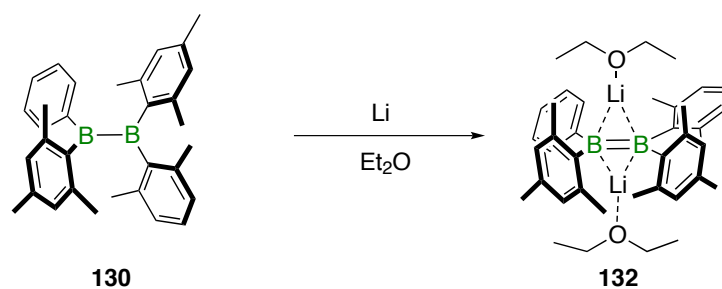
#### 4. Diborane mit Mehrfachbindungscharakter

In den letzten 30 Jahren konnte eine Anzahl an Diboranen mit Mehrfachbindungscharakter synthetisiert und charakterisiert werden. Die historisch frühesten Beispiele bilden die Radikalanionen von *Berndt* aus dem Jahr 1981, welche durch Einelektronen-Reduktion von neutralen Diboran(4) Vorläuferverbindungen zu Radikalanionen dargestellt und durch ESR-Messungen charakterisiert werden konnten.<sup>[122]</sup> Eine Aufklärung der Konstitution im Festkörper gelang schließlich der Arbeitsgruppe um *Power* 1996 (Abbildung 88).<sup>[123]</sup>



**Abbildung 88.** Reduktion von Diboran(4)-Verbindungen zu Radikalanionen mit partiellem Mehrfachbindungscharakter.

Alle Diboran(4)-Radikalanionen besitzen eine formale  $\pi$ -Bindungsordnung von 0.5 und damit eine Einelektronen-Zweizentrenbindung. Durch die Population der leeren borzentrierten  $p_z$ -Orbitale mit Elektronendichte wird der B–B Bindungsabstand von 1.706(12) auf 1.649(11) Å verkürzt. Gleichzeitig sinkt der Betrag des Torsionswinkels welcher zwischen den beiden  $BR_2$ -Einheiten aufgespannt wird von 79.1 auf 6.9°. Ein weiterer Reduktionsschritt führt zu Diboran(4)-Dianionen. Diese bilden nun eine vollwertige Doppelbindung mit einer  $\pi$ -Bindungsordnung von 1. Diese von *Schleyer* und Mitarbeitern<sup>[124]</sup> vorhergesagte Verbindungsklasse konnte schließlich von den Arbeitsgruppen um *Power* ( $[\text{Mes}_2\text{B}=\text{B}(\text{Mes})\text{Ph}]^{-2}$  (**132**),  $[\text{Ph}(\text{NMe}_2)\text{B}=\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Ph}]^{-2}$  (**133**))<sup>[125]</sup> und *Nöth* ( $[\text{R}(\text{NMe}_2)\text{B}=\text{B}(\text{NMe}_2)\text{R}]^{-2}$  (R = pyrrolyl (**134**), Indolyl (**135**), Carbazolyl (**136**))<sup>[126]</sup> berichtet werden (Abbildung 89).



**Abbildung 89.** Reduktion von Diboran(4) Verbindungen zu Diboran(4)-Dianionen von *Power* und Mitarbeitern.<sup>[125b]</sup>

Die B–B Abstände in den Diboran(4)-Dianionen **132** (1.636(11) Å), **133** (1.631(9) Å), **133**, **134** und **136** (1.56–1.59 Å) werden um 0.07 Å, 0.08 Å und etwa 0.12 Å im Vergleich zu den korrespondierenden neutralen Diboran(4)-Vorstufen verkürzt. Im Vergleich dazu verringert sich der C–C Bindungsabstand vom Ethan zum Ethen um etwa 0.2 Å. Die Bindungsverkürzung in den isoelektronischen Diboran(4)-Dianionen **132–136** beträgt nur etwa die Hälfte dieses Wertes und ist begründet in der elektrostatischen Abstoßung der zusätzlichen Elektronendichte der Dianionen. Neutrale Diborene wie zum Beispiel die Stammverbindung B<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sollten demnach eine höhere Bindungsordnung aufweisen. Aufgrund seines Triplett-Grundzustandes<sup>[127]</sup> ist das Diboren(2) hochreaktiv und nur in der Matrix isolierbar.<sup>[128]</sup> Zur Stabilisierung eines neutralen Diborens kommen im Prinzip zwei mögliche Strategien in Frage: Zum Einen die elektronische Absättigung durch zusätzliche Donorliganden um die hohe Symmetrie und damit die Orbitalentartung aufzubrechen, zum Anderen die Stabilisierung durch eine Koordination an ein Übergangsmetall.

Betrachtet man das Molekülorbitaldiagramm eines ungestörten B<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mit  $D_{\infty h}$  Symmetrie, so fällt auf, dass durch die Entartung die Orbitale mit  $\pi_u$ -Symmetrie (HOMO) durch zwei ungepaarte Elektronen besetzt sind. Nimmt das Molekül eine *trans*-Geometrie ein, so wird durch die Aufhebung der Entartung ein Singulett-Grundzustand erreicht, sofern die Energiedifferenz der Orbitalaufspaltung groß genug, ist um die Spinnpaarungsenergie zu kompensieren (Abbildung 90).

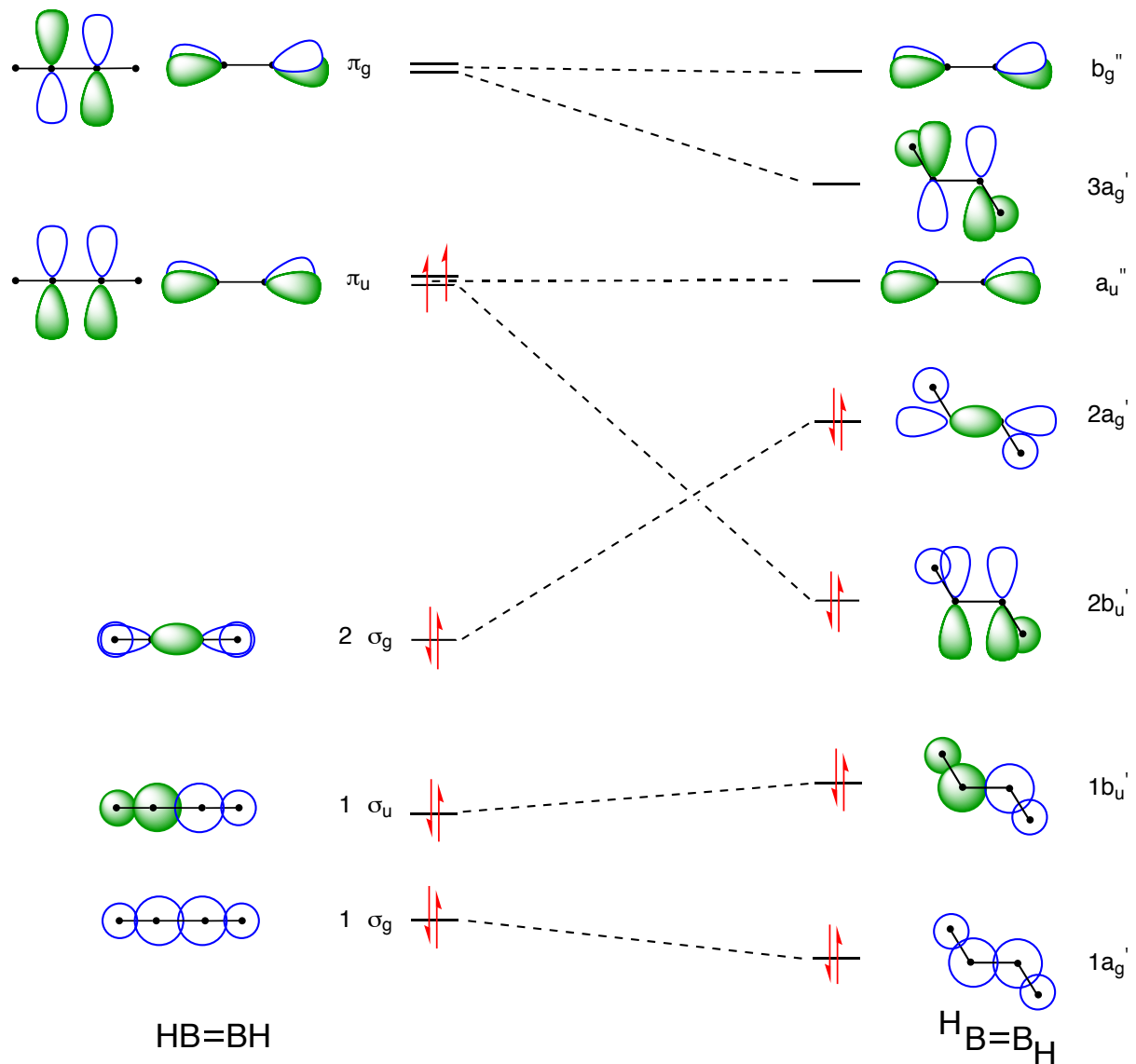
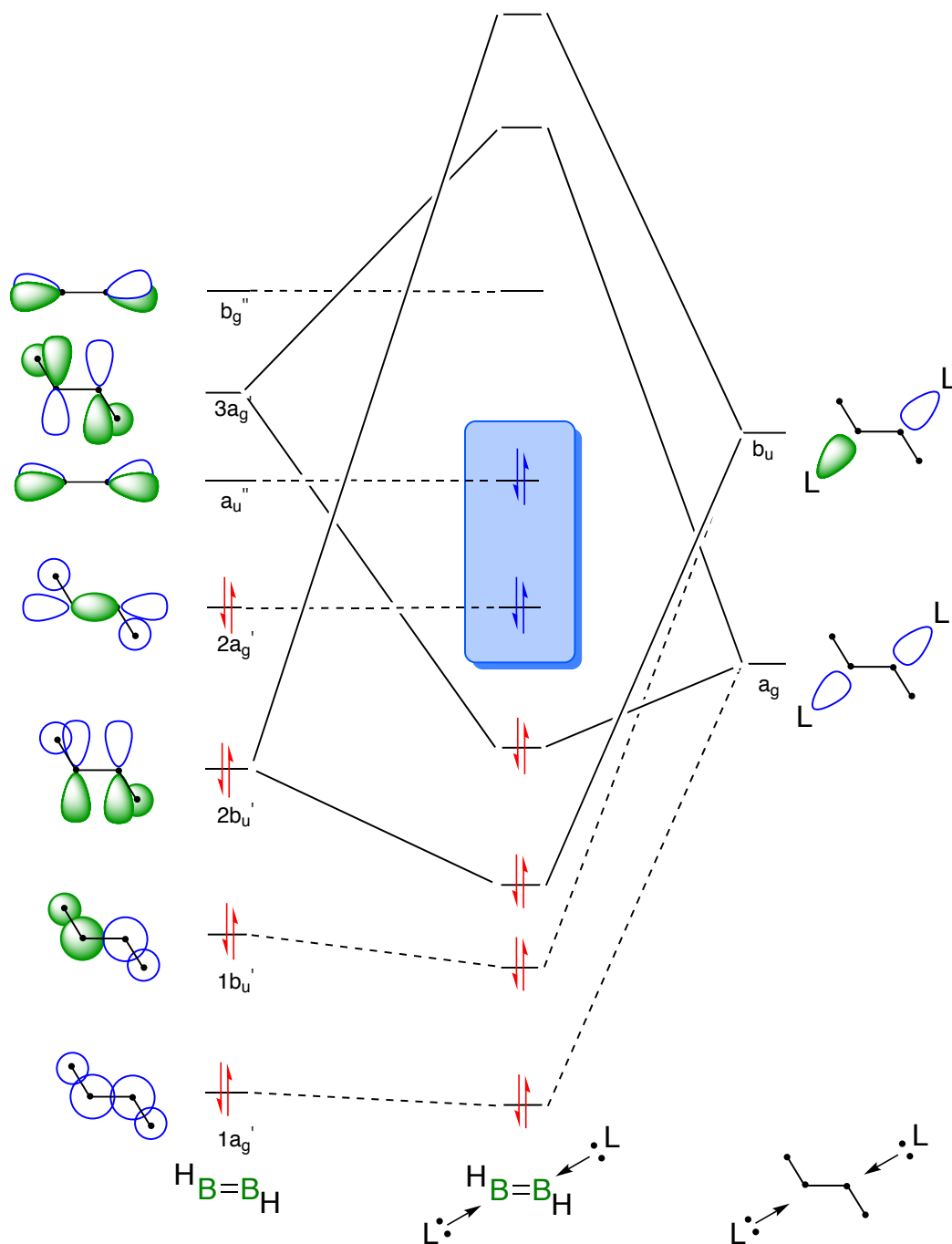


Abbildung 90 Qualitatives Molekülorbitalschema des Diborens B<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mit linearer (D<sub>∞h</sub>) und *trans*-Geometrie (C<sub>2h</sub>).<sup>[129]</sup>

Die Symmetrierniedrigung kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Einerseits durch den Einbau sperriger Liganden, die durch ihren Raumbedarf keine lineare Anordnung des Moleküls mehr ermöglichen, andererseits durch die Einführung von zusätzlichen Donorliganden an den elektronendefizitären Borzentren. Durch das Einbringen von lewisbasischen Donoren wie N-Heterocyclische Carbene oder Phosphane erreicht das Diboren den Oktettzustand. Gleichzeitig werden durch die Orbitalwechselwirkungen der  $1a_g'$ ,  $3a_g'$ ,  $1b_u'$  und  $2b_u'$  Molekülorbitale des Diborens mit den  $a_g$  und  $b_u$  Gruppenorbitalen der Donorliganden in ihrer Energie abgesenkt (Abbildung 91).

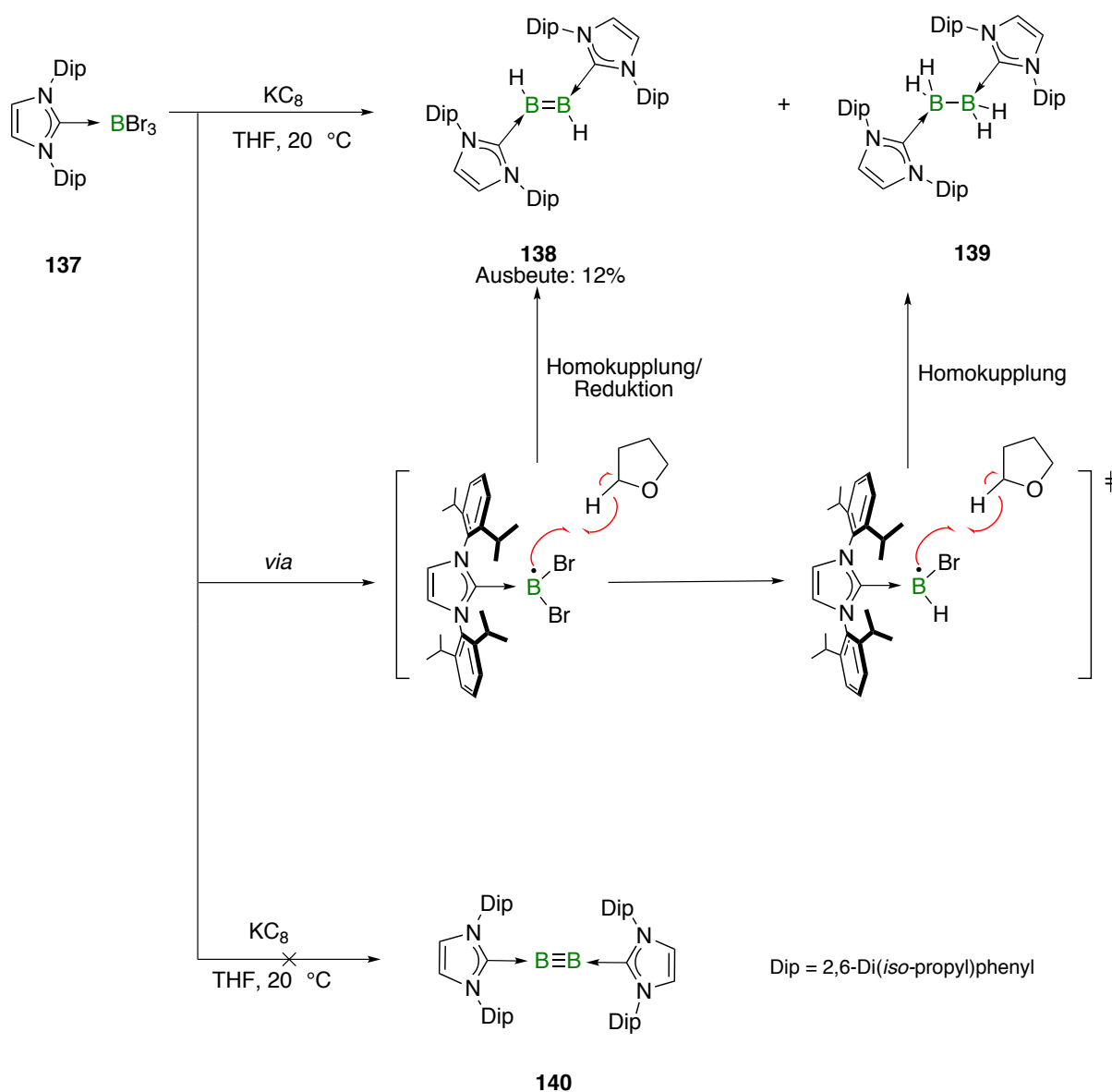


**Abbildung 91** Qualitatives Molekülorbitalschema der Wechselwirkungen des *trans*-Diborens ( $\text{C}_{2h}$ ) mit Lewisbasischen Donoren (in Blau: HOMO und HOMO-1 sowie die Elektronen der Donorliganden).<sup>[129]</sup>

Die Hauptwechselwirkungen sind dabei die Linearkombinationen der Ligandenfeldorbitale mit  $a_g$  und  $b_u$  Symmetrie sowie dem  $3a_g'$ - und  $2b_u'$  Orbital des *trans*-konfigurierten Diborens.<sup>[129]</sup> *Robinson* und Mitarbeitern gelang die Darstellung solcher doppelt-basenstabilisierten Diborene durch die Reduktion von  $\text{L}:\text{BBr}_3$  mit Kaliumgraphit in

Tetrahydrofuran (L = IDip<sup>[130]</sup> (**138**), IMes<sup>[131]</sup> (**138a**)). Als Donorliganden wurden die von *Arduengo*<sup>[132]</sup> eingeführten N-heterocyclischen Carbene aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften bezüglich Stabilität und Donorfähigkeit eingesetzt.<sup>[133]</sup> Dabei wurden außerdem die korrespondierenden basenstabilisierten Diborane durch Wasserstoffeinfang aus der Lösungsumgebung erzeugt. Die durch die Reduktion *in situ* generierten, borzentrierten Radikalanionen rekombinieren durch Wasserstoffabstraktion bevorzugt mit dem Lösungsmittel oder der vorhandenen Ligandenhülle, als durch Homokupplung mit einem weiteren Borylradikal. Grund hierfür könnte die besonders anspruchsvolle Ligandenumgebung sein, die aufgrund von Abstoßungseffekten eine Rekombination zweier Borylradikale verhindert. Weiterhin werden die auftretenden Reaktionsintermediate nicht oder nur wenig durch ihre Liganden resonanzstabilisiert (Abbildung 92).





**Abbildung 92** Reduktion von NHC-stabilisiertem Bortribromid **137** und Darstellung des ersten neutralen Diborens **138** in 12% Ausbeute sowie mögliche Radikalreaktionen die zum Produkt **139** führen. Das Diborin **140**, welches ohne Nebenreaktionen postulierbar ist, wurde von *Robinson* und Mitarbeitern nicht beobachtet.<sup>[130]</sup>

Ohne die beobachtete Nebenreaktion der Borylradikale wäre durch eine vollständige Reduktion und Homokupplung des NHC-stabilisierten Borans **135** auch die Synthese des donorstabilisierten Diborins **140** mit Dreifachbindungscharakter denkbar. Im Vergleich zu den geladenen Diboran(4)-Dianionen von *Power*<sup>[125]</sup> und *Nöth*<sup>[126]</sup> kommt es in den von *Robinson*<sup>[130]</sup> isolierten Diboren(2)-Verbindungen<sup>[130-131]</sup> zu einer beachtlichen Bindungsverkürzung. So beträgt der Bor–Bor Bindungsabstand im neutralen Diboren

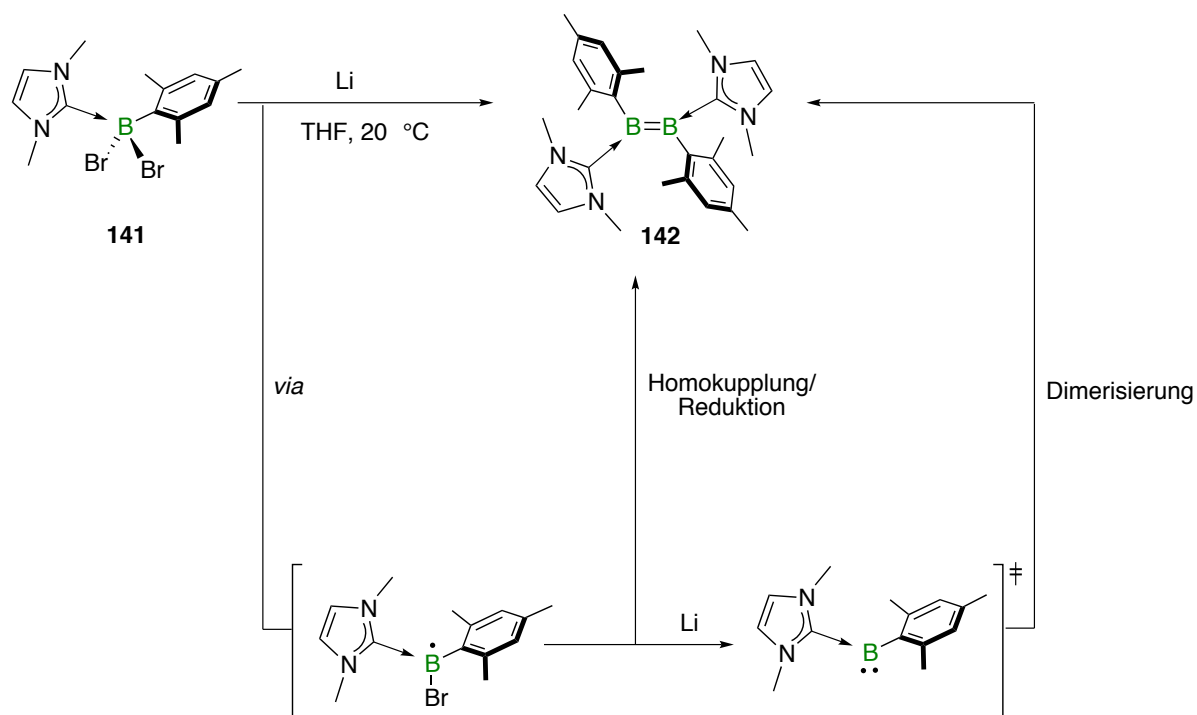
[IDip(H)B=B(H)IDip] (**138**)  $1.560(18) \text{ \AA}$ <sup>[130]</sup> und ist damit um etwa 7 pm kürzer als im  $[\text{Mes}_2\text{BB}(\text{Mes})\text{Ph}]^{-2}$  (**132**)<sup>[125b]</sup> mit  $1.636(11) \text{ \AA}$ . DFT-Rechnungen eines vereinfachten Modells [IMe(H)B=B(H)IMe] auf B3LYP/6-311+G\*\*-Niveau ergeben zudem eine sehr gute Übereinstimmung der B–B Abstände zwischen Theorie ( $1.591 \text{ \AA}$ ) und Festkörperstruktur ( $1.560 \text{ \AA}$ ).<sup>[130]</sup> Das höchste besetzte Orbital des Moleküls (HOMO) wird weitgehend von einem  $\pi$ -Orbital entlang der Bor–Bor-Bindungsachse gebildet. Das Orbital mit geringerer Energie (HOMO-1) besteht aus einer Bindung mit  $\sigma$ -Symmetrie entlang der B–B Achse sowie Elektronendichte entlang der B–H Bindung mit  $\sigma$ -Bindungscharakter. Der Wiberg–Bindungsindex (WBI) beträgt 1.408. Die theoretischen Ergebnisse sind damit in guter Übereinstimmung mit auf Symmetrieüberlegungen basierenden qualitativen Molekülorbitaldiagrammen (Abbildung 91 und Abbildung 93).<sup>[130]</sup>



**Abbildung 93** berechnete Grenzorbitale der HOMO (links) und HOMO–1 Orbitale (rechts) eines Modellsystems IMe(H)B=B(H)IMe

Basierend auf den Ergebnissen von *Robinson*<sup>[130]</sup> gelang *Braunschweig* und Mitarbeitern die Darstellung von basenstabilisierten Diborenen über eine gezieltere Synthese. Die Auswahl eines geeigneten Startmaterials orientierte sich hierbei anhand verschiedener Kriterien:

1. Unterbindung intramolekularer C–H Aktivierung durch Einbau geeigneter Reste,
2. Aromaten zur Resonanzstabilisierung möglicher Intermediate sowie Donorliganden zur elektronischen Absättigung der gewünschten neutralen Diborene und Erzeugung des stabilen Singulettgrundzustandes.<sup>[134]</sup> Ob die Reaktion über borzentrierte Radikale oder borylenartige Intermediate abläuft konnte nicht befriedigend geklärt werden (Abbildung 94). Die Ausbeuten erreichen im Falle von Mesitylen als Substituent mit 94% isolierter Ausbeute nahezu quantitativen Umsatz.<sup>[134]</sup> Die Autoren berichten, dass keinerlei Hinweise auf die Entstehung von wasserstoffhaltigen Nebenprodukten beobachtet werden konnten.<sup>[134]</sup>



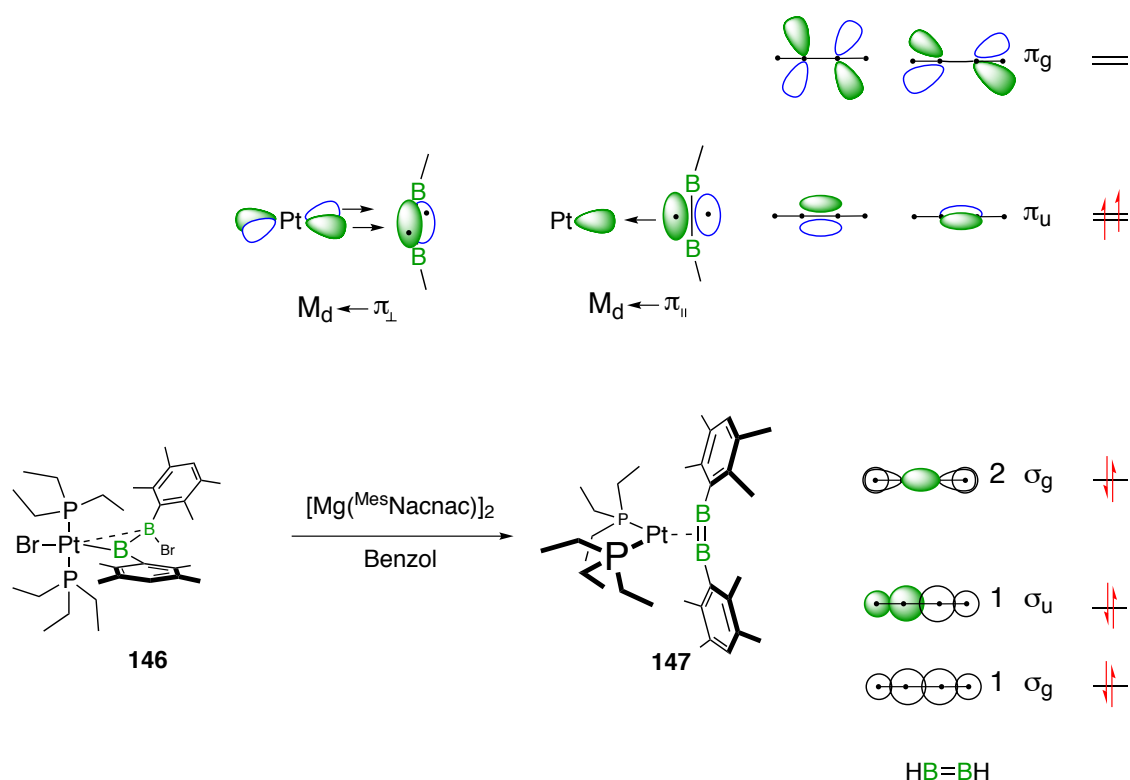
**Abbildung 94** Synthese des mesitylsubstituierten IMe stabilisierten Diborens **142** durch *Braunschweig* und *Bissinger*<sup>[134]</sup>. Dargestellt sind beide möglichen Reaktionspfade über Borylradikale sowie eine Dimerisierung von borylenoiden Zwischenstufen.

Die nachfolgende Tabelle 10 vergleicht die strukturellen Parameter der bekannten strukturell charakterisierten geladenen und neutralen Diborene sowie die chemische Verschiebung im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum.

Verbindung	<i>d</i> B–B [Å]	$\delta$ <sup>11</sup> B [ppm]
[(Mes) <sub>2</sub> B ≡BMesMesPh] <sup>-</sup> <b>131</b> <sup>[123b]</sup>	1.649(11)	–
[(MeO)MesB ≡BMes(OMe)] <sup>-</sup> <b>131a</b> <sup>[123a]</sup>	1.636(7)	–
[(Mes) <sub>2</sub> B=BMesPh] <sup>2-</sup> <b>132</b> <sup>[125b]</sup>	1.636(11)	25
[(NMe <sub>2</sub> )PhB=BPh(NMe <sub>2</sub> )] <sup>2-</sup> <b>133</b> <sup>[125a]</sup>	1.623(8), 1.631(9) <sup>(i)</sup>	33
[(NMe <sub>2</sub> )(Npyrrolyl <sub>2</sub> )B=B(Npyrrolyl <sub>2</sub> )(NMe <sub>2</sub> )] <sup>2-</sup> <b>134</b> <sup>[126]</sup>	1.59(1)	27
[(NMe <sub>2</sub> )(Nindolyl <sub>2</sub> )B=B(Nindolyl <sub>2</sub> )(NMe <sub>2</sub> )] <sup>2-</sup> <b>135</b> <sup>[126]</sup>	1.584(4), 1.578(3) <sup>(i)</sup>	28
[(NMe <sub>2</sub> )(Ncarbazolyl <sub>2</sub> )B=B(Ncarbazolyl <sub>2</sub> )(NMe <sub>2</sub> )] <sup>2-</sup> <b>136</b> <sup>[126]</sup>	1.566(9), 1.571(8) <sup>(i)</sup>	29
[IDip(H)B=B(H)IDip] <b>138</b> <sup>[130]</sup>	1.561(8)	25
[IMes(H)B=B(H)IMes] <b>138a</b> <sup>[131]</sup>	1.582(4), 1.602(5), 1.679(9) <sup>(ii)</sup>	23
[IMe(Mes)B=B(Mes)IMe] <b>142</b> <sup>[134b, 134c]</sup>	1.593(5)	24
[IMe(Dur)B=B(Dur)IMe] <b>143</b> <sup>[134b, 134c]</sup>	1.590(5)	24.7
[IBip(Dur)B=B(Dur)IBip] <b>144</b> <sup>[134a]</sup>	1.603(3)	26.0
[MeIMe(Dur)B=B(Dur)MeIMe] <b>145</b> <sup>[134a]</sup>	1.609(3)	24.7

**Tabelle 10** B–B Abstände der strukturell charakterisierten Diborene sowie die chemische Verschiebung im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum. i) die asymmetrische Einheit enthält mehr als ein Molekül; ii) Polymorphe Strukturen.

*Braunschweig* und Mitarbeitern gelang auch die Stabilisierung eines annähernd linearen Diborens des Typs ArB=BAr ohne zusätzliche Donorliganden in der Koordinationssphäre eines späten Übergangsmetalls.<sup>[135]</sup> Durch Reduktion des Platindiborylkomplexes **146** mit Magnesium(I)ketiminat-Dimer von *Jones, Stasch* und Mitarbeitern<sup>[136]</sup> wird der Borylrest durch Abspaltung der Bromatome in eine  $\eta^2$ -Koordination, vergleichbar mit einem Ethylenliganden gezwungen (Abbildung 95).



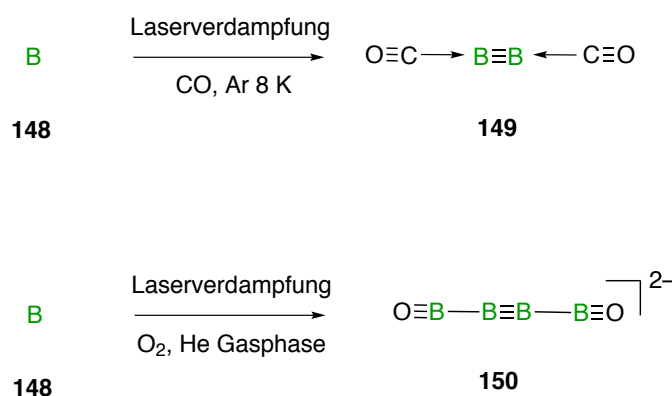
**Abbildung 95** Synthese von Bisduryldiboren **147** ohne stabilisierende Liganden von *Braunschweig* und *Damme*<sup>[135]</sup> in der Koordinationssphäre eines Platinfragments sowie die Wechselwirkung der beiden entarteten Grenzorbitale ( $\pi_u$ ) mit dem Platinzentrum ( $^{\text{Mes}}\text{Nacnac} = \text{MesNCMe}_2\text{CH}$ ).

Entgegen dem *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell, bei dem die  $\pi$ -Rückbindung aus d-Orbitalen des Metalls in antibindende  $\pi_g$ -Orbitale erfolgt, wird im Falle von **147** Elektronendichte vom Metallzentrum in bindende  $\pi_u$ -Orbitale verschoben. In Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen theoretischen Bindungsmodell kommt es in **147** zu einer orthogonalen Anordnung des Diborenylliganden bezüglich der P–Pt–P Ebenen. Der B–B Bindungsabstand ist mit 1.510(14) Å kürzer als in allen anderen neutralen und geladenen Diborenen die bisher isoliert werden konnten.

## 5. Das B<sub>2</sub>-Molekül

Bor als erstes p-Blockelement sollte durch seine niedrigen Hauptquantenzahl der damit verbundenen geringen Pauli-Repulsion sowie seines kleinen Kovalenzradius zur Ausbildung von homodinuklearen Dreifachbindungen vergleichbar mit Kohlenstoff oder Stickstoff in der Lage sein. Aufgrund seiner elektronendefizitären Natur neigt das Element jedoch zur Bildung nichtklassischer Mehrzentrenbindungen und Clustern. In der Folge sind stabile Moleküle mit B–B Dreifachbindungscharakter bisher unbekannt. *Zhou* und Mitarbeiter gelang es 2002 ein B<sub>2</sub>-Molekül (**149**) durch Co-Kondensation von Kohlenmonoxid und elementarem laserverdampften Bor in der Argonmatrix bei 8 K spektroskopisch nachzuweisen (Abbildung 96).<sup>[137a]</sup> Isotopenmarkierungsexperimente und quantenchemische Rechnungen legen nahe, dass es zur Ausbildung eines durch zwei Kohlenmonoxidliganden stabilisierten Diborins kommt. DFT-Rechnungen auf (U)B3LYP/6-311+G(d) Niveau ergeben einen B–B Bindungsabstand von 1.453 Å, sowie eine lineare Geometrie des Moleküls.<sup>[137a]</sup> Die elektronische Konfiguration geht von einem  $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (2\sigma_u)^0 (3\sigma_g)^0$  Grundzustand aus.<sup>[137a]</sup>

*Li, Wang* und Mitarbeiter berichteten in der Folge von einem B<sub>2</sub>-Molekül mit linearer Geometrie und Boronylliganden als Donoren welches durch Laserverdampfung einer <sup>10</sup>B-Probe und Umsetzung mit unterstöchiometrischen Mengen an Sauerstoff in der Gasphase durch Photoelektronen und IR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte (Abbildung 96).<sup>[137b]</sup>

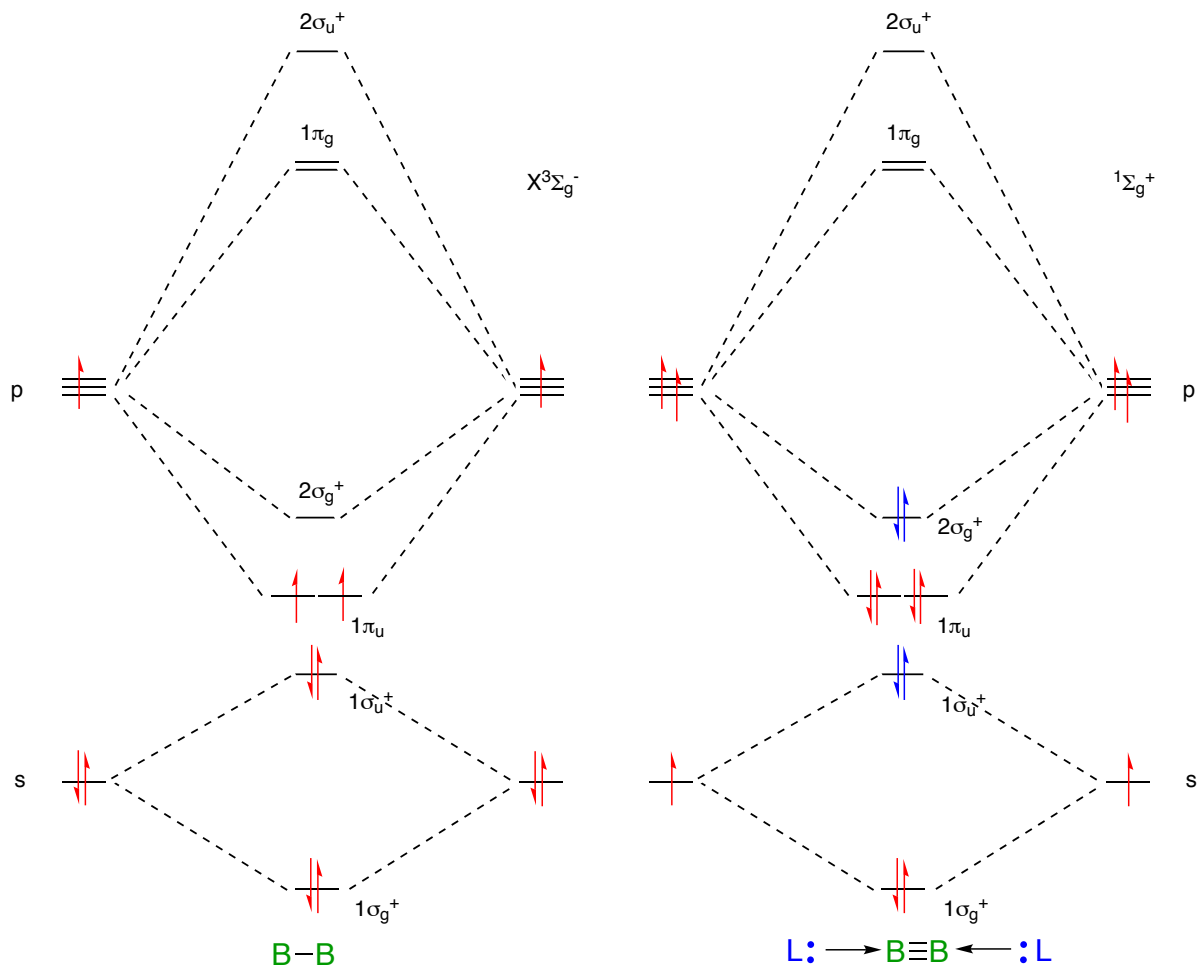


**Abbildung 96** Matrixisolation eines donorstabilisierten B<sub>2</sub>-Moleküls von *Zhou* in der Argonmatrix (**149**)<sup>[137a]</sup> (sowie ein B<sub>2</sub>-Molekül mit Boronylliganden von *Li* und *Wang* durch Spektroskopie in der Gasphase (**150**).<sup>[137b]</sup>

In der Folge wurden von verschiedenen Gruppen theoretische Arbeiten zur elektronischen und geometrischen Struktur von donorstabilisierten B<sub>2</sub>-Molekülen vorgestellt.<sup>[138]</sup> Während ein B<sub>2</sub>-Molekül ohne zusätzliche Liganden einen Triplett-Grundzustand mit zwei ungepaarten

# Einleitung

Elektronen aufweist (Bindungsordnung 1), wird durch die Donorstabilisierung ein angeregter Singulettzustand mit gepaarten Elektronen favorisiert. Durch die starke Donor-Akzeptorwechselwirkung zwischen der zentralen B<sub>2</sub>-Einheit und den Liganden kann die dafür erforderliche Spinpaarungsenergie aufgebracht werden. Die zusätzlichen Elektronen (in blau, Abbildung 92) füllen die Elektronenlücke am Bor auf und erhöhen die Bindungsordnung des B<sub>2</sub>-Moleküls auf drei (Abbildung 97).

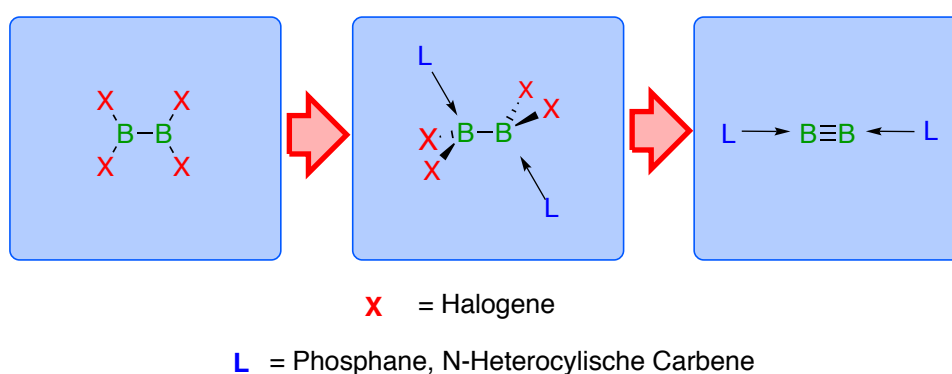


**Abbildung 97** Qualitatives Molekülorbitalschema eines unsubstituierten B<sub>2</sub>-Moleküls im Triplett-Grundzustand sowie im angeregten Singulettzustand mit zusätzlichen Donorliganden und Elektronen (blau).<sup>[138]</sup>

## 6. Zielsetzung

In den letzten Jahren konnte durch fundamentale physikochemische und theoretische Arbeiten gezeigt werden, dass ein donorstabilisiertes  $B_2$ -Molekül mit Dreifachbindungscharakter unter bestimmten Umständen realisierbar sein kann. Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung eines basenstabilisierten Diborins außerhalb von Edelgaskondensaten sowie dessen vollständige Charakterisierung in Lösung als auch im Festkörper zur Ermittlung der vorliegenden Bindungsordnung. Im Anschluss sollen verschiedene Reaktivitätsstudien durchgeführt werden.

Das Synthesekonzept sieht zur kinetischen Stabilisierung große raumfüllende Ligandensysteme wie Phosphane und N-Heterocyclische Carbene vor. Zur Vermeidung von Radikaleinfangreaktionen, wie sie von *Robinson* bei der Reduktion von  $L:BBR_3$  beobachtet werden konnten, sollen Diboran(4)-Basenaddukte als Startmaterial eingesetzt werden, bei denen die beiden Borzentren bereits durch einen  $\sigma$ -Bindung miteinander verknüpft sind, um die Rekombination der bei dem anschließenden Reduktionsschritt gebildeten Borylradikale zu erleichtern (Abbildung 98).



**Abbildung 98** Synthesekonzept zum Aufbau basenstabilisierter Diborine ausgehend von Diboran(4)-Halogeniden durch Donorstabilisierung und anschließender Reduktion.



### VIII Ergebnisse und Diskussion.

#### 1. Synthese von Tetrabromdiboran(4) (151)

Seit der Entdeckung des an Luft selbstentzündlichen Tetrachlordiboran(4) durch elektrische Entladung an Zinkelektroden in flüssigem Bortrichlorid durch *Stock* und Mitarbeitern<sup>[139]</sup> wurden verschiedene Syntheserouten für Tetrahalogendiborane berichtet.<sup>[140]</sup> Am verbreitetsten sind bis heute die Erzeugung im elektrischen Lichtbogen aus Bortrihalogeniden<sup>[140f-h]</sup> sowie die Cokondensationstechnik bei der Kupfermetалldampf und Bortrichlorid zur Reaktion gebracht werden.<sup>[140d, 140e]</sup> Ebenfalls in der Literatur erwähnt ist die Darstellung aus Borsuboxiden  $(BO)_n$ <sup>[141]</sup> und Bortrichlorid bzw.  $SF_4$  (Abbildung 99). Allen vorgestellten synthetisch verwertbaren Methoden gemein ist der hohe apparative Aufwand zur Erzeugung der elektrischen Entladung bzw. die Notwendigkeit der Metallverdampfung bei hohen Leistungsdichten im Teilvakuum. Die technisch komplexe Synthese sowie die Instabilität der Tetrahalogendiborane(4)<sup>[139, 142]</sup> haben dazu geführt, dass diese Verbindungsklasse trotz ihrer interessanten Eigenschaften, wie der katalysatorfreien Diborierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe<sup>[142a, 143]</sup> sowie ihrer einfachen Funktionalisierbarkeit, nur wenig Beachtung erfahren hat.

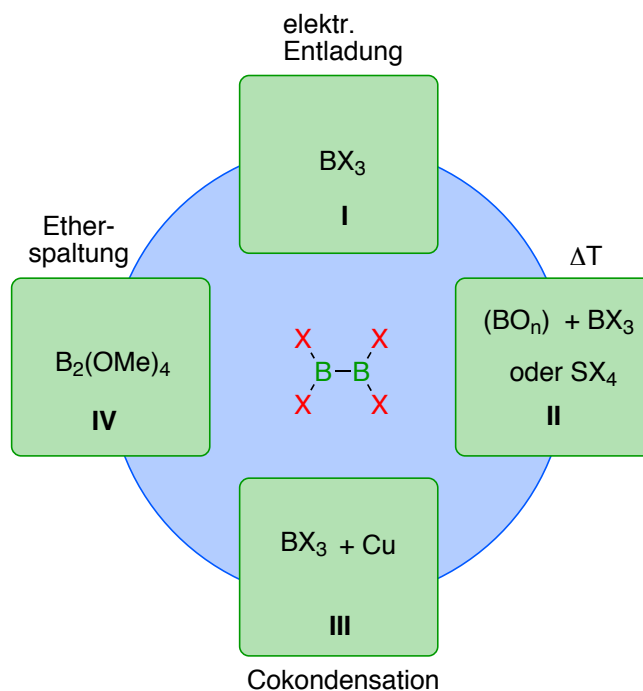


Abbildung 99 Verschiedene Syntheserouten zur Darstellung von Tetrahalogendiboranen.

Im Jahr 1981 berichteten *Nöth* und Mitarbeiter von einer apparativ wenig aufwendigen Methode für die Darstellung von Tetrabromdiboran(4) durch erschöpfende Halogenierung von Tetramethoxydiboran(4) mit Bortribromid bei Raumtemperatur in Dichlormethan.<sup>[144]</sup> Diese Route konnte erfolgreich reproduziert werden und lieferte in Übereinstimmung mit der Literatur ein zu etwa 85% reines Tetrabromdiboran welches laut NMR-Spektroskopie mit etwa 10% freiem Bortribromid kontaminiert war. Durch Entfernung aller flüchtigen Bestandteile bei  $-40\text{ °C}$  für 8–10 Stunden sowie finaler Kurzwegdestillation bei tiefen Temperaturen konnte die Verbindung auf ein für die Synthese geeignete Reinheit von etwa 95–98% angereichert werden (lt.  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischer Quantifizierung). Die Ausbeute des isolierten Materials betrug zwischen 35 und 40%.

## 2. Synthese der Basenaddukte

### 2.1 Bisphosphanaddukte

Zur Stabilisierung wurden zunächst die präparativ leicht zugänglichen und in der Arbeitsgruppe etablierten Alkylphosphane Trimethyl- und Tri-*iso*-propylphosphan mit Tetrabromdiboran(4) **151** bei tiefen Temperaturen in Pentan zur Reaktion gebracht, was die gewünschten Phosphanaddukte als weiße amorphe Pulver lieferte. Wie bereits von *Keller* und Mitarbeitern für das entsprechenden  $\text{PBr}_3$ -Basenaddukt beschrieben<sup>[145]</sup> erweisen sich die Addukte im Gegensatz zum unstabilisiert Tetrabromdiboran(4), welches sich an Luft spontan entzündet, als unter Inertgas beliebig lagerstabile Feststoffe (Abbildung 100).

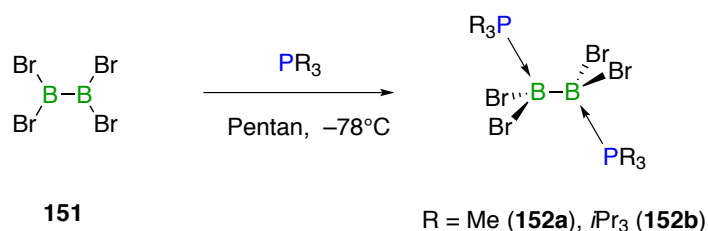
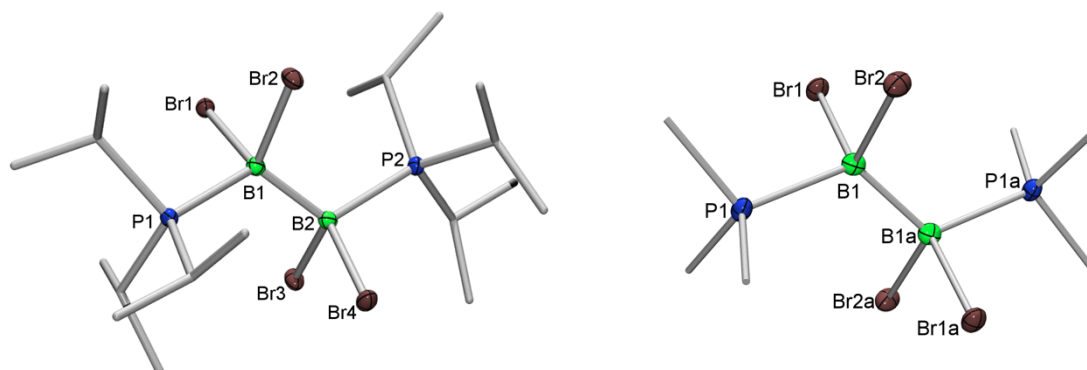


Abbildung 100 Synthese der Bisphosphanaddukte.

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt für **152b** zwei Resonanzen für die Protonen der *Isopropyl*gruppen und für das Proton der *Methingruppe* ein komplexes Multipllett zwischen  $\delta = 3.15\text{--}3.05$  ppm, das aufgrund der Überlagerung verschiedener Kopplungen nicht aufgelöst werden kann. Die Wasserstoffe der *Methylgruppe* bei  $\delta = 1.39$  ppm werden durch Kopplungen zur *Methineinheit* sowie durch Kopplungen zu den Phosphoratomen der Donorliganden zu einem Dublett von virtuellen Triplets aufgespalten. Die  $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung zum benachbarten Wasserstoff beträgt 7.3 Hz während der Betrag der Kopplungen aus  $^3J_{\text{PH}}$  und  $^6J_{\text{PH}}$  13.1 Hz entspricht. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **152a** zeigt für die *Methylgruppen* ein virtuelles Triplett mit *Harrisstruktur*<sup>[146]</sup> durch die Kopplung zu den magnetisch inäquivalenten Phosphorzentren bei  $\delta = 1.69$  ppm. Der Betrag der Kopplungen aus  $^2J_{\text{PH}}$  und  $^5J_{\text{PH}}$  beträgt 11.6 Hz. Beide Verbindungen zeigen je ein Signal für die chemisch äquivalenten Boratome bei  $\delta = -5.2$  ppm für **152b** sowie bei  $-7.3$  Hz für das korrespondierende

Trimethylphosphan Basenaddukt **152a**. Die Verschiebung der Signale zu hohem Feld ist insofern unerwartet, da die  $^{11}\text{B}$ -NMR Resonanz des von *Keller* und Mitarbeitern<sup>[145]</sup> dargestellten Basenaddukts  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PBr}_3)_2]$  bei  $\delta = 40.6$  ppm angegeben wird. Die Autoren gehen von einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Basenaddukt und freiem Tetrabromdiboran(4). Durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung bei verschiedenen Konzentrationen in Benzol konnte der Dissoziationsgrad zwischen 37% (0.39 mol/kg) und 54% (0.10 mol/Kg) ermittelt werden.<sup>[145]</sup> Durch die schnelle Dynamik des Austauschprozesses wird jedoch nur ein Signal im NMR-Spektrum detektiert, das als Mischsignal aus freiem Tetrabromdiboran(4) mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 69$  ppm und dem Basenaddukt bei hohem Feld aufgefasst werden kann. Für die Phosphanaddukte **152a** und **152b** ist es aufgrund der besseren  $\sigma$ -Donorfähigkeit der elektronenreichen Alkylphosphane wahrscheinlich, dass in Lösung nur die undissoziierte Verbindung  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PR}_3)_2]$  vorliegt, welche im erwarteten Hochfeldbereich des NMR-Spektrums detektiert wird. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren der Verbindungen werden die Resonanzen der Phosphoratome im Hochfeldbereich bei  $\delta = 5.3$  ppm als breites Singulett für **152b** sowie als breites Signal mit Multiplettstruktur bei  $-8.0$  ppm im Falle des Trimethylphosphanadduktes **152a** detektiert. Zur Bestätigung des Strukturvorschlags wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren der Verbindungen angefertigt. Die Methinkohlenstoffe des Isopropylphosphanadduktes **152b** zeigen eine Resonanz bei  $\delta = 24.7$  ppm mit *Harrisstruktur*<sup>[146]</sup>. Der Betrag der Kopplungen aus  $^1J_{\text{PC}}$  und  $^4J_{\text{PC}}$  beträgt 29.4 Hz. Die Methylgruppen werden bei  $\delta = 20.5$  ppm als breites Singulett detektiert. Für die Methylgruppen des  $\text{PMe}_3$ -Adduktes **152a** wird bei  $\delta = 9.7$  ppm ein Multiplett mit *Harrisstruktur*<sup>[146]</sup> gefunden. Die Beträge aus  $^1J_{\text{PC}}$  und  $^4J_{\text{PC}}$  summieren sich auf 45.7 Hz. Durch langsames Einengen gesättigter Dichlormethanolösungen in der Glovbox konnten von beiden Verbindungen Einkristalle erhalten werden, die es erlaubten, die Konstitution beider Verbindungen im Festkörper mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie zu bestimmen (Abbildung 101).



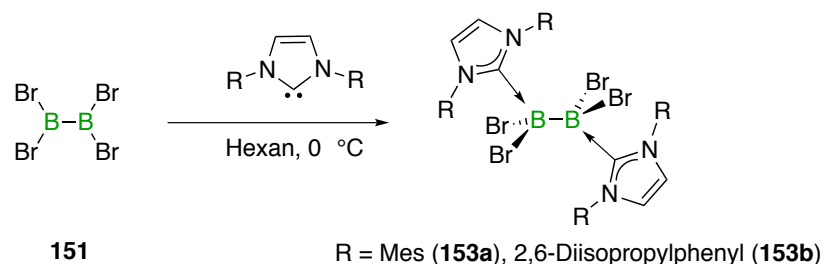
**Abbildung 101** Molekülstruktur von **152b** (links) und **152a** (rechts). Die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der Phosphanliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit a gekennzeichnet ( $-x$ ,  $-y$ ,  $-z$ ). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **152b**: B1–B2 1.7484(3), P1–B1 2.049(5), P2–B2 2.0330(2), B1–Br1 2.0898(25), B1–Br2 2.0640(3), B2–Br3 2.0766(4), B2–Br4 2.0636(3), P1–B1–B2 119.4(2), P2–B2–B1 121.6(2), P1–B1–Br1 103.8(1), P1–B1–Br2 104.9(1), P2–B2–Br3 102.8(1), P2–B2–Br4 103.0(1). **152a**: B1–B1a 1.7126(2), P1–B1 1.9556(2), B1–Br1 2.0808(5), B1–Br2 2.064(3), P1–B1–B1a 119.42(2), P1–B1–Br1 103.8(1), 104.9(1).

Die Phosphanliganden nehmen im Festkörper eine antiperiplanare Konformation zueinander ein. Der Torsionswinkel zwischen P1–B1–B2–P2 beträgt  $167.1(1)^\circ$  für **152b** sowie, bedingt durch die Symmetrieäquivalenz beider Halbseiten, im Falle von **152a**  $180^\circ$ . Die Winkel zwischen Ligand und der Diboranylachse weichen aufgrund des Raumbedarfs der Phosphane mit  $119.4(2)^\circ$  (P1–B1–B2) und  $121.6(2)^\circ$  (P2–B2–B1) für **152b** sowie  $119.42^\circ$  (P1–B1–B1a) für **152a** deutlich vom Tetraederwinkel ab, wobei die Winkel zwischen Phosphor und den Bromatomen in beiden Verbindungen verkleinert werden ( $102.8(1)$ – $104.9(1)^\circ$ ). Die Abstände der Boratome zueinander sind mit 1.7484(3) für **152b** und 1.7126(2) im Falle des Trimethylphosphanadduktes **152a** im erwarteten Bereich für Bor–Bor Einfachbindungen<sup>[70]</sup>

## 2.2 Addukte mit N-heterocyclischen Carbenen

Die Umsetzung erfolgte mit den N-Heterocyclischen Carbenen, IDip und IMes, die bereits erfolgreich von *Robinson* und Mitarbeitern zur Synthese der ersten neutralen Diborene **138**

und **138a** eingesetzt wurden.<sup>[131]</sup> Beide Ligandensysteme zeichnen sich durch ihre gute  $\sigma$ -Donorfähigkeit sowie einem besonders sperrigen Substitutionsmuster am den Imidazolylidenstickstoffen zur kinetischen Stabilisierung ungewöhnlicher Bindungssituationen aus. Die Synthese gelingt in beiden Fällen durch Umsetzung der Carbene mit Tetrabromdiboran(4) **151** in Hexan. Beide Verbindungen werden als weiße amorphe Feststoffe nach Waschen mit Hexan erhalten (Abbildung 102).



**Abbildung 102** Synthese der Basenaddukte mit N-Heterocyclischen Carbenen als Ligandensystem (IMes (**153a**) und IDip (**153b**)).

In beiden Fällen wird die Besetzung der Lewis-sauren Borzentren von einem typischen Hochfeldverschiebung von  $\delta = 69$  ppm für das eingesetzte Tetrabromdiboran(4) **151** auf  $-4.46$  für **153a** bzw.  $-4.76$  ppm im Falle des IDip Addukts **153b** begleitet. Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum wird für beide Verbindungen ein hochsymmetrisches Protonenspektrum gemessen, ein Indiz für eine auf der NMR-Zeitskala schnellen Rotation der Liganden. Für **153a** werden die Wasserstoffe der Phenylringe als eine Resonanz bei  $\delta = 6.68$  ppm detektiert. Die Protonen des olefinischen Rückgrats der Carbenliganden zeigen ein Signal im erwarteten Bereich bei  $\delta = 5.76$  ppm. Die chemisch inäquivalenten Methylgruppen werden zu zwei Signalen bei  $\delta = 2.36$  und  $2.01$  ppm im Verhältnis 2:1 aufgespalten. Verbindung **153b** zeigt für die aromatischen Protonen zwei Multipletts bei  $\delta = 7.24$  und  $7.13$  ppm im Verhältnis von 2:1 sowie eine Resonanz für die Wasserstoffe der N-heterocyclischen Carbenliganden bei  $\delta = 6.26$  ppm. Die Isopropylgruppen werden als ein Septett für die Methineinheit bei  $\delta = 3.37$  ppm sowie zwei Dubletts bei  $\delta = 1.51$  und  $0.95$  ppm mit einer Integration von 1:8:8 detektiert. Die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante beträgt  $6.5$  bzw.  $7.0$  Hz. Zur Bestätigung des Strukturvorschlags wurden zudem  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektren aufgenommen. Verbindung **153a** zeigt für die quartären Kohlenstoffe der aromatischen Ringe zwei Signale bei  $\delta = 138.5$  und  $136.6$  ppm. Die borgebundenen quartären Kohlenstoffe konnten aufgrund des ausgeprägten Quadrupolmoments der benachbarten Boratome nicht vom elektronischen Rauschen der

Basislinie separiert werden. Die protonen tragenden Kohlenstoffe der Phenylringe werden als eine Resonanz bei  $\delta = 125.0$  ppm gefunden. Die Methylenkohlenstoffe der Carbenliganden zeigen ein Signal im olefinischen Bereich bei  $\delta = 124.0$  ppm. Die Methylgruppen werden als zwei Resonanzen im erwarteten Bereich bei  $\delta = 21.0$  und  $20.8$  ppm detektiert. Für das NHC-Addukt **153b** werden zwei Resonanzen für die quartären Kohlenstoffe der Verbindung bei  $\delta = 146.5$  und  $139.0$  ppm detektiert. Wie im Falle von **153a** können die borgebundenen Kohlenstoffe nicht aufgelöst werden. Die Rückgratkohlenstoffe der Imidazol-Ylidenringe finden sich als eine scharfe Resonanz bei  $\delta = 125.2$  ppm. Die Methinkohlenstoffatome der aromatischen Ringe zeigen zwei Signale im Hochfeldbereich bei  $\delta = 130.2$  und  $124.0$  ppm. Die *Isopropyl*gruppen werden in eine Gruppe aus drei Resonanzen aufgespalten, dabei finden sich die beiden Methylgruppen als jeweils eigenes Signal bei  $\delta = 26.1$  und  $23.7$  ppm und die Methineinheit bei  $29.2$  ppm im erwarteten Bereich für aliphatische Kohlenstoffe. Trotz zahlreicher Kristallisationsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln konnten keine Einkristalle von beiden Verbindungen zur Strukturanalyse erhalten werden. Die erhaltenen spektroskopischen Daten sowie auch die Verbrennungsanalyse bestätigen Struktur und Zusammensetzung beider Verbindungen hinreichend um von einem analogen Aufbau wie bei den Phosphanaddukten **151a** und **151b** ausgehen zu können. Beide Verbindungen sind bei Raumtemperatur unter trockener Argonatmosphäre lagerfähig und können kurzzeitig sogar an Luft gehandhabt werden. In sauerstoffhaltigen Donorlösungsmitteln wie Diethylether und THF kann keine Etherspaltungsreaktion beobachtet werden, ein weiteres Indiz für die Stabilität der Lewispaare  $B_2Br_4$  und den N-heterocyclischen Carbeneligenanden in Lösung.

### 2.3 Elektrochemische Studien

Um eine Aussage über das Redoxpotential der Addukte treffen zu können, wurden Verbindung  $[B_2Br_4(PiPr_3)]$  (**152b**) und  $[B_2Br_4(IDip)]$  (**153b**) cyclovoltammetrisch untersucht. Die Messung erfolgte in beiden Fällen in Dichlormethan mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Elektrolyt (Abbildung 103).

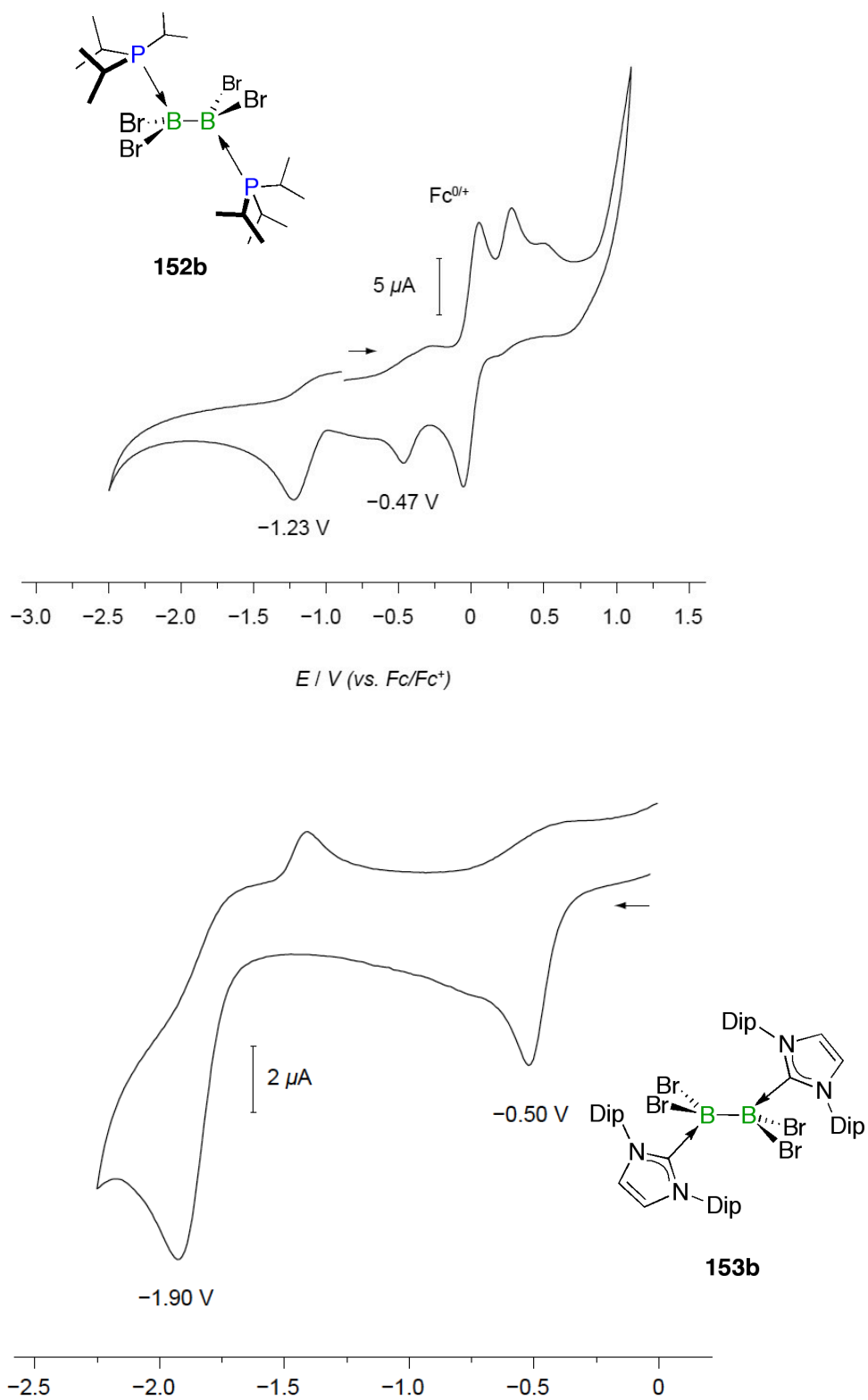


Abbildung 103 Cyvoltammogramme von **152b** und **153b** (0.1 M [(Bu<sub>4</sub>N)]PF<sub>6</sub>/ 200 mVs<sup>-1</sup> Vorschubgeschwindigkeit).



Beide Addukte zeigen eine irreversibel Redoxwelle bei  $-0.47$  V (**152b**) bzw. bei  $-0.5$  V für **153b** sowie eine weitere Reduktion bei  $-1.23$  (**152b**) bzw.  $-1.90$  V für **153b**. Die erste Reduktion, die bei beiden Verbindungen im gleichen Bereich auftritt, konnte keinem Elektronentransferprozess eindeutig zugeordnet werden. Hier steht zur Diskussion, ob durch einen ersten Elektronenübertrag auf das Borzentrum eine partielle Dissoziation des Lewispaars erfolgt, bei dem die Base aufgrund der langsamen Diffusionsprozesse in räumlicher Nähe verbleibt. Im Anschluss erfolgt die eigentliche Reduktion unter Abspaltung der Halogenatome. Zur vollständigen Reduktion der Addukte sind demnach Reagenzien in der Lage, die ein Redoxpotential von größer  $-1.2$  bzw.  $-1.4$  V besitzen. Zur Reduktion geeignet erscheinen daher die Naphthylradikalanionen mit einem Elektrodenpotential bis  $-3.10$  V, über die Alkalimetalle und deren Legierungen, Interkalationsverbindungen und Lösungen, ( $\text{KC}_8$ ,  $\text{Li}/\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}/\text{Hg}$ ) bis hin zu metallorganischen Reduktionsmitteln wie Decamethylcobaltocen, *Cummins*-Reagenz  $[\text{Ti}(t\text{BuNPh})_3]$  oder Magnesium(I)-ketiminat-Dimer  $[(^{\text{Mes}}\text{Nacnac})_2\text{Mg}]$  mit Potentialen zwischen  $-1.94$  V und  $-2.7$  V.<sup>[136, 147]</sup>

### 3. Synthese basenstabilisierter Diborene und Diborine durch reduktive Enthaloxygenierung

#### 3.1 Reduktion von $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PiPr}_3)_2]$ (**152b**)

Aufgrund seiner negativen Elektrodenpotentials von etwa  $-2.7$  V<sup>[147b]</sup> sowie seiner Löslichkeit in unpolaren inerten Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen und aromatischen Löslichkeit wurde die paramagnetische Titan(III)-Verbindung  $[\text{Ti}(t\text{BuNPh})_3]$  **154** als geeignetes Reagenz zur Reduktion des Bisphosphanadduktes  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PiPr}_3)]$  **152b** herangezogen.  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PiPr}_3)]$  **152b** wurde bei Raumtemperatur in Benzol vorgelegt und tropfenweise mit 2.2 Äquivalenten einer Lösung des Titankomplexes **154** in Benzol versetzt (Abbildung 104). Es wird dabei ohne Zeitverzögerung ein Farbumschlag des eintropfenden Titan(III)-Reagenzes von tiefgrün nach orange beobachtet.

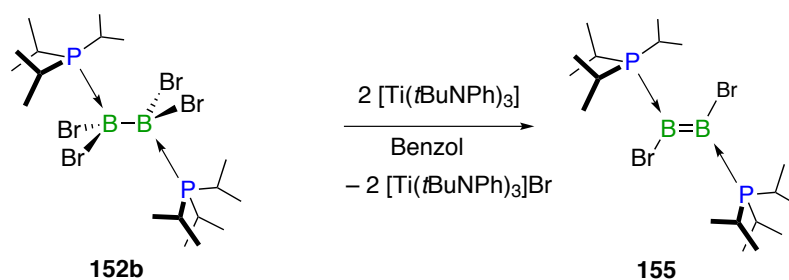
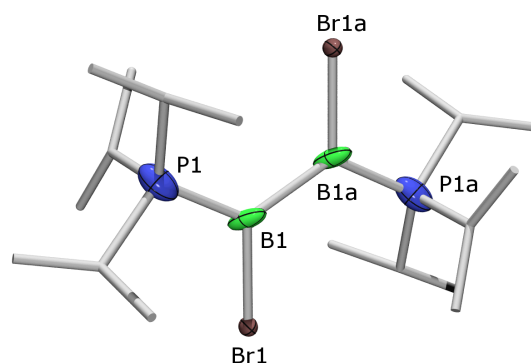


Abbildung 104 Reduktion von  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PiPr}_3)_2]$  **152b** mit  $[\text{Ti}(\text{tBuNPh})_3]$ .

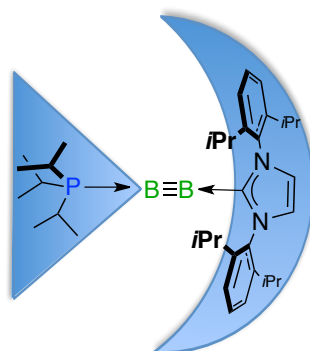
Das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum zeigt eine neue Resonanz mit deutlicher Tieffeldverschiebung bezüglich des eingesetzten Startmaterials bei  $\delta = 18$  ppm, welche vergleichbar mit der Verschiebung bereits isolierter neutraler Diborene von *Robinson* und *Braunschweig* ist (24–25 ppm)<sup>[130-131, 134a, 134b]</sup>. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum kann ebenso ein neues zu tiefem Feld verschobenes Signal bei  $\delta = 22.3$  ppm für die *Isopropyl*gruppen der Phosphanliganden beobachtet werden. Die Halbwertsbreite von etwa 32 Hz spricht hierbei für die Nachbarschaft eines Borkerns mit hohem Quadrupolmoment. Weiterhin kann zudem noch freies Tri-*isopropyl*phosphan bei  $\delta = 19$  ppm detektiert werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist durch die Überlagerung mit den Signalen des entstandenen Titan(IV)-Komplexes unübersichtlich und zeigt ein Septett bei  $\delta = 3.11$  ppm für die Methineinheit der *Isopropyl*gruppen sowie eine Resonanz mit Feinstruktur bei  $\delta = 1.40$  ppm, welche vom Signal der *tert*-Butylgruppe des Reduktionsmittels überlagert wird. Aufgrund der vergleichbaren Löslichkeit von Produkt und Titan(IV) Komplex konnte selbst durch mehrfache fraktionierende Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln keine vollständig analysenreine Probe gewonnen werden. Die Verwendung von heterogenen Lösungsmitteln wie Natriumamalgam und  $\text{KC}_8$  sowohl mit als auch ohne die Anwesenheit katalytischer Mengen  $[\text{Ti}(\text{tBuNPh})_3]$  (**154**) führte zu unvollständigen Umsätzen bzw. nach langen Reaktionszeiten zur Entstehung verschiedener Nebenprodukte. Beim Umsatz mit vier Äquivalenten Reduktionsmittel oder Überschüssen konnte nur die vollständige Zersetzung des Startmaterials festgestellt werden. Besonders heterogene Reduktionsmittel wie Kaliumgraphit, bei dem die Elektronenübertragungsreaktion des eingesetzten Substrates an der Oberfläche stattfindet, zeichnen sich besonders durch die Bildung komplexer Nebenprodukte aus. Dies ist insofern erklärbar, da durch die Adsorption des Startmaterials auf der Oberfläche stets überschüssiges Reduktionsmittel vorhanden ist und es folglich zu einer Überreaktion kommen muss. Die Stabilität von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{PiPr}_3)_2]$  **155** bei Raumtemperatur beträgt nur wenige Tage. Bei der versuchten Anreicherung des Produktes

konnten wenige Kristalle gewonnen werden, die einen Einblick in die Festkörperstruktur des erstendenden Diborens  $[B_2Br_2(PiPr_3)_2]$  **155** ermöglichten (Abbildung 105).



**Abbildung 105** Molekülstruktur von  $[B_2Br_2(PiPr_3)_2]$  **155**. Nur jeweils ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist abgebildet. Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der *Isopropyl*gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit a gekennzeichnet ( $-x, -y, -z$ ). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –Winkel [°]: B–B1a 1.50–1.52, P1–B1 1.90–1.98, Br1–B1 2.0–2.06, P1–B1–B1a 126–128, Br1–B1–B1a 122–125.

Aufgrund der verbleibenden Restelektronendichte des Datensatzes von  $2.360 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  können zu strukturellen Parametern der Verbindung nur qualitative Aussagen bezüglich Bindungslängen und Winkel von **155** angegeben werden. Der Bor–Bor Abstand ist mit  $1.5\text{--}1.52 \text{ Å}$  im Bereich einer Doppelbindung. Weiterhin kann aufgrund der Planarität der Achse P1a–B1–B1a–P1a mit einer Torsion von etwa  $180^\circ$  und einem P1–B1–B1a Winkel von  $126\text{--}128^\circ$  von einer  $sp^2$ -Hybridisierung an den Borzentren ausgegangen werden. Die Stabilität von  $[B_2Br_2(PiPr_3)_2]$  **155** selbst unter inerten Bedingungen in der Kälte beträgt nur wenige Wochen. Gründe für die Instabilität des bisphosphanstabilisierten Diborens **155** sind vor allem in der nur moderat ausgeprägten kinetischen Abschirmung sowie der im Vergleich zu N-heterocyclischen Carbenen geringeren Basizität begründet. Vor allem die kegelförmige Sterik der organischen Reste am Phosphor im Vergleich zu der mehr umfassenden Ligandensphäre der N-Heterocyclischen Carbenliganden trägt hierzu bei (Abbildung 106).



**Abbildung 106** Unterschiede in der Geometrie der Ligandensphäre links: Phosphane mit Kegelform, rechts N-Heterocyclische Carbene mit Regenschirm bzw. kappenförmiger Geometrie.

Zur Erzeugung basenstabilisierter Diborane mit Mehrfachbindungscharakter erschien es daher sinnvoll im nächsten Schritt  $\text{NHC} \rightarrow \text{B}_2\text{Br}_4 \leftarrow \text{NHC}$  Lewispaare auf ihrer Reduktionschemie hin zu untersuchen.

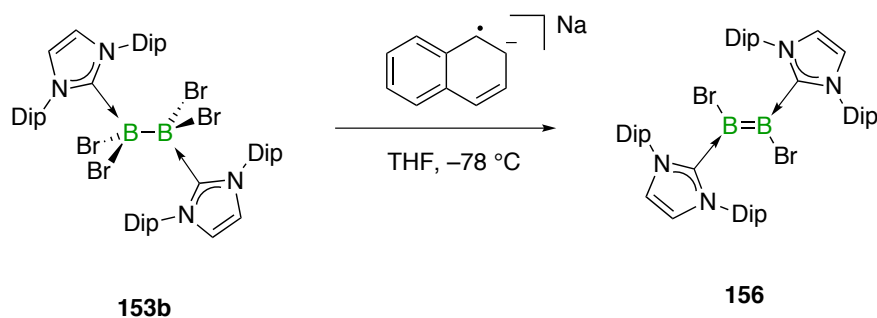
### 3.2 Reduktion von $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IDip})_2]$ (**152b**)

Aufgrund der ungünstigen Eigenschaften der heterogenen Reduktionsmittel  $\text{KC}_8$  und  $\text{Na/Hg}$  bezüglich Produktstabilität und der schwierigen Abtrennung homogener Reduktionsmittel wie  $[\text{Ti}(t\text{BuNPh})_3]$  (**154**) wurde nach einem neuen Reduktionsmittel gesucht, welches sowohl die erwünschten Eigenschaften eines homogenen Reduktionsmittels wie  $\text{Ti(III)}$  (**154**) mit exakter Dosierbarkeit und einstellbarer Stöchiometrie als auch die leichte Abtrennbarkeit vom entstandenen Rohprodukt, wie es der Einsatz von heterogenen Reagenzien ermöglicht. Eine Klasse von Reduktionsmitteln, die eben jene Eigenschaften in sich vereinen, sind die Alkalimetallradikalanionen von Naphthalin<sup>[148]</sup> und Anthracen.<sup>[147a]</sup> Diese sind aufgrund ihres stark negativen Potentials von bis zu  $-3.10 \text{ V}$ ,<sup>[147a]</sup> abhängig vom eingesetzten Lösungsmittel, elektropositiv genug, um eine vollständige Reduktion der Basenaddukte  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IMes})_2]$  (**153a**) und  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IDip})_2]$  (**153b**) zu ermöglichen. Aufgrund ihrer mit Standardmethoden leicht möglichen Präparation als homogene Lösung in THF bzw. Diethylether sind exakte Stöchiometrie und Dosierbarkeit gewährleistet. Zur Abtrennung der Salzmetatheseprodukte kann auf einfache Filtrationstechniken zurückgegriffen werden. Die zurückgebildeten Aromaten Naphthalin<sup>[148]</sup> bzw. Anthracen lassen sich relativ leicht durch Sublimation im Vakuum entfernen, während die erhaltenen Produkte aufgrund ihres hohen

## Ergebnisse und Diskussion

---

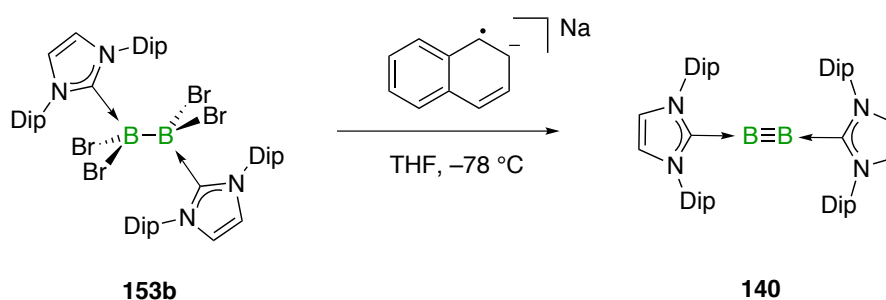
Molekulargewichtes keine nennenswerte Flüchtigkeit aufweisen sollten.  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IDip})_2]$  (**153b**) wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF suspendiert und tropfenweise mit einer frisch präparierten Lösung Naphthalin-Natrium versetzt (Abbildung 107). Dabei entfärbte sich die eintropfende flaschengrüne Lösung des Reduktionsmittels unmittelbar und die Reaktionsmischung nahm eine smaragdgrüne Farbe an. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum wird nach zwei Äquivalenten Reduktionsmittel vollständiger Umsatz des eingesetzten Startmaterials  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IDip})_2]$  (**153b**) angezeigt und eine neue Resonanz bei  $\delta = 20$  ppm detektiert.



**Abbildung 107** Umsetzung von  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IDip})_2]$  (**153b**) mit zwei Äquivalenten Naphthalin-Natrium zu  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2]$  (**156**).

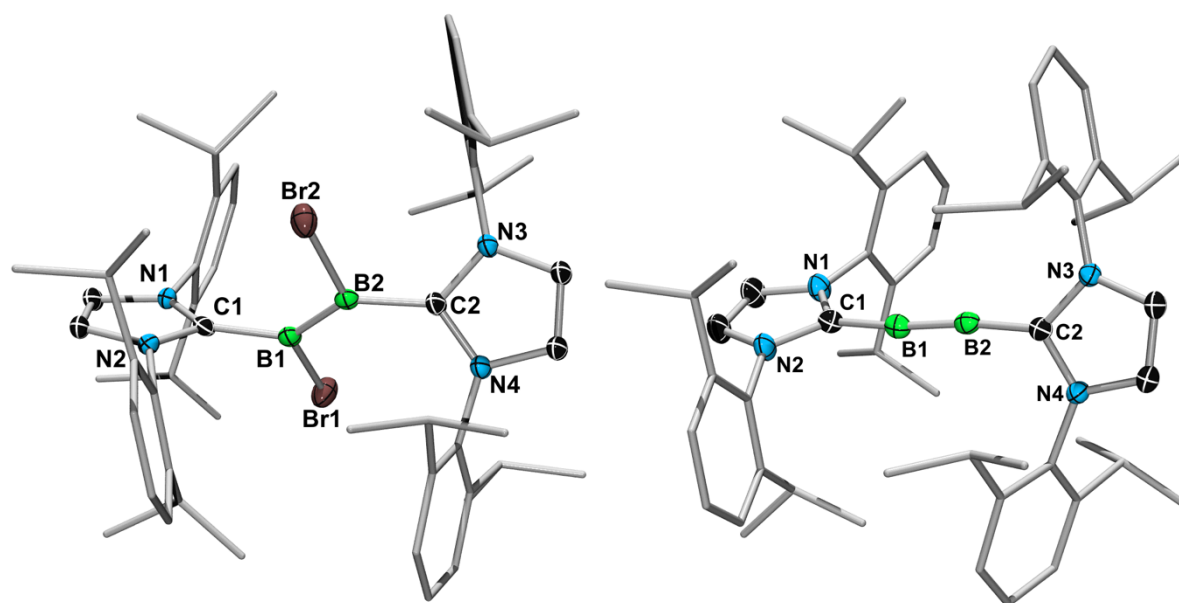
Nach Entfernung des Lösungsmittel sowie des freien Naphthalin im Vakuum und Extraktion mit Pentan konnte eine smaragdgrüne Lösung erhalten werden, die nach einengen im Vakuum ein amorphes grünes Pulver ergab. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt neben Resonanzen für freies IDip einen neuen Signalsatz für die Protonen des Liganden. Die aromatischen Wasserstoffe der Phenylringe werden zu zwei Gruppen von Multipletts zwischen  $\delta = 7.26$  und  $7.23$  ppm sowie  $\delta = 7.13$  und  $7.11$  ppm aufgespalten. Die olefinischen Protonen des NHC-Rückgrats werden als eine scharfe Resonanz bei  $\delta = 6.38$  ppm gefunden. Wie auch beim eingesetzten Startmaterial  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IDip})_2]$  (**153b**) werden für die Alkylgruppen zwei Gruppen von Signalen detektiert. Ein Septett für die Methinprotonen bei  $\delta = 3.22$  ppm sowie zwei Dubletts für die Methylgruppen bei  $\delta = 1.20$  ppm sowie  $1.02$  im Verhältnis von 1:3:3. Sowohl die chemische Verschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR Signals bei  $\delta = 20$  ppm welches sich im Bereich bekannter Diborene (24–25 ppm) befindet, der hochsymmetrische Signalsatz des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums, sowie der Verbrauch von zwei Äquivalenten Reduktionsmittel, sind eindeutige Hinweise für die Entstehung des Diborens **156**. Durch mehrfache, fraktionierende Kristallisation aus Pentan gelang schließlich die Reindarstellung von **156** in Ausbeuten um 5%. Zur vollständigen

Charakterisierung wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie eine Verbrennungsanalyse angefertigt, welche die zuvor erhaltenen Daten bestätigen konnten. Zwei der insgesamt drei im Strukturvorschlag vorhandenen quartären Kohlenstoffe konnte spektroskopisch bei  $\delta = 146.6$  und  $136.5$  ppm gefunden werden. Wie auch im eingesetzten Startmaterial war auch in **156** die Zuordnung der borgebundenen Kohlenstoffe der Carbene aufgrund der geringen Signalstärke nicht möglich. Alle anderen Resonanzen können zweifelsfrei den entsprechenden Atompositionen der Verbindung zugewiesen werden. Die aromatischen Kohlenstoffe zeigen zwei Signale bei  $\delta = 129.3$  und  $124.2$  ppm sowie für die Methinkohlenstoffe der Imidazol- $\gamma$ -Ylidene eine Resonanz bei  $\delta = 122.9$  ppm. Die Alkylkohlenstoffe der *Isopropyl*gruppen spalten in drei Linien bei  $\delta = 28.7$  (CH),  $26.1$  und  $23.5$  ppm ( $\text{CH}_3$ ) auf. Mit vier Äquivalenten Naphthalin-Natrium (Abbildung 108) wird im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum unter vollständigem Umsatz des eingesetzten Basenaddukts  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IDip})_2]$  (**153b**) eine neue Resonanz bei  $\delta = 40$  ppm erzeugt, welche nach Aufarbeitung der Rohlösung durch Entfernung von Lösungsmittel und freiem Naphthalin und Extraktion mit Pentan ein smaragdgrünes pyrophores Material nach einengen im Vakuum lieferte. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum kann neben Resonanzen für den freien Liganden IDip ein neuer Signalsatz detektiert werden. Die Methinprotonen der Aromaten werden als zwei Multipletts zwischen  $\delta = 7.26$  und  $7.08$  ppm im Verhältnis von 1:2 gefunden. Die olefinischen Wasserstoffe des N-heterocyclischen Liganden zeigen eine Resonanz bei  $\delta = 6.04$  ppm. Für die aliphatischen Protonen werden in Übereinstimmung mit dem zuvor dargestellten Diboren  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2]$  **156** zwei Gruppen von Signalen detektiert: Ein Septett bei  $\delta = 3.02$  ppm für die sich nachbarschaftlich zu den Methylgruppen befindenden Methineinheiten sowie zwei Dubletts für die Methylgruppen bei  $\delta = 1.17$  und  $1.10$  ppm mit Kopplungskonstanten von  $10.0$  Hz. Durch mehrfache, fraktionierende Kristallisation aus Pentan konnte das sich im Rohprodukt zu etwa 15% enthaltene freie IDip schließlich abgetrennt werden und lieferte, bedingt durch die annähernd gleiche Löslichkeit von Produkt und freiem Ligand, die Zielverbindung in schlechten Ausbeuten von etwa 10% als smaragdgrünen, kristallinen Feststoff.



**Abbildung 108** Umsetzung von  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IDip})_2]$  (**153b**) mit vier Äquivalenten Naphthalin-Natrium zu  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**).

Zur Bestätigung des Strukturvorschlags wurden zusätzlich  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren angefertigt, welche die erfolgreiche Synthese von **140** bestätigen. Zwei Resonanzen für die quartäre Kohlenstoffe der aromatischen Ringe werden im erwarteten Hochfeldbereich bei  $\delta = 147.6$  und  $\delta = 136.8$  ppm gefunden. Aufgrund ihrer Nachbarschaft zu den Boratomen können die Signale der borgebundenen Kohlenstoffe der Imidazol-Yliden Liganden nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Die Methinkohlenstoffe der Phenylringe finden sich bei  $\delta = 128.9$  und  $123.9$  ppm während die Rückgradkohlenstoffe der Imidazol-Yliden Ringe eine Resonanz bei  $118.9$  ppm zeigen. Die Alkylgruppen spalten in drei Signale bei  $\delta = 28.9$  ppm (CH) sowie  $24.8$  und  $24.3$  ppm ( $\text{CH}_3$ ) auf. Die Verbrennungsanalyse des analysenreinen Materials bestätigt die spektroskopischen Befunde einer vollständigen Enthalogenerung des Startmaterials. Mit Hilfe von DSC-Thermogrammen wurden beide Verbindungen auf ihre Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte hin untersucht. Beide Verbindungen zeigen eine hohe thermische Stabilität mit Zersetzungstemperaturen von über  $200$  °C. Durch langsames Eindampfen benzolischer Lösungen von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2]$  **156** und  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  **140** analysenreinen Materials in der Glovebox konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (Abbildung 109).

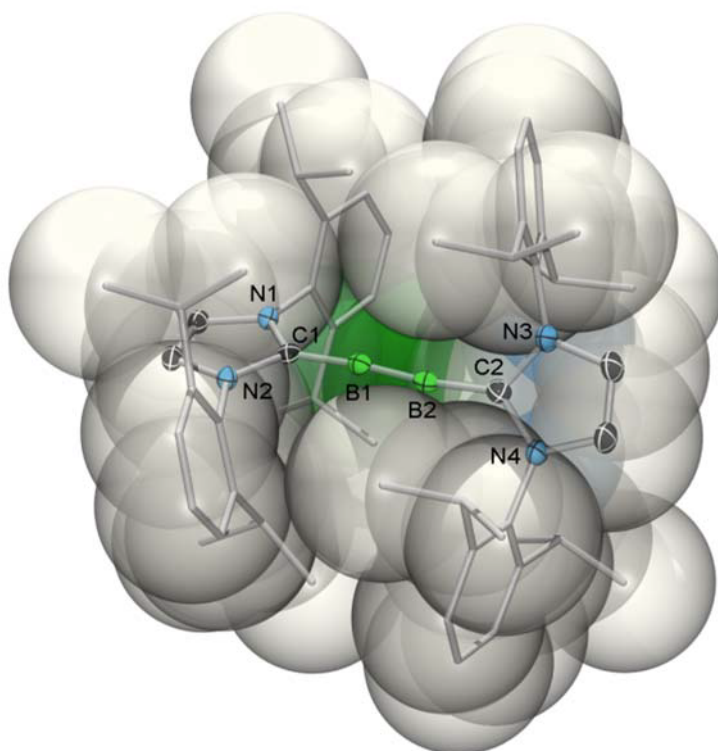


**Abbildung 109** Molekülstruktur von  $[B_2Br_2(IDip)_2]$  **156** (links) und  $[B_2(IDip)_2]$  **140** (rechts). Die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der Phenylringe und der Isopropylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **156** B1–B2 1.546(6), B1–C1 1.569(6), B1–Br1 2.030(4), B2–C2 1.586(7), B2–Br2 2.046(4); B2–B1–C1 128.6(4), B2–B1–Br1 120.2(3), B1–B2–C2 132.0(7), B1–B2–Br2 116.2(3), N1–C1–C2–N2 49.0(1) **140** B1–B2 1.449(3), B1–C1 1.487(3), B2–C2 1.495(3); B2–B1–C1 173.0(2), B1–B2–C2 173.3(2), N1–C1–C2–N2 63.5(2).

Das Diboren  $[B_2Br_2(IDip)_2]$  **156** zeigt eine planare Geometrie entlang der Bindungsebene C1–B1–B2–C2 mit Winkelsummen von  $\Sigma B1 = 358.0$  und  $\Sigma B2 = 359.9^\circ$  an den beiden Boratomen und ist vergleichbar mit den neutralen basenstabilisierten Diborenen von *Robinson* und *Braunschweig* (**138–145**).<sup>[130–131, 134a, 134b]</sup> Der B–B Bindungsabstand liegt mit 1.546(6) Å ebenfalls im erwarteten Bereich für diese Verbindungsklasse. Beide Liganden nehmen, aufgrund des enormen Platzbedarfs der aromatischen Reste eine verzerrt orthogonale Position zueinander ein. (N1–C1–C2–N2 49.0(1)°). Das basenstabilisierte Diborin  $[B_2(IDip)_2]$  **140** zeigt einen fast linearen Geometrie entlang der C→B=B←C Bindungsachse mit einer geringen Torsion zwischen den Boratomen und den *ipso*-Kohlenstoffen der Liganden von 173.0(2)° bzw. 173.3(2)°. Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Arbeiten von *Mitoraj*<sup>[138c]</sup> und *Frenking*,<sup>[138d]</sup> die für ein basenstabilisiertes Diborin ebenfalls eine lineare Geometrie vorhersagen. Der B–B Bindungsabstand beträgt 1.449(3) Å und ist damit in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten für NHC- und Phosphan-stabilisierte Diborine (*Mitoraj*: 1.45–1.46 Å, *Jones, Frenking*: 1.470 Å) die vergleichbare Bindungsabstände diskutieren<sup>[138c, 138d]</sup>. Überraschend ist der Befund, dass der Bindungsabstand für das Kohlenmonoxid-stabilisierte Matrixisolat OCBBCO von *Zhou* und



Mitarbeitern mit 1.453 Å ebenfalls gut mit dem gemessenen Wert für  $[B_2(\text{IDip})_2]$  **140** übereinstimmt, obwohl dieses durch seine raumfordernde Ligandensphäre deutlich größeren Abstoßungseffekten unterliegt. Auch andere diatomare Liganden wie CS und  $N_2$  zeigen in Rechnungen ein vergleichbares Ergebnis (SCBBCS 1.482 Å,  $N_2\text{BBN}_2$ , 1.46 Å).<sup>[138a]</sup> Der Unterschied in den B–B Bindungsabständen der Doppel- (**156**) und der Dreifachbindung (**140**) beträgt 0.097 Å und entspricht damit einer Kontraktion von etwa 6%. Die Liganden sind wie auch bei **156** verzerrt orthogonal zueinander ausgerichtet ( $N1-C1-C2-N2$  63.5(2)) um dem Platzbedarf der aromatischen Reste zu entsprechen. Das Kalottenmodell der Struktur zeigt anschaulich wie stark die  $B_2$ -Einheit gegenüber einer intermolekularen Reaktion durch die raumfüllende Ligandensphäre abgeschirmt ist (Abbildung 110).



**Abbildung 110** Raumfüllendes Modell des Diborins **140**. Gezeigt sind die Kovalenzradien der Atome (grau: Kohlenstoff grün: Bor, blau: Stickstoff) sowie das Bindungsgerüst mit den thermischen Ellipsoiden.<sup>[149]</sup>

Tabelle 10 enthält die wichtigsten Strukturparameter von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2]$  **156** und  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  **140** im Vergleich zum basenstabilisierten Dihydrodiboren  $[\text{B}_2\text{H}_2(\text{IDip})_2]$  von *Robinson* und Mitarbeitern.<sup>[130]</sup>

Parameter	$[\text{IDipBrB}=\text{BBrIDip}]$	$[\text{IDipB}=\text{BIDip}]$	$[\text{IDipHB}=\text{BHIDip}]$ <sup>[130]</sup>
B–B [Å]	1.546(6)	1.449(3)	1.560(18)
B–C [Å]	1.569(6), 1.586(7)	1.487(3), 1.495(3)	1.543(15), 1.532(15)
B–B–C [°]	128.6(4), 132.9(7)	173.0(2), 173.3(2)	126.1(12), 128.3(12)

**Tabelle 10** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2]$  **156** und  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  **140** bezüglich des ersten basenstabilisierten Dihydrodiborens.

Um Reinheit und Ausbeute zu optimieren, wurde im nächsten Schritt die Syntheseführung zur Darstellung von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2]$  **156** und  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  **140** überprüft. Aufgrund der ähnlichen Löslichkeit der Zielverbindungen und dem, bei der Reaktion als Nebenprodukt erzeugten, freien Liganden, konnte trotz Variation von Lösungsmittel und Kristallisationstemperatur keine Verbesserung der isolierten Ausbeute erzielt werden. (Hexan, Pentan, Diethylether, THF, Toluol, Benzol sowie Mischungen davon). Chlorierte Kohlenwasserstoffe führten zu Zersetzung. Die Abtrennung des freien Liganden IDip gelang schließlich durch Ausnutzung der hohen Zersetzungstemperatur beider Verbindungen. Durch Erwärmung auf 120 °C im Turbomolekularvakuum bei  $10^{-6}$  mbar konnte freies IDip durch Sublimation abgetrennt werden. Eine anschließende Umkristallisation aus Pentan bei – 30 °C lieferte schließlich analysenreine Proben im moderaten Ausbeuten von 48% ( $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2]$  **156**) bzw. 56% ( $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  **140**).

### 3.3 Reduktion von $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IMes})_2]$ (152a)

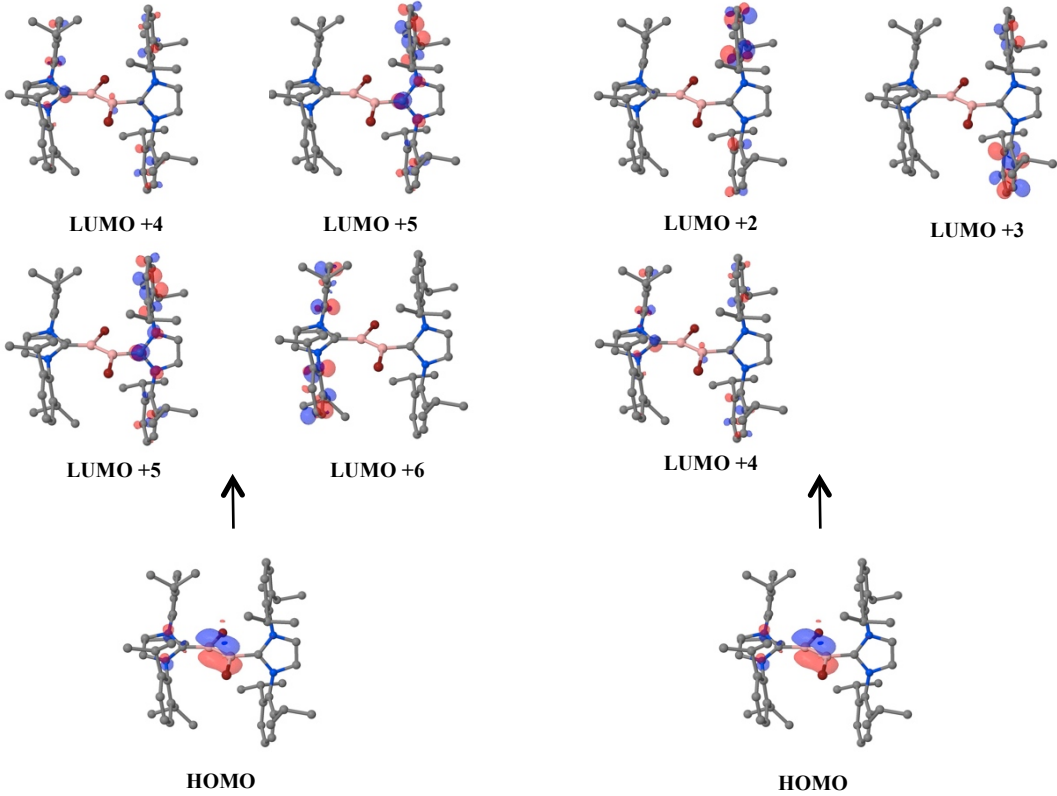
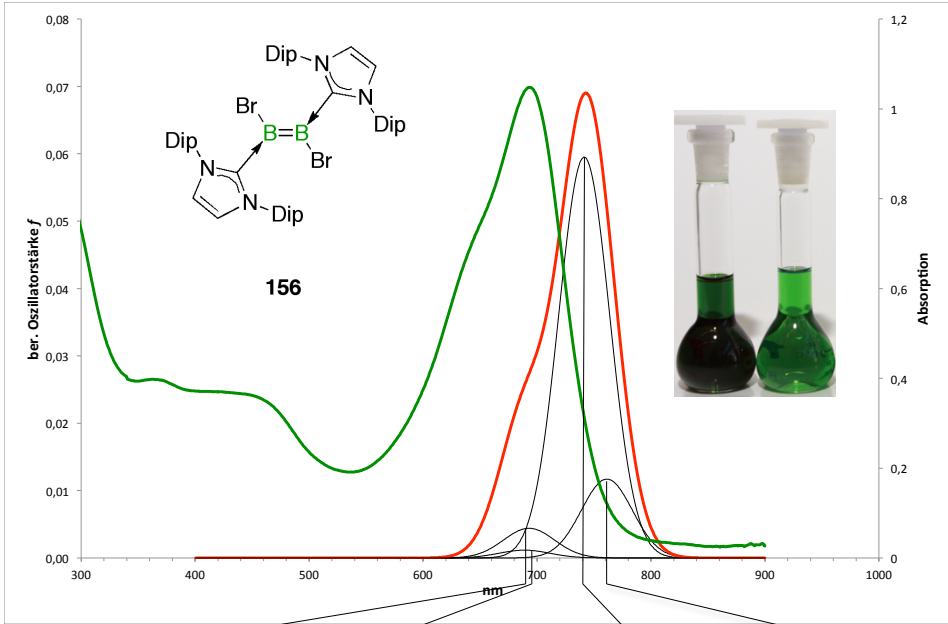
Unter Anwendung der gleichen Reaktionsführung wurde  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IMes})_2]$  in THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt und mit 4 Äquivalenten Naphthalin Natrium zur Reaktion gebracht. Erneut konnte die Entstehung einer smaragdgrünen Lösung beobachtet werden. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum der Rohlösung zeigte eine Resonanz bei  $\delta = 39\text{ ppm}$ , vergleichbar mit der chemischen Verschiebung von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  ( $\delta = 40\text{ ppm}$ ). Bei Erwärmung auf Raumtemperatur sowie Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum konnte bereits anhand der partiellen Entfärbung des getrockneten Rohprodukts eine teilweise Zersetzung des erzeugten Diborins beobachtet werden. Die im Anschluss erfolgte Extraktion des Rückstands lieferte zwar wiederum ein Extrakt mit smaragdgrüner Farbe, jedoch konnte erneut die Bildung eines weißen Feststoffs beobachtet werden. Ein  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des getrockneten Materials zeigte neben Resonanzen des freien IMes Liganden komplexe Signalgruppen, die nicht mehr zuordnungsfähig waren. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum konnte das Signal der Zielverbindung nur noch in Spuren nachgewiesen werden. Während sich die verdünnte Lösung von  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IMes})_2]$  nur langsam verändert, wird durch die Entfernung des Lösungsmittels die Zersetzungsreaktion deutlich beschleunigt. Ein Versuch, die Verbindung durch Kristallisation direkt aus der filtrierten Reaktionslösung zu gewinnen, schlug aufgrund der sehr guten Löslichkeit selbst bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  fehl. Die chemische Verschiebung der Verbindung, sowie ihrer charakteristische smaragdgrüne Farbe deuten auf das Entstehen der Zielverbindung hin, jedoch fehlt aufgrund der lückenhaften spektroskopischen Daten ein finaler Beweis.

### 4. Studien zur Physikochemie von $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2]$ (**156**) und $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$ (**140**)

#### 4.1 UV/VIS Spektroskopie und elektronische Struktur

Zum Verständnis der elektronischen Struktur sowie der ansprechenden smaragdgrünen Farbe der synthetisierten Basenaddukte ( $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2]$  (**156**) und ( $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**)), wurden UV-Vis Spektren angefertigt. Die Interpretation der Spektren erfolgte anhand von TD-DFT Rechnungen auf B3LYP/6-311G\* (**156**) bzw. OLYP/6-311G\* Niveau. Die Durchführung der theoretischen Arbeiten erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. Alfredo Vargas. Zur Simulation der Spektren wurden die berechneten Oszillatorstärken mit Gaussfunktionen unterlegt (FWH 1000  $\text{cm}^{-1}$ ).  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2]$  (**156**) zeigt drei Banden mit Maxima bei  $\lambda = 380, 456$  sowie 695 nm. Die elektronischen Übergänge der Hauptbande bei  $\lambda = 695$  nm wurden mit Hilfe von TD-DFT Rechnungen zugeordnet (Abbildung 111, Tabelle 11).

# Ergebnisse und Diskussion



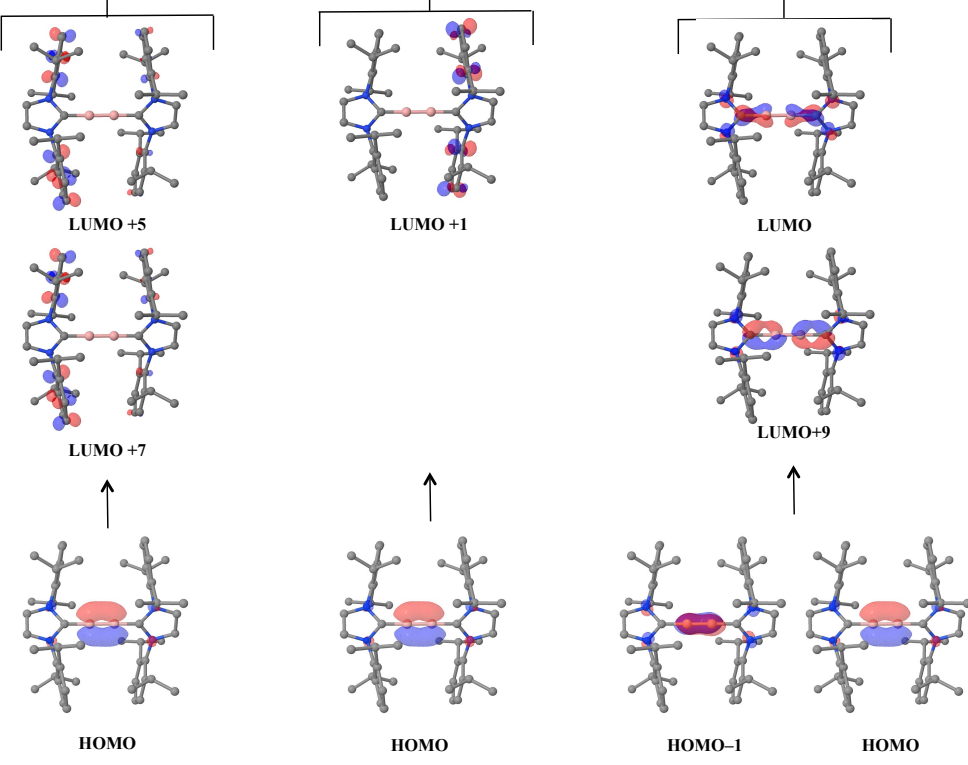
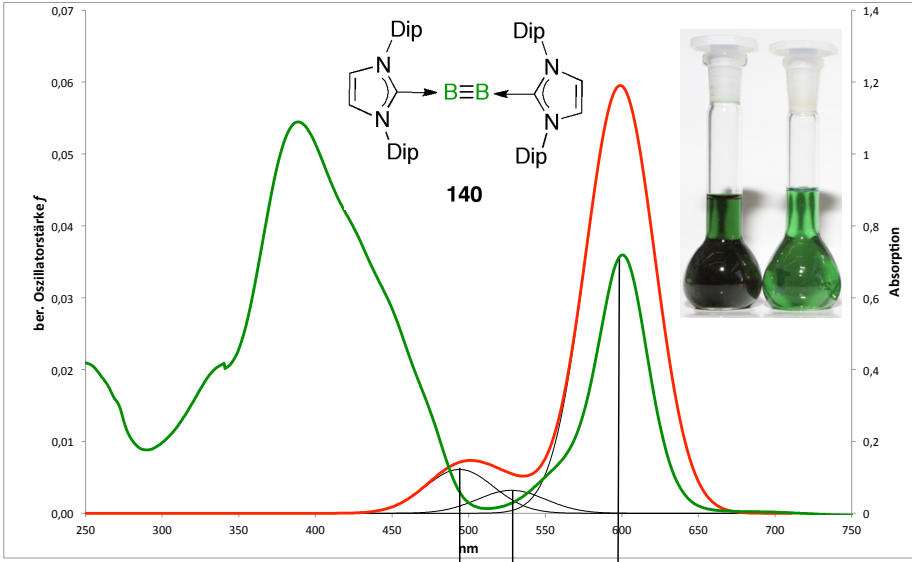
**Abbildung 111** UV-Vis Spektrum von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2]$  (**156**) sowie die zugeordneten elektronischen Übergänge mit Hilfe von TD-DFT Rechnungen. (Rot: berechnetes Spektrum, Grau: Normalverteilung der jeweiligen elektronischen Übergänge (FWHM =  $1000 \text{ cm}^{-1}$ )).

$\lambda_{max}$ [nm]	$\epsilon$ [ $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{ber}$ [nm]	Übergang	%	$f$
640	2052	689	HOMO–LUMO+4	40	0.0174
			HOMO–LUMO+5	21	
640	2052	693	HOMO–LUMO+5	65	0.0044
			HOMO–LUMO+6	28	
698	3175	741	HOMO–LUMO+2	50	0.0595
			HOMO–LUMO+4	34	
698	3175	761	HOMO–LUMO+2	94	0.117

**Tabelle 11** Berechnete Energien und Oszillatorstärken für die angeregten Zustände von  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{IDip})_2]$  **156** im Vergleich zu den experimentellen  $\lambda_{max}$  Werten.

Das Profil des berechneten Spektrums entspricht dem Kurvenverlauf der experimentell ermittelten Absorptionskante, jedoch sind die Energiewerte zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Schulter im experimentell ermittelten Spektrum bei  $\lambda = 695 \text{ nm}$  kann einem HOMO-LUMO+4 und einem HOMO-LUMO+5 Übergang zugeordnet werden. Das HOMO entspricht hier dem außerhalb der Ebene liegenden  $\pi$ -Orbital, die LUMOs des Übergangs sind weitgehend ligandenzentriert. Die stärkste Bande im UV-Vis Spektrum setzt sich aus Übergängen aus dem HOMO in LUMO+4 und LUMO+2 Ligandenorbitale zusammen. Interessanterweise werden gemäß der Berechnungen nur Übergänge gefunden, die ihren Ursprung im HOMO des Moleküls haben, welches nahezu ausschließlich  $\pi$ -Symmetrie trägt.  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) zeigt ebenfalls eine qualitative Übereinstimmung mit dem Verlauf der Absorptionskante des experimentell ermittelten UV-Vis Spektrums. Im Vergleich zu den experimentell ermittelten UV-Vis Spektren ist die nicht absorbierende Domäne bei  $510 \text{ nm}$  um etwa  $40 \text{ nm}$  zu niedrigeren Energien verschoben. Weiterhin ist die berechnete Oszillatorstärke der elektronischen Übergänge bei höherer Energie ( $\lambda_{exp} = 385 \text{ nm}, 335 \text{ nm}$ ) deutlich niedriger als die experimentell ermittelten Extinktionskoeffizienten beider Übergänge (Abbildung 112 und Tabelle 12).

# Ergebnisse und Diskussion



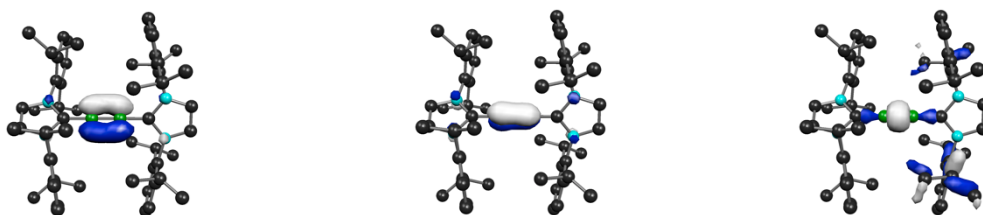
**Abbildung 112** UV-Vis Spektrum von  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) sowie die zugeordneten elektronischen Übergänge mit Hilfe von TD DFT Rechnungen. (Rot: berechnetes Spektrum, Grau: Normalverteilung der jeweiligen elektronischen Übergänge (FWHM = 1000  $cm^{-1}$ )).

$\lambda_{max}$ [nm]	$\epsilon$ [ $L mol^{-1} cm^{-1}$ ]	$\lambda_{ber}$ [nm]	Übergang	%	f
335	9852	494	HOMO–LUMO+5	47	0.0061
			HOMO–LUMO+7	26	
385	26426	527.9	HOMO–LUMO+1	84	0.0032
600	17685	599.2	HOMO–1–LUMO	63	0.0595
			HOMO–LUMO+9	25	

**Tabelle 12** Berechnete Energien und Oszillatorstärken für die angeregten Zustände von  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) im Vergleich zu den experimentellen  $\lambda_{max}$  Werten.

Sowohl die Unterschätzung von HOMO-LUMO Abständen sowie der Oszillatorstärke sind ein häufig beobachtetes Phänomen der Dichtefunktionaltheorie bei der Berechnung elektronischer Übergänge komplexer Moleküle. Trotz der unterschiedlichen Lage und Stärke der Absorptionsmaxima resultiert auch aus dem simulierten UV-Vis Spektrum eine grüne Farbe für **140**. Den Maxima bei  $\lambda = 335$  und  $385$  nm können Übergänge aus dem in der Ebene liegende  $\pi$ -Orbital (HOMO), in ligandenzentrierte LUMO zugeordnet werden (LUMO+1, +5 und +7). Der stärkste Übergang bei  $\lambda = 600$  nm resultiert aus beiden besetzten  $\pi$ -Orbitalen (HOMO und HOMO–1) der  $B_2$ -Einheit in LUMOs mit hohem Orbitalkoeffizient zwischen Bor und Kohlenstoff (LUMO und LUMO+9). Die ausgeprägte Oszillatorstärke des Übergangs ist insofern wenig überraschend bei Betrachtung des hohen Überlappungsintegrals zwischen den besetzten Orbitalen des  $B_2$  zentrierten  $\pi$ -Systems mit den leeren B–C Funktionen mit  $\pi$ -Symmetrie (Abbildung 107). Alle drei diskutierten elektronischen Übergänge haben ihren Ursprung im  $\pi$ -System des  $B_2$ -Fragments. Aus den UV-Vis Spektren sowie den quantenchemischen Rechnungen ergibt sich folgendes Orbitalbild für das Diborin  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**): Die beiden in und außerhalb der Ebene liegenden  $\pi$ -Orbitale entsprechen dem HOMO bzw. HOMO–1 Orbitalsatz. Das bindende Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie der  $B_2$ -Einheit liegt energetisch tiefer im Molekülorbitalschema bei HOMO–14 und vervollständigt die Bindungsordnung des Molekülfragments auf drei (Abbildung 113).

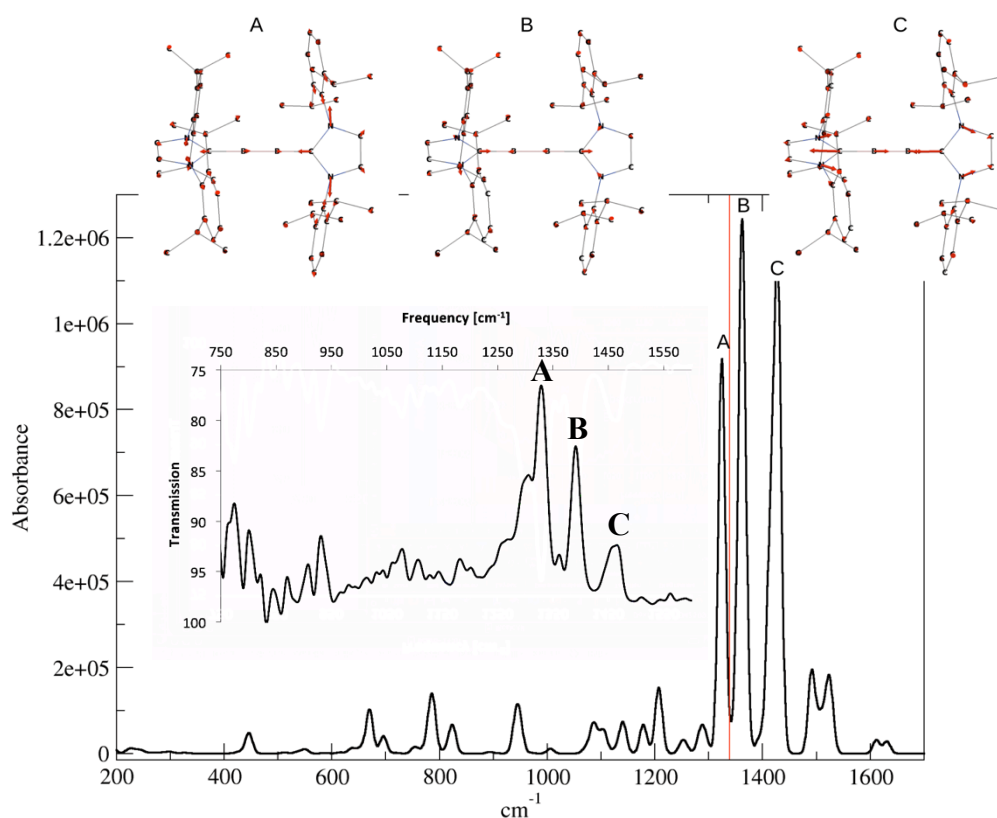




**Abbildung 113** Kohn-Sham Orbitale für HOMO (links), HOMO-1 (Mitte) und HOMO-14 (rechts)

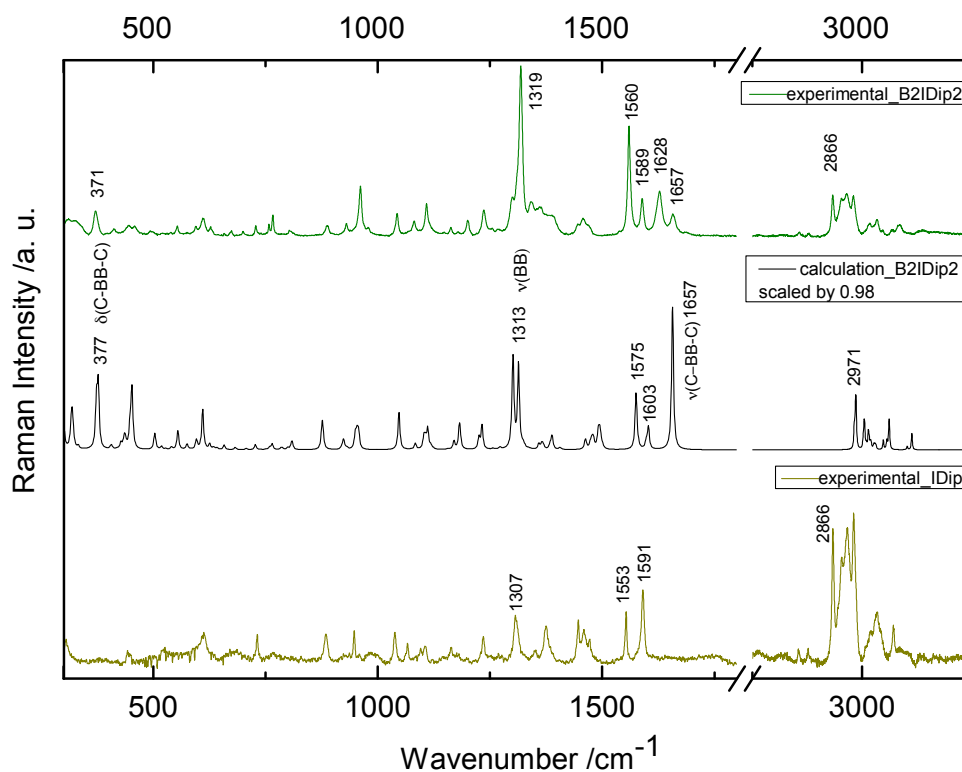
### 4.2 IR- und Raman-Spektroskopie der Verbindung

Ein Infrarotspektrum von  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) zeigt verschiedene starke Schwingungsmoden bei 1467, (C) 1386 (B) und 1328  $cm^{-1}$  (A), welche alle anteilig Schwingungen der  $B_2$ -Einheit enthalten. Die berechnete Eigenfrequenz der Dreifachbindung bei 1313  $cm^{-1}$  ist als symmetrische Streckschwingung ohne Änderung des Dipolmoments IR inaktiv (Abbildung 114, rote Markierungslinie).



**Abbildung 114** Infrarotspektrum von  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) im Vergleich zum berechneten Spektrum. (Rot: berechnete Frequenz der  $B_2$  Einheit bei  $1313\text{ cm}^{-1}$  (IR inaktiv)).

Um die theoretisch berechnete Frequenz experimentell zu bestätigen, wurde ein Raman-Spektrum im Festkörper von  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Ingo Fischer aufgenommen (Abbildung 115).

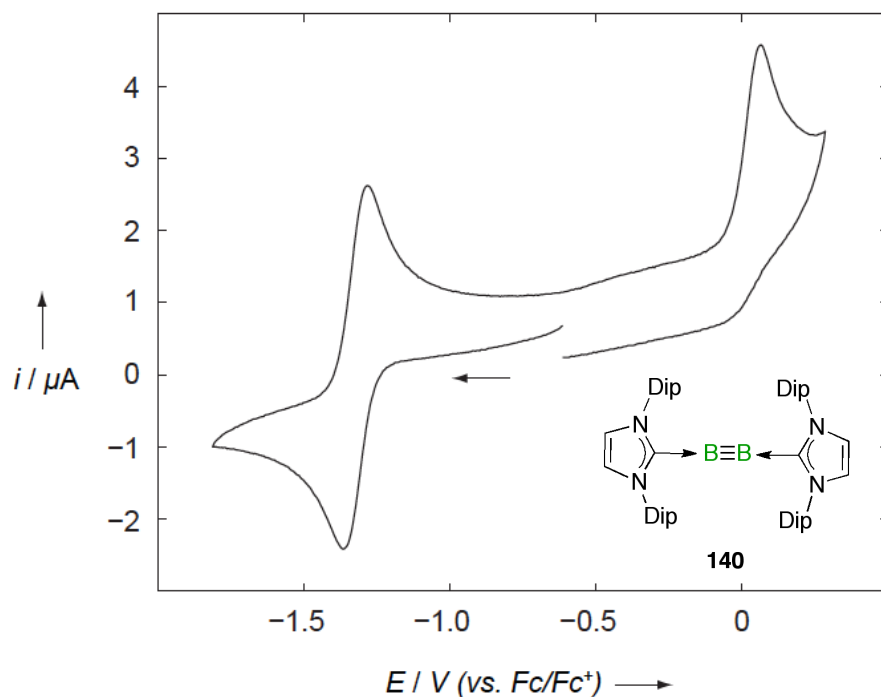


**Abbildung 115** Raman-Spektrum von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) (oben) und des freien Liganden IDip (unten) sowie berechnetes Spektrum von **140** (Mitte)

Das experimentell ermittelte Spektrum zeigt einen Peak bei  $1319 \text{ cm}^{-1}$ , welcher der berechneten Schwingungsfrequenz von  $1313 \text{ cm}^{-1}$  der  $\text{B}_2$ -Einheit zugeordnet werden kann. Der symmetrische Streckschwingung der  $\text{C}-\text{B}-\text{B}-\text{C}$  Einheit können zwei Frequenzen bei  $371$  und  $1657 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.

## 4.3 Elektrochemische Studien

Zur Ermittlung des elektrochemischen Potentials wurden cyclovoltametrische Messungen von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) durchgeführt. Die Messung erfolgte in THF mit [Tetrabutylammonium][hexafluorophosphat] als Elektrolyt (Abbildung 116).



**Abbildung 116** Cyclovoltammogramm von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) (0.1 M  $[(\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6]$ / 200  $\text{mVs}^{-1}$  Vorschubgeschwindigkeit)

Das Cyclovoltammogramm von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) zeigt eine reversible Redoxwelle bei  $-1.28 \text{ V}$  sowie eine irreversible Oxidation bei  $+0.11 \text{ V}$  bezüglich eines Ferrocen/Ferrocenium Redoxpaares. Das Potential der ersten Oxidationswelle ist vergleichbar mit Cobaltocen<sup>[147a]</sup> und Samariumdiodid,<sup>[150]</sup> welches in der organischen Chemie häufig als Reduktionsmittel verwendet wird. Damit kann  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) als mildes bis starkes Reduktionsmittel bezeichnet werden, vergleichbar mit dem Magnesium(I)ketiminat-Dimer  $[(^{\text{Mes}}\text{Nacnac})_2\text{Mg}]$  von Jones und Mitarbeitern.<sup>[136b]</sup> Diesen Befund konnte Dellermann im Rahmen ihrer Masterarbeit durch die Oxidation des Diborins (**140**) mit verschiedenen Chalkogenen auch präparativ nachweisen.<sup>[151]</sup> In weiterführenden Studien gelang Ewing die Oxidation von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  durch Decamethylcobaltoceniumsalz zum Radikal, dessen Existenz durch ESR-Messungen bestätigt werden konnte.<sup>[152]</sup>

## 5. Reaktivitätsstudien

### 5.1 Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen

Zur Einschätzung der Reaktivität des Diborins ( $[B_2(IDip)_2]$ ) (**140**) wurden umfassende Studien gegenüber verschiedenen Substraten durchgeführt. Diese lassen sich in drei Teilbereiche untergliedern. Erstens die Aktivierung kleiner Moleküle, zweitens alkinanalogue Reaktionen wie Cycloadditionen und drittens Koordinations- und Übergangsmetallchemie. Die Aktivierung kleiner unreaktiver Moleküle ist eine Schlüsseldisziplin der modernen industriellen Chemie zum Aufbau komplexer Verbindungen aus einfachen Basischemikalien. Zu den bedeutendsten Verfahren gehört die Synthese von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff (Haber-Bosch)<sup>[153]</sup>, das Fischer-Tropsch Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid,<sup>[154]</sup> als auch homogenkatalytische Prozesse wie die Synthese von Essigsäure aus Methanol und CO (Monsanto)<sup>[50]</sup> um nur einige Beispiele zu nennen. Oftmals stehen solche Prozesse ganz am Anfang einer industriellen Wertschöpfungskette und sind damit Schlüsselschritte für ganzen Reihe von Folgeprodukten. Besonders in Zeiten von Rohstoffverknappung und Ressourcenschonung ist es eine der drängendsten Fragestellungen für die chemische Forschung, neue Wege zu komplexen Produkten aus einfachen, leicht verfügbaren Startmaterialien aufzuzeigen. Das Diborin  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) wurde mit einer Reihe kleiner Moleküle umgesetzt. Mit Wasserstoff selbst unter einem Druck von 9 bar konnte auch nach Tagen keine Reaktion beobachtet werden. Hydrierungen mit Pd/Aktivkohle oder Pt/C als Katalysator zeigten ein vergleichbares negatives Ergebnis. Distickstoff zeigt sowohl unter photolytischen Bedingungen, als auch unter Druck (9 Bar) und Temperatur 80 °C in Lösung wie auch im Festkörper keine Reaktion. Die Erhitzung der Verbindung in Substanz über den Zersetzungspunkt von 233 °C führt zu einem komplexen Gemisch verschiedener Produkte. Das <sup>11</sup>B-NMR Spektrum zeigt neben nicht zuordnungsfähigen Resonanzen auch Hinweise auf die Entstehung basenstabilisierter Borane und Diborane die jedoch nicht isoliert werden konnten. Brønsted-Säuren wie HCl führten zur vollständigen Zersetzung in nicht identifizierbare Gemische. Bei der Reaktion mit einem Überschuss Kohlendioxid konnte ebenfalls nur Zersetzung beobachtet werden. Halogene wie Brom führen aufgrund ihrer starken Oxidationsfähigkeit selbst bei tiefen

Temperaturen zur Bildung komplexer Produktgemische. Als Minderkomponenten können die Vorläuferverbindungen  $[B_2Br_4(IDip)_2]$  (**153b**),  $[B_2Br_2(IDip)_2]$  (**156**) sowie  $[BBr_3(IDip)]$  (**138**) anhand ihrer charakteristischen  $^{11}B$ -NMR Verschiebung in Spuren nachgewiesen werden. Mit Lewisäuren wie  $BBr_3$ ,  $BCl_3$  und  $AlCl_3$  konnte neben der Zersetzung des Startmaterials im  $^{11}B$ -NMR nur die Resonanzen der eingesetzten Halogenborane sowie deren Basenaddukte detektiert werden. Triethylboran zeigte sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60 °C keine Reaktion mit  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**). Die Umsetzung mit Dichlormethan führte zu verschiedenen Produkten die keine Resonanzen im  $^{11}B$ -NMR Spektrum mehr zeigten. Kleine Moleküle wie Lachgas ( $N_2O$ ) oder der  $NO^+$  Komplex  $[(NO)SbF_6]$  zersetzten das eingesetzte Startmaterial aufgrund ihres starken Oxidationsvermögens. Die Umsetzung mit flüssigem Ammoniak zeigte nach Auftauen auf Raumtemperatur partielle Zersetzung des Startmaterials an. Mit Kaliumcyanid mit oder ohne die Zugabe von [18]Krone-6 als Phasentransferkatalysator konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Tabelle 13 enthält zusammengefasst die eingesetzten Reaktanden sowie die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Versuche wie Temperatur und Lösungsmittel.

Substrat	Lösungsmittel	Bedingungen	Ergebniss
H <sub>2</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Keine Reaktion
H <sub>2</sub>	Benzol	80 °C	Keine Reaktion
H <sub>2</sub>	Benzol	9 bar, RT	Keine Reaktion
H <sub>2</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT, Pd/C RT oder 80 °C	Keine Reaktion
H <sub>2</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT, Pt/C RT oder 80 °C	Keine Reaktion
N <sub>2</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT, hv [ $\lambda$ =210- 600 nm]	Keine Reaktion
N <sub>2</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	80 °C	Keine Reaktion
N <sub>2</sub>	In Substanz	140 °C	Keine Reaktion
-	In Substanz	233 °C	Zersetzung, Hinweise auf $(IDipBH_3) B_2H_4(IDip)_2$
HCl	Benzol	RT	Zersetzung
HCl	Et <sub>2</sub> O	RT	Zersetzung
Br <sub>2</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Zersetzung, Hinweise auf $[B_2Br_4(IDip)_2]$ ( <b>153b</b> ), $[B_2Br_2(IDip)_2]$ ( <b>156</b> ), $[BBr_3(IDip)]$ ( <b>138</b> )

## Ergebnisse und Diskussion

---

Br <sub>2</sub>	Pentan	-78 °C	Zersetzung
BBr <sub>3</sub> /BCl <sub>3</sub>	Hexan	-78 °C,	Zersetzung, Hinweise auf [BX <sub>3</sub> (IDip)]
N <sub>2</sub> O	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT,	Zersetzung
BEt <sub>3</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Keine Reaktion
BEt <sub>3</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	60 °C	Keine Reaktion
KCN	Benzol[D <sub>6</sub> ]/ [18]Krohne-6	RT	Keine Reaktion
[(NO)SbF <sub>6</sub> ]	Benzol[D <sub>6</sub> ]		Zersetzung
NH <sub>3</sub>	-	-30 °C	Zersetzung

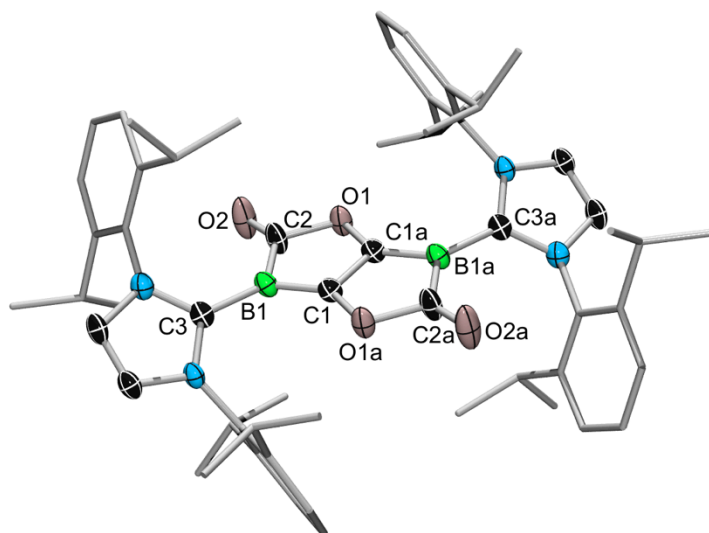
Tabelle 13 Reaktion von [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**140**) mit verschiedenen kleinen Molekülverbindungen.

Die Umsetzung äquimolarer Mengen des Diborins [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**140**) mit dem Startmaterial [B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**153b**) liefert in einer Komproportionierungsreaktion das Diboren [B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**156**). Die Umsetzung verläuft laut <sup>11</sup>B-NMR Spektroskopie quantitativ. Die isolierte Ausbeute an **156** beträgt allerdings nur 33%.

### 5.1.2 Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid

Im Zuge der Reaktivitätsstudien zu kleinen Molekülen wurde das Diborin auch mit einem Überschuss Kohlenmonoxid umgesetzt. Dabei konnte innerhalb einer halben Stunde ein Farbumschlag von smaragdgrün über schwarz zu rot-orange beobachtet werden. Im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum des Rohproduktes kann eine Hochfeldverschiebung von  $\delta = 40$  ppm des eingesetzten Diborins [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**140**) auf  $\delta = -3.6$  ppm beobachtet werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels und mehrfachem Waschen des orange-roten Feststoffes konnte dieser als analysenreines Material mit der Zusammensetzung B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>IDip<sub>2</sub> erhalten werden. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum wird ein symmetrischer Satz an Resonanzen für die IDip-Liganden erhalten. Die Protonen der Phenylringe finden sich als zwei Signale mit Multipllettstruktur bei  $\delta = 7.23$  und  $7.08$  ppm im Verhältnis von 1:2. Die Methingruppen der Imidazol-Ylidenringe zeigen eine Resonanz bei  $\delta = 6.19$  ppm. Die Alkylsignale der IDip Liganden finden sich als drei Signalsätze: Ein Septett bei  $\delta = 2.69$  ppm sowie je zwei Dubletts bei  $\delta = 1.31$  und  $1.05$  ppm mit <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> Kopplungen von 6.8 Hz. Das <sup>13</sup>C-NMR Spektrum zeigt drei Resonanzen für quartäre Kohlenstoffe bei  $\delta = 188.9$ ,  $175.1$  sowie  $161.3$  ppm. Die große Halbwertsbreite der Signale von über 200 Hz spricht für die Nachbarschaft eines Boratoms. Für die Kohlenstoffe der Liganden finden sich Signale bei  $\delta = 145.7$  und  $134.5$  ppm für die

quartären Resonanzen der Phenylringe sowie bei  $\delta = 124.3$  und  $122.9$  ppm für die Methineinheiten der aromatischen Ringe. Die Alkylsubstituenten zeigen einen Satz aus drei Signalen bei  $\delta = 29.2$  ppm für die Methineinheit sowie je eine Resonanz bei  $\delta = 25.0$  und  $23.5$  ppm für die Methylgruppen der *Isopropyl*reste. Ein IR-Spektrum des isolierten Materials zeigt eine Frequenz bei  $1670\text{ cm}^{-1}$  mit hoher Oszillatorstärke, welche im Bereich von ungesättigten Ketonen liegt. Die Konnektivität der vier eingebauten Kohlenmonoxideinheiten im Molekül konnte anhand der spektroskopischen Befunde nicht aufgeklärt werden. Ein Strukturvorschlag für die synthetisierte Verbindung konnte schließlich durch röntgendiffraktometrische Messungen an geeigneten Einkristallen erbracht werden (Abbildung 117).



**Abbildung 117** Molekülstruktur von  $[\text{B}_2\text{C}_4\text{O}_4(\text{IDip}_2)]$  **157** Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der Phenylringe und der *Isopropyl*gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit a gekennzeichnet ( $-x$ ,  $-y$ ,  $-z$ )  
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.4507(18), B1–C2 1.5742(18), B1–C3 1.5471(18), C1–C1a 1.426(2), C2–O2 1.215(1), N1–C3–B1–O2 48.2(2).

Auffällig ist die Planarität der bicyclischen Kernstruktur des synthetisierten Bisboralactons **157**, welches von den beiden Carbenkohlenstoffen C3 und C3a sowie der Achse B1–C1–C1a–B1a aufgespannt wird. Letzteres weist aufgrund der relative kurzen Bindungsabstände



## Ergebnisse und Diskussion

zwischen Bor und Kohlenstoff mit 1.4507(18) Å Mehrfachbindungscharakter auf, vergleichbar mit den Arbeitsgruppen *Power*<sup>[155]</sup> und *Gabbai*<sup>[156]</sup> dargestellten Borataalkenen des Typs  $[R_2B=CR'_2]$ . In beiden Fällen ist der Bor–Kohlenstoffabstand im Bereich einer Doppelbindung (1.438(9)–1.475(6) Å). Die <sup>11</sup>B-NMR Verschiebung der Borataalkene bei tiefem Feld ( $\delta = 35\text{--}45.5$  ppm) unterscheidet sich allerdings deutlich vom hochfeldverschobenen Signal des Bisboralactons **157**, welches eine Resonanz bei  $\delta = -3.6$  ppm zeigt. Der Bindungsabstand zwischen C1–C1a weicht mit 1.426(2) Å ebenfalls signifikant von einer typischen Einfachbindung zwischen Kohlenstoffatomen ab. Das gefundene Strukturmotiv ähnelt den kohlenstoffbasierten Bislactonen, abgeleitet vom Naturstoff Pulvinsäure, jedoch ist der C–C Abstand der zentralen Einheit in Pulvinsäurebislacton mit 1.489(4) Å deutlich länger als in  $[B_2C_4O_4(IDip)_2]$ .<sup>[157]</sup> Insgesamt weichen alle Bindungsabstände der zentralen Kernstruktur soweit von konventionellen Einfachbindungen ab, dass von einer partiellen Delokalisierung der Bindungselektronen zwischen B1–C1–C1a–B1a ausgegangen werden kann. In Abbildung 118 sind mögliche Grenzstrukturen des Bis-boralactons  $[B_2C_4O_4(IDip)_2]$  **157** aufgezeigt, die Beiträge zur vorliegenden Bindungssituation liefern.

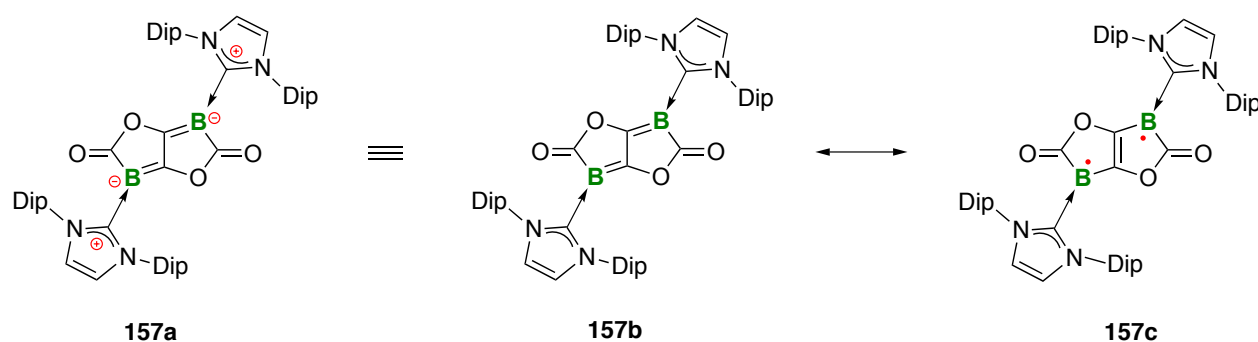
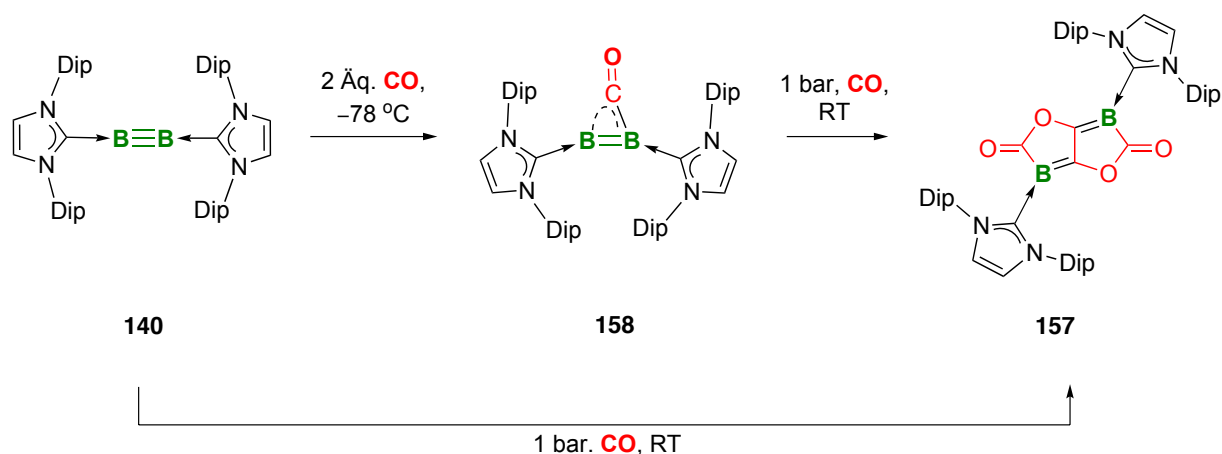


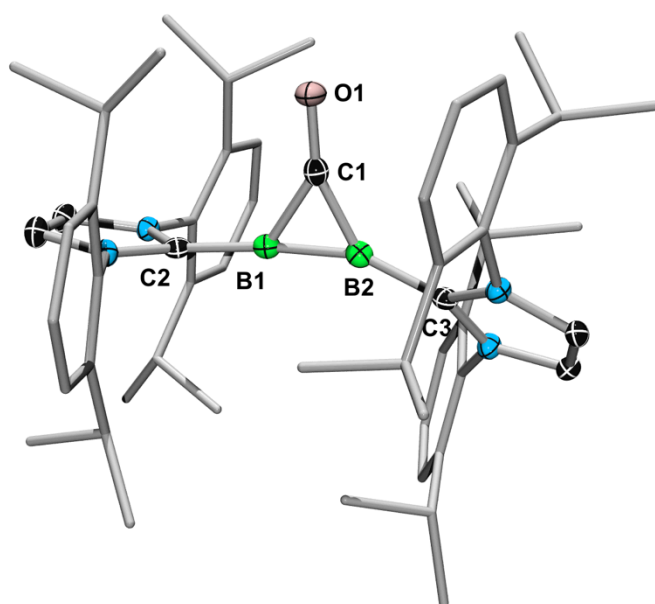
Abbildung 118 Mögliche Grenzstrukturen des  $[B_2C_4O_4(IDip)_2]$  (**157**).

Im ESR-Spektrum bei Raumtemperatur konnte keine Resonanz für mögliche ungepaarte Elektronen nachgewiesen werden, welche die Existenz der Grenzstruktur **157c** belegen würde. Die Reaktion zwischen Diborin  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) und Kohlenmonoxid läuft bei Raumtemperatur so schnell ab, dass mit Hilfe der NMR-Spektroskopie keine während der Reaktion auftretenden Intermediate detektierbar waren. Um dennoch mögliche Zwischenstufen der Reaktion nachweisen zu können, wurde die Reaktion unter

stöchiometrischen Bedingungen und in der Kälte wiederholt. Zwei Äquivalente Kohlenmonoxid wurden zu einer Lösung aus **140** in Toluol bei  $-78\text{ °C}$  hinzugegeben (Abbildung 119). Beim Erwärmen auf  $-20\text{ °C}$  konnte die Bildung eines orange-braunen Feststoffes beobachtet werden, der durch Filtration und Waschen mit Hexan isoliert werden konnte (Abbildung 114). Das bei Raumtemperatur einige Zeit stabile Material zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum eine neue tieffeldverschobene Resonanz bei  $\delta = 17\text{ ppm}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt für die Protonen der Liganden einen symmetrischen Satz aus Resonanzen: Zwei Sätze mit Multiplettstruktur für die Wasserstoffe der aromatischen Ringe bei  $\delta = 7.20$  und  $7.05\text{ ppm}$  sowie ein Signal für die Rückgratprotonen der Imidazol-Ylidenringe bei  $\delta = 6.17\text{ ppm}$ . Die Alkylgruppen werden zu je einem Septett und einem Signal mit Pseudotriplettstruktur ( $\delta = 3.03\text{ ppm sept.}, 1.13\text{ ppm vt.}$ ) aufgespalten. Letzteres wird durch die Überlagerung von zwei Dubletts für die Methylprotonen erzeugt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum können aufgrund des Quadrupolmoments der Borzentren keine direkt benachbarten Kohlenstoffe detektiert werden, welche eine Aussage über die Konnektivität der eingebauten Kohlenmonoxidmoleküle ermöglicht hätten. Die gefunden Resonanzen lassen sich zweifelsfrei den IDip Liganden zuordnen: Zwei Signale für quartäre Kohlenstoffe der Phenylringe bei  $\delta = 147.0$  und  $135.5\text{ ppm}$  sowie drei Resonanzen für die Methingruppen der Aromaten und dem Imidazol-Ylidenrückgrat bei  $\delta = 129.3, 123.8$  und  $121.2\text{ ppm}$ . Die Signale der Alkylgruppen finden sich bei  $\delta = 28.7, 24.9$  und  $24.1\text{ ppm}$ . Die beiden letzteren Resonanzen zeigen im  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  Korrelationsspektrum (HSQC) Kopplungen zum gefundenen Pseudotriplett der Methylgruppen im Protonenspektrum, welche dessen Zusammensetzung aus zwei sich überlagernden Dubletts bestätigt. Das Infrarotspektrum zeigt neben verschiedenen Frequenzen bei  $1353, 1413, 1567$  und  $1592\text{ cm}^{-1}$  auch eine Frequenz bei  $1926\text{ cm}^{-1}$ , welche einer verbrückenden Carbonyleinheit zugeordnet werden kann. Der finale Strukturvorschlag durch eine Festkörperstruktur der Verbindung zeigt die unsymmetrische Insertion nur eines Kohlenmonoxidmoleküls in die  $\text{B}_2$ -Einheit des Diborins **140** (Abbildung 120).



**Abbildung 119** Reaktion von **140** mit Kohlenmonoxid (links: zwei Äquivalente sowie tiefe Temperatur, rechts: 1 atm. CO und Raumtemperatur).

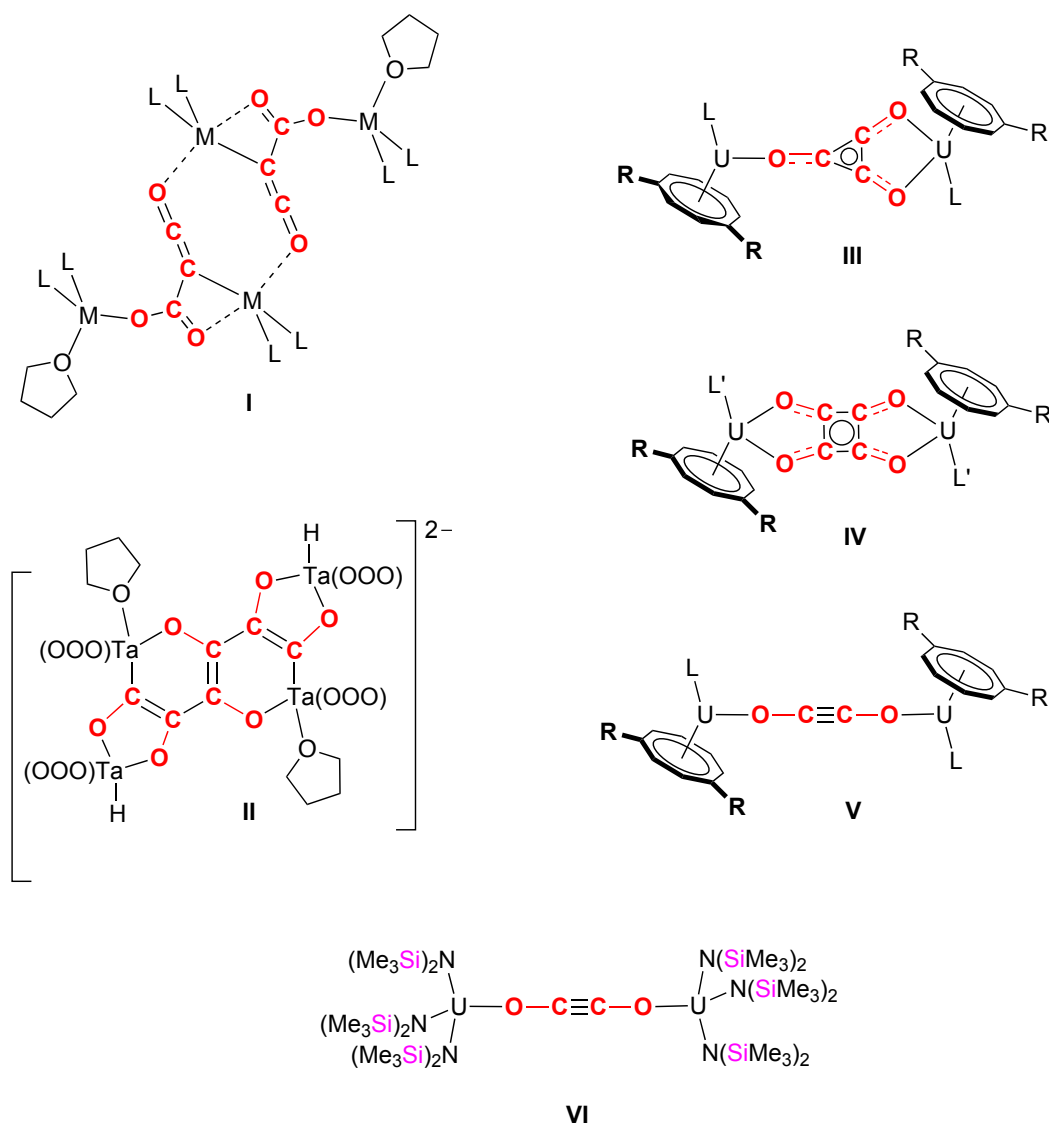


**Abbildung 120** Molekülstruktur von  $[B_2COIDip_2]$  **158**. Die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der Phenylringe und der *Isopropyl*gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.549(3), C1–B1 1.565(3), C1–B2, 1.485(3), O1–C1 1.249(2), O1–C1–B2 155.38(17), O1–C1–B1 143.62(16), B2–C1–B1 61.00(13).

Der B–B Bindungsabstand von **158** liegt mit 1.549(3) Å im Bereich des Doppelbindungsabstandes neutraler Diborene.<sup>[130-131, 134a, 134b]</sup> Der O–C Abstand ist mit 1.249(6) Å deutlich länger als in den Abständen von berechneten CO–Boranaddukten wie  $F_3B \rightarrow CO$  mit 1.128 Å und 1.131 Å für  $(F_5C_6)_3B \rightarrow CO$ <sup>[158]</sup>. Dieser Befund spricht für eine

starke Rückbindung von der B<sub>2</sub>-Einheit in das  $\pi^*$ -Orbital der Carbonyleinheit. Um [B<sub>2</sub>CO(IDip)<sub>2</sub>] (**158**) als Intermediat der Reaktion zu identifizieren, wurde dieses mit einem Überschuss an Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur umgesetzt und lieferte in quantitativer Umsetzung (lt. <sup>11</sup>B-NMR Spektrum) als finales Produkt das Bisboralacton [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**157**). Um weitere Zwischenstufen der Reaktion zu erhalten wurde [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**140**) mit verschiedenen Äquivalenten an Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (1–3 Äq.). Im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum konnten jedoch stets nur Mischungen aus [B<sub>2</sub>CO(IDip)<sub>2</sub>] (**158**) sowie dem finalen Produkt der Reaktion [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**157**) detektiert werden. Die Koexistenz beider Produkte unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen lässt den Schluss zu, dass es sich bei dem Intermediat [B<sub>2</sub>CO(IDip)<sub>2</sub>] (**158**) um das stabilste und möglicherweise auch das einzige isolierbare Produkt der Reaktionskette zu handeln scheint. DFT-Rechnungen der relativen energetischen Lage aller bekannten Produkte (OLYP/DZP) zeigen, dass die Insertion von einem CO in [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**140**) zum Monoinsertionsprodukt [B<sub>2</sub>CO(IDip)<sub>2</sub>] (**158**) mit einer Differenz von 26.23 kcal/mol<sup>-1</sup> stark exotherm ist. Die weitere Reaktion zwischen [B<sub>2</sub>CO(IDip)<sub>2</sub>] (**158**) und drei CO-Molekülen führt zu einem weiteren Energiegewinn von 66.5 kcal mol<sup>-1</sup>. Damit beträgt der Gesamtbetrag der bei der Reaktion freiwerdenden Energie 92.73 kcal mol<sup>-1</sup>. Der beachtliche exotherme Betrag der Reaktion erklärt die hohe Selektivität der Reaktion bezüglich des Endprodukts [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**157**)

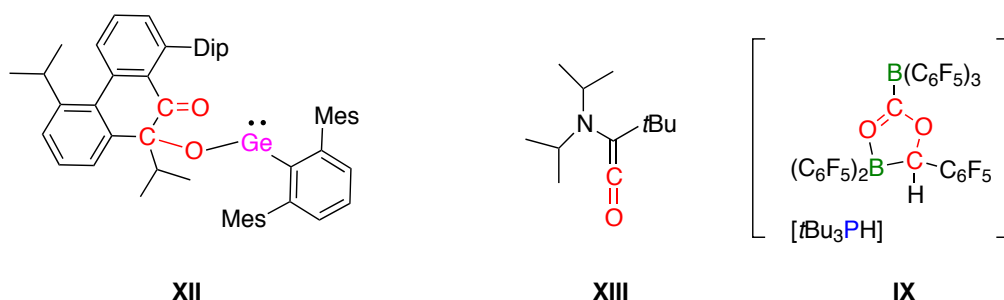
Die reduktive Kupplung von Kohlenstoffmonoxid war bis vor wenigen Jahren eine Domäne der Übergangs- und Alkalimetallchemie. Neben den frühen Arbeiten von *Gmelin*<sup>[159]</sup> und *Liebig*<sup>[160]</sup> bei denen durch Alkalimetallreduktion dianionische Salze des Typs [C<sub>n</sub>O<sub>n</sub>]<sup>-2</sup> berichtet wurden, ist vor allem das Fischer-Tropsch-Verfahren zur Darstellung von Alkanen aus CO und H<sub>2</sub> ein wichtiger industriell verwendeter Prozess. Während dieser durch späte Übergangsmetalle katalysiert wird, wurden mittlerweile auch reduktive Kupplungen durch frühe, stark reduzierenden Metallkomplexe berichtet. Neben Samarium- und Lanthan-basierten Komplexen von *Evans* und *Atwood* (**Typ I**, Abbildung 121)<sup>[161]</sup> sind auch Kupplungsreaktionen zwischen CO und verschiedenen Übergangs- und f-Blockelementen in den letzten Jahren veröffentlicht worden (Niob,<sup>[162]</sup> Tantal (**Typ II**, Abbildung 116)<sup>[162-163]</sup> Rhenium<sup>[164]</sup>, Uran (**Typ III–VI**, Abbildung 116)<sup>[165]</sup>).<sup>[166]</sup> Für p-Blockelemente ist dieser Reaktionstyp weitgehend unbekannt.



**Abbildung 121** Ausgewählte Beispiele für die metallvermittelte CO-Verknüpfungsreaktion. (rot: CO aus Kohlenmonoxid; M = La, Sm; L = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; L' = C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>; R = Si*i*Pr<sub>3</sub>). H<sub>3</sub>[OOO] = 2,6-bis(3-*tert*-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-*tert*-butylphenol.

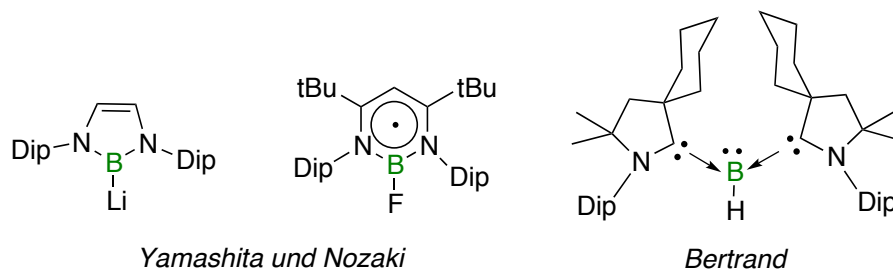
Eine direkte C–C Verknüpfungsreaktion wurde bisher nur von *Power* bei Germylenverbindungen berichtet (Typ **VII**, Abbildung 122).<sup>[167]</sup> Hier kommt es nach anfänglicher Koordination an das Germaniumzentrum zu einer Einschubreaktion in die Kohlenstoff–Germanium Bindung, sowie zur direkten Verknüpfung zweier CO-Moleküle nachdem dieser Prozess ein zweites Mal durchlaufen wird. *Siebert* und Mitarbeiter konnten zeigen, dass CO in cyclische Diborane insertieren kann. Dieser Prozess führt jedoch nur zu

einer Umlagerungsreaktion und nicht zu einer direkten CO-Verknüpfung.<sup>[168]</sup> Kurzlebige Triplett-<sup>[169]</sup> und verschiedene Singulett-Carbene (Typ **XIII**, Abbildung 122)<sup>[170]</sup> reagieren mit CO unter Reduktion, zeigen aber keinerlei Kupplungstendenz. Frustrierte Lewis Säure-Base-Paare (FLP) zeigen ebenfalls eine Reaktivität gegenüber CO.<sup>[171]</sup> Kürzlich gelang der Arbeitsgruppe um *Stefan* unter Ausnutzung des FLP-Konzepts die Verknüpfung von zwei Molekülen CO und einem H<sub>2</sub>-Molekül aus Synthesegas (Kopf-Schwanz). (Typ **IX**, Abbildung 122).<sup>[172]</sup>



**Abbildung 122** Ausgewählte Beispiele für p-Block CO-Aktivierungsreaktionen. In rot: CO aus Kohlenmonoxid.

Die Kupplungsreaktion von vier Kohlenmonoxidmolekülen zu einem planaren basenstabilisierten Bisboralacton ist bisher ohne Beispiel im Bereich der Hauptgruppenelementchemie. Bei der Reaktion zum Bislacton findet eine Oxidation der beiden Boratome von B(0) auf B(III) statt. Die CO-Moleküle werden in einer Sechselektronen-Reduktion unter der Ausbildung einer direkten C–C Verknüpfung in den Bicyclus des isolierten Bisboralacton [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**157**) angeordnet. Borzentrierte Reduktionen sind bisher nur von Borylanionen, Borylradikalen (*Yamashita* und *Nozaki*) sowie dem basenstabilisierten Borylen (*Bertrand*) berichtet (Abbildung 123).



**Abbildung 123** Verschiedene elektronenreiche borzentrierte Reduktionsmittel.

### 5.1.2.2 UV-Vis Spektroskopie, Fluoreszenz und elektronische Struktur von $[B_2C_4O_4(IDip_2)]$ (**157**)

$[B_2C_4O_4(IDip_2)]$  **157** ist rot-orange in Lösung und erscheint gelb bei  $-78$  °C. Zum Verständnis dieses Phänomens sowie der elektronischen Struktur der Verbindung wurden UV-Vis und Fluoreszenz-Messungen durchgeführt, die zur Interpretation von TD-DFT Rechnungen auf ONIOM(M06-2X/6-311+G(d):PM6) Niveau begleitet wurden. Die Durchführung der theoretischen Arbeiten erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. Alfredo Vargas und Prof. Dr. Oscar C. Jimenez-Halla. Zur Validierung des theoretischen Ansatzes wurden zusätzlich Geometrieoptimierungen auf M06-2X/6-31+G(d) Niveau angefertigt. Die erhaltenen Geometrien wurden mit den experimentellen Daten verglichen und zeigen für beide Modelle eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten der Kristallstruktur (Tabelle 14).

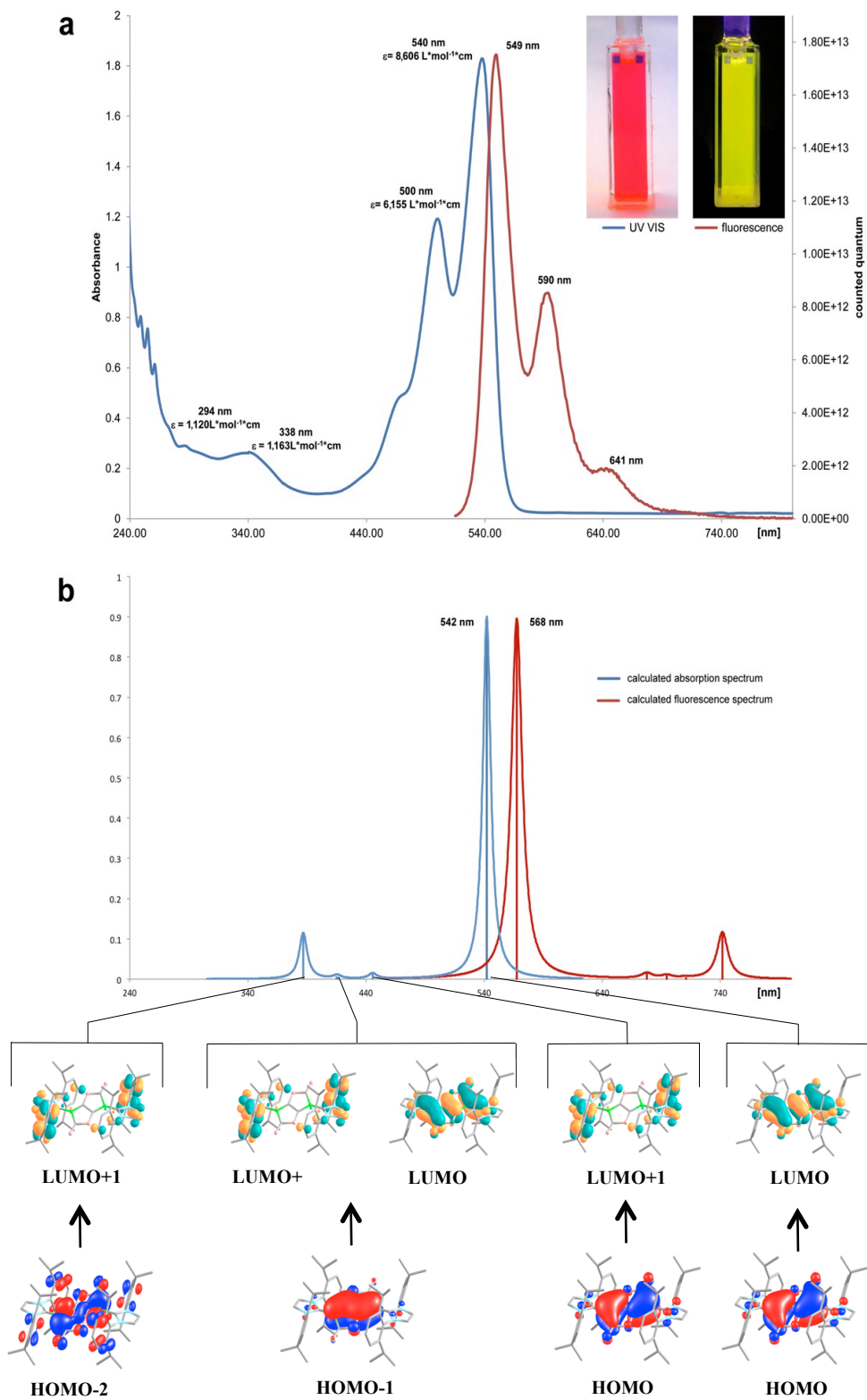
Parameter	Röntgenstruktur <b>157</b> [Å]	ONIOM(M06-2X:PM6) [Å]	M06-2X/6-31+G(d) [Å]
B1–C1	1.4314	1.4524	1.4598
B1–C2	1.5720	1.5875	1.5986
B1–C3(IDip)	1.5417	1.5439	1.5491
C1–C4 (zentrale Einheit)	1.4326	1.4438	1.4428
C2=O1	1.2127	1.2112	1.2095
C2–O2–C4	107.9	108.9	109.6
C2–B1–C3–N3	145.9	152.9	163.6

**Tabelle 14** Vergleich der optimierten Geometrien von  $[B_2C_4O_4(IDip_2)]$  **157** mit den röntgenstrukturellen Daten der Verbindung.

Alle elektronischen Übergänge wurden als vertikale Relaxationen von  $S_1$  in den  $S_0$  Zustand ausgehend vom geometrieoptimierten ersten angeregten Zustand bestimmt. Die Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  zwischen  $T_0$  und  $S_0$  beträgt  $23.82$  kcal mol<sup>-1</sup>. Aufgrund des beträchtlichen Energieunterschiedes zwischen  $T_0$  und  $S_0$  scheint ausgeschlossen, dass es sich bei der beobachteten Emission um eine Phosphoreszenz handelt. Die Lebensdauer des angeregten Zustands konnte aufgrund der schnellen Zersetzung der Probe unter den Bedingungen des Fluoreszenz-Experiments nicht befriedigend ermittelt werden. Zur Ermittlung der Orbitalenergien und Lagen von HOMO, HOMO-1 und LUMO wurden die Kernstruktur von  $[B_2C_4O_4(IDip_2)]$  (**157**) (B=C–C=B) zunächst auf ONIOM(CAS(4,3)/6-

31+G(d)) Niveau geometrioptimiert. Die erhaltenen Orbitalenergien wurden auf CASPT2(4,3)/6-31+G(d) Niveau mit fixer Geometrie weiter optimiert. Das experimentelle UV-Vis Spektrum zeigt für  $[\text{B}_2\text{C}_4\text{O}_4(\text{IDip}_2)]$  (**157**) zwei Maxima mit hohem Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda = 500$  und  $540$  nm im blau-violetten Bereich des Spektrums (Abbildung 119). Dieser Befund erklärt zweifelsfrei die observable rot-orange Komplementärfarbe von  $[\text{B}_2\text{C}_4\text{O}_4(\text{IDip}_2)]$  (**157**) in Lösung. Die strukturelle Ähnlichkeit von  $[\text{B}_2\text{C}_4\text{O}_4(\text{IDip}_2)]$  (**157**) zu Pulvinsäurebislacton<sup>[173]</sup>, welches ebenfalls Fluoreszenz unter UV-Licht zeigt, ist bemerkenswert. Der Unterschied beider Verbindungen besteht nur im Austausch der isoelektronischen Ph-C bzw. NHC→B Fragmente. Die Maxima des Emissionsspektrums sind durch die Stokes-Verschiebung zu längeren Wellenlängen verschoben ( $\lambda = 549$  und  $590$  nm) und zeigen gute Übereinstimmung mit den theoretisch ermittelten Fluoreszenz- und Absorptionsbanden. (Tabelle 15). Das Maximum bei  $\lambda = 540$  nm mit der größten Oszillatorstärke kann laut Rechnungen dem HOMO-LUMO Übergang zugeordnet werden, während die Absorptionsbande bei  $\lambda = 500$  nm dem HOMO-1-LUMO+1 Übergang entspricht (Abbildung 124, Tabelle 15).





**Abbildung 124** Experimentelle und berechnete Spektren von  $[B_2C_4O_4(IDip_2)]$  (**157**). (Blau: UV-Vis. Rot: Fluoreszenz-Emissionsspektrum).

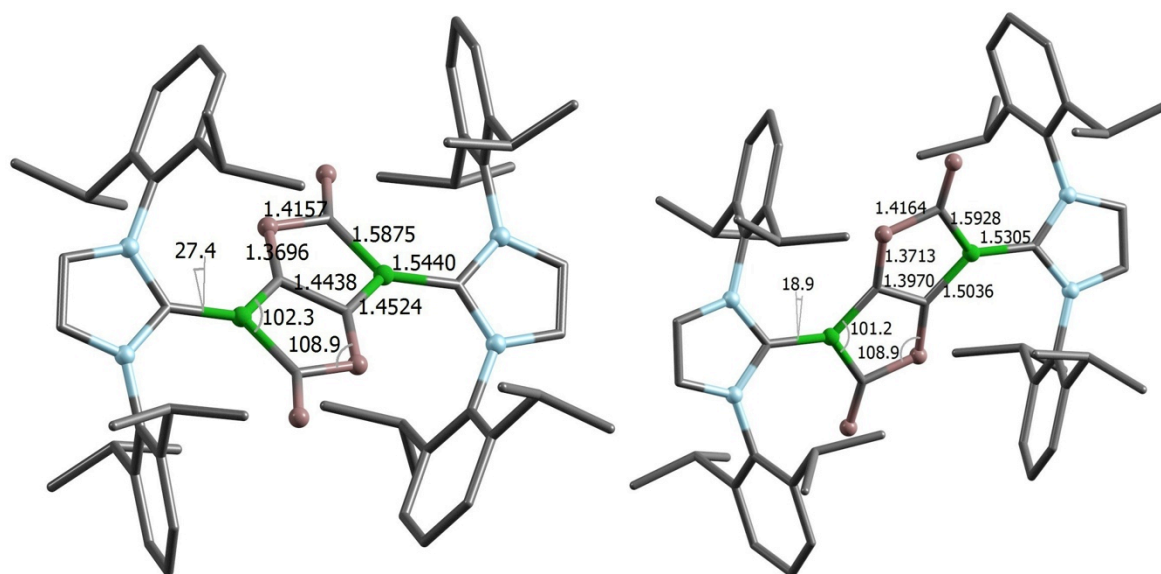
$\lambda_{max}$ [nm]	$\epsilon$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{ber}$ [nm]	Übergang	$f$
540	8606	542	HOMO-LUMO	0.90
500	6155	446	HOMO-LUMO+1	0.134
		424	HOMO-1-LUMO	0.050
			HOMO-1-LUMO+1	0.050
		386	HOMO-2-LUMO+1	0.1144
338	1163			
294	1120			

**Tabelle 15** Berechnete Energien und Oszillatorstärken für die angeregten Zustände von [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(IDip<sub>2</sub>)] (**157**) im Vergleich zu den experimentellen  $\lambda_{max}$  Werten (UV-Vis).

Übergang	Anregungsenergie <sub>ber</sub> (eV)	$\lambda_{max}$ [nm]	$\lambda_{ber}$ [nm]	$f$
S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub>	2.80	540	542.2	0.90
S <sub>1</sub> →S <sub>0</sub>	2.49	549	567.6	0.89

**Tabelle 16** Vertikale Anregungsenergien, Wellenlängen der Maxima sowie die Oszillatorstärken des stärksten Übergangs von [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(IDip<sub>2</sub>)] (**157**) im Vergleich zu den experimentellen  $\lambda_{max}$ -Werten (Fluoreszenz).

Rechnungen auf CASPT2(4,3) Niveau zeigen, dass der angeregten S<sub>1</sub> Zustand eine diradikalische Struktur mit zwei borzentrierten Elektronen aufweist. Die Bindungsabstände zwischen den Carbenkohlenstoffen und den Borzentren werden etwas verkürzt (vgl. 1.55305 Å (S<sub>0</sub>) und 1.5440 Å, (S<sub>1</sub>)) während sich der Winkel zwischen der zentralen Lactonstruktur und den Carbenliganden verkleinert (vgl. Torsionswinkel 27.4° (S<sub>0</sub>) und 18.9° (S<sub>1</sub>)), (Abbildung 120).



**Abbildung 125** Vergleich der geometrieoptimierten Strukturen des Grundzustandes (links) sowie des ersten angeregten Zustandes (rechts) (CASPT2(4,3)-Niveau).

### 5.2 Pericyclische Reaktionen

Aufgrund der isoelektronischen Struktur von  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) zu Acetylen und höheren alkinanalogen Verbindungen der Gruppen 13 und 14 wurden Studien zur Reaktivität gegenüber ungesättigten Substraten durchgeführt. Mit Ethylen konnte sowohl bei Raumtemperatur, in der Hitze, als auch unter photolytischen Bedingungen keine Reaktion beobachtet werden. Analog dazu zeigte Acetylen unter vergleichbaren Reaktionsparametern keinerlei Umsatz mit  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**). Cyclopentadien als Substrat für [4+2]-Cycloadditionen zeigte ebenfalls bei Raumtemperatur als auch bei 80 °C für mehrere Stunden keine Reaktion. Bei 200 °C in der Mikrowelle für 30 Minuten konnte im  $^{11}B$ -NMR eine neue Verschiebung bei -22.9 ppm beobachtet werden. Die Isolierung und Zuordnung des entstandenen Produkts gelang im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht. Mit Pentaphenylborol konnte bei Raumtemperatur als auch bei 60 °C für keinerlei Reaktion beobachtet werden. Di-*tert*-butyliminoboran zeigte bei Raumtemperatur unter photolytischen Bedingungen keine Reaktion. Die Reaktion mit Trimethylsilylazid zeigte bei Raumtemperatur keinerlei Umsatz der eingesetzten Substrate. Die Erwärmung auf 80 °C für mehrere Stunden führte zu verschiedenen neuen Signalgruppen im  $^{11}B$ -NMR. Aufgrund der Komplexität der

entstandenen Reaktionsmischung gelang die Isolierung und Zuordnung der verschiedenen Einzelkomponenten im Rahmen dieser Arbeit nicht. Hydroborierungen mit 9-BBN bei Raumtemperatur oder 60 °C zeigten keinerlei Umsatz. Die Tabelle 17 enthält zusammengefasst die eingesetzten Reaktanden sowie die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Versuche wie Temperatur und Lösungsmittel.

Substrat	Lösungsmittel	Bedingungen	Ergebnis
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Keine Reaktion
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	80 °C	Keine Reaktion
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT, <i>hν</i> [λ =210-600 nm]	Keine Reaktion
HC≡CH	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Keine Reaktion
HC≡CH	Benzol[D <sub>6</sub> ]	80 °C	Keine Reaktion
HC≡CH	Benzol[D <sub>6</sub> ]	<i>hν</i> [λ =210-600 nm]	Keine Reaktion
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Keine Reaktion
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	80 °C	Keine Reaktion
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	200 °C Mikrowelle	Zersetzung, <sup>11</sup> B-NMR: -22.9 ppm
PPB	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Keine Reaktion
PPB	Benzol[D <sub>6</sub> ]	60 °C	Keine Reaktion
<i>t</i> BuC≡N <i>t</i> Bu	Benzol[D <sub>6</sub> ]	<i>hν</i> [λ =210-600 nm]	Keine Reaktion
Me <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Keine Reaktion
Me <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	80 °C	<sup>11</sup> B-NMR: 30 ppm, -22 ppm, -18 ppm
9-BBN	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Keine Reaktion
9-BBN	Benzol[D <sub>6</sub> ]	80 °C	Keine Reaktion

Tabelle 17 Reaktion von [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**140**) mit verschiedenen ungesättigten Substraten.

### 5.3 Koordinations- und Übergangsmetallchemie

Das Diborin [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**140**) wurde mit verschiedenen Metallkomplexen und Metallsalzen umgesetzt. Platinkomplexe wie [Pt(PCy)<sub>2</sub>] und [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] zeigten sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Erwärmung oder Photolyse keine Reaktion. Die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen Zeise-Salz [Pt(H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> führte zur vollständigen Zersetzung der Startmaterialien und der Entstehung eines schwarzen, unlöslichen Feststoffs. Nickel(II)chlorid zeigte keinerlei Reaktion gegenüber dem Diborin [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**140**). Mit Cobaltcarbonyl [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] konnte nach Zugabe des Diborins (**140**) keine Reaktion beobachtet werden. Die Photolyse führte zur Zersetzung der eingesetzten Startmaterialien.

Mit Jonas-Komplex  $[(^5\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2)]$  konnte bei Raumtemperatur sowie bei 80 °C nur die langsame Zersetzung des eingesetzten Cobaltkomplexes beobachtet werden. Silber- und Gold(I)halogenide wie AgCl, AuCl sowie Phosphan- und  $\text{SMe}_2$  Addukte führten zur Entstehung schwarzer Metallspiegel und vollständiger Zersetzung des eingesetzten Diborins. Die nachfolgende Tabelle enthält zusammengefasst alle Reaktanden sowie die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Versuche wie Temperatur und Lösungsmittel.

Substrat	Lösungsmittel	Bedingungen	Ergebnis
[Pt(PCy) <sub>2</sub> ]	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Keine Reaktion
[Pt(PCy) <sub>2</sub> ]	Benzol[D <sub>6</sub> ]	80 °C	Keine Reaktion
[Pt(PCy) <sub>2</sub> ]	Benzol[D <sub>6</sub> ]	$h\nu$ [ $\lambda$ = 210-600 nm]	Keine Reaktion
[Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Keine Reaktion
[Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Benzol[D <sub>6</sub> ]	80 °C	Keine Reaktion
[Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Benzol[D <sub>6</sub> ]	$h\nu$ [ $\lambda$ = 210-600 nm]	Keine Reaktion
$[(^2\eta\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)\text{PtCl}_2]_2$	THF	RT	Zersetzung (Metallspiegel)
Ni(II)Cl <sub>2</sub>	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Keine Reaktion
[Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ]	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Keine Reaktion
[Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ]	Benzol[D <sub>6</sub> ]	$h\nu$ [ $\lambda$ = 210-600 nm]	Zersetzung
AuCl, AgCl	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Zersetzung (Metallspiegel)
AgCl(PPh <sub>3</sub> ), AgCl(PPh <sub>3</sub> )	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Zersetzung (Metallspiegel)
AgCl(SMe <sub>2</sub> ), AgCl(SMe <sub>2</sub> )	Benzol[D <sub>6</sub> ]	RT	Zersetzung (Metallspiegel)

**Tabelle 18** Reaktion von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) mit verschiedenen Komplexen und Übergangsmetallsalzen.

### 5.3.1 Synthese von $[\text{B}_2(\text{IDip})_2(\text{CuCl})_3]$ (**159**)

Die Reaktion mit 4 Äquivalenten  $[\text{CuClSMe}_2]$  in Benzol zeigte nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur die Entstehung eines neuen Signals im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum bei  $\delta = -7.3$  ppm. Nach Abtrennung des während der Reaktion entstandenen schwarzen Niederschlags und mehrfachen Waschens des Rückstandes mit Hexan konnte ein gelb-oranger amorpher Feststoff isoliert werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt die Entstehung eines neuen hochsymmetrischen Signalsatzes für die Protonen der IDip-Liganden: Zwei Multipletts für die aromatischen Protonen der Phenylringe bei  $\delta = 7.41$  und 7.23 ppm im Verhältnis von 2:1 sowie eine Resonanz bei  $\delta = 6.17$  ppm für die Methineinheiten der Imidazol-Ylidenringe. Die Alkylresonanzen werden als drei Signale im Aliphatenbereich des

Spektrums detektiert: Ein Septett bei 3.04 ppm sowie zwei Dubletts bei  $\delta=1.58$  und 0.95 ppm für die Methin und Methyleinheiten der *Isopropylgruppen* der Verbindung. Neben dem Hauptsignalsatz finden sich noch verschiedene nicht zusammenhängende Resonanzen, die auf eine partielle Zersetzung des eingesetzten Startmaterials bzw. des entstandenen Produktes zurückzuführen sind. Durch mehrfache Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan Mischungen konnten die Verbindung in analysenreiner Form erhalten werden. Die Elementaranalyse entspricht der Zusammensetzung  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2(\text{CuCl})_3]$ . Zusätzliche  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren bestätigen den Strukturvorschlag. Die quartären Kohlenstoffe der aromatischen Ringe finden sich bei  $\delta = 146.3$  und 133.6 ppm. Die wasserstofftragenden Kohlenstoffe der Phenylgruppen zeigen zwei Resonanzen bei  $\delta = 132.8$  sowie bei  $\delta = 126.2$  ppm. Die Methineinheit der Imidazol-Ylideneinheiten werden als ein Signal bei  $\delta = 125.5$  ppm gefunden. Die Alkyleinheiten der NHC-Liganden zeigen drei Resonanzen: Ein Signal bei  $\delta = 26.0$  ppm für die Methineinheit der *Isopropylgruppen* sowie zwei Linien für die Methylgruppen bei  $\delta = 29.5$  und 24.6 ppm.

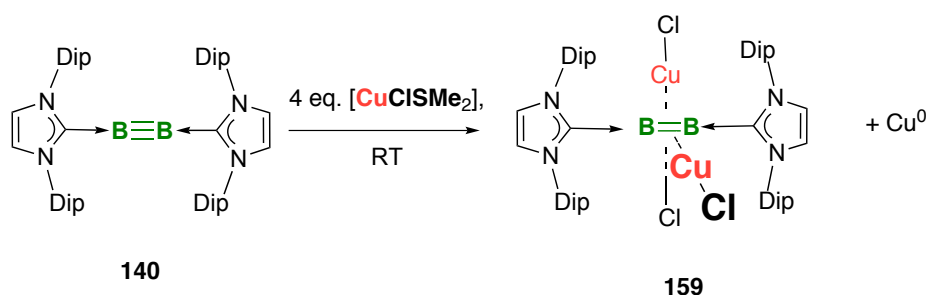
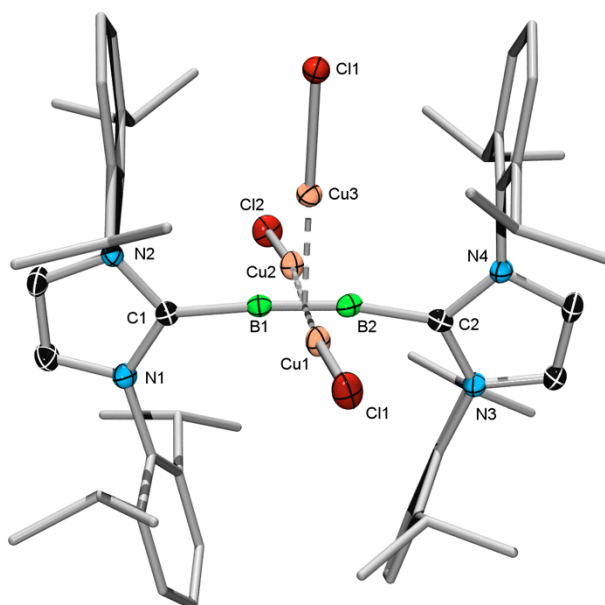


Abbildung 126 Reaktion von  $[\text{CuClSiMe}_2]$  mit  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**).

Die Ausbeute an isoliertem Komplex ist niedrig und schwankt bezogen auf die Menge des eingesetzten Diborins  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) zwischen 5 und 8%. Grund hierfür scheint eine partielle Reduktion des eingesetzten Kupfersalzes durch das laut Cyclovoltammetrie stark elektropositiven Diborin **140** zu sein. Ein Hinweis für diesen Befund ist die Entstehung größerer Mengen an elementarem Metall, welches während der Reaktion als unlöslich schwarzer Feststoff abgeschieden wird. Eine Variation der Stöchiometrie erbrachte keine Verbesserung bezüglich der isolierten Ausbeute. Mit zwei oder drei Äquivalenten  $[\text{CuClSiMe}_2]$  konnte auch nach 10 Tagen Reaktionszeit kein vollständiger Umsatz des Diborins  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) beobachtet werden. Wiederum wurde die Entstehung von schwarzem, unlöslichen Niederschlag beobachtet. Größere Überschüsse an  $[\text{CuClSiMe}_2]$

fürten zur vollständigen Zersetzung des eingesetzten Startmaterials. Wird anstatt des  $\text{SMe}_2$ -Adduktes reines  $\text{Cu(I)Clorid}$  verwendet, kann nur Zersetzung unabhängig der verwendeten Stöchiometrie beobachtet werden. Durch langsames Einengen hochreiner Proben des Komplexes konnten geeignete Einkristalle zur Bestimmung der Festkörperstruktur erhalten werden (Abbildung 127).



**Abbildung 127** Molekülstruktur von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2(\text{CuCl})_3]$  (**159**). Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der Phenylringe und der *Isopropyl*gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–B2 1.526(6), B1–C1 1.561(5), B<sub>2</sub>–Cu2 1.924, B<sub>2</sub>–Cu1 1.919, B<sub>2</sub>–Cu3 1.964, Cu<sub>2</sub>–Cu3 2.6709(6), Cu<sub>3</sub>–Cu1 2.7202(7), Cu<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>–Cu<sub>3</sub> 86.78, Cu<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>–Cu1 88.92, N<sub>2</sub>–C1–B1–N<sub>3</sub> 174.5(4).

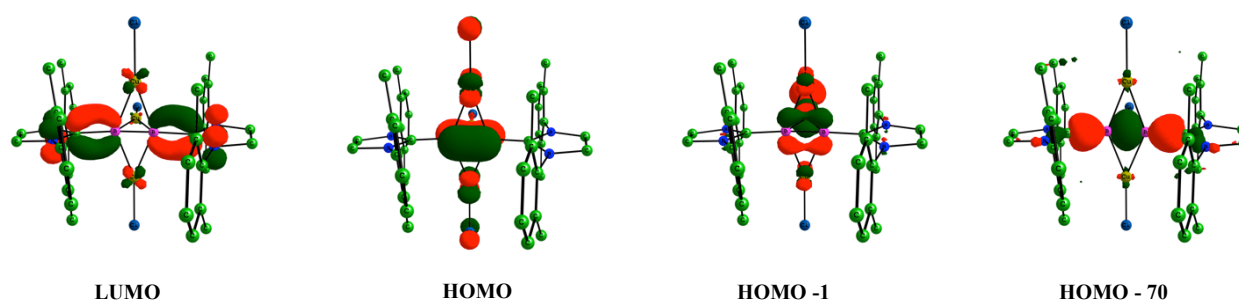
Die Festkörperstruktur bestätigt die Ergebnisse der spektroskopischen Daten sowie der Elementaranalyse. Der B–B Abstand liegt mit 1.526(6) Å im Bereich einer Doppelbindung und ist im Vergleich zu  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) um fast 8 pm verlängert. Der Abstand der Kupferzentren zum B<sub>2</sub>-Bindungscentroiden liegt zwischen 1.92 und 1.96 Å. Die Kupfer–Kupfer Abstände betragen 2.6709(6) bzw. 2.7202(7) Å und liegen damit noch unterhalb der Summen der van-der-Waals Radien von 2.8 Å, so dass hier über cuprophile Wechselwirkungen diskutiert werden kann. In der Tat liegt der Bindungsabstand im unteren Bereich von nicht-ligandenunterstützten Komplexen mit Cu(I)–Cu(I)-Wechselwirkungen (2.71–3.60 Å).<sup>[174]</sup> Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass hier auch sterische

Gründe aufgrund der räumlich anspruchsvollen Ligandensphäre eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen. Durch den Platzbedarf der zusätzlich koordinierten Liganden nehmen die Imidazol-Ylidenringe eine fast coplanare Anordnung zueinander ein. Der Torsionswinkel der Liganden zueinander beträgt  $174.5(4)^\circ$ .

### 5.3.1.1 Elektronische Struktur von $[\text{B}_2(\text{IDip})_2(\text{CuCl})_3]$ (**159**)

Zum Verständnis der Bindungssituation wurden DFT-Rechnungen auf wB97XD/Def2-SVP Niveau in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Ashwini K. Phukan durchgeführt, um Einblick in die elektronische Struktur von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2(\text{CuCl})_3]$  (**159**) zu erhalten.

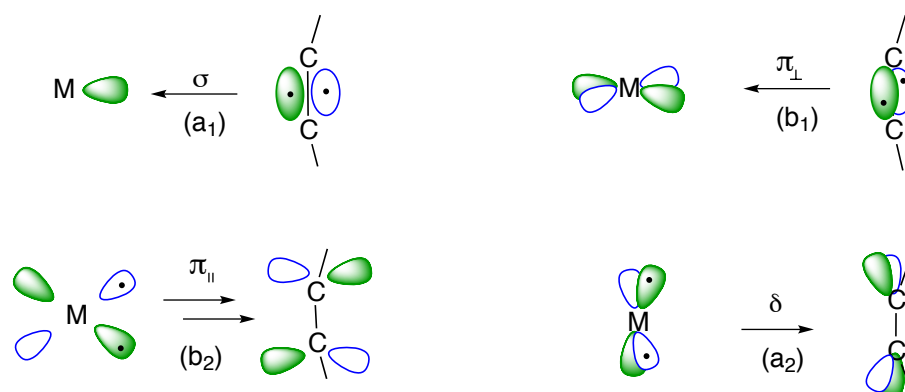
In Abbildung 128 sind die bindungsrelevanten Orbitale von **159** dargestellt, welche die Elektronendichte zwischen der zentralen  $\text{B}_2$ -Einheit sowie den koordinierten Kupfer(I)chlorid-liganden darstellen.



**Abbildung 128** Wichtige Grenzorbital von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2(\text{CuCl})_3]$  (**159**) zur Beschreibung der Bindungssituation zwischen der zentralen  $\text{B}_2$ -Einheit sowie den koordinierten Kupfer(I)chlorid Liganden.

Die Analyse des Orbitalschemas ergibt keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den Liganden und dem  $\pi$ -System des Diborins  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) entgegen dem *Dewar-Chatt-Duncanson-Modells*, welches im Falle der Olefin und Alkynylkomplexen der Münzmetalle sowie für die Beschreibung der Münzmetall-Diborenekomplexe von *Braunschweig* und *Bissinger*<sup>[134a, 134b]</sup> herangezogen wird (Abbildung 129).<sup>[175]</sup>





**Abbildung 129** Dewar-Chatt-Duncanson-Modell für Alkin-Übergangsmetallkomplexe. Abgebildet sind die  $\sigma$ -Hinbindung (a<sub>1</sub>), die  $\pi$ -Rückbindung (in der Bindungsebene (b<sub>2</sub>)) sowie  $\pi$ -Hin- (b<sub>1</sub>) und  $\delta$ -Rückbindung (a<sub>2</sub>)<sup>[175c]</sup>

Das DCD-Modell vereint die synergistischen Effekte von Ligand→Metall  $\sigma$ -Hinbindung mit einer Rückbindung vom Metall in die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale des Olefin bzw. Alkinylliganden. Beide Wechselwirkungen schwächen die Bindungssituation des Liganden durch Verringerung der Elektronendichte in bindenden Orbitalen sowie durch Population von antibindenden Orbitalen. Abhängig vom Anteil der Beiträge von  $\sigma$ -Hin bzw.  $\pi$ -Rückbindung kommt es zur Ausbildung von T-förmigen (hauptsächlich  $\sigma$ -Hinbindung) oder Metallacyclopropanartigen (starke  $\pi$ -Rückbindung) Komplexen.

Im Falle der Münzmetall- $\eta^2$ -Alkinkomplexe ist, laut DFT-Rechnungen von *Frenking* und Mitarbeitern auf BP86/TZP-Niveau, der Anteil der kovalenten Beiträge zur Bindungssituation, wie er durch das DCD-Modell beschrieben wird, nur gering und liegt zwischen 41 und 44% der Gesamtbindungsenergie abhängig vom betrachteten Münzmetall. Die restliche Wechselwirkung ist rein elektrostatischer Natur. Die Anteile der kovalenten Beiträge aus  $\sigma$ -Hin- bzw.  $\pi$ -Rückbindung sind unterschiedlich verteilt: Die  $\sigma$ -Hinbindung (a<sub>1</sub>) zum Metall hat einen Anteil von 55.7% (Cu) an den gesamten kovalenten Bindungsanteilen während die  $\pi$ -Rückbindung in die leeren Orbitale des Acetylens mit b<sub>2</sub>-Symmetrie 33.4% beträgt. Die Anteile aus  $\pi$ -Hinbindung und  $\delta$ -Rückbindung sind nur gering.<sup>[175c, 176]</sup>

Für die betrachteten Diborin-Kupferkoordinationsverbindung [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>(CuCl)<sub>3</sub>] (**159**) ist der kovalente Anteil zu vernachlässigen. In der Tat zeigt eine Ladungsanalyse auf

wB97XD/Def2-SVP Niveau eine hohe negative Partialladung von  $-0.416$  auf den Boratomen sowie eine positive Partialladung von  $+0.485$  (in der Ligandenebene) bzw.  $+0.415$  (außerhalb der Ligandenebenen), welche auf den Kupferzentren lokalisiert ist (Abbildung 130).

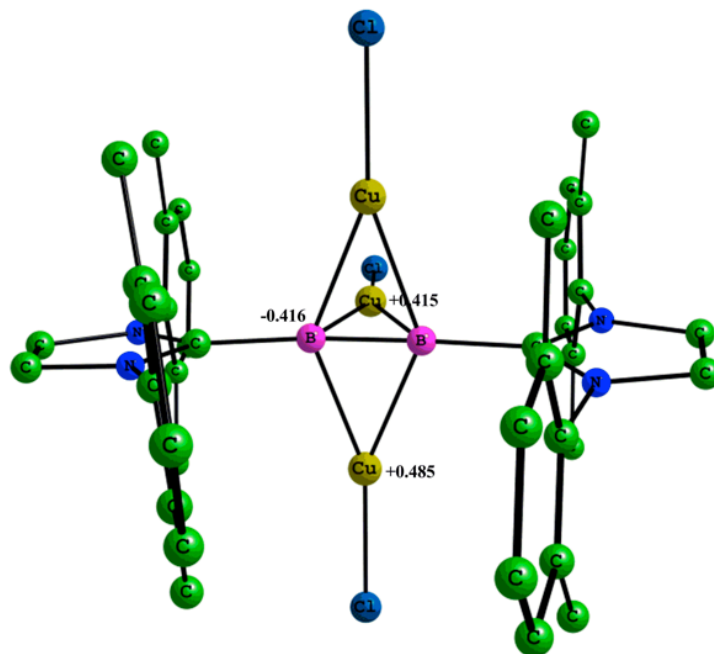
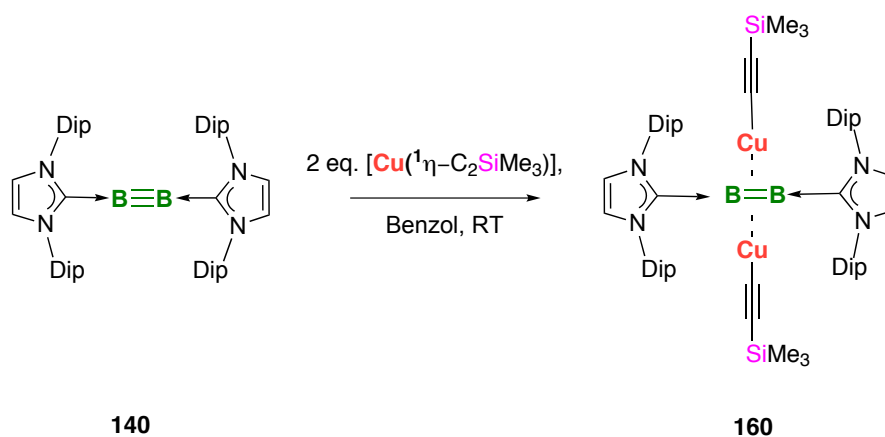


Abbildung 130 Ladungsanalyse von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2(\text{CuCl})_3]$  (**159**) (DFT-wB97XD/Def2-SVP).

### 5.3.2 Synthese von $[\text{B}_2(\text{IDip})_2\{\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**160**)

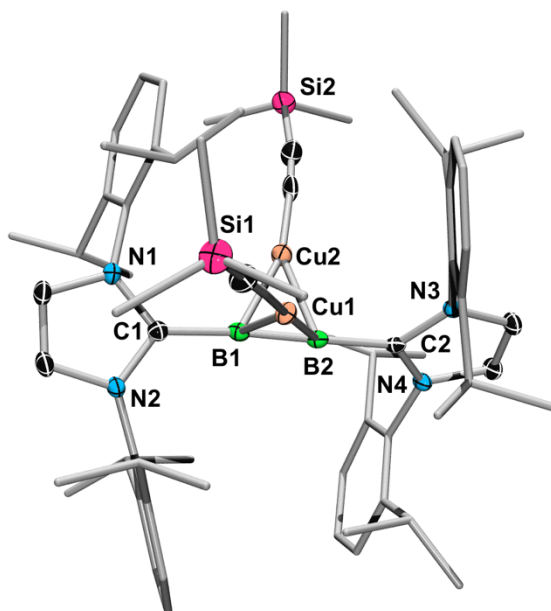
Um die bei der Reaktion stattfindende partielle Reduktion der Kupfer(I) Salze durch das stark elektropositive Diborin  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) zu unterbinden, wurde das Startmaterial  $[\text{CuClSiMe}_2]$  gegen Kupfer(I)alkinyle ausgetauscht. Diese sollten durch ihre höhere Kovalenz weniger zu Redoxreaktionen mit dem eingesetzten Diborin  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) befähigt sein. Weiterhin ist die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Hexan deutlich besser als im Falle von  $[\text{CuClSiMe}_2]$ , welches als Suspension in Benzol vorliegt. Die Einstellung der Reaktionsstöchiometrie ist durch die ausgezeichnete Löslichkeit der Kupferalkine vereinfacht und eine Überreaktion an der Oberfläche eines ungelösten Cu(I) Halogenids kann vermieden werden. Die Reaktion mit zwei Äquivalenten  $[\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)]$  in Benzol führte innerhalb von zwei Tagen zum vollständigen Umsatz sowohl des eingesetzten Diborins  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) als auch des Kupferalkinyls (Abbildung 131). Auch nach zwei Tagen Reaktionsdauer kann keine Bildung eines Metallspiegels oder die Abscheidung von schwarzem, elementarem Kupfer beobachtet werden.



**Abbildung 131** Reaktion von zwei Äquivalenten  $[\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)]$  sowie vier mit  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**).

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum zeigt eine neue Resonanz bei  $\delta = -1.39$  ppm, welche im Vergleich zum eingesetzten Startmaterial um 41 ppm zu hohem Feld verschoben ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum wird ein neuer Satz an Resonanzen für die Wasserstoffe der IDip-Liganden beobachtet: Zwei Multipletts im Bereich von  $\delta = 7.38\text{--}7.36$  sowie von  $\delta = 7.21\text{--}7.19$  ppm für die aromatischen Methinprotonen der Phenylringe sowie eine scharfe Resonanz für die Wasserstoffe des Imidazol–Ylidenringe bei  $\delta = 6.14$  ppm. Die Isopropylgruppen zeigen analog zu (**140**) drei Resonanzen: Ein Septett zwischen  $\delta = 2.97$  und  $2.91$  ppm sowie je ein Dublett bei  $\delta = 1.35$  bzw.  $1.05$  ppm mit Kopplungskonstanten von  $6.8$  Hz. Die Methylprotonen der Trimethylsilyleinheit zeigen ein Singulett bei  $\delta = 0.44$  ppm. Dessen Integration bezüglich der Signalhöhen der beiden Methylresonanzen der Isopropyleinheiten von 24:18 spricht für die Koordination von zwei  $[\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)]$  Einheiten an die zentrale  $\text{B}_2$ -Einheit. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektrum bestätigten den Strukturvorschlag mit einer Resonanz bei  $\delta = -29.0$  ppm. Zusätzliche  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren stützen das Ergebnis der vorhergehenden spektroskopischen Befunde. Die quartären Kohlenstoffresonanzen der Verbindung werden bei  $\delta = 153.7, 145.9, 134.6$  und  $101.6$  ppm gefunden, wobei das Signal bei  $\delta = 101.6$  ppm dem Kohlenstoff des Alkynylliganden benachbart zur Trimethylsilylgruppe zugeordnet werden kann. Die Kohlenstoffe in Nachbarschaft zu Kupfer und Bor können aufgrund der Quadrupolverbreiterung nicht detektiert werden. Die Methinkohlenstoffe der aromatischen Ringe zeigen zwei Resonanzen bei  $\delta = 130.9$  und  $125.2$  ppm. Für die Rückgratkohlenstoffe der Liganden werden als ein Signal bei  $123.1$  ppm detektiert. Die Isopropylgruppen zeigen einen Satz aus drei Resonanzen bei  $\delta = 28.9$  ppm für die Methineinheit sowie bei  $\delta = 25.5$  und

24.5 ppm für die Methylgruppen. Die Kohlenstoffe der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe der Alkynylliganden finden sich als eine Resonanz bei  $\delta = 2.31$  ppm. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte **160** in quantitativer Ausbeute analysenrein erhalten werden. Eine Umkristallisation von [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>{Cu(<sup>1</sup> $\eta$ -C<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**160**) aus gesättigter Pentanlösung bei -30°C lieferte rote Kristalle, die für eine Bestimmung der Struktur im Festkörper geeignet waren (Abbildung 132).



**Abbildung 132** Molekülstruktur von [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>{Cu(<sup>1</sup> $\eta$ -C<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**160**). Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der Phenylringe und der Isopropylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.478(3), B1–C1 1.531(2), B2–C2 1.535(2), B<sub>2</sub>–Cu1 1.951, B<sub>2</sub>–Cu2 1.956, Cu1–Cu2 3.2994(3), Cu1–B<sub>2</sub>–Cu2 115.23, , N1–C1–B1–N3 110.0(1).

Der B–B Bindungsabstand beträgt 1.478(3) Å und liegt damit noch im Bereich einer Dreifachbindung. Auch in [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>{Cu(<sup>1</sup> $\eta$ -C<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**160**) wird die Bindungsordnung durch die Koordination der Kupferalkynyle kaum beeinflusst, so dass von einer reinen elektrostatischen Wechselwirkung wie in [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>(CuCl)<sub>3</sub>] (**159**) ausgegangen werden kann. Die Abstände zwischen den B<sub>2</sub>-Bindungscentroiden und den Kupferatomen liegen mit 1.951 und 1.956 Å im Bereich vergleichbarer  $\eta^2$ -koordinierter Kupferalkynylkomplexe<sup>[177]</sup> sowie von [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>(CuCl)<sub>3</sub>] (**159**). Die Imidazol-Ylidenringe sind vergleichbar mit dem Startmaterial [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**140**) orthogonal gegeneinander verdreht (N1–C1–B1–N3 110.0(1)). Wird bei der Reaktion nur ein Äquivalent [Cu(<sup>1</sup> $\eta$ -C<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)] zur Reaktion gebracht kann im

$^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum die Entstehung von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2\{\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**160**) neben nicht umgesetzten Diborin  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**) beobachtet werden. Bei Einsatz von drei oder mehr Äquivalenten Kupferalkinyl  $[\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)]$  wird ebenfalls nur der zweikernige Komplex  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2\{\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**160**) gebildet. Bezüglich der thermodynamischen Stabilität scheint  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2\{\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**160**) deutlich günstiger zu sein als die mono-, tri- und tetrakoordinierten Komplexe welche unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls mögliche Produkte sein sollten. Hierbei sind auch sterische Gründe in Betracht zu ziehen (Vergl. Abbildung 132).

### VIV Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten verschiedene neuartige Basenaddukte von Tetrabromdiboran(4) dargestellt und charakterisiert werden. Durch schrittweise Reduktion gelang die Synthese basenstabilisierter neutraler Diborene auf einer bisher unbekanntem Syntheseroute. Durch die erschöpfende Reduktion von  $[B_2Br_4(IDip)_2]$  konnte erstmals ein basenstabilisiertes Diborin außerhalb einer inerten Edelgasmatrix isoliert und charakterisiert werden. Zum Verständnis der Bindungssituation sowie der Konstitution in Lösung und Festkörper wurden umfangreiche physikochemische und theoretische Studien angefertigt. Die erhaltenen Daten belegen die Synthese von  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) mit einer Bindungsordnung von drei entlang der zentralen  $B_2$ -Einheit. Es wurden umfangreiche Reaktivitätsstudien gegenüber verschiedenen Substraten durchgeführt. Die Umsetzung von  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) mit CO lieferte ein basenstabilisiertes Bis-boralacton, bei dessen Bildung eine gänzlich unbekannte CO-Verknüpfungsreaktion auftritt, welche für Hauptgruppenelementverbindungen bisher nicht beobachtet werden konnte. Im Zuge mechanistischer Studien gelang der Nachweis eines Reaktionsintermediates. Weiterhin zeigt das Diborin  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) eine interessante Koordinationschemie gegenüber Kupfer(I)-Verbindungen. Dabei gelang die Darstellung von tri- und dinuklearen Kupfer(I)-Komplexen von  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**). Diese wurden durch multinukleare NMR-Spektroskopie sowie mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse umfassend charakterisiert.

Zur Synthese der Basenaddukte wurde zunächst die Synthese von Tetrabromdiboran bezüglich der Reinheit des Endproduktes optimiert, welches mit verschiedenen Phosphanen und N-heterocyclischen Carbenen zur Reaktion gebracht wurde. Dabei konnten verschiedene Bisphosphanaddukte (**152a** und **152b**) sowie Bis-NHC-Addukte (**153a** und **153b**) analysenrein erhalten werden (Abbildung 133).

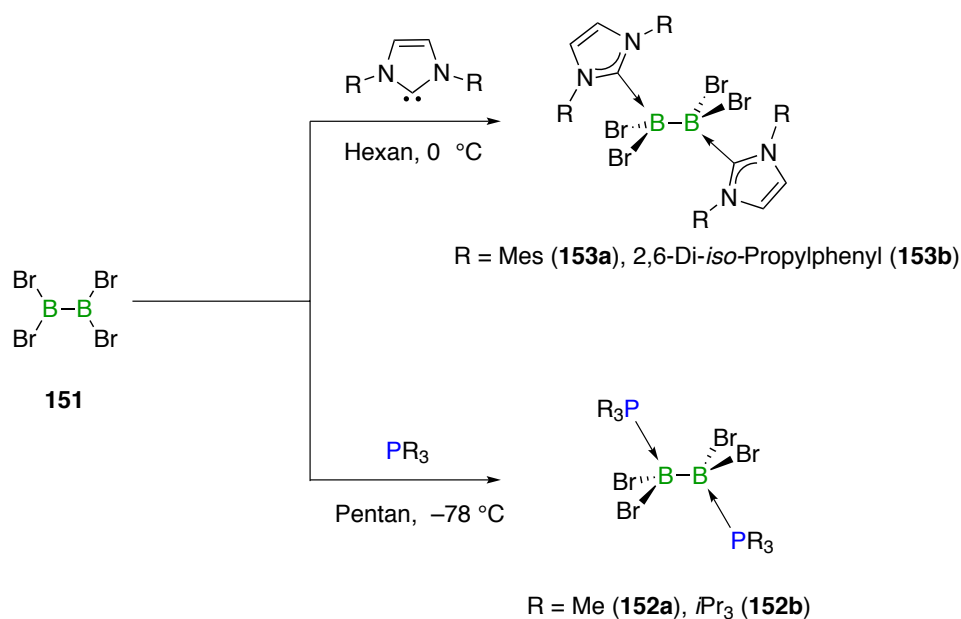


Abbildung 133 Synthese verschiedener Basenaddukte von Tetrabromdiboran(4) (**151**).

Durch Umsetzung mit Cummins-Reagenz konnte  $[B_2Br_4(PiPr_3)_2]$  (**152b**) zum neutralen Diboren **155** reduziert werden. Die erschöpfende Reduktion von **152b** führte nur zu Zersetzung des eingesetzten Startmaterials. Eine Reindarstellung von  $[B_2Br_2(PiPr_3)_2]$  (**155**) gelang aufgrund der thermischen Labilität der Verbindung nicht. Es konnten wenige Kristalle gewonnen werden, die einen Einblick in die Festkörperstruktur erlauben und erfolgreich Synthese von  $[B_2Br_2(PiPr_3)_2]$  (**155**) bestätigen (Abbildung 134).

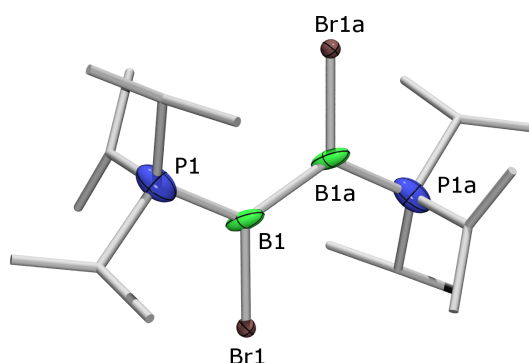


Abbildung 134 Molekülstruktur von  $[B_2Br_2(PiPr_3)_2]$  **155**.

Die stufenweise Reduktion von **153b** mit Naphthalin-Natrium führt zur Darstellung von  $[B_2Br_2(IDip)_2]$  (**156**) (mit zwei Äquivalenten Reduktionsmittel) sowie zur Bildung von  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) bei vollständiger reduktive Enthalogenerung des Startmaterials. Beide Verbindungen wurden mit Hilfe multinuklearer NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert (Abbildung 135, Tabelle 19).

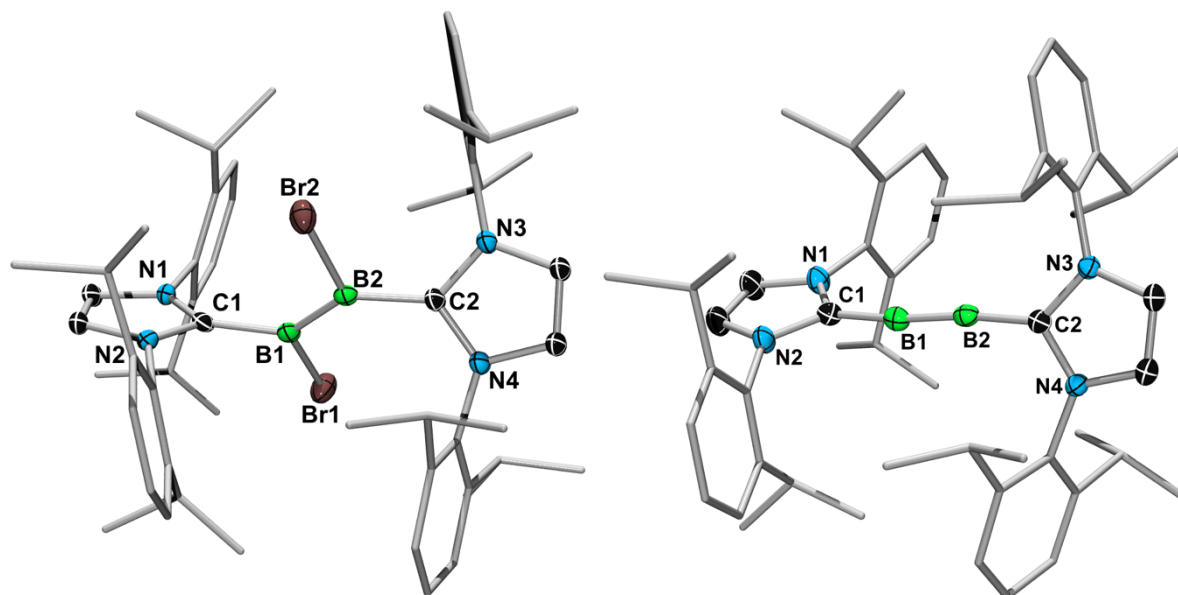


Abbildung 135 Molekülstruktur von  $[B_2Br_2(IDip)_2]$  **156** (links) und  $[B_2(IDip)_2]$  **140** (rechts).

Parameter	$[IDipBrB=BBrIDip]$	$[IDipB\equiv BIDip]$
B–B [Å]	1.546(6)	1.449(3)
B–C [Å]	1.569(6), 1.586(7)	1.487(3), 1.495(3)
B–B–C [°]	128.6(4), 132.9(7)	173.0(2), 173.3(2)

Tabelle 19 Ausgewählte Bindungsparameter von von  $[B_2Br_2(IDip)_2]$  (**156**) und  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**)

Das Diborin  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) wurde zur Ermittlung der Bindungssituation durch umfassende physikochemische und theoretische Methoden charakterisiert, die den Dreifachbindungscharakter der  $B_2$ -Einheit bestätigen.



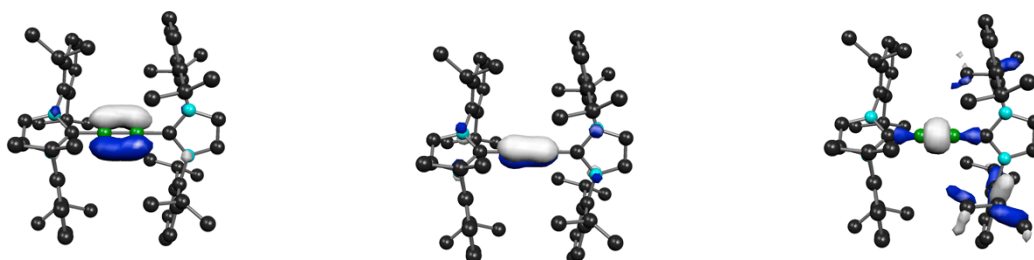


Abbildung 136 Kohn-Sham Orbitalplots für HOMO (links), HOMO-1 (mitte) und HOMO-14 (rechts).

Im Zuge von Reaktivitätsstudien gegenüber kleinen Molekülen konnte eine metallfreie Kupplungsreaktion des C<sub>1</sub>-Bausteins Kohlenstoffmonoxid identifiziert werden. Dabei werden [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (**140**) sowie vier CO Moleküle zum Bisboralacton [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>IDip<sub>2</sub>] **157** verknüpft. Das Monoinsertionsprodukt [B<sub>2</sub>COIDip<sub>2</sub>] **158** konnte isoliert und als Intermediat der Reaktion nachgewiesen werden. [B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>IDip<sub>2</sub>] **157** wurde durch UV-Vis und quantenchemische Studien auf seine elektronische Struktur hin untersucht (Abbildung 137).

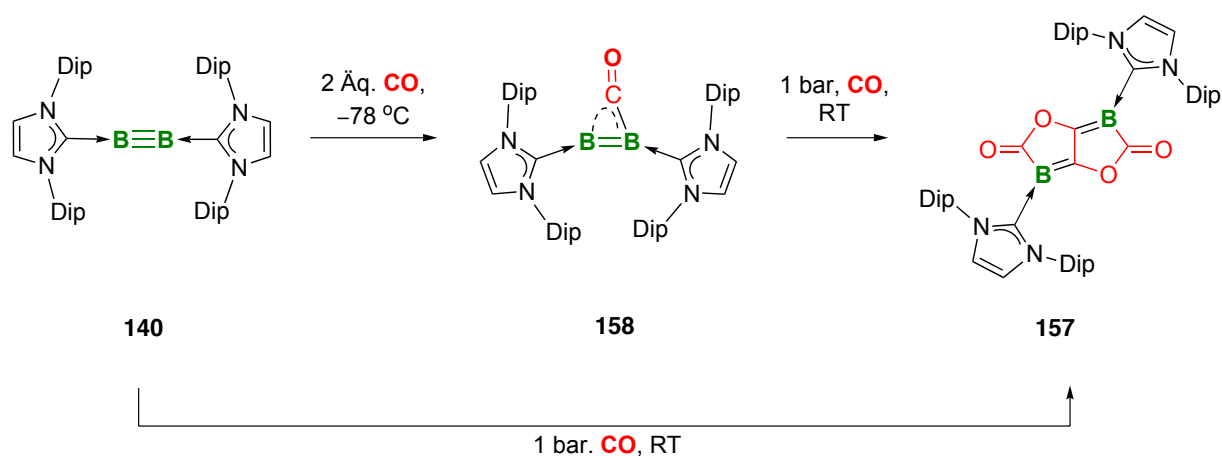
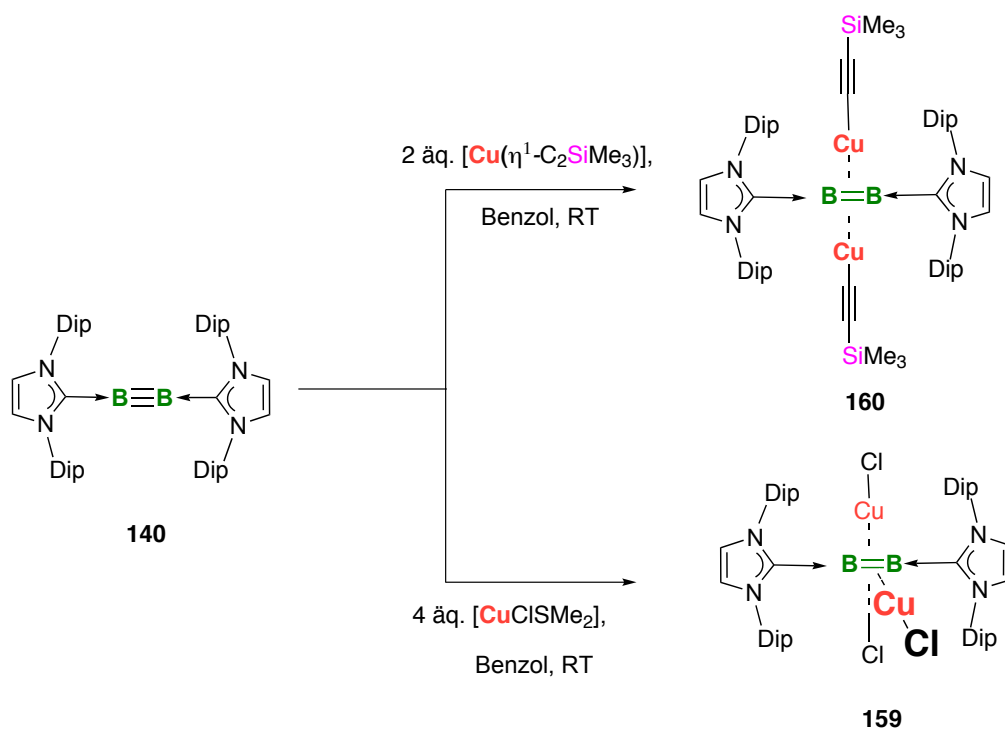


Abbildung 137 Reaktion von **140** mit Kohlenmonoxid (links: zwei Äquivalente sowie tiefe Temperatur, rechts: 1 atm. CO bei Raumtemperatur).

Mit Kupfer(I)-Verbindungen wurden die di- und trinuklearen Komplexe [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>{Cu(η<sup>1</sup>-C<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**160**) und [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>(CuCl)<sub>3</sub>] (**159**) dargestellt und durch

spektroskopische und röntgenstrukturelle Methoden umfassend charakterisiert. Die Bindungssituation der Koordinationsverbindungen wurde mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen als reine elektrostatische Wechselwirkung identifiziert (Abbildung 138).

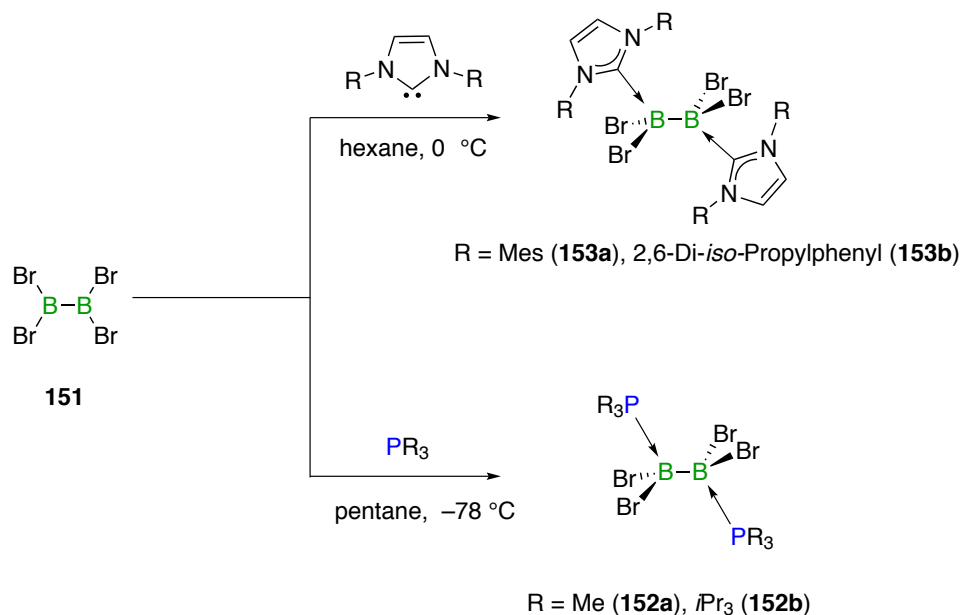


**Abbildung 138** Synthese von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2\{\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**160**) und  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2(\text{CuCl})_3]$  (**159**).

### X Summary

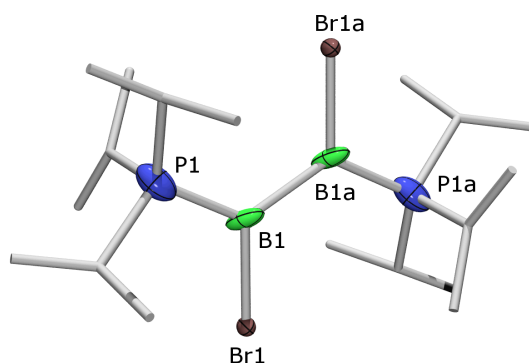
Within the scope of this work, novel base adducts of phosphanes and NHC ligands with tetrabromodiborane(4) were synthesized and fully characterized. Subsequent two electron-reduction of the latter yields novel base stabilized diborenes. Full reduction of  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IDip})_2]$  with four equivalents of sodium naphthalenide, yielded the diboryne  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  which is the first example of a triply-bound  $\text{B}_2$  unit stable at ambient temperature. Crystallographic and spectroscopic characterizations confirmed that the latter is a halide-free linear system containing a boron-boron triple bond. In the course of reactivity studies of the diboryne towards various substrates a novel coupling reaction between  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  and 4 CO-molecules was observed, leading to a base-stabilized bis(bora)lactone which was isolated and fully characterized. Furthermore, an intermediate of the reaction pathway incorporating a single CO-molecule was isolated and characterized by X-ray diffraction and multinuclear NMR. Reactions with coinage-metal precursors lead to di and trinuclear coordination compounds. The geometry of both complexes were investigated by X-ray diffraction and multinuclear NMR. The bonding situation was studied by DFT-calculations.

In the synthesis of the base-adducts, the synthetic protocol for  $\text{B}_2\text{Br}_4$ , was revised, resulting in improved purity and yield. Reacting  $\text{B}_2\text{Br}_4$  (**151**) with phosphan- and NHC-ligands lead analytical pure tetrahedral homoleptic adducts of the latter (scheme 9).



**scheme 9** Synthesis of several base-adducts of  $\text{B}_2\text{Br}_4$ .

Reduction of  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**152b**) with Cummins reagent lead to the neutral diborene  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**155**). Full reductive cleavage of the bromines lead to complete decomposition of the starting material. As a result of the thermal instability of  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ , (**155**) no analytically pure sample could be obtained. Nevertheless, a X-ray structure was obtained, that provides an insight into the connectivity of (**155**) and confirms the successful reduction (scheme 10).

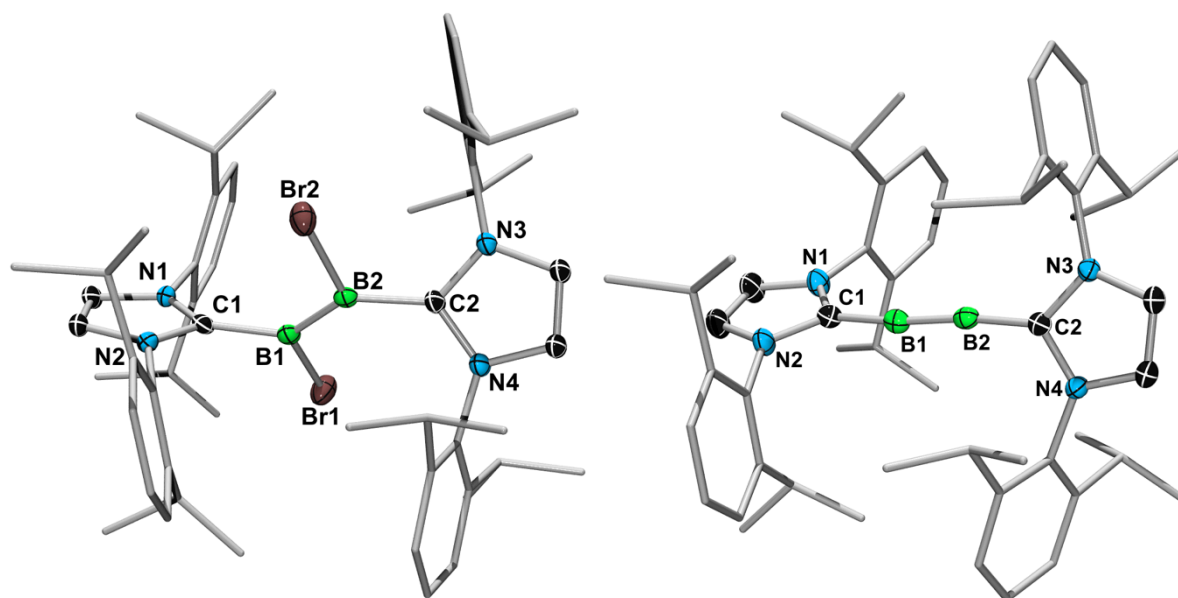


**scheme 10** X-ray structure of  $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**155**).

## Summary

---

Reduction of **153b** with sodium-naphthalenide yielded  $[B_2Br_2(IDip)_2]$  (**156**) (two eq. reduction reagent) as well as  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) (four eq. reducing reagent). Both compounds were fully characterized by multinuclear NMR and X-ray diffraction (scheme 11 and table 2).

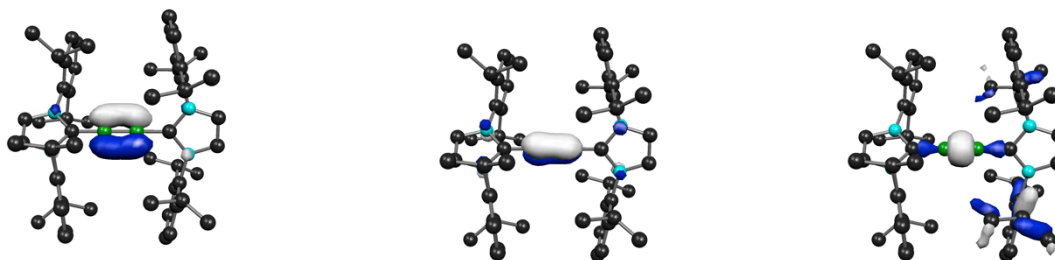


**scheme 11** X-ray structure of  $[B_2Br_2(IDip)_2]$  **156** (left) and  $[B_2(IDip)_2]$  **140** (right).

parameter	$[IDipBrB=BB rIDip]$	$[IDipB\equiv BIDip]$
B–B [Å]	1.546(6)	1.449(3)
B–C [Å]	1.569(6), 1.586(7)	1.487(3), 1.495(3)
B–B–C [°]	128.6(4), 132.9(7)	173.0(2), 173.3(2)

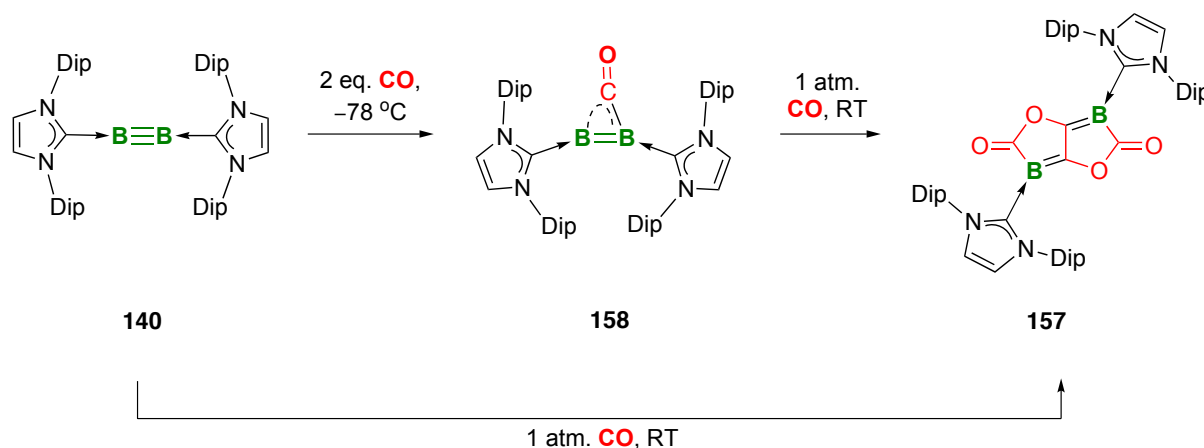
**Table 2** selected bond-parameters of  $[B_2Br_2(IDip)_2]$  (**156**) and  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**)

To understand the bonding within the central  $B_2$ -unit of  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) comprehensive physicochemical and theoretical studies were conducted that confirmed the triply-bonded character of  $[B_2(IDip)_2]$  (**140**) (scheme 12).



**scheme 12** Kohn-Sham-orbitals for HOMO (left), HOMO-1 (middle) und HOMO-14 (right).

During reactivity studies of  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (**140**), a novel reductive coupling reaction of CO was identified, yielding a novel bis(bora)lactone  $[\text{B}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{IDip}_2]$  (**157**). The compound was isolated and fully characterized by multinuclear NMR and X-ray diffraction. To get insight about the mechanism the monoinsertion product **158** was isolated and identified as an intermediate of the reaction pathway to **157** (Scheme 13).



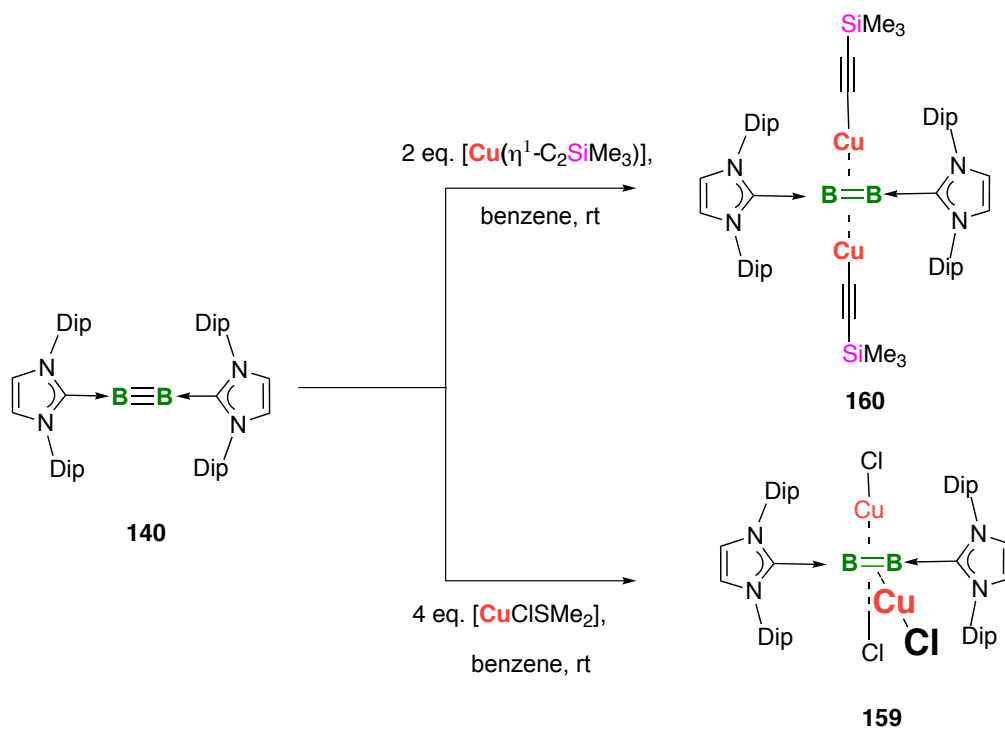
**scheme 13** Reaction of **140** with carbon-monoxide (left: two eq. and deep temperature, right 1 atm. CO and ambient temperature).

With copper(I) substrates, the di- and trinuclear coordination compounds  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2\{\text{Cu}(\eta\text{-C}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**160**) and  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2(\text{CuCl})_3]$  (**159**) were synthesized and characterized by multinuclear NMR and X-ray diffraction. The bonding between the central

## Summary

---

B<sub>2</sub> unit and copper was investigated by quantum chemical methods, indicating purely electrostatic interaction (scheme 14).



**Scheme 14** Synthesis of ([B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>{Cu(η<sup>1</sup>-C<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (160) and ([B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>(CuCl)<sub>3</sub>] (159).

## XI Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der eingesetzten Verbindungen wurden sämtliche Arbeiten unter trockener Argonatmosphäre unter Verwendung der gängigen Schlenktechnik durchgeführt. Alle luftempfindlichen Reagenzien wurden in einer Glove-Box der Firma MBraun (MB 200B) abgewogen und überführt. Toluol wurde 4 h unter Argonatmosphäre über Natrium refluxiert und dann abdestilliert, Diethylether und THF wurden über Natrium/Benzophenon bzw. Kalium/Benzophenon unter Argonatmosphäre refluxiert bis sich eine violette Farbe einstellte und dann abdestilliert. Benzol und Pentan wurden über NaK<sub>2,8</sub>-Legierung für 6 h unter Argonatmosphäre refluxiert und dann abdestilliert. Hexan, wurde mit dem Lösungsmittelreinigungs- und Trockensystem (MB SPS-800) der Firma MBraun aufbereitet. Alle so getrockneten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb unter Argon gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet und durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast.

### 2. Analytik

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden auf Bruker Avance 500-, DRX 300- und Avance 200-Spektrometern durchgeführt. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mit dem Avance 500-Spektrometer (<sup>1</sup>H: 500.13 MHz, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: 125.76 MHz, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}: 160.5 MHz, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 202.5 MHz, <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}: 186.5 MHz), <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}: 99.4 MHz), Routinemessungen wurden mit einem Avance 400-Spektrometer durchgeführt (<sup>1</sup>H: 400.1 MHz, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}: 128.4 MHz, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 162.0 MHz, <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}: 149.2 MHz). <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren wurden bezüglich externem Tetramethylsilan *via* Restprotonen im Solvens (<sup>1</sup>H) oder dem Solvens selbst (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) kalibriert. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren wurden bezüglich externem BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektren bezüglich 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kalibriert.

---



# Experimenteller Teil

---

Infrarotspektren wurden mit einem Alpha-P der Firma Bruker oder oder einem Jasco FT-IR 6200 direkt aus dem Festkörper gemessen. DSC-Untersuchungen wurden mit einem Kalorimeter der Firma TA Instruments (TA DSC Q1000 V 8.1 unter Inertgasatmosphäre durchgeführt (Heizrate  $10 \text{ Kmin}^{-1}$ , Temperaturbereich  $25\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die Probenpräparation erfolgte innerhalb einer Glove-Box. Die Verbrennungsanalysen wurden mit einem Vario Micro Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte innerhalb einer Glove-Box. UV/Vis-Spektren wurden unter Schutzgasatmosphäre (Glove-Box) in Quarzglasküvetten (10 mm) an einem JASCO-V660 Spektrometer aufgenommen. Die Experimente zur Bestimmung der Anregungs- und Emissionsspektren wurden an einem Edinburgh Instrument FLSP920-Spektrometer mit einer 450 W Xenon-Lampe, einem Doppelmonochromator für die Anregungs- und Emissionswege sowie einem Photomultiplier (PMT-R928) als Detektor von *Dr. A. Steffen* durchgeführt. Die Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit Hilfe der Standard-Korrekturen des Herstellers für die Anregungsquelle, des Reflektions-Verhaltens der Ulbricht-Kugel sowie die Empfindlichkeit des Detektors korrigiert. Die Emission wurde im rechten Winkel zur Anregungsquelle aufgenommen. Die „instrument response function“ (IRF) wurde durch Messung des Lösungsmittelhintergrunds als Streuprobe bestimmt (IRF = 200 ps bei 420 nm). Das Abklingen der Intensität ist eine Faltung der Lumineszenz-Verringerung mit der IRF. Iterative Entfaltung der IRF mit einer Abklingfunktion und eine nicht-lineare Regressionsanalyse wurden zur Betrachtung der gefalteten Daten herangezogen.

### 3. Ausgangsverbindungen:

Folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt:  $\text{IDipHCl}^{[178]}$ ,  $\text{IMesHCl}^{[178]}$ ,  $\text{B}_2\text{Br}_4^{[144]}$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}_2)_2]^{[24]}$ ,  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]^{[179]}$ ,  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]^{[180]}$ ,  $\text{B}_2(\text{OMe})_4^{[181]}$ ,  $[\text{Ti}(t\text{BuNPh})_3]^{[182]}$

$\text{PMe}_3$ ,  $\text{PiPr}_3$  wurden nach einer von *Dr. Justin Wolf* erarbeiteten Synthesevorschrift synthetisiert.

Folgende Verbindungen wurden freundlicherweise von Arbeitskreismitgliedern zur

---

Verfügung gestellt: PPB (Dr. Johannes Wahler), [Cu(<sup>1</sup>η-C<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)], [CuClSiMe<sub>2</sub>], [AgClPPh<sub>3</sub>], [AgClSiMe<sub>2</sub>] (Dr. Phillip Bissinger), BEt<sub>3</sub> (Klaus Dück),

HCl/Diethylether sowie HCl/Benzol wurden durch Einleiten von HCl Gas in das Lösungsmittel hergestellt sowie deren Gehalt durch Titration mit Natronlauge (w = 0.1 mol/L) bestimmt. Cyclopentadien wurde durch Thermolyse einer *exo/endo*-Mischung von Dicyclopentadien frisch hergestellt und bei -30 °C gelagert.

BBr<sub>3</sub> wurde über Quecksilber gerührt und durch Umkondensation im Vakuum von nichtflüchtigen Bestandteilen abgetrennt.

Naphthalin-Natrium wurde aus Naphthalin (4.4 g, 34.4 mmol) und Natrium (1.03 g, 44.8 mmol) in THF frisch präpariert und innerhalb von 2 Tagen verbraucht.

### 4. Synthese der Basendaddukte von B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (151)

#### 4.1 IMes

4.01 g IMesHCl (4.01 g, 11.76 mmol) wurde in 40 ml THF suspendiert und unter Rühren auf -78 °C gekühlt. Innerhalb von 30 min wurde *n*-Butyllithium (8.2 ml, 13.13 mmol, 1.6 mol/L) tropfenweise hinzugegeben. Im Anschluss wurde auf Raumtemperatur erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wurde mit Hilfe einer Soxhletapparatur mit 200 ml Pentan extrahiert. Nach Beendigung der Extraktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute 2.70 g (8.86 mmol, 75%), weißer, amorpher Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (400,13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.81 (s, 4 H, CH<sub>Ar</sub>), 6.48 (s, 2H, CH<sub>NHC</sub>), 2.25 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

### 4.2 IDip

IDipHCl (80.8 g, 190 mmol) wurde in 250 ml THF suspendiert und unter Rühren auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Innerhalb von 30 min wurde Butyllithium (125 ml, 190 mmol, 1.6 mol/L) tropfenweise hinzugegeben. Im Anschluss wurde auf Raumtemperatur erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert. Das Rohprodukt wurde mit Hilfe einer Soxhlettapparatur mit 1000 ml Pentan extrahiert. Nach Beendigung der Extraktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute 50 g (133 mmol, 70%), weißer, amorpher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (400,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.27\text{--}7.25$  (m, 2 H,  $\text{CH}_{Ar}$ ),  $7.15\text{--}7.12$  (m, 4 H,  $\text{CH}_{Ar}$ ) 6.61 (s, 2H,  $\text{CH}_{NHC}$ ), 2.92 (sept., 4 H,  $\text{CH}_{iPr}$ ), 1.26 (d., 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.15 (d., 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz) ppm.

### 4.3 $\text{B}_2\text{Br}_4$ (151)

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Prozedur von *Nöth* und Mitarbeitern<sup>[144]</sup>

14.3 g (56.9 mmol) Bortribromid wurden in 60 ml Dichlormethan gelöst. Zu der Lösung wurden 2.11 g (14.5 mmol) Tetramethoxydiboran(4) innerhalb von 2 min zugetropft und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde im Anschluss vom dem gebildeten weißen Feststoff abdekantiert und das Lösemittel bis auf ein Restvolumen von 10 ml bei 8.4 mbar abkondensiert. Der Rückstand wurde im Hochvakuum umkondensiert und bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  18 h am Vollvakuum bis zur vollständigen Entfernung von überschüssigem Bortribromid gerührt und im Anschluss nochmals umkondensiert.

Ausbeute: 1.95 g (5.70 mmol; 39%) einer farblosen Flüssigkeit.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 69.7$  (s) ppm.<sup>[144]</sup>

#### 4.4 $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PMe}_3)_2]$ (151a)

0.70 g (2.07 mmol)  $\text{B}_2\text{Br}_4$  wurden in 5 ml Toluol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt. Unter Rühren wurde 1 ml Trimethylphosphan in einer Portion hinzugegeben. Die weiße Suspension wurde innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und dann abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit insgesamt 20 ml Pentan in 4 Portionen gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0.82 g (1.67 mmol, 82%) weißer amorpher Feststoff.

Schmelzpunkt:  $194.7\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H}$ -NMR (500.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = 1.69$  (vt, 6 H,  $\text{CH}_3$   $n = |^3J_{\text{PH}}, ^6J_{\text{PH}} 11.61\text{ Hz}|$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = 9.7$  (d von vt,  $\text{CH}_3$ ,  $n = |^1J_{\text{P-C}}, ^4J_{\text{P-C}} 45.7\text{ Hz}|$ ) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = -7.30$  ( $\text{B}_2$ ) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.45 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = -8.00$  (m,  $\text{PMe}_3$ ) ppm IR (Festkörper)  $\tilde{\nu} = 1411, 1286\text{ cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber. für:  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{Br}_4\text{P}_2$  (MW 493.39  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 14.61, H 3.68%; gef. C 15.18, H 3.68%.

### 4.5 [B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (151b)

0.2 g (0.58 mmol) B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> wurden in 10 ml Pentan bei –78 °C vorgelegt. Unter Rühren wurde 1 ml Tri-*isopropyl*phosphan in einer Portion hinzugegeben. Die weiße Suspension wurde innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und dann abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit insgesamt 20 ml Pentan in 2 Portionen gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 0.29 g (0.44 mmol, 76%) weißer amorpher Feststoff.

Schmelzpunkt: 99.1 °C

<sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 3.15–3.05 (m, 6 H, CH, PiPr<sub>3</sub>) 1.39 (d von vt, 24 H CH<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>,  $n = |^3J_{\text{PH}}, ^6J_{\text{PH}}|$  13.1 Hz) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.76 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 24.1 (d von vt, CH, PiPr<sub>3</sub>  $n = |^1J_{\text{P-C}}, ^4J_{\text{P-C}}|$  29.43 Hz) ppm. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = –5.21 (B<sub>2</sub>) ppm. <sup>31</sup>P NMR (202.45 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 5.27 (s, PiPr<sub>3</sub>) ppm IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}$  = 1460, 1158 cm<sup>–1</sup>.

Elementaranalyse ber. für: C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (MW 661.71 gmol<sup>–1</sup>) C 32.67, H 6.40%; gef. C 33.4 H 6.62%.

### 4.6 [B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(IMes<sub>2</sub>)] (153a)

Tetrabromdiboran(4) (1.6 g, 4.68 mmol) in 20 ml Pentan, gekühlt auf –78 °C, wurde mit Hilfe eines Teflon-Schlauches in einer Portion zu einer Suspension aus IMes in 80 ml Pentan bei 0 °C. (4.3 g, 14.04 mmol) hinzugegeben. Die entstandene braun-weiße Suspension wurde

innerhalb von 8 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und der ockerfarbene Filterkuchen mit 20 ml Portionen warmem Hexan gewaschen (3x) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 4.0 g (4.16 mmol 89%) weißer amorpher Feststoff.

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 6.68$  (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 5.76 (s, 4 H,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 2.36 (s, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.01 ppm (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 146.5$  ( $\text{C}_q$ ), 136.6 ( $\text{C}_q$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 123.9 ( $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 21.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 26.1 ( $\text{CH}_3$ ), 20.7 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.364 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -4.8$  ppm.

Elementaranalyse ber. für:  $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_4$  (MW 950.09  $\text{g mol}^{-1}$ ) C 53.09, H 5.09, N 5.90%;  
gef. C 54.10 H 5.55, N 4.8%.

### 4.7 [ $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{IDip}_2)$ ] (153b)

Tetrabromdiboran(4) (2.00 g, 5.86 mmol) in 10 ml Pentan, gekühlt auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , wurde mit Hilfe eines Teflon-Schlauches in einer Portion zu einer Suspension aus IDip in 100 ml Pentan bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  (6.83 g, 17.5 mmol) hinzugegeben. Die entstandene braun-weiße Suspension wurde innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und der ockerfarbene Filterkuchen mit 20 ml Portionen warmen Hexan gewaschen (3x) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.35 g (3.90 mmol 65%) weißer amorpher Feststoff.

## Experimenteller Teil

---

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 7.26\text{-}7.22$  (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ),  $7.16\text{-}7.12$  (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ),  $6.26$  (s, 4 H,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ),  $3.40\text{-}3.45$  (m, 8 H,  $\text{CH}_{i\text{Pr}}$ ),  $1.51$  (d, 24 H,  $\text{CH}_3$ ),  $0.95$  (d, 24 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 146.5$  ( $\text{C}_q$ ),  $139.1$  ( $\text{C}_q$ ),  $130.2$  ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ),  $125.2$  ( $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ),  $124.0$  ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ),  $29.2$  (s,  $\text{CH}_{i\text{Pr}}$ ),  $26.1$  ( $\text{CH}_3$ ),  $23.7$  ( $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.364 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -4.8$  ppm. IR: (Festkörper)  $\nu = 2962$  (s),  $1459$  (s),  $1411$  (s),  $948$  (s),  $755$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber. für:  $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_4$  (MW 1118.41  $\text{g mol}^{-1}$ ) C 57.99, H 6.49, N 5.01%;  
gef. C 58.14 H 5.69, N 4.55%.

## 5. Reduktion

### 5.1 $[\text{B}_2\text{Br}_2(\text{PiPr}_3)_2]$ (**155**)

24.0 mg (0.04 mmol)  $[\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PiPr}_3)_2]$  (**151b**) wurden in 0.6 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  vorgelegt und mit 36 mg  $[\text{Ti}(\text{tBuNPh})_3]$  gelöst in 0.1 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  versetzt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde die Rohlösung abfiltriert und das Produkt durch mehrfache Umkristallisation aus Pentan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  angereichert. Es konnten wenige gelbe Kristalle erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 3.11$  (sept. 6 H, CH,  $\text{PiPr}_3$ )  $1.40$  m, 24 H  $\text{CH}_3$ ,  $\text{PiPr}_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.46 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = 18.01$  ( $\text{B}_2$ ) ppm.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.45 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = 22.3$  (s,  $\text{PiPr}_3$ ) ppm.

## 5.1 [B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(IDip<sub>2</sub>)] (156)

Eine Suspension aus [B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(IDip<sub>2</sub>)] (**153b**) in 20 ml THF (1.15 g, 1.03 mmol) wurde auf –78 °C gekühlt. Eine Lösung frisch präparierte Naphthalin-Natrium Lösung (6.60 ml, 2.06 mmol, 0.344 mol/L) wurde innerhalb einer Stunde tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 3 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, der Rückstand mit Pentan extrahiert (3 x 10 ml) und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene dunkelgrüne Feststoff wurde auf 150 °C im Turbomolekularvakuum bei 2×10<sup>-6</sup> mbar für 4 h erwärmt um vorhandenen freien IDip Liganden zu entfernen.

Ausbeute 480 mg (0.50 mmol, 48%) dunkelgrünen amorpher Feststoff.

Schmelzpunkt: 238 °C (Zersetzung).

<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 293 K): δ = 7.26-7.23 (m, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.13-7.11 (m, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.38 (s, CH<sub>NHC</sub>), 3.22-3.17 (m, 8 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.20 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>), 1.02 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 293 K): δ = 146.5 (C<sub>q</sub>), 139.5 (C<sub>q</sub>), 129.3 (CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (C<sub>q</sub>), 124.2 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 122.9 (CH<sub>NHC</sub>), 28.7 (s, CH<sub>iPr</sub>), 26.1 (CH<sub>3</sub>), 23.5 (CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.364 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 293 K): δ = 20 ppm. IR: (Festkörper) ν = 2962 (s), 1461 (s), cm<sup>-1</sup>.

Elementaranalyse ber. für: C<sub>54</sub>H<sub>74</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (MW 960.60 g mol<sup>-1</sup>) C 67.52, H 7.76, N 5.83%;  
gef. C 68.82 H 7.75, N 5.63%.

## 5.2 [B<sub>2</sub>(IDip<sub>2</sub>)] (140)

Eine Suspension aus 2.02 g (1.81 mmol) [B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(IDip<sub>2</sub>)] (**153b**) und 30 ml Tetrahydrofuran wurde auf –78 °C gekühlt und mit 23.3 ml (8.01 mmol, 0.344 mol/L) einer frisch

---



## Experimenteller Teil

---

hergestellten Lösung aus Naphthalin-Natrium in Tetrahydrofuran versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit insgesamt 100 ml Pentan in 20 ml Portionen extrahiert. Das Pentan wurde im Vakuum bei Raumtemperatur abdestilliert. Im Anschluss wurde der smaragdgrüne Feststoff im Ölpumpenvakuum auf 40 °C erwärmt und das entstandene Naphthalin durch Sublimation entfernt. Freier IDip Ligand wurde im Turbomolekularvakuum bei  $2 \times 10^{-6}$  mbar und 120 °C durch Sublimation entfernt.

Ausbeute: 0.90 g (1.16 mmol, 64%) eines dunkelgrünen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 7.26\text{-}7.23$  (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.08-7.07 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.04 (s,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 3.04-2.99 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{iPr}}$ ), 1.17 (d, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.10 (d, 24 H  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 147.6$  ( $\text{C}_q$ ), 136.8 ( $\text{C}_q$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.9 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 118.9 (s,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 28.9 ( $\text{CH}_{\text{iPr}}$ ), 24.8 ( $\text{CH}_3$ ), 24.3 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.364 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 39$  ppm. IR:  $\nu = 1467$  (s), 1386 (m), 1363 (m), 1328 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber. für:  $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{N}_4$  (MW 800.43  $\text{g mol}^{-1}$ ) C 80.99, H 9.31, N 7.00%; gef. C 80.78 H 9.26, N 6.97%.

## 6. Reaktivität des Diborins (140) gegenüber Kohlenmonoxid

### 6.1 $[\text{B}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{IDip}_2]$ (157)

Eine Lösung von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (140) (100 mg, 0.13 mmol) in Benzol wurde unter  $\text{CO}$ -Atmosphäre für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit Pentan gewaschen ( $3 \times 7$  ml).

Ausbeute 83.0 mg (0.09 mmol, 70%), rot-oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: 288 °C (Zersetzung.).

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 7.24$ - $7.21$  (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ),  $7.09$ - $7.07$  (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ),  $6.19$  (s, 4 H,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ),  $2.72$ - $2.67$  (m, 8 H,  $\text{CH}_{i\text{Pr}}$ ),  $1.31$  (d, 24 H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.05$  (d, 24 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 189.0$ ,  $175.1$ ,  $161.3$ ,  $146.0$ ,  $134.5$  ( $\text{C}_q$ ),  $130.6$  ( $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ),  $124.3$  ( $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ),  $123.0$  ( $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ),  $29.2$  (s,  $\text{CH}_{i\text{Pr}}$ ),  $25.0$  ( $\text{CH}_3$ ),  $24.0$  ( $\text{CH}_3$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K):  $\delta = -3.6$ . IR: (solid)  $\nu = 1670$  (s),  $1467$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ . IR: (in Benzol)  $\nu = 1691$  (s),  $1428$  (s),  $1357$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse ber. für:  $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{O}_4\text{N}_4$  (MW 910.83  $\text{g mol}^{-1}$ ) C 76.31, H 7.92, N 6.15%;  
gef. C 76.31 H 8.07, N 5.65%.

### 6.2 [ $\text{B}_2\text{COIDip}_2$ ] (158)

Eine Lösung von [ $\text{B}_2(\text{IDip})_2$ ] **140** (50 mg, 0.062 mmol) in Hexan (3 ml) wurde unter statischem Vakuum mit Kohlenmonoxid bei  $-78$  °C versetzt (2.8 ml, 1 bar, 0.12 mmol). Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltenen braune Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mit Hexan gewaschen ( $2 \times 3$  ml) und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit.

Ausbeute: 35 mg (0.042 mmol, 68%).

## Experimenteller Teil

---

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 7.22\text{-}7.18$  (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 7.06-7.04 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 6.17 (s, 4 H,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 3.07-3.00 (m, 8 H,  $\text{CH}_{i\text{Pr}}$ ), 1.13 (vt, 48 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 147.0$ , 135.5 ( $\text{C}_q$ ), 129.6 ( $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 123.8 ( $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 121.2 ( $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 28.7 (s,  $\text{CH}_{i\text{Pr}}$ ), 24.9 ( $\text{CH}_3$ ), 24.2 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 18.4$  ppm. IR: (in Benzol)  $\nu = 1926$  (w), 1593 (m), 1568 (m), 1414 (m), 1353  $\text{cm}^{-1}$  (s).

## 7. Koordinations und Übergangsmetallchemie

### 7.1 $[\text{B}_2(\text{IDip})_2(\text{CuCl})_3]$ (159)

$[\text{B}_2(\text{IDip})_2]$  (140) (50 mg, 0.062 mmol) wurden in 2 ml Benzol gelöst und unter Rühren mit vier Äquivalenten  $[\text{CuClSM}_2]$  (40 mg, 0.248 mmol) versetzt und für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene orange Feststoff wurde mit Hexan (3 x 2 ml) gewaschen und aus Dichlormethan/Hexan 2:1 Mischungen mehrfach umkristallisiert.

Ausbeute 5.5 mg (0.005 mmol, 8%)

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 7.43\text{-}7.40$  (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.24-7.22 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.17 (s,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 3.04 (sept., 8 H,  $\text{CH}_{i\text{Pr}}$ ), 1.58 (d, 24 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.92 (d, 24 H  $\text{CH}_3$ ), ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 146.3$ , 145.9 133.6 ( $\text{C}_q$ ), 132.8 ( $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 125.5 ( $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 29.5 (s,  $\text{CH}_{i\text{Pr}}$ ), 24.9 ( $\text{CH}_3$ ), 26.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -7.3$  ppm. IR: (Festkörper)  $\nu = 1558$  (m), 1442 (s).

Elementaranalyse ber. für:  $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{N}_4\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  (MW 1097.81  $\text{g mol}^{-1}$ ) C 59.08, H 6.79, N

---

5.10%; gef. C 59.8 H 6.60, N 6.16%.

### 7.1 [B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>{Cu( $\eta^1$ -C<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (160)

[B<sub>2</sub>(IDip)<sub>2</sub>] (140) (50 mg, 0.062 mmol) wurden in 0.6 ml D<sub>6</sub>-Benzol gelöst und mit zwei Äquivalenten [Cu( $\eta^1$ -C<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)] (20.09 mg, 0.12 mmol) versetzt. Nach 2 d bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute 60 mg (0.055 mmol, 86%), roter kristalliner Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 7.39-7.36 (m, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.20-7.19 (m, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.14 (s, CH<sub>NHC</sub>), 2.96-2.91 (sept., 8 H, CH<sub>iPr</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9 Hz), 1.34 (d, 24 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9 Hz), 1.05 (d, 24 H CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.9 Hz), 0.45 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 153.7, 145.9 134.6 (C<sub>q</sub>), 130.9 (CH<sub>aryl</sub>), 125.2 (CH<sub>aryl</sub>), 123.1 (CH<sub>NHC</sub>), 101.64 (C<sub>q</sub>), 28.9 (s, CH<sub>iPr</sub>), 25.5 (CH<sub>3</sub>), 24.5 (CH<sub>3</sub>), 2.31 SiMe<sub>3</sub>) ppm. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = -1.4 ppm. <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (99.35 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = -29.04 ppm.

## XII Literatur

- [1] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040; b) P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 3-6.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1952**, 632-635.
- [3] a) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377-379; b) E. O. Fischer, R. Jira, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 7-12.
- [4] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [5] W. Pfab, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *274*, 316-322.
- [6] a) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1-17; b) R. L. H. R. Toni, *Metallocenes*, **1998**; c) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969-990; d) N. L. Long, *Metallocenes - An Introduction to sandwich complexes*, Blackwell Scientific Publications, **1998**; e) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, 5. Auflage, **2005**.
- [7] a) P. B. Hitchcock, F. M. Kerton, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10264-10265; b) J. M. Birmingham, A. K. Fischer, G. Wilkinson, *Naturwissenschaften* **1955**, *42*, 96-96; c) W. H. E. O. Fischer, *Z. Naturforsch. B* **1953**, *8b*, 444-445; d) G. Wilkinson, F. A. Cotton, *Chem. Ind. (London, U. K.)* **1954**, 307-308; e) G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1970-1974; f) W. H. E. O. Fischer, *Z. Naturforsch. B* **1955**, *10b*, 665.
- [8] O. H. O. Van, L. M. H. J. de, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 373-376.
- [9] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2905-2917.
- [10] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2213-2226.
- [11] M. Rosenblum, B. North, D. Wells, W. P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1239-1246.
- [12] M. D. Rausch, R. M. Tuggle, D. L. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4981-4982.
- [13] D. R. Armstrong, R. Herbst-Irmer, A. Kuhn, D. Moncrieff, M. A. Paver, C. A. Russel, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1807-1809.
- [14] a) E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Naturforsch.* **1956**, *11b*, 423-424; b) L. D. Dave, D. F. Evans, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3684-3688.

- 
- [15] P. Jutzi, T. Wippermann, C. Krueger, H. J. Kraus, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 244.
- [16] H. Sitzmann, Y. Ehleiter, G. Wolmershaeuser, A. Ecker, C. Ueffing, H. Schnoeckel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 209-213.
- [17] L. Summers, R. H. Uloth, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2278-2279.
- [18] a) R. Poli, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 509-551; b) M. Bochmann, *Complexes with Transition Metal–Carbon  $\pi$ -Bonds*, Oxford Chemistry Primers, **1993**.
- [19] W. A. Herrmann, J. Okuda, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1109-1111.
- [20] T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 165-174.
- [21] A. P. Cox, A. H. Brittain, *Transactions of the Faraday Society* **1970**, *66*, 557-562.
- [22] H. Werner, R. Feser, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 834-843.
- [23] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 7785-7787.
- [24] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729-729.
- [25] H. Werner, A. Salzer, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1972**, *2*, 239-248.
- [26] F. A. Cotton, J. L. Calderon, B. G. DeBoer, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3592-3597.
- [27] J. D. Fisher, P. H. M. Budzelaar, P. J. Shapiro, R. J. Staples, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 871-879.
- [28] E. O. Fischer, Y. Hristidu, *Z. Naturforsch.* **1962**, *173*, 275-276.
- [29] H. Braunschweig, M. Gross, K. Radacki, C. Rothgaengel, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 9979-9981.
- [30] T. Kupfer, *Dissertation*, Würzburg **2007**.
- [31] K. L. Rinehart, R. J. Curby, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3290-3291.
- [32] W. Buchowicz, L. B. Jerzykiewicz, A. Krasinska, S. Losi, A. Pietrzykowski, P. Zanello, *Organometallics* **2006**, *25*, 5076-5082.
- [33] a) M. Bausch, M. Vogel, H. Rosenberg, *The Journal of Organic Chemistry* **1957**, *22*, 900-903; b) M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 76-82; c) M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127-136; d) C. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 157-163; e) C. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics* **1990**, *9*, 889-897; f) M.
-

- Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 279-291; g) C. Elschenbroich, F. Paganelli, M. Nowotny, B. Neumüller, O. Burghaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1599-1606; h) H. Braunschweig, N. Buggisch, U. Englert, M. Homberger, T. Kupfer, D. Leusser, M. Lutz, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4840-4846; i) H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 1630-1633; j) C. J. Adams, H. Braunschweig, M. Fuss, K. Kraft, T. Kupfer, I. Manners, K. Radacki, G. R. Whittell, *Chem-Eur. J.* **2011**, *17*, 10379-10387; k) H. Braunschweig, M. Fuss, T. Kupfer, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5780-5783.
- [34] a) H. Koepf, N. Klouras, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38B*, 321-325; b) C. S. Bajgur, W. Tikkanen, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2539-2546.
- [35] a) H. Braunschweig, M. Gross, K. Radacki, *Organometallics* **2007**, *26*, 6688-6690; b) H. Braunschweig, F. Breher, M. Kaupp, M. Gross, T. Kupfer, D. Nied, K. Radacki, S. Schinzel, *Organometallics* **2008**, *27*, 6427-6433; c) M. J. Drewitt, S. Barlow, D. O'Hare, J. M. Nelson, P. Nguyen, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, *0*, 2153-2154.
- [36] A. Streitwieser, M. T. Barros, H. K. Wang, T. R. Boussie, *Organometallics* **1993**, *12*, 5023-5024.
- [37] a) D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem. Inter. Edit.* **2007**, *46*, 5060-5081; b) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1319-1332; c) M. Tamm, *Chem. Commun.* **2008**, *0*, 3089-3100.
- [38] A. Raith, P. Altmann, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *Coordin. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 608-634.
- [39] a) P. Eilbracht, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1429-1435; b) S. Braun, P. Dahler, P. Eilbracht, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, 135-141.
- [40] P. Eilbracht, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3136-3141.
- [41] H. G. Alt, H. E. Maisel, J. S. Han, B. Wrackmeyer, A. Razavi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 131-139.
- [42] a) J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5087-5095; b) F. G. N. Cloke, J. P. Day, J. C. Green, C. P. Morley, A. C. Swain, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1991**, *0*, 789-796; c) F. G. N. Cloke, J. C. Green, M. L. H. Green, C. P. Morley, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, *0*, 945-946.
- [43] a) R. Koch, E. Bölter, J. Stroot, R. Beckhaus, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4539-4544; b) L. E. Schock, C. P. Brock, T. J. Marks, *Organometallics* **1987**, *6*, 232-241; c) J. A. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, N. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1985**, *0*, 2037-2049; d) H. Lee, J. B. Bonanno, T. Hascall, J. Cordaro, J.

- 
- M. Hahn, G. Parkin, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 0, 1365-1368.
- [44] a) J. Okuda, *Dalton Trans.* **2003**, 2367-2378; b) H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coordin. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2691-2720; c) J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4411-4423.
- [45] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649-1651.
- [46] a) F. Shafiq, D. J. Szalda, C. Creutz, R. M. Bullock, *Organometallics* **2000**, 19, 824-833; b) R. Dörfler, *Dissertation*, Uni Würzburg **2010**; c) H. Bera, *Dissertation*, Uni Würzburg **2005**.
- [47] a) H. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Hammond, A. Oechsner, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem-Eur J* **2009**, 15, 12092-12098; b) H. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Organometallics* **2010**, 29, 5111-5120; c) H. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Radacki, *Dalton Transactions* **2008**, 440-443.
- [48] G. L. Crocco, C. S. Young, K. E. Lee, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1988**, 7, 2158-2162.
- [49] a) H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1326-1327; b) H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Chem. Commun.* **2004**, 0, 2556-2557; c) H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Organometallics* **2006**, 25, 3969-3973; d) P. Apodaca, M. Kumar, F. Cervantes-Lee, H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Organometallics* **2008**, 27, 3136-3141.
- [50] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, 5. Auflage*, Teubner Verlag, **2005**.
- [51] a) J. K. B. Thomas A. Albright, Myung-Hwan Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, 1. Auflage, Wiley, **1985**; b) J. C. Green, S. E. Jackson, B. Higginson, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1975**, 0, 403-409.
- [52] J. C. Green, *Chemical Society Reviews* **1998**, 27, 263-272.
- [53] a) S. Evans, J. C. Green, S. E. Jackson, B. Higginson, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1974**, 0, 304-311; b) C. Cauletti, J. C. Green, M. R. Kelly, P. Powell, J. van Tilborg, J. Robbins, J. Smart, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1980**, 19, 327-353.
- [54] D. L. Lichtenberger, R. F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 50-63.
- [55] H. Bera, H. Braunschweig, A. Oechsner, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2609-2613.
- [56] I. Manners, in *Advances in Organometallic Chemistry, Volume 37*, Academic Press, **1995**, 131-168.
- [57] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205-1222.
-



- [58] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246-6248.
- [59] a) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Accounts Chem. Res.* **2010**, *43*, 455-465; b) V. Bellas, M. Rehahn, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5082-5104; c) I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, *0*, 857-865.
- [60] T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, *19*, 5005-5009.
- [61] a) K. Temple, A. J. Lough, J. B. Sheridan, I. Manners, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, *0*, 2799-2806; b) K. Temple, F. Jäkle, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1355-1364.
- [62] N. S. Jeong, W. Y. Chan, A. J. Lough, M. F. Haddow, I. Manners, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 1253-1263.
- [63] a) J. Zhao, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2199-2206; b) A. Capapé, A. Raith, F. E. Kühn, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2009**, *351*, 66-70; c) A. Capapé, A. Raith, E. Herdtweck, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2010**, *352*, 547-556.
- [64] H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Gruss, J. Kohler, K. Radacki, *Organometallics* **2011**, *30*, 305-312.
- [65] A. G. Russell, T. Guveli, B. M. Kariuki, J. S. Snaith, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 137-141.
- [66] a) H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Größ, K. Radacki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 381-385; b) J. Mies, *Diplomarbeit*, Würzburg **2010**.
- [67] W. Malisch, H. Jehle, S. Möller, G. Thum, J. Reising, A. Gbureck, V. Nagel, C. Fickert, W. Kiefer, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1597-1605.
- [68] a) R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, *240*, 93-98; b) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [69] K. H. Hermannsdörfer, E. M. Und, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516-527.
- [70] a) H. Braunschweig, M. Koster, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1999**, *38*, 2229-2231; b) H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099-1101; c) H. Braunschweig, K. W. Klinkhammer, M. Koster, K. Radacki, *Chem-Eur. J.* **2003**, *9*, 1303-1309.
- [71] S. F. Mapolie, J. R. Moss, G. S. Smith, *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, *12*, 801-807.
- [72] U. Englich, U. Hermann, I. Prass, T. Schollmeier, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 271-276.

- 
- [73] H. Braunschweig, R. Dörfler, J. Mager, K. Radacki, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1134-1137.
- [74] N. M. Doherty, S. A. R. Knox, C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Inorganic Syntheses* **2007**, 179-187.
- [75] G. R. Clark, K. R. Flower, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1993**, *12*, 259-260.
- [76] Y. Kawano, H. Tobita, H. Ogino, *Organometallics* **1994**, *13*, 3849-3853.
- [77] J. Zhang, K.-W. Huang, D. J. Szalda, R. M. Bullock, *Organometallics* **2006**, *25*, 2209-2215.
- [78] W. A. Herrmann, E. Herdtweck, A. Schäfer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1907-1911.
- [79] S. Rosenberg, A. W. Herlinger, W. S. Mahoney, G. L. Geoffroy, R. T. Hembre, K. R. Birdwhistell, J. Norton, *Inorganic Syntheses*, **2007**, 187-192.
- [80] G. Albertin, S. Antoniutti, J. s. Castro, *Organometallics* **2011**, *30*, 1914-1919.
- [81] a) H. Hashimoto, J. Sato, H. Tobita, *Organometallics* **2009**, *28*, 3963-3965; b) H. Stueger, M. Braunwarth, G. Fuerpass, J. Baumgartner, R. Saf, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 595-603.
- [82] E. W. Arnold F. Holleman, Nils Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, *102. Auflage*, de Gruyter **1995**.
- [83] a) M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1803-1804; b) H. Braunschweig, M. Fuss, S. K. Mohapatra, K. Kraft, T. Kupfer, M. Lang, K. Radacki, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem-Eur J.* **2010**, *16*, 11732-11743.
- [84] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigrütz, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45*, 8048-8051.
- [85] S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6994-6999.
- [86] Y. Tsuji, K. Nishiyama, S.-i. Hori, M. Ebihara, T. Kawamura, *Organometallics* **1998**, *17*, 507-512.
- [87] a) N. M. Boag, A. J. Goodby, R. Quyoum, *Organometallics* **1992**, *11*, 3135-3136; b) J. E. Ellis, R. A. Faltynek, S. G. Hentges, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 389-396; c) R. A. Fischer, J. Behm, E. Herdtweck, C. Kronseder, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, C29-C34; d) R. Gompper, E. Bartmann, *Liebigs Annalen der Chemie* **1980**, *1980*, 229-240.
- [88] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1725-1731.
-

- [89] J. J. Schneider, J. Hagen, D. Bläser, R. Boese, F. F. de Biani, P. Zanello, C. Krüger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 1987-1993.
- [90] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 401-410.
- [91] J. E. Ellis, E. A. Flom, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 99, 263-268.
- [92] a) K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2140-2145; b) M. Drieß, *Chemie in unserer Zeit* **1993**, 27, 141-148; c) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3877-3923; d) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463-3504; e) P. P. Power, *Chem. Commun.* **2003**, 2091-2101.
- [93] Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201-5213.
- [94] G. A. Ozin, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1969**, 0, 1325-1327.
- [95] a) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *Angewandte Chemie* **1982**, 94, 210-211; b) B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 226, C5-C8; c) G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1982**, 37B, 707-710.
- [96] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, 313, 1276-1279.
- [97] J. H. Lacy, N. J. I. Evans, J. M. Achtermann, D. E. Bruce, J. F. Arens, B. California Univ., *Astrophysical Journal* **1989**, 342, L43-L46.
- [98] P. Drossart, B. Bézard, S. Atreya, J. Lacy, E. Serabyn, A. Tokunaga, T. Encrenaz, *Icarus* **1986**, 66, 610-618.
- [99] A. Sinclair, R. A. Stockman, *Natural Product Reports* **2007**, 24, 298-326.
- [100] a) A. L. K. Shi Shun, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem. Intern. Edit* **2006**, 45, 1034-1057. b) D. G. Crosby, N. Aharonson, *Tetrahedron* **1967**, 23, 465-472.
- [101] P. Pässler, W. Hefner, K. Buckl, H. Meinass, A. Meiswinkel, H.-J. Wernicke, G. Ebersberg, R. Müller, J. Bässler, H. Behringer, D. Mayer, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [102] A. Sekiguchi, S. S. Zigler, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4241-4242.
- [103] N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002, 1066-1070.
- [104] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, 305, 1755-1757.

- 
- [105] M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8589-8590.
- [106] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem. Intern. Edit.* **2002**, *41*, 1785-1787.
- [107] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930-5931.
- [108] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524-3525.
- [109] H. Preut, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 92-96.
- [110] a) E. A. Carter, W. A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 998-1001; b) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262-286; c) J. P. Malrieu, G. Trinquier, *J Am Chem Soc* **1989**, *111*, 5916-5921; d) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130-2137; e) G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303-5315; f) G. Trinquier, J. P. Malrieu, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 6184-6196.
- [111] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Intern. Edit.* **2006**, *45*, 5953-5956.
- [112] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471-5472.
- [113] a) R. J. Wright, A. D. Phillips, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8538-8539; b) R. J. Wright, A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4794-4799.
- [114] a) K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2414-2416; b) Y. Xie, R. S. Grev, J. Gu, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, J. Su, X.-W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3773-3780; c) I. Bytheway, Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12133-12134; d) Y. Xie, H. F. Schaefer Iii, G. H. Robinson, *Chemical Physics Letters* **2000**, *317*, 174-180.
- [115] a) F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1795-1799; b) T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, *0*, 407-412.
- [116] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, I. I. I. H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970-14971; b) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 432-435.
- [117] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Intern. Edit.* **2009**, *48*, 9701-9704.
- [118] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 2425-2441.
-

- [119] A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151-2158.
- [120] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069-1071.
- [121] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 480-482.
- [122] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Intern. Edit.* **1981**, *20*, 870-871.
- [123] a) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235-2236; b) W. J. Grigsby, P. Power, *Chemistry – A European Journal* **1997**, *3*, 368-375.
- [124] E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987-3992.
- [125] a) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Intern. Edit.* **1992**, *31*, 1082-1083; b) A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715-2717.
- [126] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1931-1937.
- [127] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3402-3409.
- [128] L. B. Knight, K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 16842-16848.
- [129] B. M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding, Vol. 1*, Academic Press **1979**.
- [130] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [131] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298-3299.
- [132] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [133] a) A. J. Arduengo, *Accounts Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921; b) N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coordin. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829-857; c) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **1999**, *100*, 39-92; d) N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1815-1828.
- [134] a) P. Bissinger, *Dissertation*, Uni Würzburg **2013**; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069-10073; c) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Intern. Edit.* **2012**, *51*, 9931-9934.

- 
- [135] a) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115-121; b) A. Damme, *Dissertation*, Uni Würzburg **2013**.
- [136] a) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754-1757; b) S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 938-955.
- [137] a) M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936-12937. b) S.-D. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2573-2579.
- [138] a) A. Papakondylis, E. Miliordos, A. Mavridis, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 4335-4340; b) L. C. Ducati, N. Takagi, G. Frenking, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 11693-11698; c) M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168-2174; d) N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 13517-13525.
- [139] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1925**, *58*, 643-657.
- [140] a) G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293-5298; b) T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265-3266; c) T. Wartik, R. Rosenberg, W. B. Fox, *Inorg. Synth.* **1967**, *10*, 118-125; d) P. L. Timms, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 74-78; e) P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 830-832; f) A. G. Massey, D. S. Urch, A. K. Holliday, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1966**, *28*, 365-370; g) A. G. Briggs, A. G. Massey, M. S. Reason, P. J. Portal, *Polyhedron* **1984**, *3*, 369-371; h) J. P. Brennan, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 490-491.
- [141] a) A. L. McCloskey, R. J. Brotherton, J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4750-4754; b) A. L. McCloskey, J. L. Boone, R. J. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1766-1767.
- [142] a) L. Ahmed, J. Castillo, D. A. Saulys, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 706-710; b) A. K. Holliday, F. B. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2767-2771.
- [143] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6368-6371.
- [144] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 398-399.
- [145] W. Keller, L. G. Sneddon, W. Einholz, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2343-2346.
- [146] R. K. Harris, *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, *42*, 2275-2281.
- [147] a) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910; b) I. Krummenacher, *pers. Mitteilung* **2013**.
-

- [148] L. Horner, H. Güsten, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1962**, 652, 99-107.
- [149] Mit freundlicher Genehmigung von C. Hörl, **2012**.
- [150] R. J. Enemaerke, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup, *Chem. Commun.* **1999**, 343-344.
- [151] T. Dellermann, *Masterarbeit* **2013**.
- [152] D. William Ewing, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2013**.
- [153] C. B. F. Haber, *Patentschrift DE235421* (Ed.: BASF), Deutschland, **1908**.
- [154] F. Fischer, H. Tropsch, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1926**, 59, 830-831.
- [155] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2541-2542.
- [156] a) J. D. Hoefelmeyer, S. Sole, F. P. Gabbai, *Dalton. T.* **2004**, 1254-1258; b) C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *Angew. Chem. Intern. Edit.* **2007**, 46, 6878-6881.
- [157] J. Wuckelt, M. Döring, P. Langer, H. Görls, R. Beckert, *Tetrahedron Letters* **1997**, 38, 5269-5272.
- [158] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, 18, 1724-1735.
- [159] L. Gmelin, *Annalen der Physik* **1825**, 80, 31-62.
- [160] J. Liebig, *Annalen der Physik* **1834**, 109, 90-97.
- [161] a) W. J. Evans, J. W. Grate, L. A. Hughes, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3728-3730; b) W. J. Evans, D. S. Lee, J. W. Ziller, N. Kaltsoyannis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14176-14184.
- [162] P. A. Bianconi, R. N. Vrtis, C. P. Rao, I. D. Williams, M. P. Engeler, S. J. Lippard, *Organometallics* **1987**, 6, 1968-1977.
- [163] T. Watanabe, Y. Ishida, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3474-3475.
- [164] A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11874-11875.
- [165] O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *Science* **2006**, 311, 829-831.

- 
- [166] a) O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9602-9603; b) A. S. Frey, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, I. J. Day, J. C. Green, G. Aitken, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13816-13817; c) P. L. Arnold, Z. R. Turner, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, *Chemical Science* **2011**, *2*, 77-79.
- [167] a) X. Wang, Z. Zhu, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6912-6913; b) Z. D. Brown, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6248-6259.
- [168] H. S. Jens Teichmann, Hans Pritzkow, Walter Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 459-463.
- [169] W. Sander, G. Bucher, S. Wierlacher, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1583-1621.
- [170] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Intern. Edit.* **2006**, *45*, 3488-3491.
- [171] M. Sajid, L.-M. Elmer, C. Rosorius, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Intern. Edit.* **2013**, *52*, 2243-2246.
- [172] R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4974-4977.
- [173] a) M. C. Gaylord, R. G. Benedict, G. M. Hatfield, L. R. Brady, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1970**, *59*, 1420-1423; b) S. Luňák Jr, J. Vyňuchal, R. Hrdina, *Journal of Molecular Structure* **2009**, *919*, 239-245.
- [174] a) G.-F. Gao, M. Li, S.-Z. Zhan, Z. Lv, G.-h. Chen, D. Li, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 4113-4117; b) R. D. Köhn, G. Seifert, Z. Pan, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 818-820; c) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636; d) S.-L. Zheng, M. Messerschmidt, P. Coppens, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4690-4693.
- [175] a) J. Chatt, L. A. Duncanson, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 2939-2947; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1955**, 4456-4460; c) M. S. Nechaev, V. M. Rayón, G. Frenking, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 3134-3142.
- [176] a) H. Lang, A. Jakob, B. Milde, *Organometallics* **2012**, *31*, 7661-7693; b) H. V. R. Dias, J. A. Flores, J. Wu, P. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11249-11255.
- [177] J. S. Thompson, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5488-5490.
- [178] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22.
- [179] T. Yoshida, S. Otsuka, D. G. Jones, J. L. Spencer, P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 113-119.
-



- [180] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, G. W. Parshall, W. G. Peet, *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 122-123.
- [181] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245-6248.
- [182] J. C. Peters, A. R. Johnson, A. L. Odom, P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10175-10188.
- [183] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.

## XIII Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Die Daten wurden mittels  $\text{MoK}\alpha$ -Streuung und CCD-Flächendetektor mit einem Bruker X8 APEX II/Bruker Smart APEX I Diffraktometer mit Multi-layer Spiegel Monochromator gesammelt. Die Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, mit dem Shelx Software Paket<sup>[183]</sup> verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Nicht Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoff-Atome idealisierten Positionen zugewiesen und in die Berechnung der Strukturparameter mit einbezogen. Kristallographische Daten (CIF) wurden bei der Crystallographic Database Cambridge (CCDC) hinterlegt und können unter [www.ccdc.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.ac.uk/data_request/cif) angefordert werden. Wichtige Daten und Parameter sowie die CCDC-Nummern der Veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen entnommen werden.

Parameter	41	42	48
Empirische Formel	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> MoO <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> W	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> W
Molekulargewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	418.53	506.44	496.63
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P2 <sub>1</sub> /c
Elementarzelle			
a (Å)	7.4011(8)	7.3848(7)	13.0411(9)
b (Å)	13.5491(15)	13.5424(12)	8.9844(6)
c (Å)	19.381(2)	19.3677(17)	16.1146(12)
α (°)	98.133(5)	98.192(4)	90.00
β (°)	91.771(5)	91.739(4)	100.587(2)
γ (°)	98.087(5)	98.009(4)	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1902.2(4)	1896.0(3)	1855.9(2)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte (mg·m <sup>-3</sup> )	1.461	1.774	1.777
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.884	6.287	6.240
F(000)	856	984	960
Theta Weite	1.06 bis 28.34°	1.06 bis 28.34°	2.61 bis 28.30°
Gemessene Reflexe	83039	117530	38613
Unabhängige Reflexe	9202	9381	4562
Min./max. Transmission	0.8126/0.9782	0.3080/0.8586	0.5392/0.7457
Methode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	9202 / 391 / 0	9381 / 391 / 0	4562 / 223 / 0
GOF F <sup>2</sup>	1.032	1.201	1.079
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0234, wR <sup>2</sup> = 0.0516	R <sub>1</sub> = 0.0158, wR <sup>2</sup> = 0.0424	R <sub>1</sub> = 0.0127, wR <sup>2</sup> = 0.0308
R Indizes (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0313, wR <sup>2</sup> = 0.0550	R <sub>1</sub> = 0.0185, wR <sup>2</sup> = 0.0516	R <sub>1</sub> = 0.0153, wR <sup>2</sup> = 0.0329
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.671 / -0.653	1.110 / -0.922	0.950 / -0.447

Parameter	56	58	57
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> PW	C <sub>23</sub> H <sub>41</sub> ClFeO <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>37</sub> FeO <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>
Molekulargewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	544.69	678.24	638.76
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Elementarzelle			
<i>a</i> (Å)	9.4504(4)	9.6636(8)	8.9869(7)
<i>b</i> (Å)	12.5404(6)	9.8997(8)	9.4449(7)
<i>c</i> (Å)	18.4140(9)	16.1406(14)	16.2521(12)
α (°)	90.00	76.910(3)	105.279(3)
β (°)	90.00	79.173(2)	90.869(3)
γ (°)	90.00	67.183(2)	100.650(3)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2182.28(18)	1377.7(2)	1304.83(17)
<i>Z</i>	4	2	2
Berechnete Dichte (mg·m <sup>-3</sup> )	1.658	1.635	1.626
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	5.381	2.431	2.462
<i>F</i> (000)	1072	676	634
Theta Weite	1.96 bis 26.02°	2.26 bis 28.28°	1.30 bis 30.51°
Gemessene Reflexe	14784	32118	86923
Unabhängige Reflexe	4291	6280	7790
Min./max. Transmission	0.4404/0.5473	0.6127/0.7457	0.6638/0.7461
Methode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	4291 / 245 / 0	6280 / 274 / 0	7790 / 264 / 0
GOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1.046	1.315	1.415
Finale R Indizes [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0148, wR <sup>2</sup> = 0.0299	R <sub>1</sub> = 0.0168, wR <sup>2</sup> = 0.0517	R <sub>1</sub> = 0.0186, wR <sup>2</sup> = 0.0700
R Indizes (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0158, wR <sup>2</sup> = 0.0302	R <sub>1</sub> = 0.0198, wR <sup>2</sup> = 0.0669	R <sub>1</sub> = 0.0250, wR <sup>2</sup> = 0.1011
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.469 / -0.273	0.708 / -0.830	1.536 / -2.123

Parameter	60	59	68
Empirische Formel	$C_{23}H_{41}ClO_2RuSn_2$	$C_{23}H_{40}O_2RuSn_2$	$C_{23}H_{41}ClO_2OsSn_2$
Molekulargewicht ( $g \cdot mol^{-1}$ )	723.46	687.00	812.59
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Elementarzelle			
<i>a</i> (Å)	8.9439(8)	8.9773(4)	8.9449(6)
<i>b</i> (Å)	9.6273(8)	9.5391(5)	9.6468(6)
<i>c</i> (Å)	16.6354(14)	16.3991(8)	16.6320(10)
$\alpha$ (°)	91.763(3)	105.410(2)	91.866(3)
$\beta$ (°)	102.369(3)	90.996(2)	102.211(3)
$\gamma$ (°)	100.716(3)	101.282(2)	100.601(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1371.0(2)	1324.11(11)	1374.94(15)
<i>Z</i>	2	2	2
Berechnete Dichte ( $mg \cdot m^{-3}$ )	1.752	1.723	1.963
Absorptionskoeffizient ( $mm^{-1}$ )	2.464	2.449	6.524
<i>F</i> (000)	712	676	776
Theta Weite	1.26 bis 28.29°	1.29 bis 28.30°	1.26 bis 26.76°
Gemessene Reflexe	24556	25689	52228
Unabhängige Reflexe	6676	6383	5827
Min./max. Transmission	0.5976/0.7457	0.5061/0.9291	0.3247/0.7454
Methode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	6676 / 274 / 0	6383 / 265 / 0	5827 / 274 / 0
GOF $F^2$	1.345	1.192	1.093
Finale R Indizes [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	$R_1 = 0.0162$ , $wR^2 = 0.0514$	$R_1 = 0.0169$ , $wR^2 = 0.0459$	$R_1 = 0.0165$ , $wR^2 = 0.0441$
R Indizes (gesamter Datensatz)	$R_1 = 0.0200$ , $wR^2 = 0.0743$	$R_1 = 0.0196$ , $wR^2 = 0.0564$	$R_1 = 0.0175$ , $wR^2 = 0.0445$
Restelektronendichte ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ )	0.978 / -1.054	0.693 / -0.676	1.061 / -0.702

Parameter	61	74	73
Empirische Formel	C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> OsSn <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>2</sub> RuSi <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> RuSi <sub>2</sub>
Molekulargewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	776.13	373.95	337.49
Temperatur (K)	100(2)	173(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>
Elementarzelle			
<i>a</i> (Å)	8.9730(7)	9.941(2)	12.2762(17)
<i>b</i> (Å)	9.5189(7)	11.206(3)	9.3391(13)
<i>c</i> (Å)	16.3683(12)	14.407(3)	13.0612(17)
α (°)	105.343(2)	90.00	90.00
β (°)	90.936(3)	97.944(3)	112.294(5)
γ (°)	101.211(2)	90.00	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1319.11(17)	1589.6(6)	1385.5(3)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte (mg·m <sup>-3</sup> )	1.954	1.563	1.618
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	6.698	1.293	1.288
<i>F</i> (000)	740	752	680
Theta Weite	1.29 bis 26.80°	2.31 bis 26.14°	1.94 bis 28.28°
Gemessene Reflexe	18420	16679	100393
Unabhängige Reflexe	5637	3171	3451
Min./max. Transmission	0.4865/0.7454	0.5834/0.7453	0.6596/0.7457
Methode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	5637 / 265 / 0	3171 / 158 / 0	3451 / 149 / 0
GOF <i>F</i> <sup>2</sup>	0.987	1.151	1.074
Finale R Indizes [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0311, wR <sup>2</sup> = 0.0605	R <sub>1</sub> = 0.0235, wR <sup>2</sup> = 0.0628	R <sub>1</sub> = 0.0131, wR <sup>2</sup> = 0.0355
R Indizes (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0384, wR <sup>2</sup> = 0.0627	R <sub>1</sub> = 0.0248, wR <sup>2</sup> = 0.0636	R <sub>1</sub> = 0.0137, wR <sup>2</sup> = 0.0359
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	1.305 / -0.943	0.380 / -0.762	0.766 / -0.343

# Anhang

Parameter	77	78	79
Empirische Formel	$C_{23}H_{40}FeO_3Sn_2$	$C_{23}H_{40}FeO_2SSn_2$	$C_{23}H_{40}FeO_2SeSn_2$
Molekulargewicht ( $g \cdot mol^{-1}$ )	657.78	673.84	720.74
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Elementarzelle			
$a$ (Å)	11.0503(5)	9.4648(9)	9.4519(6)
$b$ (Å)	15.8479(8)	32.939(3)	33.3307(19)
$c$ (Å)	31.0084(17)	9.9472(9)	9.9200(6)
$\alpha$ (°)	90.00	90.00	90.00
$\beta$ (°)	93.283(2)	117.266(2)	116.890(2)
$\gamma$ (°)	90.00	90.00	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	5421.4(5)	2756.6(4)	2787.3(3)
$Z$	8	4	4
Berechnete Dichte ( $mg \cdot m^{-3}$ )	1.612	1.624	1.718
Absorptionskoeffizient ( $mm^{-1}$ )	2.375	2.408	3.613
$F(000)$	2624	1344	1416
Theta Weite	1.32 bis 28.33°	1.24 bis 28.29°	1.22 bis 28.31°
Gemessene Reflexe	80377	47591	47850
Unabhängige Reflexe	12414	6429	6916
Min./max. Transmission	0.6727/0.7457	0.6433/0.7457	0.6335/0.7457
Methode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	12414 / 547 / 0	6429 / 274 / 0	6916 / 274 / 0
GOF $F^2$	1.173	1.304	1.410
Finale R Indizes [ $I > 2s(I)$ ]	$R_1 = 0.0290$ , $wR^2 = 0.0735$	$R_1 = 0.0172$ , $wR^2 = 0.0382$	$R_1 = 0.0409$ , $wR^2 = 0.1064$
R Indizes (gesamter Datensatz)	$R_1 = 0.0407$ , $wR^2 = 0.0862$	$R_1 = 0.0176$ , $wR^2 = 0.0383$	$R_1 = 0.0447$ , $wR^2 = 0.1134$
Restelektronendichte ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ )	2.124 / -0.977	0.579 / -0.275	1.861 / -1.267

Parameter	82	85	99
Empirische Formel	C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> RuSSn <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>67</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PdSn <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>41</sub> ClNiOSn <sub>2</sub>
Molekulargewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	719.06	1031.61	653.09
Temperatur (K)	100(2)	293(2)	173(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	<i>P-1</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Elementarzelle			
<i>a</i> (Å)	18.253(7)	11.8453(7)	17.1866(14)
<i>b</i> (Å)	65.618(16)	12.7682(7)	10.9803(9)
<i>c</i> (Å)	9.394(2)	17.0375(10)	28.805(2)
<i>a</i> (°)	90.00	74.558(3)	90.00
<i>b</i> (°)	90.00	79.709(3)	94.8940(10)
<i>g</i> (°)	90.00	66.550(2)	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	11252(6)	2270.9(2)	5416.1(8)
<i>Z</i>	16	2	8
Berechnete Dichte (mg·m <sup>-3</sup> )	1.698	1.509	1.602
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	2.381	1.823	2.626
<i>F</i> (000)	5664	1042	2608
Theta Weite	2.32 bis 26.37°	1.24 bis 26.02°	1.33 bis 26.47°
Gemessene Reflexe	61344	48617	53665
Unabhängige Reflexe	5711	8910	11173
Min./max. Transmission	0.6280/0.7454	0.6071/0.7454	0.6098/0.7454
Methode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	5711 / 274 / 1	8910 / 457 / 0	11173 / 511 / 0
GOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1.428	1.026	1.049
Finale R Indizes [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0128, wR <sup>2</sup> = 0.0365	R <sub>1</sub> = 0.0173, wR <sup>2</sup> = 0.0377	R <sub>1</sub> = 0.0315, wR <sup>2</sup> = 0.0675
R Indizes (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0154, wR <sup>2</sup> = 0.0571	R <sub>1</sub> = 0.0201, wR <sup>2</sup> = 0.0387	R <sub>1</sub> = 0.0424, wR <sup>2</sup> = 0.0732
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	1.000 / -0.898	0.619 / -0.319	0.863 / -0.457



Parameter	88
Empirische Formel	C <sub>30</sub> H <sub>58</sub> NiOSn <sub>3</sub>
Molekulargewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	849.54
Temperatur (K)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Elementarzelle	
<i>a</i> (Å)	10.8423(6)
<i>b</i> (Å)	11.1459(6)
<i>c</i> (Å)	17.0318(9)
α (°)	102.351(2)
β (°)	107.504(2)
γ (°)	93.868(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1898.22(18)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte (mg·m <sup>-3</sup> )	1.486
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	2.456
<i>F</i> (000)	848
Theta Weite	1.29 bis 26.03°
Gemessene Reflexe	7439
Unabhängige Reflexe	7439
Min./max. Transmission	0.6012/0.7453
Methode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	7439 / 334 / 0
GOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1.019
Finale R Indizes [ <i>I</i> >2s( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0187, wR <sup>2</sup> = 0.0581
R Indizes (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0210, wR <sup>2</sup> = 0.0593
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.667 / -0.366

Parameter	152a	152b	155
Empirische Formel	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>84</sub> B <sub>4</sub> Br <sub>4</sub> P <sub>4</sub>
Molekulargewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	493.40	661.72	1003.79
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1
Elementarzelle			
<i>a</i> (Å)	6.7007(12)	14.217(2)	7.993(3)
<i>b</i> (Å)	12.832(2)	15.477(5)	8.910(3)
<i>c</i> (Å)	9.0605(16)	24.137(4)	16.874(5)
<i>a</i> (°)	90.00	90.00	89.911(17)
<i>b</i> (°)	93.620(7)	90.00	88.24(2)
<i>g</i> (°)	90.00	90.00	89.54(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	777.5(2)	5311(2)	1201.2(7)
<i>Z</i>	2	8	1
Berechnete Dichte (mg·m <sup>-3</sup> )	2.108	1.655	1.388
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	10.524	6.186	3.507
<i>F</i> (000)	468	2640	520
Theta Weite	2.76 bis 26.78°	1.69 bis 26.76°	1.21 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	26103	90120	54308
Unabhängige Reflexe	1656	5586	4862
Min./max. Transmission	0.5588/0.7454	0.5420/0.7454	0.6215/0.7454
Methode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	1656 / 67 / 0	5586 / 247 / 0	4862 / 229 / 0
GOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1.078	1.073	1.289
Finale R Indizes [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0143, wR <sup>2</sup> = 0.0310	R <sub>1</sub> = 0.0235, wR <sup>2</sup> = 0.0466	R <sub>1</sub> = 0.0911, wR <sup>2</sup> = 0.2341
R Indizes (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0172, wR <sup>2</sup> = 0.0317	R <sub>1</sub> = 0.0349, wR <sup>2</sup> = 0.0501	R <sub>1</sub> = 0.0956, wR <sup>2</sup> = 0.2356
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.503 / -0.370	0.576 / -0.427	2.360 / -1.887

# Anhang

Parameter	140	156	157
Empirische Formel	C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>70</sub> H <sub>100</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Molekulargewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	798.78	958.60	1083.16
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Rhomboedrisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>R</i> -3
Elementarzelle			
<i>a</i> (Å)	20.967(2)	20.8472(13)	34.57(2)
<i>b</i> (Å)	12.1147(12)	12.2140(10)	34.57(2)
<i>c</i> (Å)	19.7100(17)	20.3661(15)	15.149(13)
<i>a</i> (°)	90.00	90.00	90.00
<i>b</i> (°)	94.041(3)	100.551(4)	90.00
<i>g</i> (°)	90.00	90.00	120.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4994.0(8)	5098.1(6)	15678(19)
<i>Z</i>	4	4	9
Berechnete Dichte (mg·m <sup>-3</sup> )	1.062	1.249	1.033
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.061	1.629	0.063
<i>F</i> (000)	1736	2016	5310
Theta Weite	0.97 bis 26.37°	0.99 bis 26.81°	1.51 bis 26.71°
Gemessene Reflexe	61081	83665	7353
Unabhängige Reflexe	10192	10525	7353
Min./max. Transmission	0.6575/0.7454	0.6186/0.7454	0.6138/0.7454
Methode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	10192 / 557 / 161	10525 / 821 / 1892	7353 / 371 / 36
GOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1.025	1.066	0.998
Finale R indices [ <i>I</i> >2s( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0586, wR <sup>2</sup> = 0.1307	R <sub>1</sub> = 0.0602, wR <sup>2</sup> = 0.1192	R <sub>1</sub> = 0.0670, wR <sup>2</sup> = 0.1642
R indices (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.1183, wR <sup>2</sup> = 0.1546	R <sub>1</sub> = 0.1069, wR <sup>2</sup> = 0.1320	R <sub>1</sub> = 0.1554, wR <sup>2</sup> = 0.1899
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.333 / -0.365	0.659 / -0.734	0.362 / -0.354

Parameter	158	159	160
Empirische Formel	C <sub>55</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O	C <sub>56</sub> H <sub>76</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>90</sub> B <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	826.79	1265.60	1120.28
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	296(2)
Strahlung, λ (Å)	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>
Elementarzelle			
<i>a</i> (Å)	12.8198(10)	12.6363(10)	21.5235(9)
<i>b</i> (Å)	14.7557(11)	12.3875(10)	12.3413(5)
<i>c</i> (Å)	13.2979(10)	19.4961(15)	25.5747(11)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	105.229(2)	102.686(3)	110.5010(10)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2427.2(3)	2977.3(4)	6363.1(5)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechnete Dichte (mg·m <sup>-3</sup> )	1.131	1.412	1.169
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.066	1.415	0.746
<i>F</i> (000)	896	1312	2392
Theta Weite	1.59 bis 26.81°	1.76 bis 26.93°	1.01 bis 26.02°
Gemessene Reflexe	44465	40323	97899
Unabhängige Reflexe	10380	12731	12544
Min./max. Transmission	0.6271/0.7454	0.6192/0.7454	0.6620/0.7454
Methode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	10380 / 575 / 7	12731 / 665 / 31	12544 / 689 / 12
GOF <i>F</i> <sup>2</sup>	1.022	1.049	1.029
Finale R Indizes [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0418, wR <sup>2</sup> = 0.0910	R <sub>1</sub> = 0.0409, wR <sup>2</sup> = 0.0940	R <sub>1</sub> = 0.0296, wR <sup>2</sup> = 0.0761
R Indizes (gesamter Datensatz)	R <sub>1</sub> = 0.0526, wR <sup>2</sup> = 0.0956	R <sub>1</sub> = 0.0544, wR <sup>2</sup> = 0.1002	R <sub>1</sub> = 0.0351, wR <sup>2</sup> = 0.0792
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.251 / -0.177	1.009 / -0.973	0.537 / -0.380

