



# **Untersuchungen zur Diborierung ungesättigter Systeme mit [2]Borametalloarenophanen**

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

vorgelegt von

Florian Bauer  
aus Hösbach

Würzburg 2011



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am: 02.05.2011

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
  2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
- der schriftlichen Arbeit.

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
  2. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
  3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel
- des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 20.06.2011

Doktorurkunde ausgehändigt am:



*Katharina  
und  
meiner Familie*



Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden zwischen September 2007 und Januar 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Diese Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab, *Organometallics* **2010**, *29*, 934–938.
- F. Bauer, H. Braunschweig, K. Gruß, C. Lambert, K. K. Pandey, K. Radacki, D. Reitzenstein, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5230–5233.
- F. Bauer, H. Braunschweig, K. Gruß, T. Kupfer, *Organometallics* **2011**, *30*, 2869–2884.



## **Mein Dank gilt**

in erster Linie meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig, der mit seiner offenen Art, seiner Begeisterung für chemische Probleme, seiner immer vorhandenen Diskussionsbereitschaft und nicht zuletzt durch die mir gewährte forschende Freiheit diesen Erfolg ermöglicht hat,

Dr. Thomas Kupfer nicht nur für die ausgezeichnete Einführung in das Thema, viele Anregungen und die gute Atmosphäre im Labor, sondern auch für die Überlassung diverser Chemikalien und das kritische Lesen dieser Arbeit,

Peter Brenner für die meist vorherrschende Laboratmosphäre, viele hilfreiche Diskussionen, die Bereitstellung „seines“ Platinkomplexes und die gute Musik,

Katharina Kraft, Dr. Katrin Gruß und Dr. Thomas Kupfer für das Auswählen und Messen diverser Kristalle,

Dr. Krzysztof Radacki für die lange und frustrierende, zum Schluss aber auch lohnende Arbeit an den theoretischen Rechnungen,

Dr. Justin Wolf für viele nützliche und wertvolle Ratschläge,

Dr. Dörte Reitzenstein für die Aufnahme der CV-Spektren,

allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des AK Braunschweig für die angenehme Arbeitsatmosphäre und alle möglichen Unternehmungen,

meinen Studenten Johannes Brand, Ursula Paul und Sebastian Molitor, die mich im Rahmen eines Forschungs- bzw. Schwerpunktpraktikums motiviert unterstützt haben,

Marie-Luise Schäfer, Dr. Carsten Kollann und besonders Dr. Rüdiger Bertermann für Rat und Tat in Sachen NMR,

Liselotte Michels und Sabine Timmroth für die Anfertigung der CHN-Analysen,

Alfred Scherzer für alles Mögliche von Argon bis Zweifachmuffen,

Berthold Fertig für die Anfertigung und Reparatur diverser Glasgeräte,

Maria Kromm für ihre Hilfe in Bezug auf die Praktika,

Manfred Reinhart, Wolfgang Obert, Alois Ruf und dem ganzen Werkstattteam für verschiedene kleinere Reparaturen und sonstige Hilfestellungen,

allen, die sich an den vielfältigen Sportarten (Badminton, Basketball, Fußball, Jogging, Schafkopf) beteiligt haben und

meinen Freunden (ihr wisst schon, dass ihr gemeint seid), meiner Schwester und meinen Eltern für die Unterstützung während der letzten Jahre.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Freundin Katharina bedanken, die nicht nur die ersten Manuskripte dieser Arbeit kritisch gelesen und korrigiert hat, sondern mich auch in den letzten, sicher nicht ganz leichten Monaten liebevoll und geduldig unterstützt hat.

# Abkürzungsverzeichnis

## Substanzen

Me	Methyl, $-\text{CH}_3$
Et	Ethyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
Bu	Butyl, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Ph	Phenyl, $-\text{C}_6\text{H}_5$
Cy	Cyclohexyl, $-\text{C}_6\text{H}_{11}$
OTf	Trifluormethylsulfonyl, $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$
Cat	Catecholato, $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$
Pin	Pinacolato, $-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$
Neop	Neopentylglycolato, $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-$
TMEDA	Tetramethylethyldiamin, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
THF	Tetrahydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
TMS	Tetramethylsilan, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

## Spektroskopie

CV	Cyclovoltammetrie
IR	Infrarot
NMR	Kernresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
HMBC	Heteronukleare Kopplungen über mehrere Bindungen ( <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i> )
VT	variable Temperatur ( <i>variable temperature</i> )
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multipllett
(v)br	(sehr) breit

w	schwach ( <i>weak</i> )
qt	quartär
ppm	Hz/MHz ( <i>parts per million</i> )

### Rechnungen

DFT	Dichtefunktionaltheorie
STQN	<i>Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton</i>
SCF	selbstkonsistentes Feld ( <i>self-consistent field</i> )

### Sonstiges

d, h, min, s	Tag(e), Stunde(n), Minute(n), Sekunde(n)
Gew%	Massenanteil in %
mol%	Stoffmengenanteil in %
Abb.	Abbildung(en)
Äq.	Äquivalent(e)
CIP	(Nomenklatur nach) Cahn, Ingold und Prelog
EN	Elektronegativität
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital ( <i>highest occupied molecular orbital</i> )
HV	Hochvakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$ mbar)
kat.	katalytisch
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital ( <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
MO	Molekülorbital
RT	Raumtemperatur
$\Sigma_E$	Winkelsumme um das Atom E
VE	Valenzelektron(en)
X	Spacereinheit
Z <sub>Ring</sub>	Zentroid eines aromatischen Liganden

# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>4</b>
<b>B</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>16</b>
<b>1</b>	<b>Diborierung von Dialkinen</b> .....	<b>16</b>
1.1	Synthese von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{R})\text{C}=\text{C}-\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}]$ .....	16
1.2	Synthese von $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\eta^2\text{-1,2-}\{\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\}(\text{R})\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}\}]$ .....	21
1.3	Synthese von $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(1,2\text{-}\eta^2\text{-R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})]$ und $[\{\text{Et}_3\text{P}\}_2\text{Pt}\{\mu\text{-1,2-}\eta^2\text{-3,4-}\eta^2\text{-R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}\}]$ .....	26
1.4	Synthese von $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\{3,4\text{-}\eta^2\text{-E-Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3\}]$ .....	32
1.5	Versuchte Synthese von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{R})\text{C}=\text{C}-]_2$ .....	34
1.6	Synthese von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{H})=]_2$ .....	35
1.7	Synthese von $[1,4\text{-}\{\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ .....	47
1.8	Synthese heterobimetallischer [4]Diboradicarbametalloarenophane .....	51
<b>2</b>	<b>Diborierung von Isocyaniden</b> .....	<b>54</b>
2.1	Synthese von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]$ .....	54
2.2	Synthese von $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}]$ .....	59
2.3	Versuchte Dimerisierung von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}-t\text{Bu}]$ ( <b>51</b> ) .....	61
2.4	Umsetzung von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$ mit kleinen Isocyaniden .....	62
2.5	Umsetzung von <b>51</b> mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .....	62
2.6	Umsetzung von <b>51</b> mit $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ .....	64
2.7	Festkörperstruktur und versuchte gezielte Synthese von $[\text{B},\text{C},\text{B}',\text{C}'\text{-}\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{-N},\text{N}'\text{-Cy}_2\text{-bicyclo}[2.2.1](\text{C}=\text{N})_2\text{B}_2\text{O}]$ ( <b>64</b> ) .....	65
2.8	Synthese von $[1,4\text{-}\{\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ .....	67
2.9	Synthese von $[1,4\text{-}\{\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\equiv\text{C}]$ .....	69
2.10	Synthese von $[1,1'\text{-}\{\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}\}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]$ .....	69
2.11	Synthese von $[1,4\text{-}\{\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ .....	72
2.12	Synthese von $[1,4\text{-}\{\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\equiv\text{C}]$ .....	73
2.13	Synthese von $[1,1'\text{-}\{\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}\}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]$ .....	74
<b>3</b>	<b>Diborierung von CO</b> .....	<b>76</b>
3.1	Umsetzung von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$ mit CO .....	76
<b>4</b>	<b>Diborierung von Iminoboranen</b> .....	<b>77</b>
4.1	Umsetzung von $t\text{Bu}-\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$ mit $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$ .....	77
4.2	Umsetzung von $t\text{Bu}-\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$ mit $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ .....	78
4.3	Umsetzung von $t\text{Bu}-\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$ mit CatB-BCat .....	78
<b>5</b>	<b>Versuche zur oxidativen Addition von <math>[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]</math> (<b>6</b>) an niedervalente Metallfragmente</b> .....	<b>80</b>
5.1	Umsetzung von <b>6</b> mit $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$ .....	80
5.2	Umsetzung von <b>6</b> mit 2-Butin und katalytischen Mengen $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$ .....	81
5.3	Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$ mit 2-Butin .....	82

5.4	Umsetzung von <b>6</b> mit [Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	82
5.5	Umsetzung von <b>6</b> mit [Pt( <i>i</i> Pr <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] bzw. [Pt( <i>Pi</i> Pr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	83
5.6	Umsetzung von <b>6</b> mit [Pt{P(CH <sub>2</sub> Cy) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] .....	84
<b>6</b>	<b>Versuche zur Dimerisierung von [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (<b>6</b>).....</b>	<b>86</b>
6.1	Synthese von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>92</b> ) durch Erhitzen von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	87
6.2	Synthese von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>92</b> ) durch Umsetzung von <b>6</b> mit katalytischen Mengen [Pt{P(CH <sub>2</sub> Cy) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] .....	89
6.3	Umsetzung von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] mit P(CH <sub>2</sub> Cy) <sub>3</sub> .....	90
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>91</b>
<b>8</b>	<b>Summary .....</b>	<b>96</b>
<b>C</b>	<b>Experimentaltteil .....</b>	<b>100</b>
<b>9</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>100</b>
9.1	Arbeitsbedingungen.....	100
9.2	Analysemethoden .....	100
9.3	Ausgangsmaterialien .....	101
<b>10</b>	<b>Diborierung von Dialkinen.....</b>	<b>101</b>
10.1	Synthese von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(Me)C=C-C≡C-Me] ( <b>28</b> ) .....	101
10.2	Synthese von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(Ph)C=C-C≡C-Ph] ( <b>29</b> ) .....	103
10.3	Synthese von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(Me <sub>3</sub> Si)C=C-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -C≡C-SiMe <sub>3</sub> ] ( <b>30</b> ).....	104
10.4	Synthese von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(Me <sub>3</sub> Si)C=C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C≡C-SiMe <sub>3</sub> ] ( <b>31</b> ).....	105
10.5	Synthese von [{3,4-η <sup>2</sup> -Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(Me)C=C-C≡C-Me}Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>38</b> ) ....	106
10.6	Synthese von [{3,4-η <sup>2</sup> -Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(Ph)C=C-C≡C-Ph}Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>39</b> ).....	107
10.7	Allgemeines Vorgehen zur Synthese von [(Et <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(1,2-η <sup>2</sup> -R-C≡C-X-C≡C-R)] ( <b>40a-42a</b> ), [{(Et <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt}(μ-1,2-η <sup>2</sup> -3,4-η <sup>2</sup> -R-C≡C-X-C≡C-R)] ( <b>40b-42b</b> ) und [(Et <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt{3,4-η <sup>2</sup> - <i>E</i> -Me <sub>3</sub> Si-C≡C-C(H)=C(H)-C≡C-SiMe <sub>3</sub> }] ( <b>43</b> ).....	108
10.8	Synthese von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(Me <sub>3</sub> Si)C=C-C(H)=] ( <b>46 / 47</b> ).....	111
10.9	Synthese von [1,4-{Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(Me <sub>3</sub> Si)C=C} <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] ( <b>48 / 49</b> ) .....	112
10.10	Umsetzung von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }(Me <sub>3</sub> Si)C=C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C≡C-SiMe <sub>3</sub> ] mit [Cr{η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	114
<b>11</b>	<b>Diborierung von Isocyaniden .....</b>	<b>115</b>
11.1	Synthese von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> C=N- <i>t</i> Bu] ( <b>51</b> ) .....	115
11.2	Synthese von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> C=N-Cy] ( <b>52</b> ) .....	116
11.3	Synthese von [Cr{η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> C=N- <i>t</i> Bu] ( <b>54</b> ) .....	117
11.4	Synthese von [Cr{η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> C=N-Cy] ( <b>55</b> ) .....	117
11.5	Umsetzung von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] mit C≡N-Me .....	118
11.6	Umsetzung von [Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] mit C≡N-Et.....	118
11.7	Umsetzung von <b>51</b> mit B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> .....	119
11.8	Umsetzung von <b>51</b> mit [Me <sub>3</sub> O][BF <sub>4</sub> ].....	119
11.9	Synthese von [1,4-{Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> C=N} <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] ( <b>66 / 67</b> ).....	120
11.10	Synthese von [1,4-{Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> C=N} <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N≡C] ( <b>69</b> ) .....	120
11.11	Synthese von [1,1'-{Fe{η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> C=N} <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe] ( <b>70 / 71</b> ).....	121
11.12	Synthese von [1,4-{Cr{η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> C=N} <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] ( <b>74 / 75</b> ).....	122

11.13	Synthese von $[1,4-(Cr\{\eta^6-C_6H_5B(NMe_2)\}_2C=N)C_6H_4N\equiv C]$ ( <b>76</b> ) .....	122
11.14	Synthese von $[1,1'-\{Cr\{\eta^6-C_6H_5B(NMe_2)\}_2C=N\}_2(\eta^5-C_5H_4)_2Fe]$ ( <b>77 / 78</b> ).....	123
<b>12</b>	<b>Diborierung von CO</b> .....	<b>123</b>
12.1	Umsetzung von $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]$ mit CO .....	123
<b>13</b>	<b>Diborierung von Iminoboranen</b> .....	<b>124</b>
13.1	Umsetzung von $tBu-B\equiv N-tBu$ mit $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]$ .....	124
13.2	Umsetzung von $tBu-B\equiv N-tBu$ mit $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2Pt(PEt_3)_2]$ .....	124
13.3	Umsetzung von $tBu-B\equiv N-tBu$ mit CatB-BCat .....	125
<b>14</b>	<b>Versuche zur oxidativen Addition von <math>[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]</math> (<b>6</b>) an niedervalente Metallfragmente</b> .....	<b>125</b>
14.1	Umsetzung von <b>6</b> mit $[Ni(PEt_3)_4]$ .....	125
14.2	Umsetzung von <b>6</b> mit 2-Butin und katalytischen Mengen $[Ni(PEt_3)_4]$ .....	126
14.3	Umsetzung von $[Ni(PEt_3)_4]$ mit 2-Butin.....	126
14.4	Umsetzung von <b>6</b> mit $[Pt(PCy_3)_2]$ .....	126
14.5	Umsetzung von <b>6</b> mit $[Pt(iPr_3)_3]$ bzw. $[Pt(PiPr_3)_2]$ .....	127
14.6	Umsetzung von <b>6</b> mit $[Pt\{P(CH_2Cy)_3\}_2]$ .....	127
<b>15</b>	<b>Versuche zur Dimerisierung von <math>[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]</math> (<b>6</b>)</b> .....	<b>128</b>
15.1	Synthese von $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]_2$ ( <b>92</b> ) durch Erhitzen von $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2Pt(PEt_3)_2]$ .....	128
15.2	Synthese von $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]_2$ ( <b>92</b> ) durch Umsetzung von <b>6</b> mit katalytischen Mengen $[Pt\{P(CH_2Cy)_3\}_2]$ .....	128
15.3	Umsetzung von <b>6</b> mit $P(CH_2Cy)_3$ .....	129
<b>16</b>	<b>Kristallstrukturanalysen</b> .....	<b>129</b>
<b>17</b>	<b>Quantenchemische Rechnungen</b> .....	<b>130</b>
<b>D</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>131</b>
 <b>Anhang A: Tabellen zur Kristallstrukturanalyse</b> .....		<b>A1</b>
 <b>Anhang B: Dargestellte Verbindungen</b> .....		<b>A4</b>

## A Einleitung

Im Jahre 2010 wurde Akira Suzuki, Richard F. Heck und Ei-ichi Negishi für die Erforschung Palladium-katalysierter Kreuzkupplungen der Chemie-Nobelpreis<sup>[1;2]</sup> verliehen. Spätestens seitdem ist klar, welche außergewöhnlich wichtige Rolle borhaltige Reagenzien heute spielen. Suzuki und Miyaura entdeckten die später nach ihnen benannte Reaktion bereits im Jahre 1979.<sup>[3;4]</sup> Diese wird seither detailliert erforscht und stellt derzeit eine der am häufigsten angewandten Kreuzkupplungsreaktionen dar (Abb. 1), nicht zuletzt aufgrund ihrer Vielseitigkeit.<sup>[5-9]</sup> Die Methode bietet den Vorteil, dass keine hochreaktiven Metallverbindungen nötig sind und somit eine ganze Reihe von funktionellen Gruppen toleriert werden. Außerdem sind die verwendeten Substrate relativ unempfindlich und verhältnismäßig leicht zugänglich.<sup>[10-12]</sup>

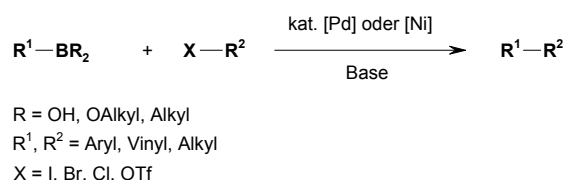


Abbildung 1: Allgemeine Vorgehensweise bei der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.

Während in den ersten Arbeiten hauptsächlich Reagenzien mit Aryl- und Vinylgruppen zum Einsatz kamen, konnte das Spektrum der potentiellen Substrate mittlerweile stark erweitert werden.<sup>[10;13;14]</sup> Weiterhin konnte Miyaura bereits in den 1990er Jahren zeigen, dass Nickelbasierte Katalysatorsysteme ebenfalls geeignet sind.<sup>[15;16]</sup> In einer interessanten Erweiterung dieser Befunde berichteten Fu *et al.* kürzlich, dass bestimmte Nickelkomplexe hocheffiziente Katalysatoren für Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungen darstellen.<sup>[17]</sup> Auf diese Weise konnten sogar nicht-aktivierte sekundäre Alkylhalogenide als Elektrophile verwendet werden.<sup>[18;19]</sup>

Durch die Erforschung dieser Kupplungsreaktion stieg die Nachfrage nach borhaltigen Vorstufen stark an, weshalb verschiedene katalytische Methoden erforscht wurden, um diese zugänglich zu machen. Neben der bereits lange bekannten Übergangsmetall-katalysierten Hydroborierung<sup>[20-22]</sup> wurde in diesem Zusammenhang die Diborierung entwickelt. In der ersten diesbezüglichen Veröffentlichung (1993) berichteten wiederum Suzuki und Miyaura über die Umsetzung einer Reihe von Alkinen mit Bis(pinacolato)diboran(4)



(= PinB–BPin, **1**).<sup>[23]</sup> Unter Verwendung von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  als Katalysator wurden auf diese Weise die entsprechenden *cis*-Bis(boryl)alkene (Abb. 2) zugänglich.

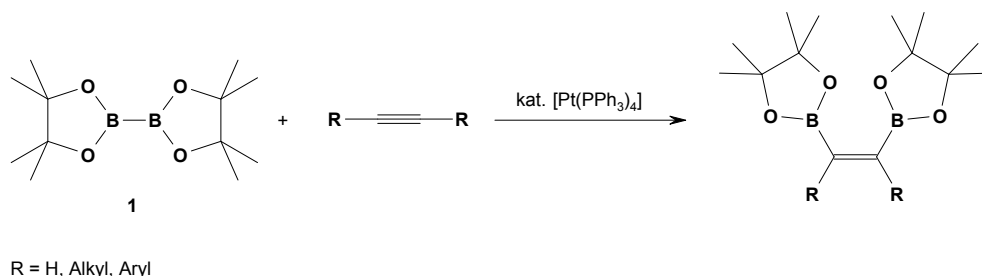


Abbildung 2: Erste Beispiele für Übergangsmetall-katalysierte Diborierungen von Alkinen.

In nur zwei Jahrzehnten hat sich die Übergangsmetall-katalysierte Diborierung zu einer extrem vielseitigen Methode für die Darstellung borhaltiger Substanzen entwickelt.<sup>[21;24-26]</sup>

Die zahlenmäßig größte Gruppe an Berichten beschäftigt sich zwar mit der Funktionalisierung von Alkenen<sup>[27-29]</sup> und Alkinen,<sup>[30;31]</sup> jedoch ist die Reaktion auf andere Systeme übertragbar. So konnte gezeigt werden, dass auch Diazo-<sup>[32]</sup> und Carbonylverbindungen<sup>[33-36]</sup> und sogar Arine<sup>[37]</sup> und Carbenoide<sup>[38-40]</sup> als Substrate eingesetzt werden können. Analog ist auch die doppelte Diborierung eines Dialkins möglich, wie Marder und Norman bereits 1996 demonstrieren konnten.<sup>[41]</sup>

Neben dem am häufigsten benutzten Diboran(4), Bis(pinacolato)diboran(4) (**1**), werden auch andere Vertreter wie Bis(catecholato)diboran(4) (= CatB–BCat, **2**, Abb. 3) oder Bis(neopentylglycolato)diboran(4) (= NeopB–BNeop, **3**, Abb. 3) verwendet.<sup>[42-44]</sup>

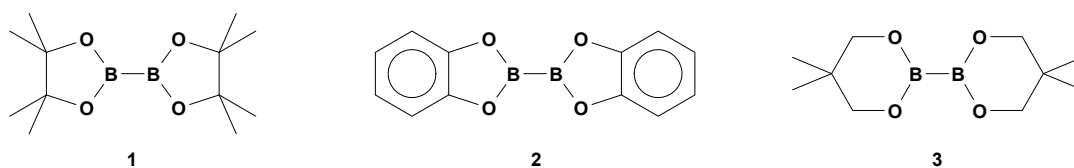


Abbildung 3: Ausgewählte Diborane(4) für die Übergangsmetall-katalysierte Diborierung.

Aufgrund der großen Bandbreite potentieller Substrate stellt die Übergangsmetall-katalysierte Diborierung eine sehr vielseitige Methode zur Funktionalisierung ungesättigter Verbindungen dar.

Einige theoretische Arbeiten haben sich in der Vergangenheit mit dem Reaktionsmechanismus beschäftigt,<sup>[41;45-47]</sup> sodass dieser mittlerweile als gut verstanden gilt (Abb. 4). Sehr hilfreich war hierbei die Isolierung und vollständige Charakterisierung einiger Bis(boryl)platin(II)-Komplexe, einer wichtigen Zwischenstufe des Katalysezyklus (**B** in Abb. 4).<sup>[41;48;49]</sup> Der postulierte Mechanismus beginnt mit der oxidativen Addition des Diborans(4) an das Pt(0)-Zentrum (**A**) unter Bildung eines Bis(boryl)platin(II)-Komplexes (**B**). Im nächsten Schritt wird von diesem zuerst ein Phosphanligand abgespalten und anschließend die frei gewordene Koordinationsstelle durch das Alkin besetzt. Die Wiederanlagerung des Phosphans an den intermediär gebildeten Bis(boryl)platin(II)-Alkinkomplex (**C**) führt zur Insertion des Alkins in eine der Pt–B-Bindungen und zur Bildung eines (Boryl)(borylalkenyl)platin(II)bisphosphan-Komplexes (**D**). Der letzte Schritt besteht aus der reduktiven Eliminierung des Bis(boryl)alkens (**E**), wodurch die katalytisch aktive Spezies (**A**) regeneriert wird.

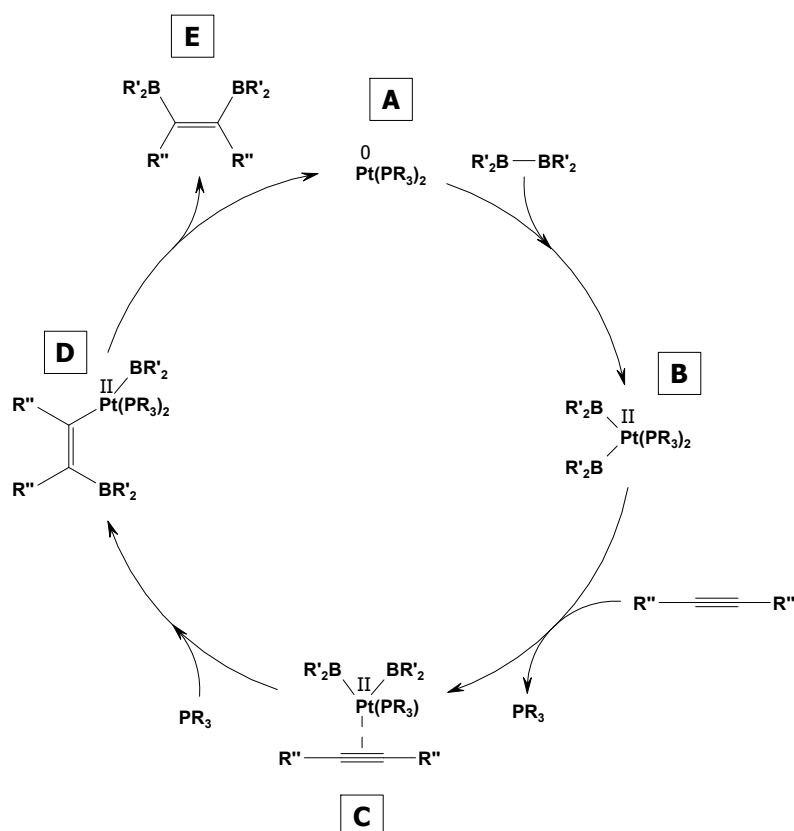


Abbildung 4: Vereinfachte Darstellung des Reaktionsmechanismus der Übergangsmetall-katalysierten Diborierung eines Alkins.

Der vorgeschlagene Mechanismus liefert eine schlüssige Erklärung, warum es im Regelfall zu einer 1,2-Diborierung kommt. Allerdings sind Diborierungsreaktionen in 1,1-Position nicht völlig unbekannt. 1994 berichtete die Gruppe um Berndt über die Synthese einer Reihe von 1,1-Bis(boryl)alkenen durch Insertion verschiedener Trimethylsilylalkine in die B–B-Bindung von 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiboran(4) (**4**) und nachfolgende Umlagerung (Abb. 5). Bemerkenswert ist hierbei, dass die Reaktionen bereits bei Raumtemperatur und ohne die Anwesenheit eines Katalysators ablaufen. Im Gegensatz dazu benötigen die analogen Umsetzungen von 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) (**5**) wesentlich höhere Temperaturen. Noch interessanter ist die Tatsache, dass bestimmte Alkine, hauptsächlich solche ohne Trimethylsilylgruppen, unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen in 1,2-Stellung diboriert werden.<sup>[50]</sup>

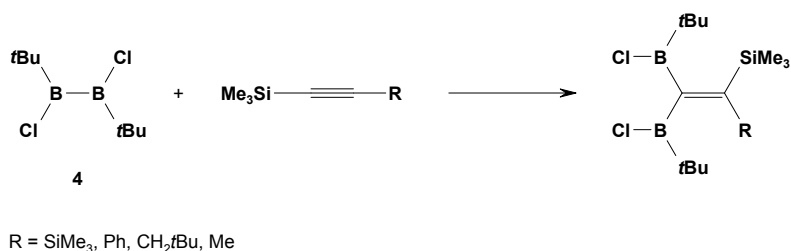


Abbildung 5: Unkatalysierte 1,1-Diborierung von Trimethylsilylalkinen.

Einige Jahre später fanden Siebert *et al.* heraus, dass verwandte 1,1-Bis(boryl)alkene auch durch eine Metathesereaktion zwischen Bis(stannyl)alkenen und *cis*-Bis(dichlorboryl)alkenen zugänglich sind.<sup>[51]</sup> Anfang der 1990er Jahre demonstrierte die Gruppe um Herberich die Eignung von [BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>] als Diborierungskatalysator. Durch die Reaktion zyklischer Diborane mit verschiedenen Alkinen erhielten sie Produkte der 1,2-Diborierung. In einem besonderen Fall beobachteten sie zudem die Dimerisierung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-cyclohex-4-en durch zweifache Diborierung (Abb. 6).<sup>[52-54]</sup>

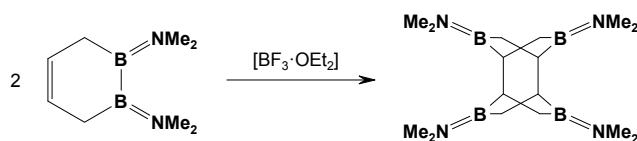


Abbildung 6: Dimerisierung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-cyclohex-4-en durch [BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>]-katalysierte Diborierung.

An dieser Stelle sollte man nicht unerwähnt lassen, dass unkatalysierte 1,2-Diborierungsreaktionen bereits Ende der 1950er Jahre in der Gruppe von Schlesinger durchgeführt wurden, wobei die hochreaktiven Tetrahalodiborane(4)  $B_2X_4$  ( $X = F, Cl$ ) zum Einsatz kamen.<sup>[55]</sup>

Erst kürzlich berichteten Lesley und Norman über die Darstellung einer Reihe von cyclischen 1,2-Bis(boryl)alkenen durch Pt-katalysierte Umsetzungen von **5** mit verschiedenen Alkinen (Abb. 7). Der genaue Mechanismus ist bisher unbekannt, allerdings gehen die Autoren davon aus, dass es zuerst zu einer 1,2-Diborierung des Alkins kommt und sich dann eine Umlagerung der borgebundenen Substituenten anschließt.<sup>[56]</sup>

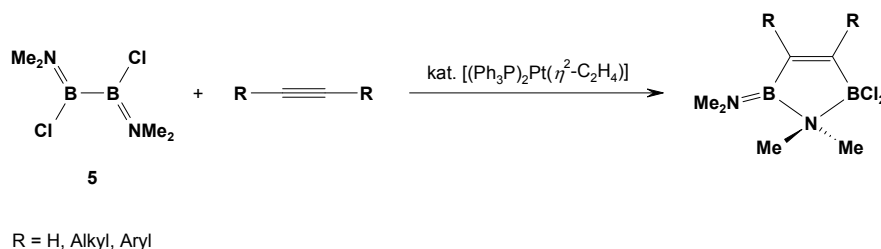


Abbildung 7: Synthese verschiedener borhaltiger Heterocyclen durch Reaktion von **5** mit Alkinen.

Eine sehr interessante Klasse von Diboranen(4), die [2]Borametalloarenophane, wurde durch Herberhold und Wrackmeyer zum ersten Mal zugänglich gemacht. Diese berichteten 1997 über die Synthese des [2]Boraferrocenophans **6** durch Umsetzung von 1,1'-dilithiiertem Ferrocen mit dem bereits erwähnten Dichlordiboran(4) **5** (Abb. 8).<sup>[57]</sup> Der hierbei erhaltene Komplex zeigt zwei über eine Brücke aus zwei Boratomen verbundene Cp-Ringe. In den folgenden Jahren erschien eine ganze Reihe analoger Verbindungen, wie z. B. das [2]Borachromoarenophan **7** (Abb. 9), welche sich von unterschiedlichen Bis(aren)metallkomplexen ableiten.<sup>[58-64]</sup>

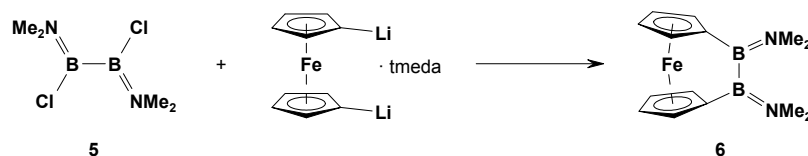


Abbildung 8: Synthese des ersten [2]Borametalloarenophans (**6**).

Ein zweiter Zugang zu **6** wurde einige Jahre später in unserer Arbeitsgruppe durch Anwendung des „flytrap“-Verfahrens entdeckt. Hierbei wird zuerst die Ligandenvorstufe **8** (+ Isomere)<sup>[65]</sup> zweifach deprotoniert und anschließend unter Eliminierung zweier Äquivalente Lithiumchlorid mit FeCl<sub>2</sub> zum gewünschten Produkt umgesetzt. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte zudem die Molekülstruktur mittels Röntgenbeugung bestimmt werden.<sup>[66]</sup> Daraus wurde ersichtlich, dass die beiden Ringe in **6** durch Einführung der Brücke aus der vorher koplanaren Anordnung herausgekippt werden, was eine gewisse Spannung in der B–B-Bindung bedingt.

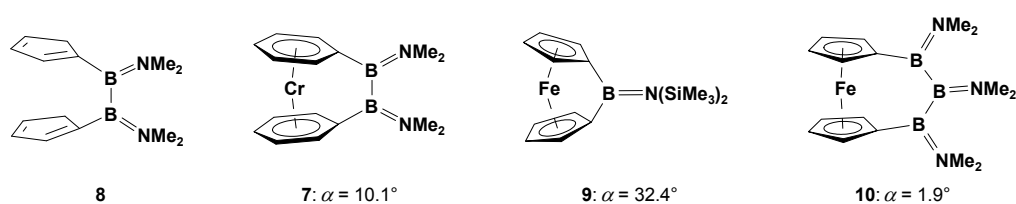


Abbildung 9: Ausgewählte gespannte [n]Borametalloarenophane und zur Synthese benutzte Vorstufen.

Es hat sich gezeigt, dass diese Spannung die Reaktivität der *ansa*-Komplexe (lateinisch *ansa*, „Henkel“) entscheidend beeinflusst. Das Ausmaß der Spannung hängt von der Anzahl und der Größe der Brückenatome ab. Generell lässt sich dabei sagen, dass die Ringspannung umso größer ist, je weniger Atome sich in der Brücke befinden und je kleiner diese sind. Das genaue Ausmaß der Molekülspannung lässt sich aus Röntgenstrukturdaten bestimmen (Abb. 10). Der Kippwinkel  $\alpha$  (*tilt angle*) wird zwischen den von den zyklischen Liganden definierten Ringebenen abgelesen. Der bislang größte Kippwinkel wurde in dem [1]Boraferrocenophan **9** (Abb. 9,  $\alpha = 32.4^\circ$ ) gefunden,<sup>[67;68]</sup> während [2]Borametalloarenophane üblicherweise weniger stark gespannt sind ( $\alpha \approx 10\text{--}12^\circ$ ).<sup>[58;66]</sup> Der Winkel zwischen dem Zentroid des einen zyklischen Liganden, dem Zentralmetallatom und dem Zentroid des anderen zyklischen Liganden wird als Deformationswinkel  $\delta$  ( $Z_{\text{Ring-1}}\text{--M--}Z_{\text{Ring-2}}$ ) bezeichnet. Im ungespannten Ferrocen beträgt er definitionsgemäß  $180^\circ$ . Die Werte von [2]Borametalloarenophanen liegen gewöhnlich zwischen  $170$  und  $172^\circ$ .<sup>[58;66]</sup> Weiterhin von Bedeutung ist der Torsionswinkel  $\gamma$  ( $C_{\text{ipso-1}}\text{--}Z_{\text{Ring-1}}\text{--}Z_{\text{Ring-2}}\text{--}C_{\text{ipso-2}}$ ), welcher eine Aussage darüber erlaubt, ob die Liganden eine gestaffelte oder ekliptische Konformation einnehmen.

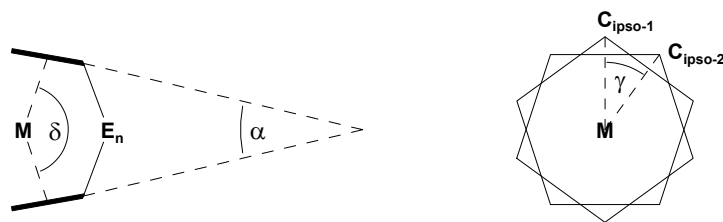


Abbildung 10: Wichtige strukturelle Parameter gespannter [n]Metalloarenophane.

Interessanterweise kann die Molekülspannung der *ansa*-Komplexe qualitativ durch UV/Vis-Spektroskopie abgeschätzt und somit mit der Farbe der Verbindungen korreliert werden. Die hochgespannten [1]Boraferrocenophane  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{B}=\text{NR}^1\text{R}^2]$  (**9**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ ;  $\text{R}^1 = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = i\text{Pr}$ ) zeigen UV/Vis-Maxima zwischen 479 und 498 nm und sind somit tiefrot gefärbt,<sup>[68]</sup> während der entsprechende Vertreter mit zwei brückenständigen Boratomen (**6**,  $\alpha = 12.8^\circ$ ) eine orange-rote Farbe aufweist ( $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ ).<sup>[57;66]</sup> Das erst kürzlich veröffentlichte [3]Boraferrocenophan **10** (Abb. 8,  $\alpha = 1.9^\circ$ ) besitzt ebenso eine orange-rote Farbe.<sup>[69]</sup> Das *per definition* ungespannte Ferrocen ( $\alpha = 0^\circ$ ) ist mit einem UV/Vis-Maximum von 440 nm orangefarben.<sup>[70]</sup> Zusammenfassend ergibt sich somit der Trend, dass die UV/Vis-Maxima in dieser Reihe mit zunehmender Molekülspannung rotverschoben erscheinen.

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann mit Hilfe des Molekülorbital-Schemas von Ferrocen gegeben werden. Hierzu fasst man zuerst die Orbitale der Cp-Ringe zu Ligandengruppenorbitalen zusammen und kombiniert diese dann mit den Atomorbitalen des Eisens gleicher Symmetrie. Das qualitative Ergebnis ist in Abb. 11 (links) abgebildet. Da es sich bei Ferrocen um einen 18-VE-Komplex handelt, sind bis zum  $a_{1g}$ -Niveau alle Orbitale mit jeweils zwei Elektronen besetzt. Der HOMO-LUMO-Übergang findet somit zwischen  $a_{1g}$  und  $e_{1g}^*$  statt.<sup>[71;72]</sup>

Die Einführung einer *ansa*-Brücke und die daraus resultierende Verkippung der beiden Cp-Ringe gegeneinander resultiert in einer Änderung der relativen Lage der einzelnen Orbitale (Abb. 11, rechts). Besonders stark sind hiervon die  $e_{2g^-}$ ,  $a_{1g^-}$  und  $e_{1g}^*$ -Orbitale betroffen. Zum einen wird die Entartung der  $e_{2g^-}$ -Orbitale aufgehoben, zum anderen das  $a_{1g^-}$ -Orbital (HOMO) energetisch stark angehoben. Im Durchschnitt werden also die besetzten Orbitale deutlich destabilisiert, weshalb eine Abwinkelung der Cp-Ringe für das Ferrocenderivat energetisch ungünstig ist. Weiterhin wird die Entartung der  $e_{1g}^*$ -Orbitale (LUMO) aufgehoben und eines der resultierenden Energieniveaus ( $b_1$ ) in der Folge deutlich

stabilisiert. Das hat zur Folge, dass der HOMO-LUMO-Abstand  $\Delta E$  sinkt und somit das UV/Vis-Maximum rotverschoben wird (Abb. 10, rechts). Dieser Effekt ist umso stärker ausgeprägt, je größer die Abwinkelung und je kleiner der Deformationswinkel  $\delta$  ist.<sup>[71;72]</sup>

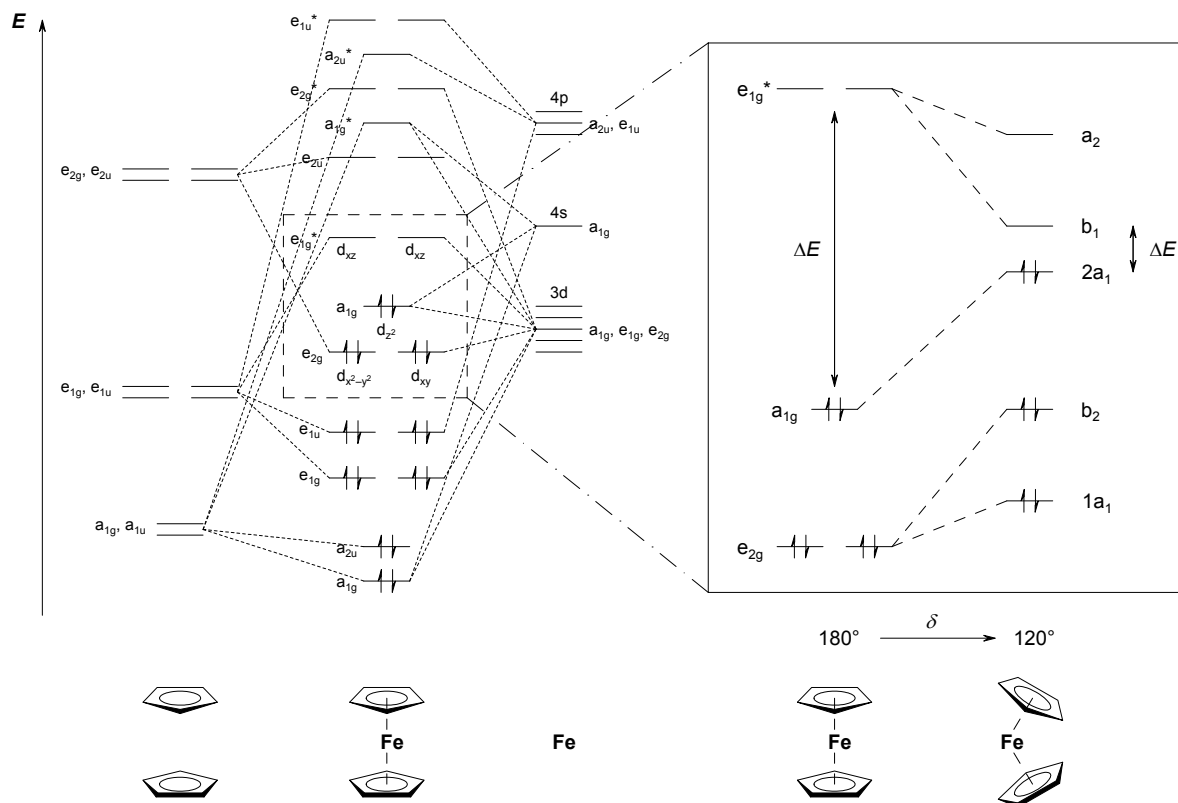


Abbildung 11: Qualitative Darstellung des MO-Schemas von Ferrocen (gestaffelte Konformation,  $D_{5d}$ ) (links) und der Auswirkungen der Ligandenabwinkelung auf den HOMO-LUMO-Abstand  $\Delta E$  in Abhängigkeit vom Deformationswinkel  $\delta$  (rechts).

Betrachtet man allerdings das entsprechende Schwefel-verbrückte [1]Ferrocenophan  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2\text{S}\}]$  (**11**), so fällt eine Abweichung von diesem Trend auf. **11** weist zwar einen Kippwinkel von  $31.1^\circ$  auf und ist damit geringer gespannt als das [1]Boraferrocenophan **9** ( $\alpha = 32.4^\circ$ ), jedoch ist das UV/Vis-Maximum ( $\lambda_{\text{max}} = 504 \text{ nm}$ ) gegenüber dem von **9** ( $\lambda_{\text{max}} = 479 \text{ nm}$ ) rotverschoben.<sup>[73;74]</sup> Um eine Erklärung hierfür zu finden, wurden quantenchemische Rechnungen an **9** und **11** durchgeführt. Diese zeigten eine Beteiligung der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff an den Grenzorbitalen von **9**, welche zu einer geringeren Rotverschiebung führt.<sup>[68]</sup>

Die Molekülspannung der *ansa*-Komplexe kann für chemische Reaktionen genutzt werden. So gehen die hochgespannten [1]Metalloarenophane häufig Ringöffnungspolymerisationen (ROP) ein.<sup>[75;76]</sup> Die Molekülspannung von [2]Borametalloarenophanen hingegen ist hierfür meist nicht ausreichend. Unserer Arbeitsgruppe gelang allerdings kürzlich die Übergangsmetall-katalysierte Insertion von Propin (**12**) und 2-Butin (**13**) in die B–B-Bindung verschiedener [2]Borametalloarenophane.<sup>[62;77]</sup>

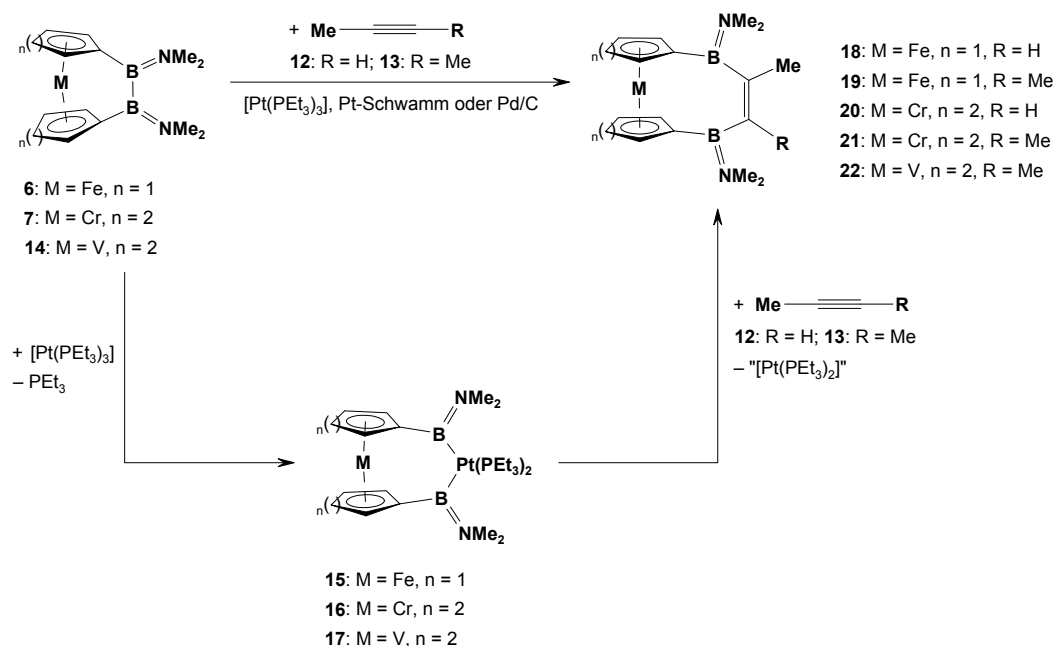


Abbildung 12: Diborierung von Alkinen mittels [2]Borametalloarenophanen.

Die hierbei gebildeten [4]Diboradicalcarbametalloarenophane **18–22** konnten nicht nur durch [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**23**) homogen-katalytisch, sondern auch mit Hilfe eines heterogenen Katalysators wie Pd/C oder Pt-Schwamm erhalten werden (Abb. 11). In diesen Arbeiten wurde auch gezeigt, dass die [3]Diboraplatinarene **15**, **16** und **17**, welche der ersten Zwischenstufe im Reaktionsmechanismus der Diborierung (**B**, Abb. 4) entsprechen, quantitativ zugänglich sind. Sie entstehen durch oxidative Addition des entsprechenden [2]Borametalloarenophans an das niedervalente Platinzentrum von **23**. Die Umsetzung der [3]Metalloarenophane mit den gleichen Alkinen liefert die Komplexe **18–22** erwartungsgemäß in wesentlich kürzerer Reaktionszeit.<sup>[62;77]</sup>

Die Diborierung mittels [2]Borametalloarenophanen ist zudem nicht auf die Verwendung von Alkinen beschränkt; es können auch Diazoverbindungen unter analogen Bedingungen



umgesetzt werden.<sup>[32]</sup> Die Reaktion von Diazobenzol mit **15** oder **16** bei höherer Temperatur führt selektiv zu den entsprechenden Bis(boryl)hydrazinen. Im Falle des Eisen-basierten Systems konnte die Reaktion auch mit katalytischen Mengen an  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**23**) unter Verwendung des [2]Boraferrocenophans **6** durchgeführt werden (Abb. 13).

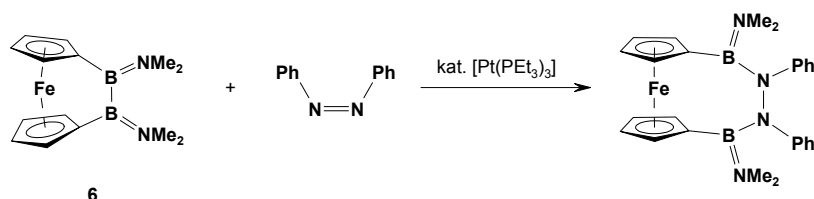


Abbildung 13: Die Übergangsmetall-katalysierte Diborierung von Diazobenzol.

Neben diesem Beispiel sind nur zwei weitere Insertionen von Diazoverbindungen in B–B-Bindungen bekannt. Als Edukte wurden dabei die hochreaktiven Diborane(4),  $\text{R}(\text{Cl})\text{B}-\text{B}(\text{Cl})\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Mes}, \text{NMe}_2$ )<sup>[78]</sup> bzw. Tri-*tert*-butyl-azadiboriridin (**24**, Abb. 13)<sup>[79;80]</sup> verwendet.

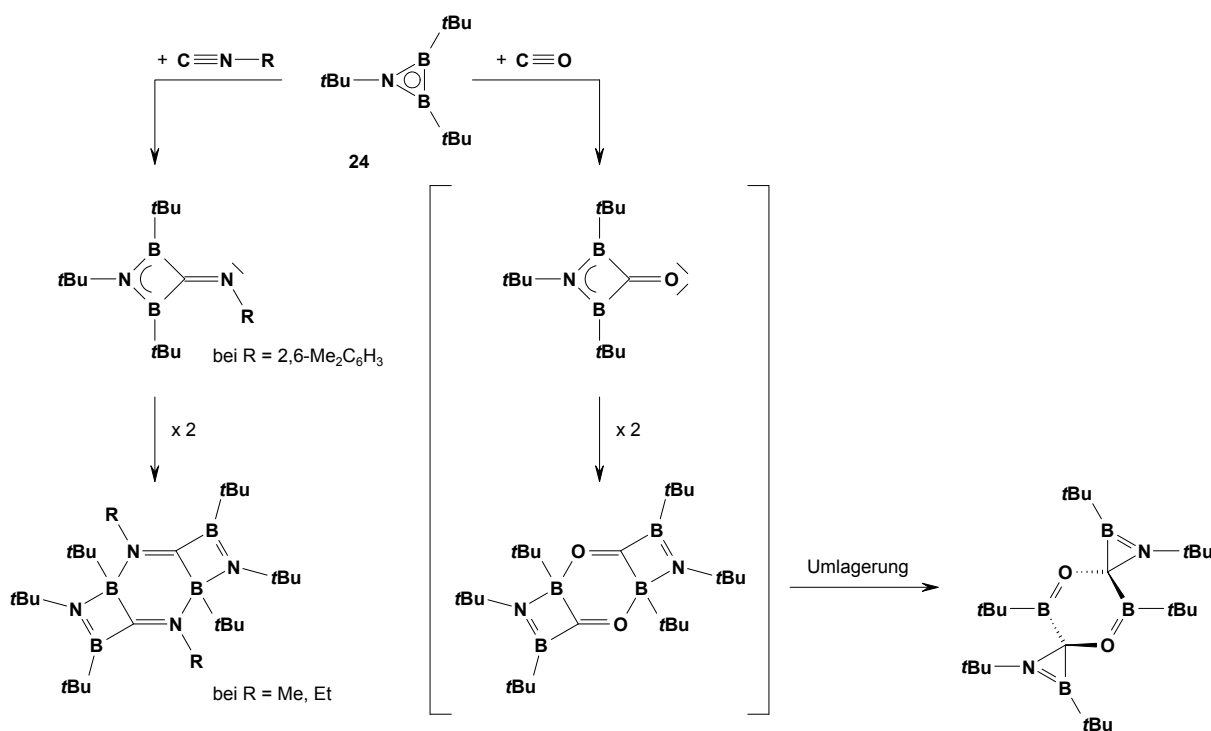


Abbildung 14: Die Insertion von Isocyaniden (links) und CO (rechts) in die B–B-Bindung von **24**.

Die Menge an Publikationen zur Diborierung von Isocyaniden ist vergleichbar gering. Paetzold *et al.* berichteten, dass die Reaktion des eben erwähnten Azadiboriridins **24** mit verschiedenen Isocyaniden jeweils zu einer 1,1-Diborierung des Substrats führt. Dabei wird, je nach sterischem Anspruch, allerdings nicht das entsprechende Bis(boryl)imin, sondern ein Dimerisationsprodukt isoliert (Abb. 14, links).<sup>[81]</sup> Analoge dimere Produkte sind durch Insertion von CO in die B–B-Bindung von **24** zugänglich (Abb. 14, rechts).<sup>[82;83]</sup>

Eine Reihe ähnlicher Verbindungen erhielten Siebert *et al.* 1998 durch die Umsetzung verschiedener Diboraheterocyclen mit Isocyaniden bzw. CO (Abb. 15).<sup>[84]</sup> Durch die Verwendung von Substraten mit höherem sterischen Anspruch konnten im ersten Fall monomere Produkte erhalten werden, wobei eine strukturelle Charakterisierung noch aussteht.

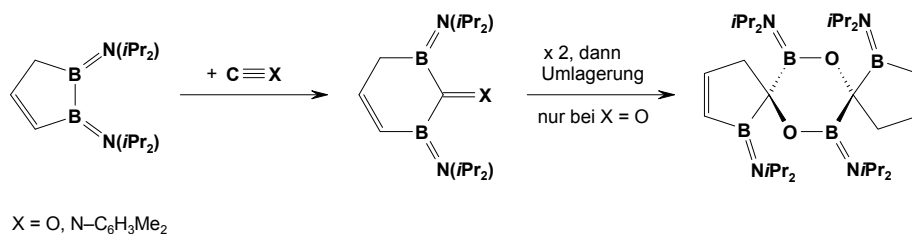


Abbildung 15: Insertion von Isocyaniden und CO in die B–B-Bindung eines 1,2-Diborols.

Eine interessante Funktionalisierungsreaktion eines Isocyanids wurde kürzlich in unserer Gruppe vorgestellt. Die Reaktion des ungewöhnlichen [1],[1]Disilamolybdocenophans **25** mit *tert*-Butylisocyanid (**27**) führt zu einer formalen 1,2-Bis-Silylierung des Substrats unter Bildung des Fischer-artigen Carbenkomplexes **26** (Abb. 16).<sup>[85]</sup>

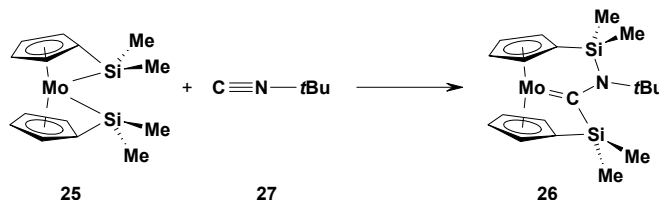


Abbildung 16: Synthese eines Fischer-artigen Carbenkomplexes durch die Reaktion des [1],[1]Disilamolybdocenophans **25** mit *tert*-Butylisocyanid (**27**).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die Eignung von Dialkinen für die Übergangsmetall-katalysierte Diborierung überprüft werden. Hierbei lag das Hauptaugenmerk auf der Fragestellung, ob sich auf diese Weise beide  $C\equiv C$ -Dreifachbindungen funktionalisieren lassen und somit zweikernige Systeme zugänglich sind. Interessant war zudem, ob Iminoborane, die BN-Analoga der Alkine, zu den entsprechenden bis-borylierten Spezies umgesetzt werden können. Als letzter Punkt sollten weitere geeignete Substrate identifiziert und auf deren Reaktivität bezüglich der Diborierung untersucht werden.

## B Ergebnisse und Diskussion

### 1 Diborierung von Dialkinen

#### 1.1 Synthese von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{R})\text{C}=\text{C}-\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}]$

**28:** R = Me; **29:** R = Ph; **30:** R = SiMe<sub>3</sub>, X = *E*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; **31:** R = SiMe<sub>3</sub>, X = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Die [4]Ferrocenophane **28–31** können auf einfache Weise analog den bereits bekannten Verbindungen **18–22**<sup>[62;77]</sup> durch Übergangsmetall-katalysierte Diborierung der entsprechenden Dialkine dargestellt werden. Zwei der vier hier verwendeten Dialkine tragen zusätzlich eine Spacereinheit X, *E*-Ethylen –C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>– (**34**) bzw. 1,4-Phenylen –C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>– (**35**), zwischen den C≡C-Dreifachbindungen. Zur Darstellung von **28–31** wird das [3]Ferrocenophan **15** mit einem Überschuss des entsprechenden Dialkins bei erhöhten Temperaturen in Benzol umgesetzt. Zur selektiven Synthese der Produkte sind im Fall von **32**, **33** und **35** 1.5 Äquivalente Dialkin nötig, während das ethylenverbrückte Dialkin **34** im zweifachen Überschuss eingesetzt werden muss (siehe Abschnitte 1.2–1.4).

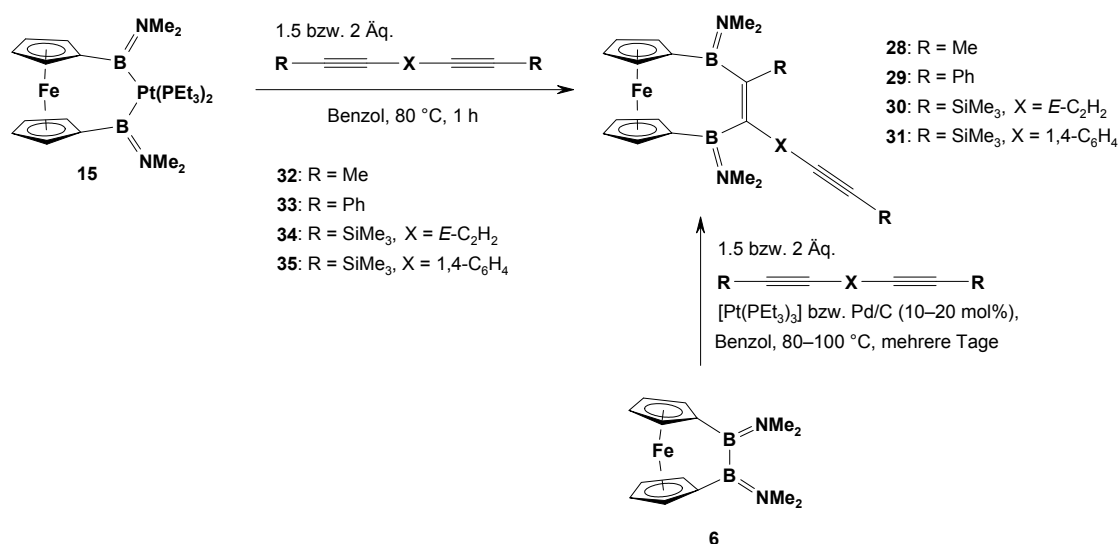


Abbildung 17: Darstellung der [4]Diboradicalcarferrocenophane **28–31** durch stöchiometrische (links) oder katalytische (unten) Diborierung von Dialkinen. Die Komplexe **28** und **29** und die zugrundeliegenden Dialkine (**32**, **33**) tragen keinen Spacer X.

Neben den stöchiometrischen Umsetzungen (Abb. 17, links) führen auch katalytische Ansätze zum Ziel. Hierfür wird eine benzolische Lösung des Ferrocenophans **6** zusammen mit dem Dialkin und 10 mol% (bzw. 20 mol% im Fall von **31**)  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**23**) für mehrere Tage auf 80–100 °C erhitzt (Abb. 17, unten). Besonders bemerkenswert ist zudem, dass **28** und **29** auch durch eine heterogen katalysierte Reaktion unter Verwendung von Pd/C (**37**) zugänglich sind (Abb. 17, unten). Ebenso wie die stöchiometrischen Reaktionen verlaufen auch die katalytischen Ansätze hochselektiv. Die Bildung der Produkte in Abwesenheit eines Katalysators durch direkte Umsetzung des Ferrocenophans **6** mit den Dialkinen wird indes nicht beobachtet. In diesem Fall kann selbst bei erhöhter Temperatur keine Reaktion festgestellt werden.

Die isolierten Verbindungen **28**, **29** und **31** können nach Umkristallisation aus Hexan oder Pentan bei –30 °C in Ausbeuten von 55–68% erhalten werden. Im Gegensatz dazu schlugen alle Versuche **30** in analysenreiner Form zu erhalten fehl. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der hohen Löslichkeit von **30** in allen gängigen organischen Lösungsmitteln.

Die spektroskopischen Daten der erhaltenen Verbindungen gehen konform mit den Strukturvorschlägen und liegen im Bereich der Daten, welche für die zuvor genannten [4]Diboradicarbaferrocenophane **18** und **19** erhalten wurden.<sup>[77]</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen jeweils vier Singulettts zwischen 2.48 und 2.94 ppm für die Protonen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen. Hieraus lässt sich ableiten, dass bei RT keine freie Drehbarkeit um die B–N-Bindung gegeben ist, was für einen partiellen Doppelbindungsanteil spricht. Dieses Verhalten wurde bereits bei **18–22** beobachtet.<sup>[77]</sup> Damit im Einklang steht, dass die B=N-Rotationsbarrieren einer Reihe von Aminoboranen  $\text{R}_2\text{N}=\text{BX}_2$  mit Werten zwischen 17 und 24  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  gegen eine ungehinderte Rotation bei RT sprechen.<sup>[86]</sup> Die Multipletts zwischen 4.12 und 4.63 ppm werden den Protonen der Cp-Ringe zugeordnet. Die Wasserstoffatome der Spacereinheiten X werden in Form zweier Dubletts ( $^1J_{\text{H-H}} = 16 \text{ Hz}$ ) bei 5.85 und 7.60 ppm ( $\text{X} = \text{E-C}_2\text{H}_2$ ) bzw. zweier Multipletts bei 7.57 und 7.59 ppm ( $\text{X} = 1,4\text{-C}_6\text{H}_4$ ) detektiert. Für die terminalen Substituenten werden zwei Singulettts (**28**, R = Me: 1.91, 2.39 ppm; **30**, R =  $\text{SiMe}_3$ : 0.20, 0.33 ppm; **31**, R =  $\text{SiMe}_3$ : 0.15, 0.27 ppm) oder eine Reihe von Multipletts (**29**, R = Ph: 6.94–8.18 ppm) im erwarteten Bereich detektiert. Diese Befunde werden durch die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten bestätigt. Hier finden sich vier Singulettts im Bereich von 40 bis 43 ppm für die Dimethylamino-Gruppen sowie acht scharfe (**30**, **31**) bzw. breite Signale (**28**, **29**)

zwischen 69 und 80 ppm für die C-Atome der Cp-Ringe. Die Ursache für die Signalverbreiterung ist bislang unbekannt, jedoch sind auch die zugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale verbreitert. Bei näherer Betrachtung der Cp-Signale fällt weiterhin auf, dass jeweils eine Gruppe von Signalen gegenüber den anderen um etwa 5–6 ppm weiter zu tiefem Feld verschoben ist. Mittels  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungsexperimenten konnte geklärt werden, dass diese Signale zwei CH-Einheiten zuzuordnen sind. Die borgebundenen *ipso*-C-Atome können allerdings in keinem Fall aufgelöst werden. Diese Tatsache ist auf den ausgeprägten Quadrupoleffekt der benachbarten Borkerne<sup>[87]</sup> zurückzuführen und wurde bereits bei ähnlichen Systemen beobachtet.<sup>[77]</sup> Die C-Atome der unsubstituierten Dreifachbindung zeigen jeweils zwei Singulets zwischen 80 und 107 ppm und damit im Bereich der entsprechenden Eduktsignale (**32**: 64.8, 72.0 ppm,<sup>[88]</sup> **33**: 73.9, 81.5 ppm,<sup>[89]</sup> **34**: 101.1, 103.6 ppm,<sup>[90]</sup> **35**: 96.7, 104.9 ppm<sup>[91]</sup>). Die Kohlenstoffatome der Spacereinheiten X werden in Form von zwei (**30**, X = *E*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: 110.89, 147.28 ppm) bzw. vier Singulets (**31**, X = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 121.33, 128.74, 131.87, 148.63 ppm) detektiert. Die Signale der Bis(boryl)alkeneinheiten erscheinen verglichen mit den Alkin-C-Atomen der entsprechenden Edukte (siehe oben) deutlich zu tiefem Feld verschoben ( $\Delta\delta \approx 60\text{--}90$  ppm; Tabelle 1). Die Signale sind zudem durch das direkt gebundene Boratom stark verbreitert und können nur mittels  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Fernkopplungsexperimenten (*HMBC*) beobachtet werden.

Tabelle 1:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Bis(boryl)alkeneinheit von **28–31**.

Verbindung	$\delta$ (BC=CB) [ppm]
<b>28</b>	131.31
	158.31
<b>29</b>	135.15
	161.07
<b>30</b>	164.78 <sup>a</sup>
	165.63 <sup>b</sup>
<b>31</b>	159.92 <sup>b</sup>
	170.35 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>  $\delta$  (C $\equiv$ CSi); <sup>b</sup>  $\delta$  (C $\equiv$ CSi).

Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen jeweils nur ein Signal zwischen 39.9 und 41.1 ppm, was aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters der Bis(boryl)alkeneinheit unerwartet ist. Da diese Resonanzen jedoch sehr breit sind, kann man davon ausgehen, dass hier zwei Signale ähnlicher chemischer Verschiebung zusammenfallen. Analoge Befunde wurden bereits bei früheren Untersuchungen an ähnlichen Systemen gemacht.<sup>[77]</sup>

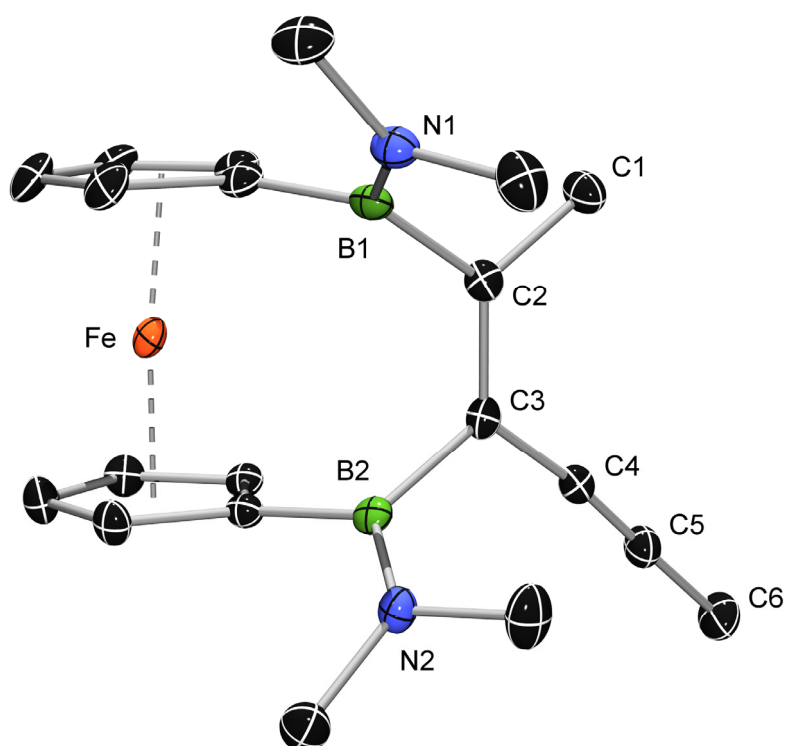


Abbildung 18: Molekülstruktur von *pR*-**28**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1–C2: 1.514(2); C2–C3: 1.353(2); C3–C4: 1.447(2); C4–C5: 1.199(2); C5–C6: 1.470(2); B1–N1: 1.401(2); B2–N2: 1.396(2); C1–C2–C3: 122.3(2); C2–C3–C4: 123.0(2); C3–C4–C5: 173.8(2); C4–C5–C6: 178.0(2);  $\alpha$ : 1.0;  $\delta$ : 179.4;  $\gamma$ : 1.7.

Als erstes [4]Diboradicaferrocenophan konnte **28** mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abb. 18). Hierbei lässt sich eine chirale Ebene erkennen, welche durch die Atome der Bis(boryl)alkeneinheit und der direkt gebundenen Kohlenstoffatome aufgespannt

wird. **28** kristallisiert als Racemat in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die beiden Enantiomere unterscheiden sich in der gegenseitigen Orientierung der Ferroceneinheit und der Dimethylaminogruppen in Bezug auf die chirale Ebene C1C2(B1)=C3(B2)C4 (Abb. 19). Die Stereodeskriptoren  $pS$  und  $pR$  werden entsprechend den CIP-Regeln zugewiesen.<sup>[92]</sup>

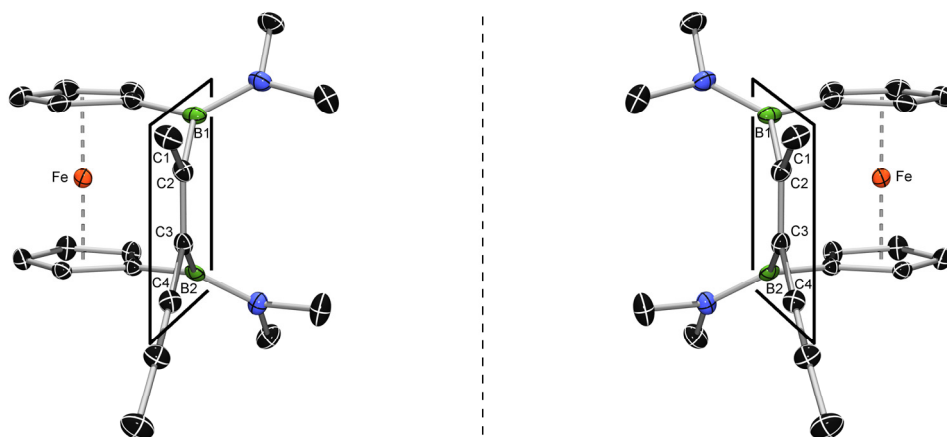


Abbildung 19: Grafische Darstellung der chiralen Ebene in  $pS$ -**28** (links) und  $pR$ -**28** (rechts).

Erwartungsgemäß ist das Ferrocenophanfragment in **28** im Gegensatz zu den Edukten **6** ( $\alpha = 12.8^\circ$ )<sup>[66]</sup> bzw. **15** ( $\alpha = 5.0^\circ$ )<sup>[77]</sup> beinahe ungespannt. Der Kippwinkel  $\alpha$  weist einen Wert von nur noch  $1.0^\circ$  auf und liegt damit im Bereich des [3]Boraferrocenophans **10** ( $\alpha = 1.9^\circ$ ).<sup>[69]</sup> Im Einklang damit steigt der Deformationswinkel  $\delta$  von  $170.1^\circ$  in **6**<sup>[66]</sup> auf  $179.4^\circ$ . Der Torsionswinkel  $\gamma$  ( $1.7^\circ$ , vgl. **6**:  $\gamma = 16.0^\circ$ )<sup>[66]</sup> zeigt die ekliptische Konformation der Cp-Ringe. Die Doppelbindung der Bis(boryl)alkeneinheit (C2–C3) ist mit einer Länge von  $1.353(2) \text{ \AA}$  gegenüber dem Edukt (**32**,  $d_{C=C} = 1.203 \text{ \AA}$ )<sup>[93]</sup> stark aufgeweitet, wodurch die Verringerung der Bindungsordnung von drei auf zwei verdeutlicht wird. Die Bindungslänge ist zudem vergleichbar mit der im [4]Diboradicarbachromophan **21** gefundenen ( $d = 1.352(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[77]</sup> Im Gegensatz dazu weist C4–C5 ( $d = 1.199(2) \text{ \AA}$ ) nahezu die gleiche Länge wie die entsprechenden C≡C-Bindungen des zugrundeliegenden Dialkins **32** (siehe oben) auf. Beide Boratome sind trigonal-planar umgeben, wie aus den entsprechenden Winkelsummen ( $\Sigma_B = 360.0^\circ$  bzw.  $359.9^\circ$ ) hervorgeht. Die B–N-Bindungslängen liegen mit  $1.401(2)$  bzw.  $1.396(2) \text{ \AA}$  deutlich unter denen einfacher Boran-Ammin-Addukte,<sup>[94;95]</sup> was genauso wie die NMR-Daten (siehe oben) für eine starke  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff spricht. Somit belegen die strukturellen Daten von **28** die enge Verwandtschaft zu bereits bekannten [4]Diboradicarbmetalloarenophanen.<sup>[62;77]</sup>



## 1.2 Synthese von $[(Et_3P)_2Pt\{\eta^2-1,2-\{Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2\}(R)C=C-C\equiv C-R\}]$

**38:** R = Me; **39:** R = Ph.

Interessanterweise führt schon eine geringe Änderung der Reaktionsstöchiometrie zur Bildung anderer Produkte. Die Umsetzung der Dialkine **32** bzw. **33** mit einem geringen Überschuss des [3]Ferrocenophans **15** führt zwar innerhalb einer Stunde zur einfachen Diborierung des Dialkins, allerdings wird hier zusätzlich die Koordination der zweiten C≡C-Dreifachbindung an das freiwerdende Platinbisphosphan-Fragment und die Bildung der Produkte **38** bzw. **39** (Abb. 20) beobachtet. Während im Verlauf der Darstellung von **39** keinerlei lösliche Nebenprodukte auftreten, ist die analoge Umsetzung von 1,3-Hexadiin (**32**) wesentlich empfindlicher in Bezug auf die Reaktionstemperatur. So bilden sich bereits bei einer Temperatur von 80 °C nicht identifizierbare Nebenprodukte.

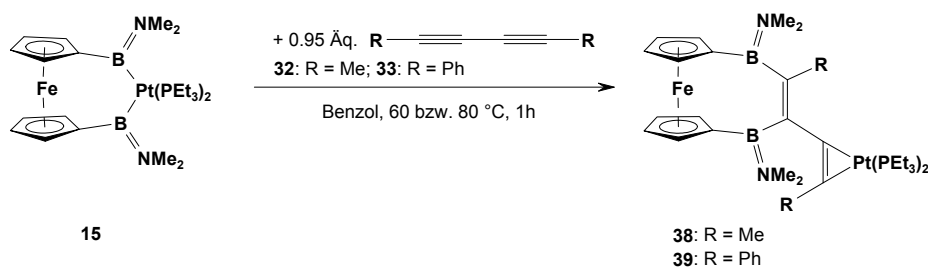


Abbildung 20: Bildung von **38** und **39** durch einfache Diborierung eines Dialkins.

**39** kann analysenrein und in guten Ausbeuten in Form gelber Kristalle aus einer konzentrierten Hexan-Lösung erhalten werden. Der Versuch, **38** in gleicher Weise zu reinigen, führt hingegen zur partiellen Zersetzung des Produkts durch Abspaltung des Platinfragments unter Bildung von **28** (Abb. 17). Löst man jedoch das Rohprodukt von **38** in Pentan und lässt dann das Lösungsmittel langsam bei Raumtemperatur unter Schutzgas verdampfen, so gelingt die Isolierung von **38** in einer Reinheit von etwa 95 % (ermittelt anhand von NMR-Daten).

Die NMR-spektroskopischen Daten von **38** und **39** sind vergleichbar mit denen der oben diskutierten [4]Diboradicaferrocenophane **28–31**. Wie erwartet zeigen die  $^1H$ -NMR-Spektren jeweils vier Singulets für die Protonen der Stickstoff-gebundenen Methylgruppen (2.60–3.01 ppm). Die Signale der Triethylphosphanprotonen erscheinen erwartungsgemäß zwischen 0.89 und 1.85 ppm.<sup>[77;96]</sup> Für die Protonen der Cp-Ringe werden mehrere, teils

überlappende Multipletts detektiert. Die Signale der terminalen Methylgruppen von **38** sind durch die Kopplungen zu Phosphor und Platin stark aufgespalten, weshalb für die dem Platin näherliegende Methylgruppe ein Dublett von Dubletts bei 2.83 ppm ( ${}^4J_{\text{H-P}}^{\text{cis}} = 8$  Hz,  ${}^4J_{\text{H-P}}^{\text{trans}} = 2$  Hz,  ${}^3J_{\text{H-Pt}} = 38$  Hz) aufgelöst wird. Im Fall der Protonen der an die Bis(boryl)alkeneinheit gebundenen Methylgruppe können die Kopplungen zu den beiden Phosphorkernen nicht aufgelöst werden, weshalb nur ein breites Multiplett bei 2.37 ppm detektiert wird. Die Protonen der Phenylsubstituenten von **39** ergeben eine Reihe von komplexen Multipletts im Bereich von 7.02 bis 7.86 ppm.

Die  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **38** und **39** zeigen die erwarteten Resonanzen. Es wird neben jeweils vier stark aufgespaltenen Signalen für die  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ -Gruppen ( $\text{CH}_3$ : 8.67–8.90 ppm;  $\text{CH}_2$ : 20.20–21.38 ppm) und vier Singuletts (40.57–42.83 ppm) für die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen auch eine Reihe von Signalen für die C-Atome der Cp-Ringe im erwarteten Bereich (69–80 ppm) detektiert. Letztere sind im Fall von **38** verbreitert und überlagern, wodurch eine genaue Zuordnung verhindert wird. Der Grund für die Verbreiterung ist allerdings unbekannt. Es ist erwähnenswert, dass für **39** auch die borgebundenen, quartären Kohlenstoffatome der Cp-Ringe als breite Signale bei 72.41 und 76.65 ppm detektiert werden können. Von den insgesamt zehn Signalen sind drei deutlich zu tiefem Feld verschoben ( $\Delta\delta = 5$ –8 ppm, siehe Abschnitt 1.1), was die Vermutung nahe legt, dass diese Signale dem *ipso*-C-Atom sowie den beiden direkt gebundenen CH-Einheiten eines Cp-Ringes zuzuordnen sind. Die Signale der terminalen Methylsubstituenten von **38** werden bei 15.67 (dd,  ${}^3J_{\text{C-P}}^{\text{cis}} = 14$  Hz,  ${}^3J_{\text{C-P}}^{\text{trans}} = 9$  Hz) und 19.75 ppm detektiert. Die Signale der borgebundenen C-Atome der Alkeneinheit sind wiederum verbreitert und stark zu tiefem Feld verschoben (**38**: 142.67, 144.78 ppm; **39**: 143.34, 148.65 ppm), können aber durch  ${}^{13}\text{C}$ - ${}^1\text{H}$ -Korrelationsexperimente über mehrere Bindungen zweifelsfrei identifiziert werden. Die Kohlenstoffatome der Platingebundenen Alkineinheiten zeigen Kopplungen zu allen drei Atomen der  $\text{PtP}_2$ -Einheit. Hieraus resultieren jeweils zwei Dubletts von Dubletts, welche für **38** bei 121.57 ( ${}^2J_{\text{C-P}}^{\text{cis}} = 68$  Hz,  ${}^2J_{\text{C-P}}^{\text{trans}} = 10$  Hz,  ${}^1J_{\text{C-Pt}} = 286$  Hz) und 123.35 ppm ( ${}^2J_{\text{C-P}}^{\text{cis}} = 65$  Hz,  ${}^2J_{\text{C-P}}^{\text{trans}} = 7$  Hz,  ${}^1J_{\text{C-Pt}} = 268$  Hz) beobachtet werden. Die entsprechenden Signale von **39** erscheinen sogar bei noch tieferem Feld (130.88 ppm:  ${}^2J_{\text{C-P}}^{\text{cis}} = 73$  Hz,  ${}^2J_{\text{C-P}}^{\text{trans}} = 9$  Hz,  ${}^1J_{\text{C-Pt}} = 289$  Hz; 134.26 ppm:  ${}^2J_{\text{C-P}}^{\text{cis}} = 68$  Hz,  ${}^2J_{\text{C-P}}^{\text{trans}} = 7$  Hz,  ${}^1J_{\text{C-Pt}} = 263$  Hz). Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ähneln denen anderer Bis(phosphan)platin(0)-Alkinkomplexe.<sup>[97;98]</sup> Die  ${}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen werden wie

erwartet nicht von der Koordination an das Platinfragment beeinflusst (**38**: 40.1 ppm; **39**: 39.1 ppm) und liegen im gleichen Bereich wie die Signale von **28** und **29**.<sup>[77]</sup> Beide  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen das charakteristische Muster eines unsymmetrischen *cis*-Bis(phosphan)platin-Komplexes,<sup>[99;100]</sup> d.h. zwei Dubletts (**38**: 10.93, 12.79 ppm,  $^2J_{\text{P-P}} = 42$  Hz; **39**: 8.60, 10.94 ppm,  $^2J_{\text{P-P}} = 33$  Hz) flankiert von je einem Satz  $^{195}\text{Pt}$ -Begleiter (**38**:  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3262, 3243$  Hz; **39**:  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3252, 3410$  Hz).

Für die Bindungssituation in Platinalkincomplexen wie **38** und **39** existieren zwei Extremfälle. Die Komplexe können entweder als Platin(0)-Fragment beschrieben werden, an das ein Alkin *side-on* koordiniert ist (I, Abb. 22) oder als Platinacyclopropene (II, Abb. 22) mit Platin in der formalen Oxidationsstufe +II.<sup>[101]</sup> Die Erfahrung zeigt, dass die meisten realen Komplexe zwischen diesen beiden Extremen liegen.

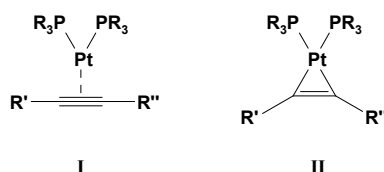


Abbildung 22: Allgemeine Darstellung der Bindungssituation in Bis(phosphan)platin-Alkincomplexen.

Die Schwingungsspektroskopie bietet eine einfache Methode, um die Bindungssituation in solchen Komplexen einzuschätzen. Üblicherweise führt die Koordination eines Alkins an ein Metallzentrum zu einer Absenkung der Streckschwingungsfrequenz  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  um etwa  $130\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  verglichen mit dem unkoordinierten Alkin ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} \approx 2100\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ ). Eine Abnahme um etwa  $130\text{--}200\text{ cm}^{-1}$  spricht hierbei für ein *side-on* koordiniertes Alkin (I, Abb. 22), wohingegen eine deutlichere Abnahme für eine starke  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Alkin spricht und somit eher eine Beschreibung als Platinacyclopropen (II, Abb. 22), angebracht ist.<sup>[102;103]</sup>

Das IR-Spektrum von **38** (pur) zeigt eine breite Bande bei  $1744\text{ cm}^{-1}$ . Diese große Verschiebung gegenüber der entsprechenden Schwingung des Dialkins **32** ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}^{\text{asymm}} = 2212\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}^{\text{symm}} = 2266\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[104]</sup> spricht für eine ausgeprägte  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Ligand,<sup>[101]</sup> was eine Beschreibung als Platinacyclopropen nahe legt. Das IR-Spektrum von **39** zeigt ähnliche Werte ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1736\text{ cm}^{-1}$ ; vgl. **32**:

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}^{\text{asymm}} = 2156 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}^{\text{symm}} = 2211 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[105]</sup> und spricht ebenso für das Vorliegen einer Platinacyclopropenspezies. Eine weitere Bande bei  $1557 \text{ cm}^{-1}$  (**39**) bzw.  $1586 \text{ cm}^{-1}$  (**38**) wird durch den Vergleich mit IR-spektroskopischen Daten verschiedener Vinylborane<sup>[106;107]</sup> der C=C-Streckschwingung der Bis(boryl)alkeneinheit zugeordnet.

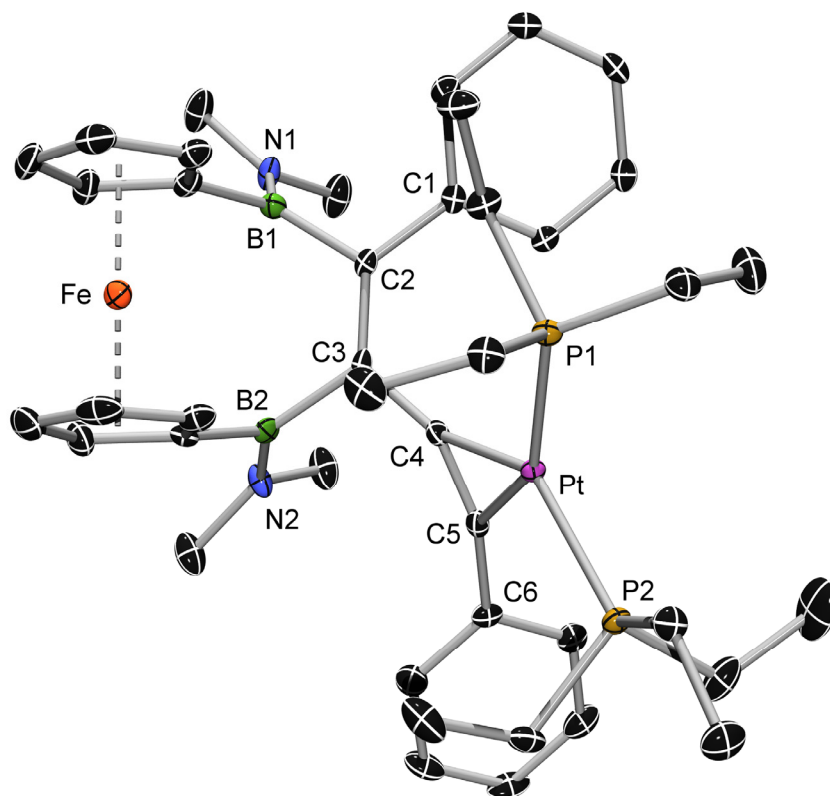


Abbildung 22: Molekülstruktur von *p*S-**39**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1–C2: 1.486(4); C2–C3: 1.364(4); C3–C4: 1.456(4); C4–C5: 1.297(4); C5–C6: 1.464(4); C4–Pt: 2.093(3); C5–Pt: 2.033(3); Pt–P1 2.276(1); Pt–P2 2.258(1); B1–N1: 1.402(5); B2–N2: 1.396(5); C4–Pt–P1: 114.3(1); P1–Pt–P2: 104.6(1); P2–Pt–C5: 104.2(1); C5–Pt–C4: 36.6(1); C1–C2–C3: 125.2(3); C2–C3–C4: 127.8(3); C3–C4–C5: 143.6(3); C4–C5–C6: 148.1(3);  $\alpha$ : 1.8;  $\delta$ : 178.7;  $\gamma$ : 3.1.

Die Molekülstruktur von **39** kann durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 22). **39** besitzt wie **28** (Abb. 18, 19) eine chirale Ebene, welche durch die Atome der Bis(boryl)alkeneinheit und die direkt gebundenen Kohlenstoffatome C1 und C4 (Abb. 22) definiert wird. Entsprechend kristallisiert die Verbindung als racemische Mischung der beiden

Enantiomere *pS*-**39** und *pR*-**39**,<sup>[92]</sup> wobei sich in der asymmetrischen Einheit je ein Molekül der beiden Isomere befindet. Da die Werte für Bindungslängen und -winkel jedoch nur minimal voneinander abweichen, wird hier exemplarisch nur die Struktur von *pS*-**39** diskutiert.

Erwartungsgemäß ist die Molekülspannung minimal ( $\alpha = 1.8^\circ$ ;  $\delta = 178.7^\circ$ ). Die beiden Cp-Ringe stehen annähernd ekliptisch zueinander, wie aus dem geringen Torsionswinkel  $\gamma = 3.1^\circ$  hervorgeht. Die Bindung C2–C3 ( $d = 1.364(4) \text{ \AA}$ ) ist nur geringfügig länger als die olefinische C=C-Doppelbindung von Styrol ( $d = 1.324(2) \text{ \AA}$ ),<sup>[108]</sup> wohingegen die an das Platinfragment koordinierte Bindung C4–C5 ( $d = 1.297(4) \text{ \AA}$ ) verkürzt ist. Sowohl C2–C3, als auch C4–C5 sind signifikant länger als die C≡C-Dreifachbindungen des Edukts Ph–C≡C–C≡C–Ph (**33**,  $d = 1.199(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[109]</sup> Das Platinatom ist verzerrt quadratisch-planar koordiniert ( $\Sigma_{\text{Pt}} = 359.7^\circ$ ). Diese Verzerrung wird vor allem durch den Winkel C4–Pt–C5 ( $36.6^\circ$ ) verdeutlicht, welcher stark von den  $90^\circ$  in einer ideal quadratisch-planaren Koordination abweicht. Die Borzentren weisen ebenfalls eine planare Koordinationssphäre auf ( $\Sigma_{\text{B}} = 359.9^\circ$  bzw.  $360.0^\circ$ ).

Die Löslichkeit von **39** in gängigen aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln sowie in THF ist gut. Im Gegensatz dazu ist es nicht stabil in chlorierten Lösungsmitteln. Es reagiert z. B. mit Dichlormethan sogar bei Raumtemperatur bereits beim Auflösen. Das entstehende *trans*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl)CH<sub>2</sub>Cl] kann mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.<sup>[110]</sup> Man kann annehmen, dass Letzteres durch die oxidative Addition einer C–Cl-Bindung an das Platinfragment und die Abspaltung des Alkins gebildet wird. Das Ferrocenophanfragment selbst kann unzersetzt, in Form von **29** (siehe Abschnitt 1.1) detektiert werden.

Einen weiteren Hinweis auf die Labilität des Platinfragments liefert die Tatsache, dass die Reaktion des [3]Ferrocenophans **15** mit mehr als 0.95 aber weniger als 1.5 Äquivalenten **33** zu einer Produktmischung führt, wobei die genaue Stöchiometrie über das Verhältnis zwischen **29** und **39** entscheidet. Analoge Beobachtungen lassen sich bei Benutzung von **32** machen. Die Reaktion von isoliertem **38** bzw. **39** mit R–C≡C–C≡C–R (R = Me, Ph) führt ebenso zur Übertragung des Bis(phosphan)platin-Fragments und zur Bildung des eben genannten Produktgemischs (Abb. 23). Die Rückreaktion von **28** bzw. **29** zu **38** bzw. **39**

erfolgt durch Zugabe von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (Abb. 23). Folglich ist die Zusammensetzung des Produktgemischs **28** / **38** bzw. **29** / **39** vom Verhältnis zwischen Dialkin und Platinkomplex abhängig, sodass man von einer Gleichgewichtsreaktion sprechen kann.

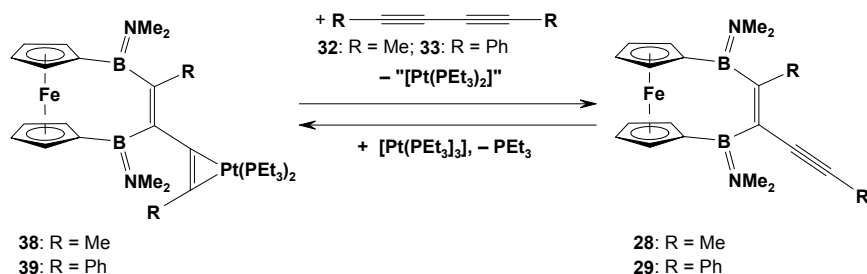


Abbildung 23: Gegenseitige Umwandlung von **38** / **39** und **28** / **29**.

### 1.3 Synthese von $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(1,2\text{-}\eta^2\text{-R-C}\equiv\text{C-X-C}\equiv\text{C-R})]$ und $\{[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-}1,2\text{-}\eta^2\text{-}3,4\text{-}\eta^2\text{-R-C}\equiv\text{C-X-C}\equiv\text{C-R})\}$

**40a/b:** R = Me; **41a/b:** R = Ph; **42a/b:** R = SiMe<sub>3</sub>, X = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Um eine Erklärung für diese Abhängigkeit von der verwendeten Stöchiometrie zu finden, wird der  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**23**) mit den entsprechenden Dialkinen (siehe Abschnitt 1.1) umgesetzt. Wie erwartet kommt es dabei zur Koordination der Alkine an das Platinfragment unter Abspaltung von PEt<sub>3</sub>. Setzt man die Reaktanden im Verhältnis 1 : 1 um, so entsteht eine Mischung aus den einkernigen Platinalkinkomplexen **40a–42a** und den zweikernigen Komplexen **40b–42b** (Abb. 24). Verändert man die Stöchiometrie der Reaktion allerdings auf 2 : 1 zugunsten von **23**, so erhält man die zweikernigen Komplexe **40b–42b** selektiv (Abb. 24). Bei allen Umsetzungen kann mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie zuerst auch die Bildung von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  beobachtet werden. Dieses entsteht durch die Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  mit freigesetztem PEt<sub>3</sub>.<sup>[96]</sup> Allerdings kann die Umsetzung zu den entsprechenden Alkinkomplexen durch wiederholtes Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung im Hochvakuum und Wiederaufnehmen des Rückstandes in Pentan vervollständigt werden.

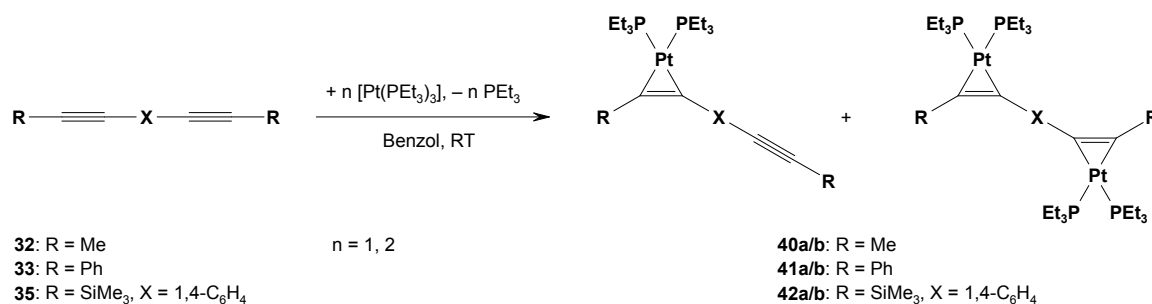


Abbildung 24: Darstellung von einkernigen (**40a–42a**) und zweikernigen (**40b–42b**) Platinkinkomplexen. Die Komplexe **40a/b** und **41a/b** sowie die zugrundeliegenden Dialkine (**32**, **33**) tragen keinen Spacer X.

Die Komplexe können anschließend durch Kristallisation aus einer konzentrierten Lösung in Pentan bei  $-30\text{ °C}$  (**42a**: 23%, **41b**: 46%) oder allgemein durch Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur unter Inertgasbedingungen (60–85% Ausbeute) analytisch rein erhalten werden. Ein Nachteil ist, dass die auf diese Weise gewonnenen Produkte als leicht klebrige Feststoffe anfallen. Dem steht die Kristallisation gegenüber, die zwar niedrigere Ausbeuten, aber Vorteile hinsichtlich der Produktqualität bringt. **40a** und **41a** können unabhängig vom gewählten Weg nicht als Feststoff isoliert werden, die erhaltenen Öle sind jedoch analysenrein. Überprüft wird auch, ob die hier beschriebenen zweikernigen Platinkinkomplexe noch an ein weiteres Äquivalent des Platinkomplexes **23** koordinieren können. Auf diese Weise wären Komplexe zugänglich, in denen zwei Platinfragmente an eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung gebunden sind.<sup>[111;112]</sup> Allerdings führt die Umsetzung der zweikernigen Komplexe, selbst mit einem Überschuss  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**23**), zu keiner weiteren Reaktion. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von Stone.<sup>[99]</sup>

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **40a–42a** sind in guter Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen (Abb. 24). Für die terminalen Substituenten der unsymmetrischen Verbindungen ergeben sich wie erwartet zwei verschiedene Resonanzen (**40a**, R = Me: 2.02, 2.79 ppm; **42a**, R = SiMe<sub>3</sub>: 0.27, 0.39 ppm). Hierbei zeigt jeweils eins der Signale eine wesentlich größere Aufspaltung durch die Kopplungen zu Platin und Phosphor. Deshalb können diese Signale jeweils der direkt an der Platinacyclopropeneinheit gebundenen Gruppe zugeordnet werden. Im Falle der Phenylsubstituenten von **41a** werden sechs Multipletts detektiert, welche sich durch den Vergleich der  $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Daten entsprechend in zwei Gruppen aufteilen lassen. Auch für die Protonen des Phenylspacers in **42a** ergeben sich zwei Multipletts bei 7.29 und 7.49 ppm. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Phosphanliganden

sind unauffällig und liegen im erwarteten Bereich ( $CH_3$ : 0.9–1.1 ppm;  $CH_2$ : 1.4–1.8 ppm). Die  $^{31}P$ -NMR-Spektren von **40a–42a** zeigen das gleiche charakteristische Muster, welches bereits für **38** und **39** beschrieben wurde (siehe Abschnitt 1.2). Die Signale werden zwischen 9 und 15 ppm detektiert und weisen die typischen  $^{195}Pt$ -Satelliten auf (Tabelle 2), wobei eine der beiden  $^{195}Pt$ – $^{31}P$ -Kopplungen jeweils deutlich größer ist als die andere ( $\Delta J = 100$ – $310$  Hz). Die  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten bestätigen die aus den Protonenspektren gezogenen Schlüsse. Die Signale der Kohlenstoffkerne der  $\{Pt\}C\equiv C$ -Einheiten sind aufgrund der Kopplungen zu den beiden inäquivalenten Phosphorkernen als Dubletts von Dubletts aufgelöst (Tabelle 2). Die zweikernigen Komplexe **40b–42b** bilden, im Gegensatz zu **40a–42a**,  $AA'BB'$ -Spinsysteme und ergeben somit wesentlich kompliziertere Spektren. Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum lässt sich jedoch das grundlegende Muster zweier Dubletts, welche von  $^{195}Pt$ -Begleitern umgeben sind, noch immer erkennen (Abb. 25).

Tabelle 2: Ausgewählte  $^{31}P\{^1H\}$ - und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten von **40a–42a** und **40b–42b**.

Verbindung	$^{31}P\{^1H\}$ -NMR			$^{13}C\{^1H\}$ -NMR		
	$\delta$ (PtPEt <sub>3</sub> ) [ppm]	$^2J_{P-P}$ [Hz]	$^1J_{P-Pt}$ [Hz]	$\delta$ ( $\{Pt\}C\equiv C$ ) [ppm]	$^2J_{C-P}^a$ [Hz]	$^1J_{C-Pt}$ [Hz]
<b>40a</b>	11.82	32	3160	105.13	72, 6	251
	16.23		3471	130.76	73, 9	310
<b>41a</b>	9.05	23	3191	112.93	74, 5	241
	14.52		3468	139.79	80, 9	358
<b>42a</b>	13.02	38	3345	124.95	53, 9	<sup>b</sup>
	14.54		3443	151.66	59, 10	337
<b>40b</b>	12.89	<sup>c</sup>	3242	114.38	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>
	15.40		3414	120.00	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>
<b>41b</b>	9.10	<sup>c</sup>	3250	<sup>d</sup>	---	---
	13.21		3412	<sup>d</sup>	---	---
<b>42b</b>	13.53	<sup>c</sup>	3573	121.79	52, 9	<sup>b</sup>
	14.77		3398	137.60	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $^2J_{cis}$ ,  $^2J_{trans}$ . <sup>b</sup> Das Signal ist zu breit um die Kopplungskonstante zu quantifizieren. <sup>c</sup> Komplexes Multipllett.

<sup>d</sup> Die entsprechenden Signale konnten nicht eindeutig identifiziert werden.

Die Anzahl der Signale im  $^1H$ - und im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum hat sich aufgrund der im Vergleich zu den entsprechenden einkernigen Komplexen **40–42a** höheren Symmetrie der Produkte wie erwartet halbiert. Die Spektren zeigen nur noch je ein Signal für die terminalen



Methyl- (**40b**) und Trimethylsilylsubstituenten (**42b**) bzw. drei Signale für die CH-Einheiten der Phenylsubstituenten in **41b**. Analog dazu finden sich für den Phenylenspacer von **42b** nur noch ein ( $^1\text{H}$ ) bzw. zwei ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) NMR-Signale. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der koordinierten Alkine können, außer bei **41b** zweifelsfrei zugeordnet werden (Tabelle 2).

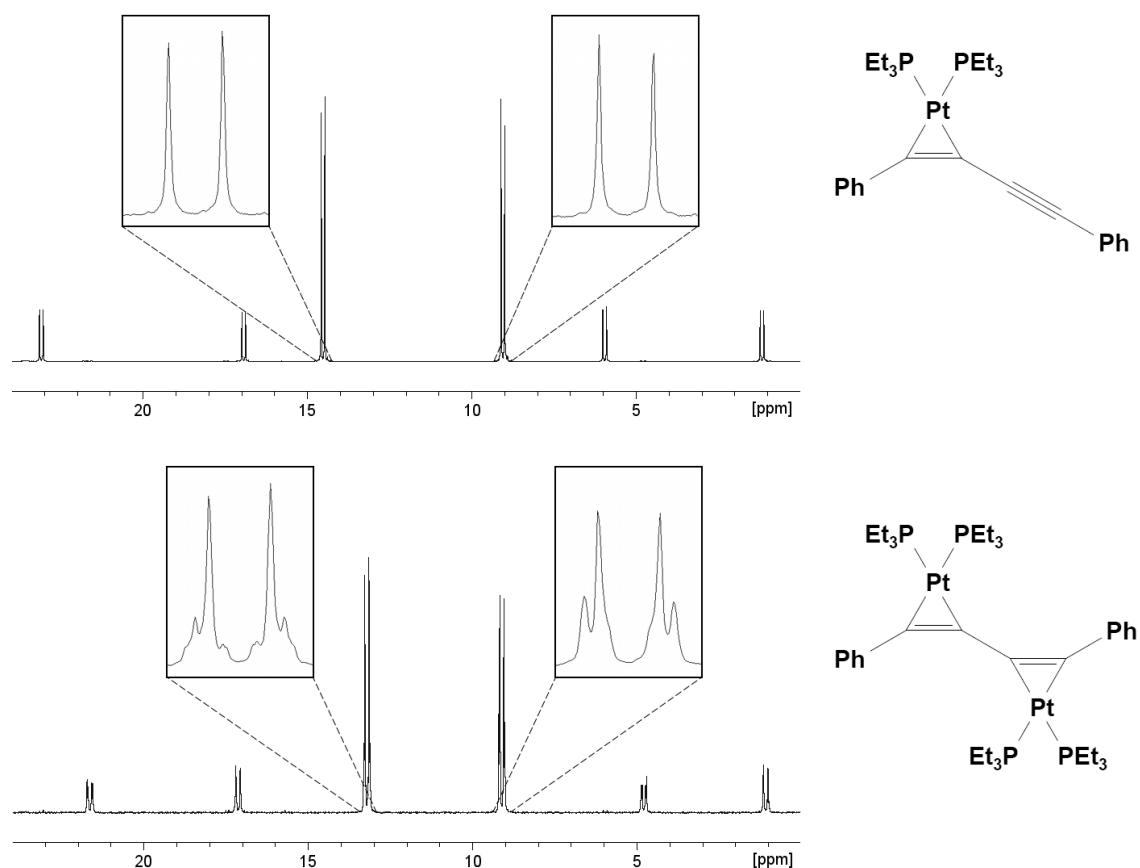


Abbildung 25: Vergleich der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **41a** (oben) und **41b** (unten).

Das Festkörper-IR-Spektrum von **40a** zeigt zwei Absorptionen im Bereich von 1600 bis  $2200\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abschnitt 1.2). Die Absorption mit der höheren Wellenzahl ( $2196\text{ cm}^{-1}$ ) weist nur eine geringe Verschiebung gegenüber der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung des als Edukt eingesetzten Dialkins **32** ( $\nu^{\text{asymm}} = 2212\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu^{\text{symm}} = 2266\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[104]</sup> auf und wird deshalb der freien Dreifachbindung von **40a** zugeordnet. Die Absorption bei  $1743\text{ cm}^{-1}$  erscheint deutlich rotverschoben und wird der ans Platinzentrum koordinierten  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zugeordnet. Dieser Wert ist vergleichbar mit jenen, welche für **38** und **39** erhalten wurden (siehe Abschnitt 1.2) und zeigt wiederum die starke  $\pi$ -Rückbindung vom Platin zum Alkinliganden.<sup>[101]</sup> Für den zweikernigen Komplex **40b** zeigt das IR-Spektrum (Feststoff) im relevanten Bereich zwei Absorptionen ( $1699, 1816\text{ cm}^{-1}$ ), wobei Letztere eine deutlich

geringere Intensität aufweist. Beide Banden sind gegenüber der entsprechenden Absorption des Edukts (siehe oben) deutlich zu tieferer Frequenz verschoben. Somit könnten sie die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der koordinierten Dieneinheit repräsentieren. Die mittels Festkörper-IR-Spektroskopie (Tabelle 3) gewonnenen Daten können auch durch Messungen in Lösung (Hexan) bestätigt werden; die Signale unterscheiden sich nur geringfügig. Die IR-spektroskopischen Daten weisen auf eine starke  $\pi$ -Rückbindung zum Alkin hin und zeigen, dass **40a** und **40b** eher als Platinacyclopropene (II, Abb. 21) zu beschreiben sind.

Tabelle 3:  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen der Platinkomplexe **40–42a/b** sowie der zugrundeliegenden Dialkine **32, 33** und **35**.

Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>32</b>	2212, 2266 <sup>[104]</sup>
<b>40a</b>	1743, 2195
<b>40b</b>	1699, 1816 (w, br)
<b>33</b>	2156, 2211 <sup>[105]</sup>
<b>41a</b>	1695 (br), 2153
<b>41b</b>	1757, 1661 <sup>a</sup>
<b>35</b>	2154 <sup>[113]</sup>
<b>42a</b>	1716, 2148
<b>42b</b>	1716 (br)

<sup>a</sup> Resonanz konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

Die Daten für **42a+b** und für **41a** können völlig analog interpretiert werden. So zeigt das IR-Spektrum von **42a** zwei Absorptionen bei 1716 und 2148  $\text{cm}^{-1}$ , während für **42b** wie erwartet nur eine breite Absorption bei 1716  $\text{cm}^{-1}$  aufgelöst wird. Vermutlich haben die symmetrische und die asymmetrische  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung von **42b** eine sehr ähnliche Frequenz. Im Falle von **41a** werden zwei Absorptionen (1695, 2153  $\text{cm}^{-1}$ ) aufgelöst. Folglich legen die Daten auch hier die Formulierung als Platinacyclopropene nahe. Das Feststoff-IR-Spektrum von **41b** ist allerdings wesentlich komplizierter und die Absorptionen lassen sich nicht zweifelsfrei zuordnen. Diese Tatsache liegt vermutlich in der stärkeren Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen begründet. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits für das

zugrundeliegende Dialkin  $\text{Ph-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Ph}$  gemacht.<sup>[105;114]</sup> In der erwarteten Region werden zwei Absorptionen mittlerer Intensität ( $1661, 1757 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet, welche vermutlich die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der an das Platinzentrum koordinierten Dieneinheit repräsentieren. Eine weitere im gleichen Bereich detektierte Bande ( $1587 \text{ cm}^{-1}$ ) wird durch den Vergleich mit den entsprechenden Daten des unsubstituierten 1,4-Diphenylbutadiins (**33**)<sup>[105]</sup> der  $\text{C=C}$ -Valenzschwingung des Phenylsubstituenten zugeordnet.

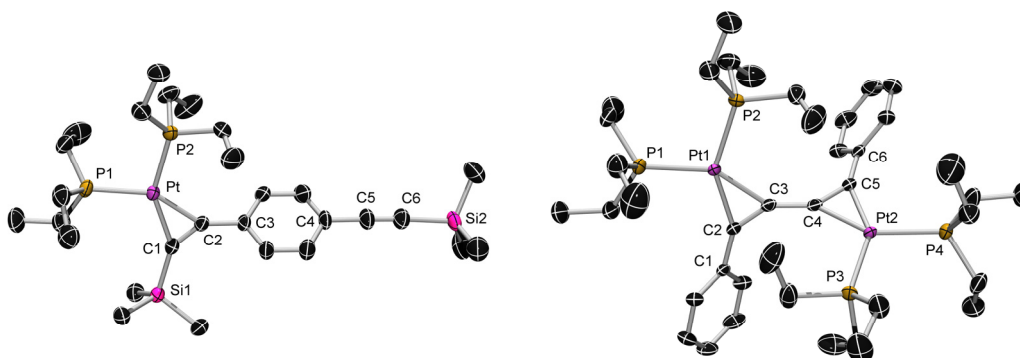


Abbildung 26: Molekülstrukturen von **42a** (links) und **41b** (rechts). Wasserstoffatome und die Fehlordnung in einer Ethylgruppe von **41b** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): (**42a**) Si1–C1: 1.831(5); C1–C2: 1.304(6); C2–C3: 1.475(6); C4–C5: 1.451(7); C5–C6: 1.200(7); C6–Si2: 1.841(6); C1–Pt: 2.082(4); C2–Pt: 2.031(4); Si1–C1–C2: 145.4(2); C1–C2–C3: 142.1(4); C4–C5–C6: 178.3(6); C5–C6–Si2: 177.6(6); C1–Pt–P1: 112.6(2); P1–Pt–P2: 100.7(1); P2–Pt–C2: 109.9(2); C2–Pt–C1: 36.9(2); (**41b**) C1–C2: 1.450(5); C2–C3: 1.310(4); C3–C4: 1.413(6); C4–C5: 1.310(4); C5–C6: 1.450(5); C2–Pt1: 2.047(3); C3–Pt1: 2.064(3); C4–Pt2: 2.064(3); C5–Pt2: 2.047(3); C1–C2–C3: 135.5(3); C2–C3–C4: 145.6(4); C3–C4–C5: 145.6(4); C4–C5–C6: 135.5(3); C2–Pt1–P1: 112.3(1); P1–Pt1–P2: 102.2(1); P2–Pt1–C3: 108.4(1); C3–Pt1–C2: 37.2(2); C5–Pt2–P4: 112.3(1); P4–Pt2–P3: 102.2(1); P3–Pt2–C4: 108.4(1); C4–Pt2–C5: 37.2(2).

Zusätzlich zu den spektroskopischen Daten können die Molekülstrukturen von **42a** und **41b** mittels Röntgenbeugung bestimmt werden (Abb. 25). Die so erhaltenen Daten liegen erwartungsgemäß sehr nahe an denen verwandter Komplexe  $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-R}'\text{-C}\equiv\text{C-R}')] (R, R' = \text{Alkyl, Aryl})$ .<sup>[97;100]</sup> In **42a** hat die an das Platinfragment koordinierte Dreifachbindung

C1–C2 eine Länge von 1.304(6) Å und befindet sich damit zwischen einer C=C-Doppelbindung und einer C≡C-Dreifachbindung (vgl. Abschnitt 1.2).<sup>[115]</sup> Genauso verhält es sich mit C2–C3 bzw. C4–C5 in **41b**, welche eine Bindungslänge von 1.310(4) Å aufweisen. Die Platinzentren in **42a** und **41b** zeigen eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie ( $\Sigma_{\text{Pt}} = 360^\circ$ ), wobei die C–Pt–C Winkel mit 36.9 (**42a**) bzw. 37.2° (**41b**) jeweils deutlich von den idealen 90° abweichen. Die P–Pt–P-Ebenen sind nur geringfügig gegen die C–Pt–C-Ebenen verdreht; der entsprechende Torsionswinkel weist einen Wert von 4.1° (**41a**) bzw. 5.8° (**42b**) auf. Dahingegen ist die Verdrillung der C–Pt–C-Ebene gegenüber der Spacerebene (bei **42a**) bzw. der zweiten C–Pt–C-Ebene (bei **41b**) mit 51.9 bzw. 63.5° deutlich stärker ausgeprägt, was vermutlich auf sterische Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

#### 1.4 Synthese von $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\{3,4\text{-}\eta^2\text{-}E\text{-Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-C(H)=C(H)-C}\equiv\text{C-SiMe}_3\}]$

43.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Umsetzungen der Dialkine **32**, **33** und **35** führt die Verwendung des *E*-Bis(alkinyl)alkens **34** nicht zur Bildung eines Platinalkinkomplexes. Stattdessen wird in diesem Fall nur die C=C-Doppelbindung angegriffen (Abb. 27). Diese Selektivität ist bemerkenswerterweise unabhängig von der verwendeten Menge an  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**23**).

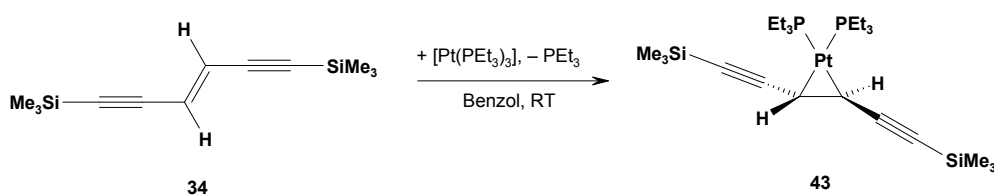


Abbildung 27: Reaktion von **34** mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .

Wie für ein symmetrisches Molekül erwartet, zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **43** nur ein Singulett (14.81 ppm,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3539$  Hz) für beide Phosphorkerne. Damit im Einklang ist die Beobachtung, dass im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Protonen der Trimethylsilylgruppen ebenso nur ein Singulett (0.21 ppm) detektiert wird. Weiterhin sind drei Multipletts für die

PEt<sub>3</sub>-Liganden zu sehen (CH<sub>2</sub>: 0.93 ppm, CH<sub>3</sub>: 1.59, 1.68 ppm). Das Protonensignal der an das Platinfragment koordinierten Alkeneinheit wird bei 3.12 ppm aufgelöst und ist durch die Kopplungen zu Phosphor und Platin aufgespalten. Die deutliche Verschiebung zu höherem Feld gegenüber dem Edukt **34** (6.13 ppm)<sup>[90]</sup> steht im Einklang mit dem sp<sup>3</sup>-Charakter der beiden CH-Einheiten und spricht für die Formulierung einer Platinacyclopropanespezies. Die zugehörige <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Resonanz kann entsprechend bei relativ hohem Feld (31.22 ppm) detektiert werden. Die Kohlenstoffkerne der C≡C-Dreifachbindungen ergeben zwei Signale bei 80.48 und 114.33 ppm und liegen damit im Bereich der entsprechenden Eduktsignale (**34**: 101.1, 103.6 ppm).

Genau wie die NMR-spektroskopischen Daten sprechen auch die schwingungsspektroskopischen Befunde für die vorgeschlagene Konstitution (Abb. 27). Das IR-Spektrum (Festkörper) von **43** zeigt im Bereich zwischen 1700 und 2200 cm<sup>-1</sup> (siehe Abschnitt 1.2) nur eine breite Resonanz bei 2114 cm<sup>-1</sup>. Diese wird nach Vergleich mit den Daten des unsubstituierten Dialkins **34** (ν<sub>C=C</sub> = 2110, 2158 cm<sup>-1</sup>)<sup>[90]</sup> der C≡C-Streckschwingung zugeordnet. Dagegen findet sich keine Bande, welche der C=C-Streckschwingung (**34**: ν<sub>C=C</sub> = 1748 cm<sup>-1</sup>)<sup>[90]</sup> entsprechen würde.

Eine mögliche Erklärung für die bevorzugte Koordination an die Doppelbindung liefert ein Vergleich der entsprechenden Gruppenelektro negativitäten. An der C=C-Doppelbindung von **34** befinden sich zwei stark elektronegative Alkynylsubstituenten (EN<sub>C=CH</sub> = 3.10)<sup>[116]</sup>, während an den C≡C-Dreifachbindungen eine elektronenschiebende Trimethylsilylgruppe (EN = 2.06)<sup>[117]</sup> gebunden ist. Weiterhin ist bekannt, dass Metallkomplexe elektronenarmer Alkine und Alkene aufgrund der stärkeren π-Rückbindung vom Metall zum Liganden besonders stabil sind.<sup>[101;118-120]</sup> Entsprechend kann durch die Reaktion von Z-Me<sub>3</sub>Si-C≡C-C(H)=C(H)-C≡C-SiMe<sub>3</sub> mit einem elektronenreichen Osmiumfragment ein mit **43** verwandter Alkenkomplex erhalten werden.<sup>[121]</sup> Man sollte allerdings auch erwähnen, dass Endiine wie **34** häufiger als 4-Elektronendonoren in Clusterkomplexen fungieren und zwei Metallfragmente über eine C≡C-Dreifachbindung verbrücken.<sup>[122;123]</sup>

Mit den hier beschriebenen Daten kann die weiter oben aufgeworfene Frage (vgl. Kapitel 1.1 und 1.2), warum sich die einfach diborierten Verbindungen **28–31** ausgehend vom [3]Ferrocenophan **15** nur in Anwesenheit eines Überschusses Dialkin sauber bilden, beantwortet werden. Ein Vergleich der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten zeigt, dass bei der Synthese von

**28–31** annähernd äquimolare Mengen der einkernigen Platinkomplexe **40a–42a** bzw. **43** sowie geringe Mengen der zweikernigen Komplexe **40b–42b** gebildet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass das bei der Reaktion freiwerdende Komplexfragment  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  bevorzugt an die unsubstituierten Dialkine koordiniert. Eine Koordination an die Bis(boryl)alkenylalkine **28–31** findet demnach nur statt, wenn die platinhaltige Spezies **15** bzw. **23** (vgl. Abb. 23) im Überschuss eingesetzt wird (siehe Abschnitt 1.2).

### 1.5 Versuchte Synthese von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{R})\text{C}=\text{C}-]_2$

**44**: R = Me; **45**: R = Ph.

Nach der erfolgreichen einfachen Diborierung verschiedener Dialkine wird nun versucht, die entsprechenden doppelt diborierten Produkte darzustellen. Hier fällt auf, dass die Reaktion von **32** oder **33** selbst mit einem Überschuss des [3]Ferrocenophans **15** nicht zu einer doppelten Diborierung des Dialkins führt (Abb. 28).

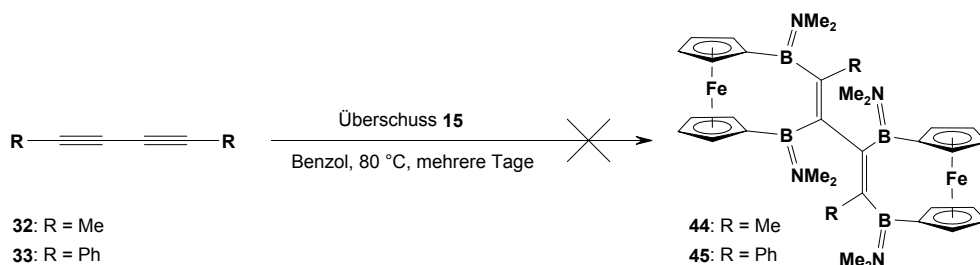


Abbildung 28: Versuchte doppelte Diborierung von **32** und **33**.

Statt des erwarteten Tetrakis(boryl)dialkens **45** wird bei der Umsetzung von **33** neben dem einfach diborierten Komplex **39** nur eine Reihe bekannter ( $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_n]$ ,  $n = 3, 4$ ) sowie unbekannter Nebenprodukte erhalten. Eine deutliche Trübung der Reaktionslösung zeigt außerdem die Bildung von elementarem Platin an. Die entsprechende Reaktion von 2,4-Hexadiin (**32**) liefert analoge Ergebnisse. In späteren Experimenten zeigte sich, dass schon beim Erhitzen von **15** in Lösung eine Reaktion eintritt (siehe Abschnitt 6). Auch die Verwendung des zweikernigen Platinkomplexes **41b** als Syntheseäquivalent für **33** führt nicht zum gewünschten Tetrakis(boryl)dialken **45** (Abb. 29). Bei der Reaktion von **41b** mit zwei Äquivalenten **6** wird bereits bei Raumtemperatur eine 1 : 1 Mischung von **39** und **15** erhalten.

Beim Erhitzen auf 80 °C färbt sich die Lösung dunkel und mittels NMR-Spektroskopie kann das bereits erwähnte Produktgemisch detektiert werden.

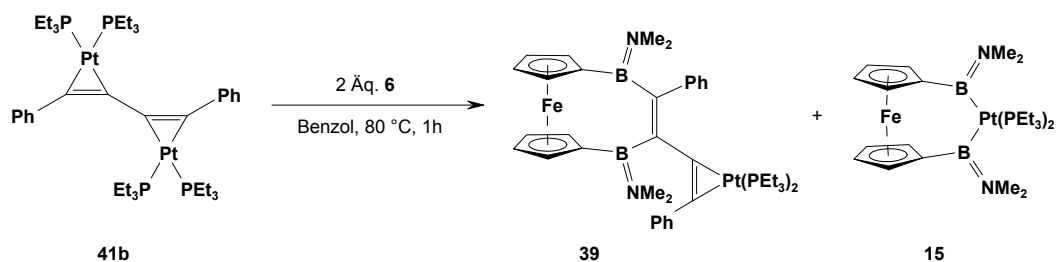


Abbildung 29: Versuchte doppelte Diborierung von **41b**.

Anzunehmen ist, dass die Zielmoleküle **44** und **45** aufgrund sterischer Wechselwirkungen zwischen den Dimethylaminogruppen und den terminalen Substituenten des Dialkins nicht gebildet werden können (Abb. 30).

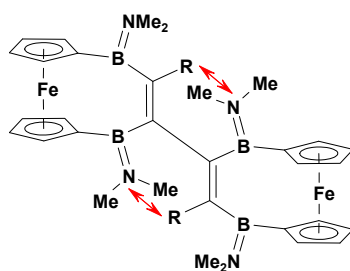


Abbildung 30: Veranschaulichung der sterischen Überfrachtung in den hypothetischen Tetrakis(boryl)dialkenen **44** (R = Me) und **45** (R = Ph).

## 1.6 Synthese von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{H})=]_2$

**46**: pR,pR / pS,pS; **47**: pR,pS.

Um die Vermutung zu überprüfen, dass sterische Gründe für das Scheitern der zweifachen Diborierung von **32** und **33** verantwortlich sind, wird nun das über einen Ethylenspacer verbrückte Dialkin **34** eingesetzt. Die Umsetzung von **34** mit zwei Äquivalenten **6** und 20 mol% **23** bei 90 °C in Benzol führt innerhalb von sechs Tagen zum vollständigen Umsatz der Edukte (Abb. 31, a). Verwendet man hingegen nur 10 mol% Katalysator, so erhöht sich die Reaktionsdauer auf 12 d. Gegen Ende der Reaktion kann die

Bildung eines gelben Niederschlags beobachtet werden. Eine alternative Methode zur Darstellung von **46**/**47** stellt die Umsetzung von **34** mit zwei Äquivalenten des [3]Ferrocenophans **15** dar (Abb. 31, b). In diesem Fall ist die Reaktionszeit erwartungsgemäß viel niedriger und bereits nach 1 h sind alle Edukte umgesetzt.

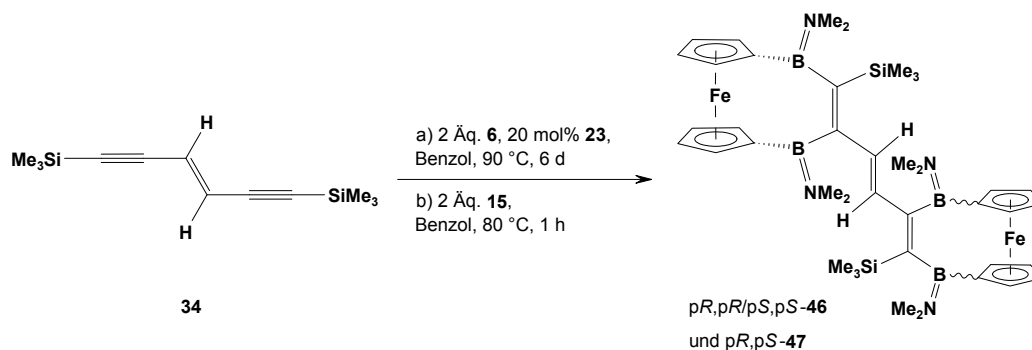


Abbildung 31: Synthese von **46** und **47** durch doppelte Diborierung von **34**.

Die spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt die Bildung von zwei sehr ähnlichen Produkten an. Mittels NMR-Spektroskopie kann ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um das bereits bekannte Produkt der einfachen Diborierung (**30**, siehe Abschnitt 1.1) handelt. Auffällig ist, dass das Verhältnis, in dem die beiden Produkte gebildet werden, nicht konstant ist, sondern von der Konzentration der Reaktionslösung abhängt (siehe unten). Die Bildung zweier Produkte steht im Einklang mit den Ergebnissen, welche aus den Molekülstrukturen von **29** (Abb. 18, 19) und **39** (Abb. 22) abgeleitet wurden. So kann man davon ausgehen, dass die Kombination zweier chiraler Bis(boryl)alkenyl-Fragmente zur Bildung von Diastereomeren führt.<sup>[124]</sup>

Das Entfernen des Lösungsmittels aus der Reaktionslösung führt zuerst zu einer Isomerenmischung. Wäscht man anschließend mit Pentan und trocknet den Rückstand im HV, so kann analysenreines **47** in einer Ausbeute von 56% isoliert werden. Engt man die Waschlösung bis zur Trockne ein und extrahiert mit Hexan, ergibt sich nach Filtration und Kristallisation bei  $-30\text{ °C}$  reines **46** in mäßigen Ausbeuten. Durch Einengen der Mutterlauge können zwar weitere Produktchargen erhalten werden, jedoch sind diese zunehmend mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  und  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  verunreinigt. Hier wird bereits deutlich, dass die beiden Diastereomere eine stark unterschiedliche Löslichkeit besitzen. So ist **46** sehr gut löslich in üblichen polaren ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), aromatischen (Benzol, Toluol) und aliphatischen



(Hexan, Pentan) Lösungsmitteln, während **47** selbst in polaren, halogenierten Lösungsmitteln nur mäßig und in unpolaren Lösungsmitteln beinahe unlöslich ist.

Die NMR-Daten beider Diastereomere sprechen für die vorgeschlagene Zusammensetzung (Abb. 31). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen im Bereich von 2.7 bis 3.0 ppm jeweils vier charakteristische Singulets für die Protonen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen. Durch VT-NMR-Studien bis  $100\text{ }^\circ\text{C}$  konnte keine Koaleszenz festgestellt werden, weshalb von partiellem Doppelbindungscharakter in der B–N-Bindung ausgegangen werden kann (vgl. Abschnitt 1.1). Neben diesen Signalen kann jeweils ein Singulett (**46**: 0.06 ppm; **47**: 0.07 ppm) sowie eine Reihe von Multipletts (**46**: 3.88–4.26 ppm; **47**: 3.90–4.26 ppm) für die Protonen der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen und der Cp-Ringe detektiert werden. Für die Spacereinheit wird jeweils ein Singulett im olefinischen Bereich (**46**: 6.63 ppm; **47**: 6.64 ppm) aufgelöst. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten lassen sich völlig analog zu den Protonenspektren auswerten. Neben den im erwarteten Bereich detektierten Signalen für die an Silicium und Stickstoff gebundenen Methylgruppen kann eine Reihe von Singulets den CH-Einheiten der Cp-Ringe zugeordnet werden. Die borgebundenen *ipso*-C-Atome können nicht aufgelöst werden. Die Signale der Bis(boryl)alken-Kohlenstoffatome können mit Hilfe von  $^{13}\text{C}$ – $^1\text{H}$ -Fernkopplungsexperimenten (*HMBC*) als stark verbreiterte, zu tiefem Feld verschobene Signale (**46**: 158.88, 166.81 ppm; **47**: 158.65, 167.01 ppm) detektiert werden. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für alle vier Borkerne jeweils nur eine breite Resonanz bei 40.7 (**46**) bzw. 40.3 ppm (**47**), die analog zu anderen [4]Diboradicaferrocenophanen,<sup>[77]</sup> im Vergleich zur Ausgangssubstanz **6** ( $\delta^{11}\text{B} = 44.4\text{ ppm}$ ),<sup>[57]</sup> leicht zu hohem Feld verschoben ist.

Der endgültige Beweis für das Vorliegen von Diastereomeren kann mittels Röntgenbeugung erhalten werden (Abb. 32, 33). Hier zeigt sich, dass beide Isomere jeweils zwei chirale Ebenen besitzen. Diese bestehen, analog **28** (siehe Abschnitt 1.1), aus dem Bis(boryl)alken-Fragment und dem direkt gebundenen Silicium- und Kohlenstoffatom (Abb. 19). Für ein Molekül mit zwei Chiralitätselementen sind maximal  $2^2 = 4$  Stereoisomere und damit zwei Paare von Diastereomeren denkbar.<sup>[124]</sup> Die einzelnen Stereoisomere unterscheiden sich durch die Stellung der Ferrocenyeinheiten bezüglich der Ebene, welche durch die Hexatrieneinheit ( $\text{C1}=\text{C2}-\text{C3}=\text{C4}-\text{C5}=\text{C6}$ ) aufgespannt wird (Abb. 34). Die Deskriptoren *pR,pR*, *pS,pS*, *pR,pS*

und  $pS,pR$  können entsprechend der CIP-Regeln für planare Chiralität<sup>[92]</sup> zugewiesen werden. Es kommt in diesem Fall zur Bildung zweier Diastereomere (**46** und **47**), wobei Ersteres chiral ist und als Racemat aus den beiden Enantiomeren  $pR,pR$ -**46** und  $pS,pS$ -**46** kristallisiert. Die beiden anderen, prinzipiell denkbaren Enantiomere  $pR,pS$ -**47** und  $pS,pR$ -**47** stellen nur zwei Rotationsisomere einer Verbindung dar, die durch ein Inversionszentrum ineinander überführt werden können. Das zweite Diastereomer (**47**) stellt somit eine achirale *meso*-Verbindung dar.<sup>[124]</sup>

Die asymmetrische Einheit von **46** enthält zwei unabhängige Moleküle. Da sich aber die Bindungslängen und -winkel kaum unterscheiden, soll im Folgenden exemplarisch nur eins der Moleküle diskutiert werden.

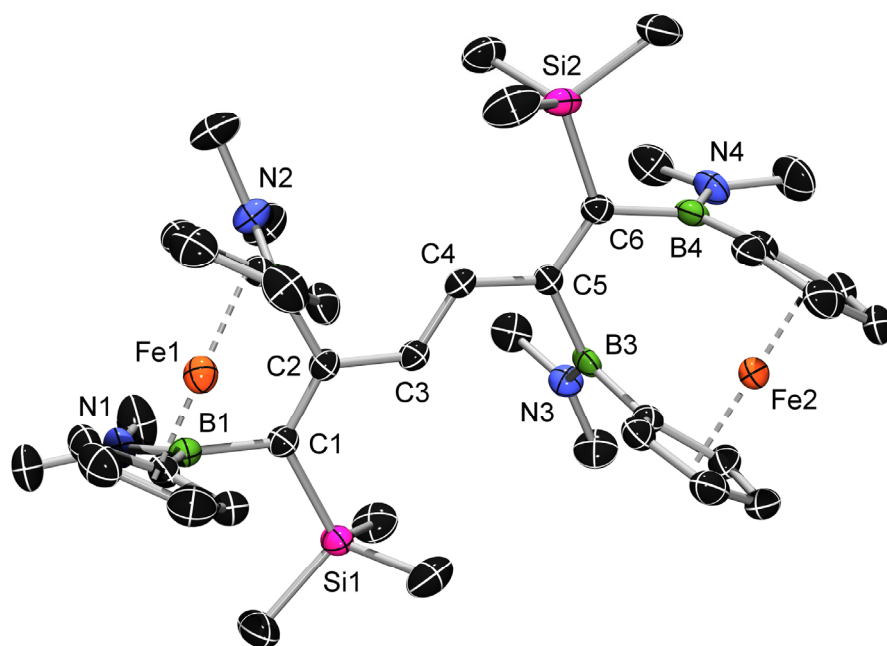


Abbildung 32: Molekülstruktur von  $pS,pS$ -**46**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1–C2: 1.366(3); C2–C3: 1.462(3); C3–C4: 1.340(3); C4–C5: 1.464(3); C5–C6: 1.363(3); B1–N1: 1.396(3); B2–N2: 1.395(3); B3–N3: 1.399(3); B4–N4: 1.395(3); C1–C2–C3–C4: 173.2(2); C3–C4–C5–C6: 179.9(2); C1–C2–C5–C6: 171.2; C2–C3–C4: 123.5(2); C3–C4–C5: 121.4(2);  $\alpha$ : 1.7 / 1.5;  $\delta$ : 178.8 / 179.1;  $\gamma$ : 4.3 / 3.3.

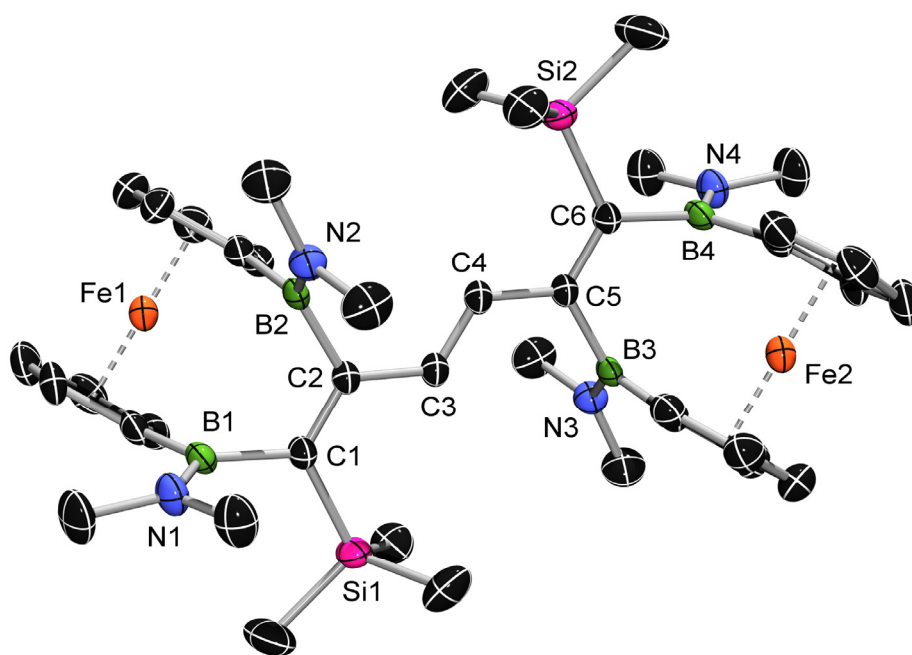


Abbildung 33: Molekülstruktur von *pR,pS*-**47**. Wasserstoffatome sowie ein fehlgeordnetes Chloroformmolekül sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1–C2: 1.368(3); C2–C3: 1.466(3); C3–C4: 1.349(5); C4–C5: 1.466(3); C5–C6: 1.368(3); B1–N1: 1.408(4); B2–N2: 1.396(4); B3–N3: 1.396(4); B4–N4: 1.408(4); C1–C2–C3–C4: 176.5(3); C3–C4–C5–C6: 176.5(3); C1–C2–C5–C6: 180.0; C2–C3–C4: 124.8(3); C3–C4–C5: 124.8(3);  $\alpha$ : 1.2 / 1.2;  $\delta$ : 178.9 / 178.9;  $\gamma$ : 2.2 / 2.2.

Beide Diastereomere kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*<sub>1</sub>. Isomer **46** nimmt jedoch eine *syn*-Konformation ein ( $\text{Fe1}\cdots\text{Fe2} = 8.7 \text{ \AA}$ ), während **47** in einer gestreckteren Form ( $\text{Fe1}\cdots\text{Fe2} = 10.0 \text{ \AA}$ ) kristallisiert (Abb. 33). Dieses Verhalten wirkt sich deutlich auf die Löslichkeit der Isomere aus (siehe oben). Die zentrale C=C-Doppelbindung ist in beiden Diastereomeren *E*-konfiguriert und liegt mit einer Bindungslänge von 1.340(3) Å (**46**) bzw. 1.349(5) Å (**47**) im erwarteten Bereich.<sup>[115]</sup> Wie angenommen sind die Ferrocenophaneinheiten annähernd ungespannt. Die Kippwinkel  $\alpha$  zeigen Werte von 1.6 / 1.5° (**46**) bzw. 1.2 / 1.2° (**47**) im Vergleich zu 12.8 bzw. 5.0° bei den Ausgangsmaterialien **6**<sup>[66]</sup> und **15**.<sup>[77]</sup> Analog dazu liegen die Deformationswinkel  $\delta$  mit 178.8 / 179.1° (**46**) bzw. 178.9 / 178.9° (**47**) sehr nahe an den 180° des ungespannten Ferrocens.<sup>[125]</sup> Wie in den weiter

oben beschriebenen Verbindungen **28** und **39** (Abb. 18, 22) stehen die Cp-Ringe annähernd ekliptisch zueinander, was sich am Torsionswinkel ( $\gamma \approx 2-4^\circ$ ) ablesen lässt.

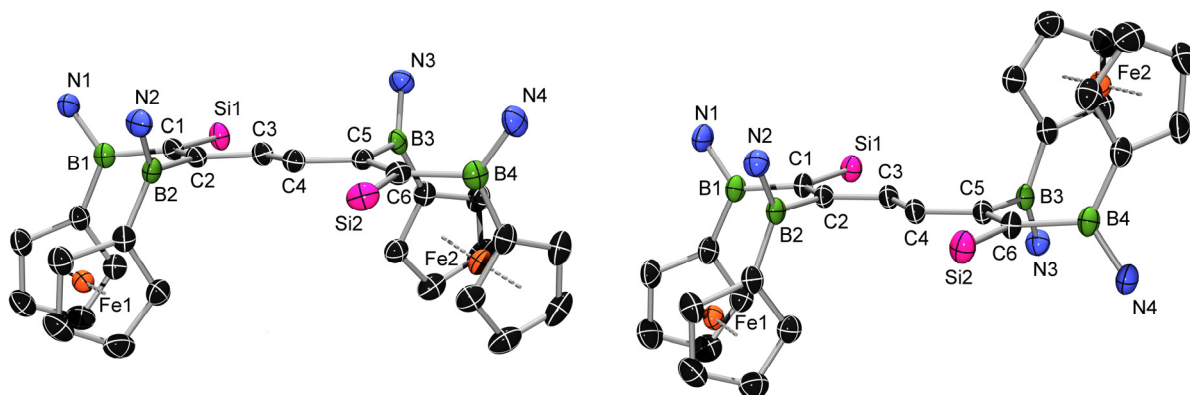


Abbildung 34: Vereinfachte Darstellung der Molekülstrukturen von *pS,pS*-**46** (links) und *pR,pS*-**47** (rechts). Wasserstoffatome sowie an Silicium und Stickstoff gebundene Methylgruppen sind nicht gezeigt. Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit.

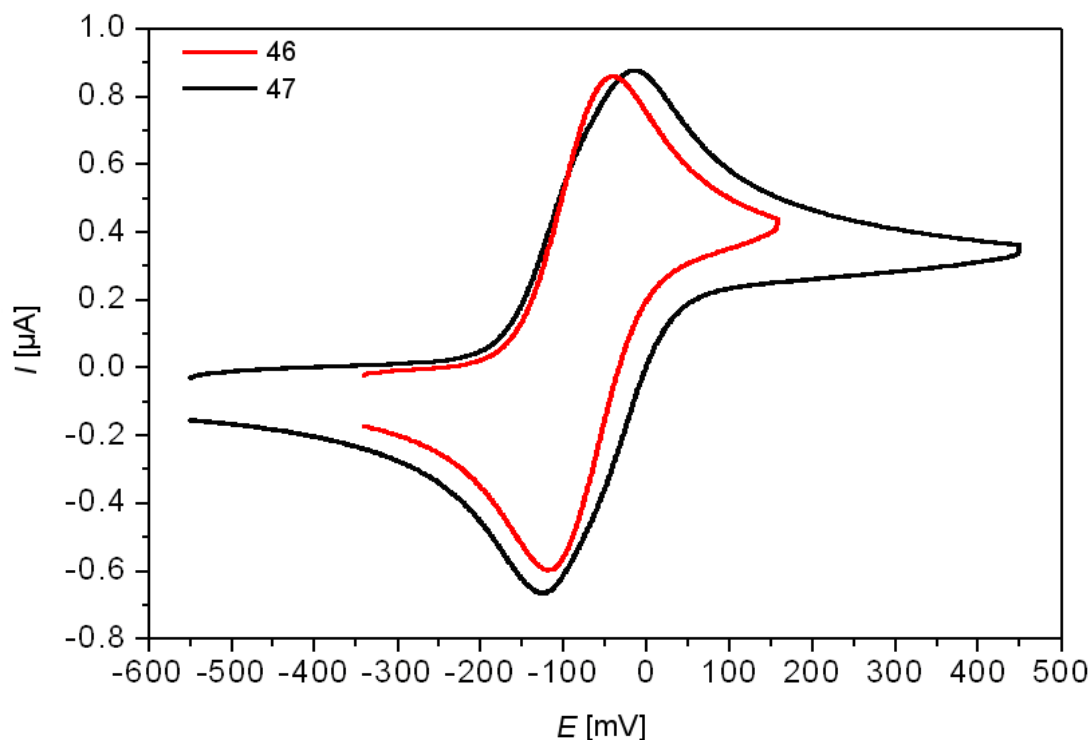


Abbildung 35: Cyclovoltammogramme (Oxidation) von **46** (rot,  $c = 0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und **47** (schwarz,  $c = 0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) vs. Ferrocen/Ferrocenium ( $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0.2 \text{ M } [\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Da die beiden Isomere je zwei durch ein konjugiertes Gerüst miteinander verbundene redoxaktive Ferrocenophanfragmente aufweisen, ist das Ausmaß der elektrochemischen Kommunikation zwischen den beiden Eisenzentren von großem Interesse. Aus diesem Grund werden **46** und **47** elektrochemisch durch Cyclovoltammogramme ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , vs. Ferrocen/Ferrocenium) untersucht.

Hierbei ergab sich für beide Isomere jeweils ein vollständig reversibler Redoxprozess (Abb. 35) bei  $E_{1/2} = -80 \text{ mV}$  (**46**) bzw.  $E_{1/2} = -70 \text{ mV}$  (**47**). Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die vergleichbarer Ferrocen-basierter Systeme.<sup>[126-128]</sup> Aus dem Auftreten nur einer Welle lässt sich schließen, dass keine signifikante Kommunikation zwischen den beiden Eisenzentren vorhanden ist. Für diesen Fall wäre im CV-Spektrum das Vorhandensein einer zweiten Redoxwelle bei höherer Spannung zu erwarten.<sup>[127]</sup> Für die vernachlässigbare Kommunikation zwischen den Eisenzentren kann es verschiedene Gründe geben. So fällt beim Betrachten der Molekülstrukturen (Abb. 32–34) auf, dass die freien  $p_z$ -Orbitale der Boratome annähernd senkrecht zur Ebene des Hexatriengerüsts ( $\text{C1}=\text{C2}-\text{C3}=\text{C4}-\text{C5}=\text{C6}$ ) stehen. In **46** beträgt der Winkel zwischen der Ebene  $\text{B1}-\text{C1}-\text{C2}-\text{B2}$  und der Bindungsebene um B1  $85.3^\circ$  ( $88.0^\circ$  im Falle von  $\text{B3}-\text{C5}-\text{C6}-\text{B4}$  und B4) und in **47** haben die entsprechenden Winkel einen Wert von jeweils  $78.6^\circ$ . In beiden Fällen sollte die Konjugation deutlich eingeschränkt sein.<sup>[129]</sup> Jäkle *et al.* konnten zeigen, dass in einem ähnlichen System ein  $\text{NMe}_2$ -Substituent durch Lieferung von Elektronen in das unbesetzte  $p_z$ -Orbital des Bors dessen Lewis-Azidität deutlich herabsetzt und somit die elektrochemische Kommunikation über das Boratom hinweg verringert.<sup>[130]</sup> Aufgrund der nicht vorhandenen Kommunikation zwischen den beiden Eisenzentren stellen **46** und **47** Vertreter der Klasse I nach der Robin-Day-Klassifikation<sup>[131]</sup> dar.

Weitere Experimente haben gezeigt, dass sich die Diastereomere **46** und **47** leicht ineinander umwandeln lassen. Erhitzt man eine stark verdünnte Lösung von diastereomerenreinem **46** oder **47**, so stellt sich nach vier Tagen bei  $60^\circ\text{C}$  ein Diastereomerenverhältnis von 1 : 1 ein. Die Zeit und das Verhältnis sind unabhängig davon, ob die Reaktion in Benzol oder Dichlormethan durchgeführt wird. Bei Erhöhung der Temperatur auf  $80^\circ\text{C}$  stellt sich dasselbe Verhältnis bereits nach 11 h ein. Interessant ist weiterhin, dass die Zugabe von 50 mol%  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  keinen Einfluss auf Dauer oder Diastereomerenverhältnis hat. Im Falle einer höher konzentrierten Lösung fällt beim Erhitzen das schlechter lösliche Isomer **47** aus,

wodurch sich **46** in Lösung anreichert. Filtriert man anschließend **47** ab, so stellt sich nach Erhitzen der resultierenden Lösung wiederum ein Verhältnis von 1 : 1 ein. Auf diese Weise wird auch verständlich, warum **47** in einer Ausbeute von 56% isoliert werden kann (siehe oben).

Um die Isomerisierung genauer quantifizieren zu können, werden kinetische Messungen durchgeführt. Eine Lösung von **47** in Toluol-D<sub>8</sub> ( $[47]_0 = 2.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) wird im NMR-Gerät auf 80 °C erhitzt und die Reaktion mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Aus den erhaltenen Daten wird ein  $\ln[47]$ - $t$ -Diagramm (Abb. 36) erstellt. Die ermittelte Ausgleichsgerade zeigt, dass eine Reaktion erster Ordnung vorliegt und die Geschwindigkeitskonstante  $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  beträgt. Diese entspricht einer freien Reaktionsenthalpie (= Gibbs-Energie)  $\Delta G_{80}^\ddagger$  von  $98.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die ersten drei Messungen wurden aufgrund eines noch nicht stabilen Shims nicht in die Berechnung einbezogen. Auch wurden nur Messpunkte bis zu einem Reaktionsumsatz von 75% berücksichtigt, da danach keine vollständige Löslichkeit mehr vorhanden war.

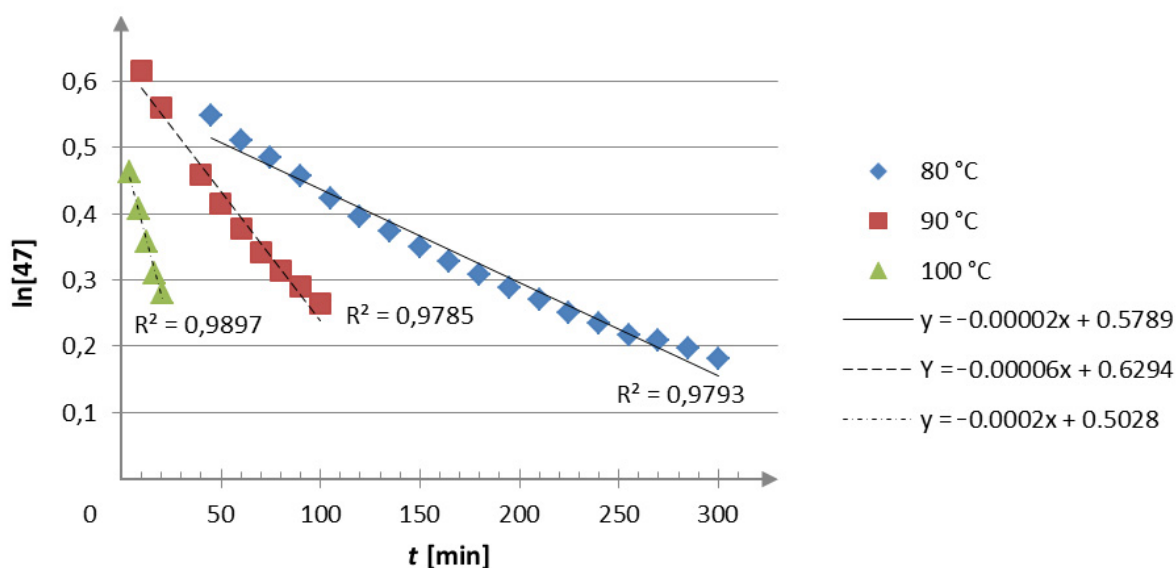


Abbildung 36:  $\ln[47]$ - $t$ -Diagramm bei  $T = 80$  (grün),  $90$  (rot) und  $100$  °C (blau).

Das NMR-Experiment wird anschließend bei  $90$  und  $100$  °C ( $[47]_0 = 2.3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) wiederholt. Bei  $90$  °C wird das konstante Diastereomerenverhältnis nach vier Stunden erreicht und die Auswertung ergibt Werte von  $6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $97.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für die Geschwindigkeitskonstante und die freie Reaktionsenthalpie. Erwartungsgemäß verläuft die

Reaktion bei 100 °C nochmals wesentlich schneller und erreicht das Ende bereits nach 1.5 h. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt  $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  entsprechend einem  $\Delta G^\ddagger$  von  $97.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

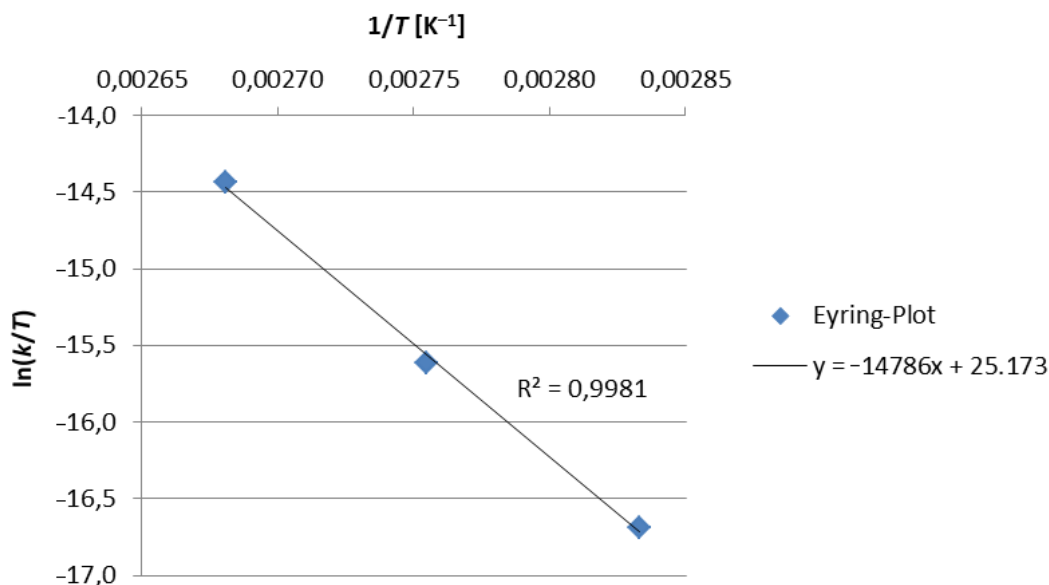


Abbildung 37:  $\ln(k/T)$ - $1/T$ -Diagramm (Eyring-Plot).

Mit Hilfe eines Eyring-Plots (Abb. 37) wird anschließend der Wert der Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  zu  $122.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bestimmt. Für die Reaktionsentropie  $\Delta S^\ddagger$  ergibt sich ein Wert von  $69.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Um den Mechanismus dieser interessanten Isomerisierungsreaktion genauer verstehen zu können, werden zusätzlich quantenchemische Methoden angewandt. Dazu werden Rechnungen sowohl an den drei vereinfachten Modellsystemen  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NH}_2)\}_2\text{C}_2\text{H}_2]$  (**I**, Abb. 38),  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NH}_2)\}_2\text{C}=(\text{SiMe}_3)\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2]$  (**II**) und  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=(\text{SiMe}_3)\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2]$  (**III**) als auch an den isolierten Komplexen **46** und **47** durchgeführt. Deren optimierte Geometrien ähneln stark den röntgenographisch bestimmten Strukturen. Weiterhin fällt auf, dass die berechneten SCF- Energien von **46** und **47** mit einem Unterschied  $\Delta E < 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  fast gleich sind (Tabelle 4). Dieses Ergebnis erklärt die im Experiment beobachtete Einstellung eines 1 : 1 Verhältnisses.

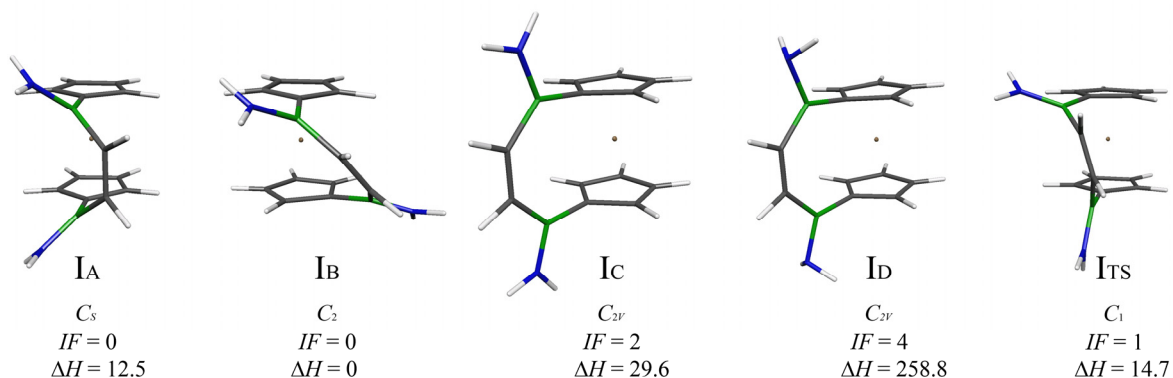


Abbildung 38: Optimierte Geometrien der Modellspezies  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NH}_2)\}_2\text{C}_2\text{H}_2]$  (**I**). Angegeben sind die Punktgruppe, die Anzahl der imaginären Frequenzen ( $= IF$ ) und der Energieunterschied zum globalen Minimum **IB** in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Für die Umwandlung von **46** in **47** oder umgekehrt muss eines der Ferrocenophanfragmente einen Prozess durchlaufen, der es in sein Spiegelbild überführt – ein entsprechendes Paar aus Bild und Spiegelbild (**IA**, **IA'**) ist in Abb. 39 dargestellt. Man sollte erwähnen, dass im Fall der dort verwendeten Modellspezies **I** Bild und Spiegelbild identische Moleküle darstellen.

Tabelle 4: Absolute Energien  $E_h$  in Hartree und Energieunterschiede  $\Delta E$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Verbindung	$E_h$ [Hartree]	$\Delta E$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
<b>IA</b>	-748.9632057136	12.5 bzgl. <b>IB</b>
<b>IB</b>	-748.9679815149	
<b>IC</b>	-748.9566985336	29.6 bzgl. <b>IB</b>
<b>ID</b>	-748.8694190942	258.8 bzgl. <b>IB</b>
<b>ITS</b>	-748.9623981003	14.7 bzgl. <b>IB</b>
<b>IIA</b>	-1235.050064519	
<b>IIB</b>	-1235.040228723	25.8 bzgl. <b>IIA</b>
<b>IIIA</b>	-1392.271754529	
<b>IIIB</b>	-1392.248045400	62.2 bzgl. <b>IIIA</b>
<b>46</b>	-2705.953573260	0.6 bzgl. <b>47</b>
<b>47</b>	-2705.953791529	



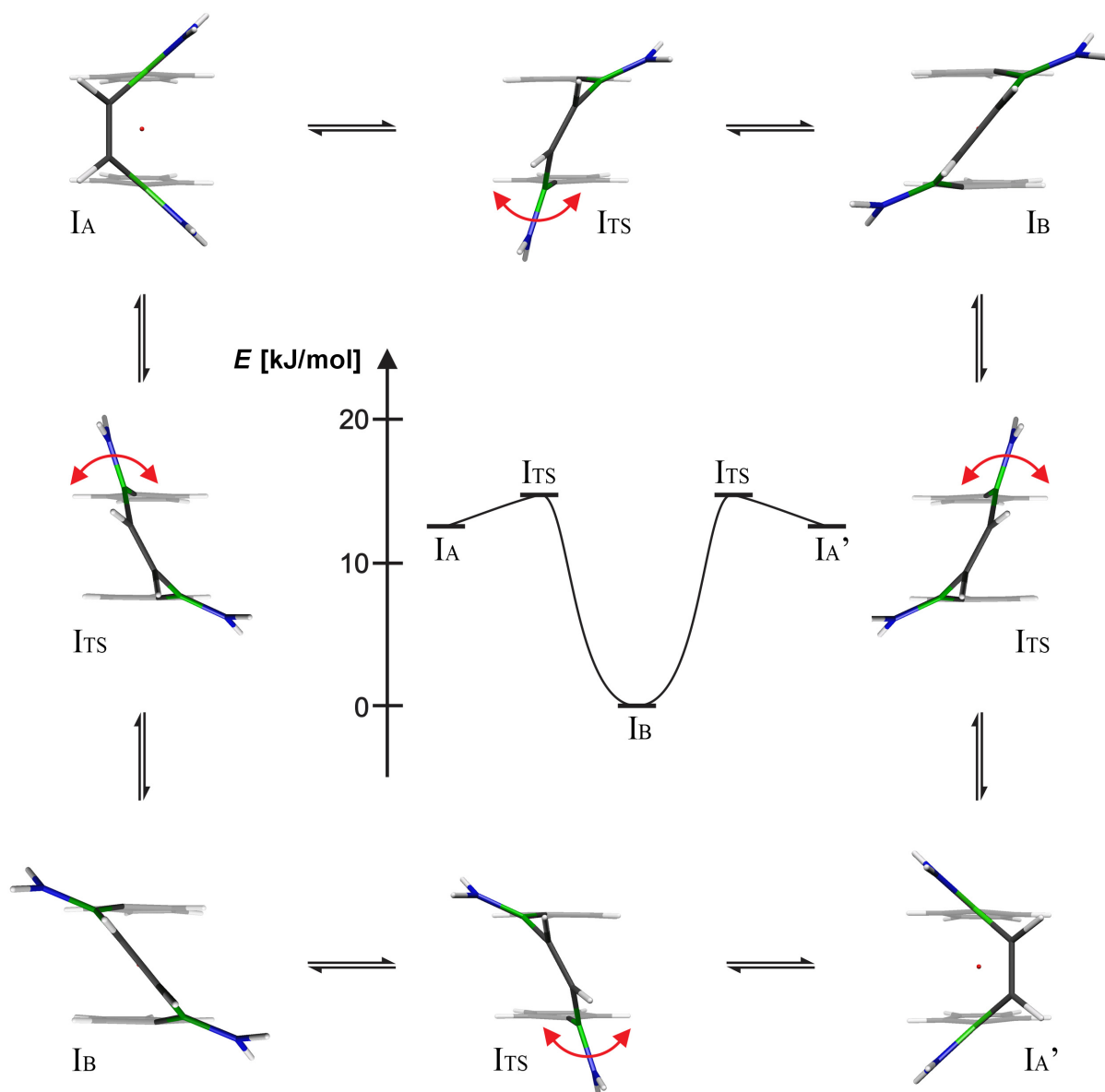


Abbildung 39: Postulierter Mechanismus und Reaktionsprofil der Isomerisierungsreaktion **46** / **47** basierend auf der Modells substanz **I** (Energien in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Das  $C_3$ -symmetrische Konformer **IA**, dessen Geometrie der mittels Röntgenbeugung gefundenen Strukturen von **46** und **47** entspricht, wurde als Startpunkt für die Isomerisierungsreaktion gewählt (Abb. 39). Als absolutes Minimum wurde jedoch die  $C_2$ -symmetrische Struktur **IB** identifiziert, die um  $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  stabiler ist als **IA**. Das  $C_{2v}$ -symmetrische **IC** (Abb. 38) ist zwar gegenüber **IB** ebenfalls nur um  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  destabilisiert, kommt jedoch aus anderen Gründen nicht als Zwischenstufe bei der Isomerisierung von **46** / **47** in Betracht. Im Falle größerer Substituenten an der Bis(boryl)alkeneinheit würden diese nämlich in eine sterisch ungünstige koplanare Anordnung gezwungen, was zu einer Rotation der  $\text{NR}_2$ -Gruppen und somit zum Wegfallen

der stabilisierenden  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Bor führen würde. Der resultierende Zustand wäre energetisch wesentlich instabiler, was leicht an den signifikant höheren Energien der entsprechenden Strukturen der größeren Modellsubstanzen **II** und **III** (**ID**: 258 kJ·mol<sup>-1</sup>; **IID**: 715 kJ·mol<sup>-1</sup>; **IIID**: 773 kJ·mol<sup>-1</sup>) abgelesen werden kann.

Ein wesentlich plausiblerer Reaktionspfad wurde durch das weitere Absuchen der Hyperfläche der Basisverbindung **I** gefunden (Abb. 39). So kann man die Umwandlung zwischen **IA** und **IA'** als zweistufigen Prozess beschreiben. Das Umklappen einer Aminoborylgruppe auf die andere Seite der Alkeneinheit führt über einen niedrig liegenden Übergangszustand (**ITS**: 15 kJ·mol<sup>-1</sup>) zur  $C_2$ -symmetrischen Geometrie **IB**. Durch die Wiederholung dieses Vorgangs mit der anderen B=NR<sub>2</sub>-Einheit gelangt man zu **IA'**. Man sollte erwähnen, dass das Umklappen der beiden Aminoborylgruppen in der umgekehrten Reihenfolge einen dem eben geschilderten Vorgang entarteten Prozess darstellt. Im Falle der sterisch anspruchsvolleren Modelle **II** und **III** stellen, im Gegensatz zu **I**, nicht mehr **IIB** bzw. **IIIB** (Abb. 40) das absolute Minimum dar, sondern **IIA** bzw. **IIIA**. Die den mittels Röntgenbeugung bestimmten Festkörperstrukturen von **46** und **47** entsprechenden Strukturen sind um 26 bzw. 61 kJ·mol<sup>-1</sup> stabiler als **IIB** bzw. **IIIB**. Die theoretischen Befunde sind somit im Einklang mit den kinetischen Daten ( $\Delta H^\ddagger = 122.9$  kJ·mol<sup>-1</sup>). Aufgrund des zu erwartenden extrem hohen Rechenaufwands konnte der Übergangszustand dieser komplizierteren Modelle **II** und **III** jedoch nicht lokalisiert werden.

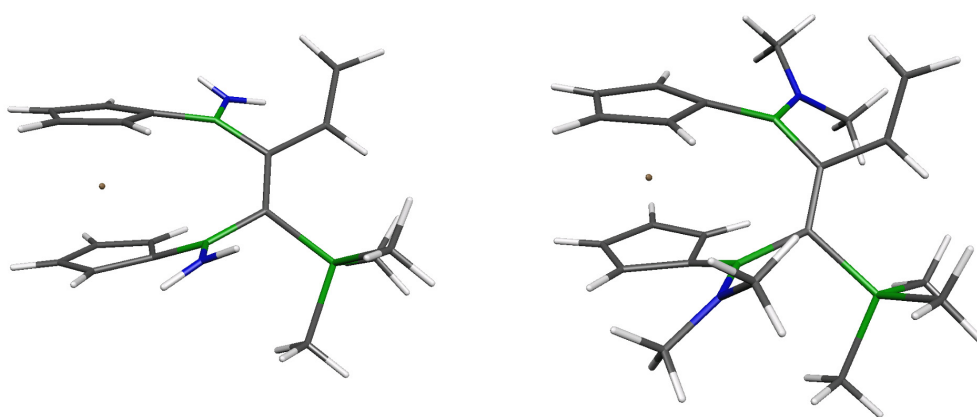


Abbildung 40: Graphische Darstellung von **IIIB** (links) bzw. **IIIB** (rechts).

## 1.7 Synthese von $[1,4\text{-}\{\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$

**48**: *pR,pR* / *pS,pS*; **49**: *pS,pR*.

Wenn statt dem ethylenverbrückten **34** das entsprechende phenylenverbrückte Dialkin **35** eingesetzt wird, erhält man ähnliche Ergebnisse. Die doppelte Diborierung mit zwei Äquivalenten des [3]Ferrocenophans **15** führt wiederum schon nach kurzer Zeit zur Bildung zweier Diastereomere **48** und **49** (Abb. 41, a). Im Gegensatz zur eben geschilderten doppelten Diborierung von **34** scheint eines der hier vorliegenden Diastereomere energetisch bevorzugt zu sein. So stellt sich auch bei starker Verdünnung ein Verhältnis von 1.3 : 1 zugunsten von **48** ein.

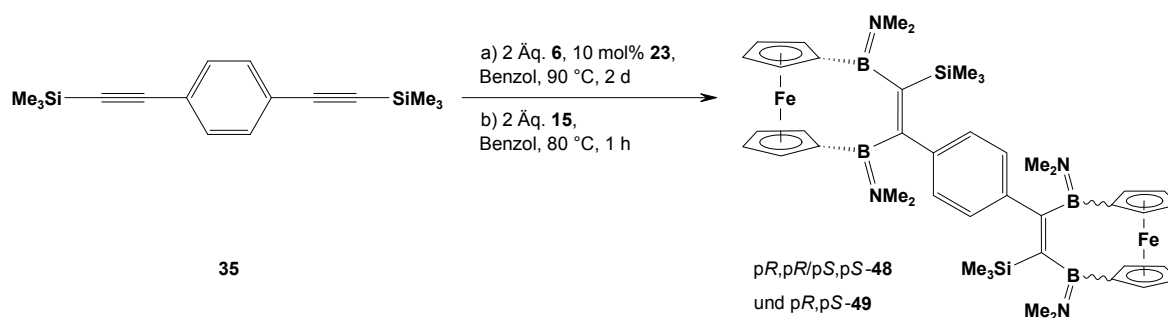


Abbildung 41: Synthese von **48** und **49** durch doppelte Diborierung von **35** unter stöchiometrischen und homogen-katalytischen Bedingungen.

Analog den bereits geschilderten Umsetzungen kann die Reaktion auch mit zwei Äquivalenten **6** unter Zusatz von katalytischen Mengen  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**23**) durchgeführt werden (Abb. 41, b). In diesem Fall verlängert sich die Reaktionsdauer auf zwei Tage, das gebildete Diastereomerenverhältnis bleibt jedoch bei 1.3 : 1. Die Reaktion kann außerdem schrittweise durchgeführt werden, indem man zuerst das Dialkin zum einfach diborierten Komplex **31** umsetzt (siehe Abschnitt 1.2) und diesen dann mit einem weiteren Äquivalent **15** bzw. **6** und katalytischen Mengen  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  umsetzt. Auch in diesem Fall erhält man ein Isomerenverhältnis von 1.3 : 1.

Wie bereits für die zuvor genannten [4]Ferrocenophane **46** und **47** gezeigt, lassen sich auch **48** und **49** ineinander umwandeln. Die Umwandlung findet hier allerdings unter viel milderen Bedingungen statt. So reicht es bereits aus, eine verdünnte Lösung eines der beiden

Diastereomere über Nacht bei Raumtemperatur zu lagern, um zum oben genannten Diastereomerenverhältnis von 1.3 : 1 zu gelangen. Erhitzt man die Probe auf 80 °C, verringert sich der Zeitraum auf 2 h.

Folglich muss bei der Aufarbeitung beachtet werden, die Substanzen nicht in Lösung zu erwärmen. Durch Kristallisation aus einer verdünnten Lösung in Hexan gelingt die Isolierung von diastereomerenreinem **48**, das zweite Isomer (**49**) kann hingegen nur leicht in Lösung angereichert werden.

Eine weitere Folge des dynamischen Verhaltens ist, dass nicht alle NMR-Signale zweifelsfrei zugeordnet werden können. Während die relativ kurzen <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Messungen an einer Lösung von diastereomerenreinem **48** durchgeführt werden können, lassen sich die im Folgenden diskutierten Signale für **49** lediglich aus dem Spektrum der Diastereomerenmischung entnehmen. Beide Diastereomere zeigen wie erwartet nur ein Singulett für die Protonen der Trimethylsilylgruppe (**48**: 0.33 ppm; **49**: 0.32 ppm) sowie vier Singulett für die Protonen der borgebundenen Aminomethyleinheiten (**48**: 2.55, 2.61, 2.79, 2.80 ppm; **49**: 2.57, 2.67, 2.79, 2.81 ppm). Wie für **46** / **47** kann auch hier in VT-NMR-Experimenten bis 100 °C keine Koaleszenz der Aminomethylsignale festgestellt werden. Die Signale der Cp-Protonen finden sich zwischen 4.19 und 4.64 ppm. Ein weiteres Singulett bei 7.54 ppm (**48**) bzw. 7.55 ppm (**49**) wird den Protonen der aromatischen Spacergruppe –C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>– zugeordnet. Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **48** zeigt nur ein breites Signal bei 41.1 ppm. Da das entsprechende Spektrum der Diastereomerenmischung analoge Ergebnisse liefert, ist davon auszugehen, dass die Boratome in **49** eine sehr ähnliche Verschiebung aufweisen. Ungleich schwerer fällt die Zuordnung der <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale. Durch die erhöhte Messzeit ist es hier nicht möglich, ein Spektrum von reinem **48** aufzunehmen. Durch Zuhilfenahme des bekannten Diastereomerenverhältnisses lassen sich allerdings die Signale der Trimethylsilylgruppe (**48**: 2.99 ppm; **49**: 3.00 ppm) den einzelnen Diastereomeren zuordnen. Analog kann auch mit den Signalen der *ipso*-C-Atome der Phenyleneinheit bei 145.52 (**48**) und 145.43 ppm (**49**) verfahren werden. Die CH-Signale der Spacereinheit sind vom Lösungsmittelsignal (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) verdeckt. Die Signale der Cp- und NMe<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome überlagern stark und können somit nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome der Bis(boryl)alkeneinheiten (C1 / C6 bzw. C2 / C4 in Abb. 42) lassen sich aufgrund <sup>13</sup>C–<sup>1</sup>H-Fernkopplungen zu den Protonen der Trimethylsilylgruppen (C1 / C6: 158.0 ppm)

bzw. des Phenylenspacers (für C2 / C4, 171.16, 171.30 ppm) detektieren. Da diese Signale sehr breit sind, ist allerdings keine Zuordnung zu einem der beiden Isomere möglich. Insgesamt sprechen die spektroskopischen Daten für das Vorliegen zweier diastereomerer [4]Diboradicaferrocenophane.

Der endgültige Beweis für die Konstitution von **48** kann durch das Bestimmen der Molekülstruktur im Feststoff mittels Röntgenbeugung geführt werden (Abb. 42). Analog zu **46** kristallisiert **48** als Racemat in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Den beiden Enantiomeren werden entsprechend der CIP-Nomenklatur<sup>[92]</sup> die Deskriptoren  $pR,pR$  und  $pS,pS$  zugeordnet. Die Struktur des zweiten Diastereomers (**49**) konnte aufgrund der bereits genannten Schwierigkeiten bei der sauberen Isolierung nicht bestimmt werden. Aufgrund der gefundenen Analogie **46** / **48** und der vergleichbaren NMR-Daten kann man jedoch davon ausgehen, dass **48** und **49** sich ähnlich zueinander verhalten wie **46** und **47**.

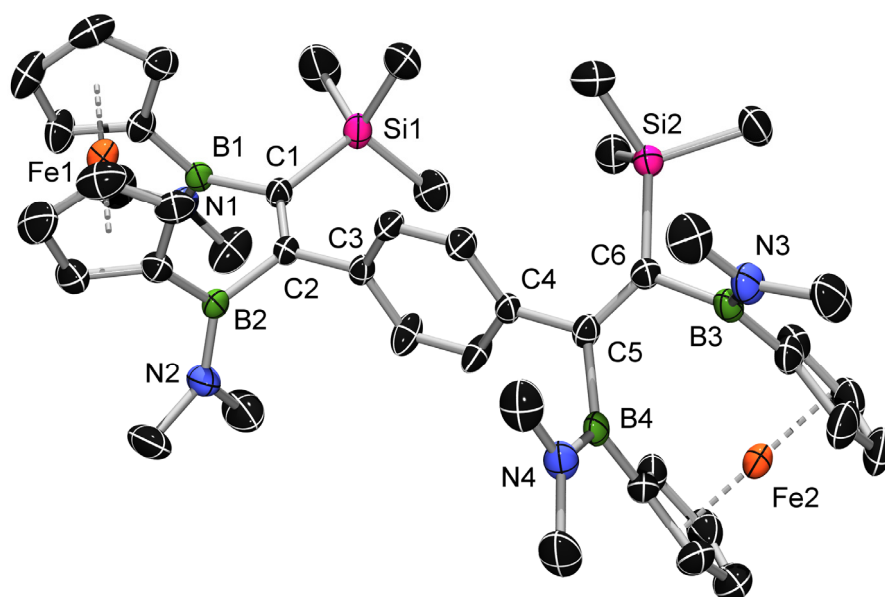


Abbildung 42: Molekülstruktur von  $pR,pR$ -**48**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1–C2: 1.355(4); C2–C3: 1.492(3); C4–C5: 1.506(3); C5–C6: 1.350(4); B1–N1: 1.401(4); B2–N2: 1.396(4); B3–N3: 1.394(4); B4–N4: 1.393(3); Si1–C1–C2: 127.3(2); C1–C2–C3: 123.8(2); C4–C5–C6: 122.7(2); C5–C6–Si2: 124.7(2); C1–C2–C5–C6: 31.9;  $\alpha$ : 1.1 / 2.2;  $\delta$ : 179.2 / 178.3;  $\gamma$ : 0.2 / 2.2.

Den größten Unterschied zwischen **48** und **46** / **47** stellt der Torsionswinkel C1–C2–C5–C6 dar. Dieser nimmt bei **48** einen Wert von 31.9° an und ist damit signifikant größer als bei **46** und **47**, wo Werte von 8.8° bzw. 0° abgelesen werden. Man kann annehmen, dass diese Abweichung sterischen Ursprungs ist. So sorgt der bei **48** vorhandene Phenylenspacer dafür, dass die beiden Ferrocenophanfragmente sich freier gegeneinander drehen können. Dazu passt auch, dass der Abstand zwischen den beiden Eisenzentren mit 12.2 Å noch größer ist als bei **47** (Fe1⋯Fe2 = 10.0 Å). Die Ferrocenophanfragmente zeigen bei **48** den Erwartungen entsprechend nur eine sehr schwache Ringspannung ( $\alpha = 1.1$  bzw. 2.2°). Die Cp-Ringe stehen fast perfekt ekliptisch, wie am Torsionswinkel  $\gamma$  (0.2° / 2.2°) abgelesen werden kann. Die C=C-Doppelbindungen der Bis(boryl)alkeneinheiten (C1–C2 und C5–C6) liegen mit Bindungslängen von 1.355(4) bzw. 1.350(4) Å im erwarteten Bereich. Die B–N-Abstände (1.393(3)–1.401(4) Å) lassen wiederum auf eine signifikante  $\pi$ -Beteiligung schließen, was mit den aus VT-NMR-Studien gewonnenen Daten im Einklang ist. Die restlichen geometrischen Parameter sind vergleichbar mit denen der vorher diskutierten [4]Diboradicaferrocenophane und zeigen keine Auffälligkeiten.

Analog zu **46** und **47** zeigt der Komplex **48** eine gute Löslichkeit in aromatischen und chlorierten Lösungsmitteln. Dagegen ist seine Löslichkeit in aliphatischen Solventien wie Hexan oder Pentan deutlich schlechter.

Zur Quantifizierung der Isomerisierungsreaktion zwischen **48** und **49** werden wiederum kinetische Messungen durchgeführt. Eine stark verdünnte Lösung von **48** in Benzol-D<sub>6</sub> ( $c_0 = 2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) wird bei RT alle 15 Minuten mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht. Es zeigte sich dabei, dass nach 16 h das konstante Verhältnis von 1.3 : 1 erreicht wird. Aus dem ln[**48**]-*t*-Diagramm (Abb. 43) lässt sich ablesen, dass es sich erneut um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{23} = 9\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  entspricht einer freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_{23}^{\#}$  von 72.7 kJ·mol<sup>-1</sup>.

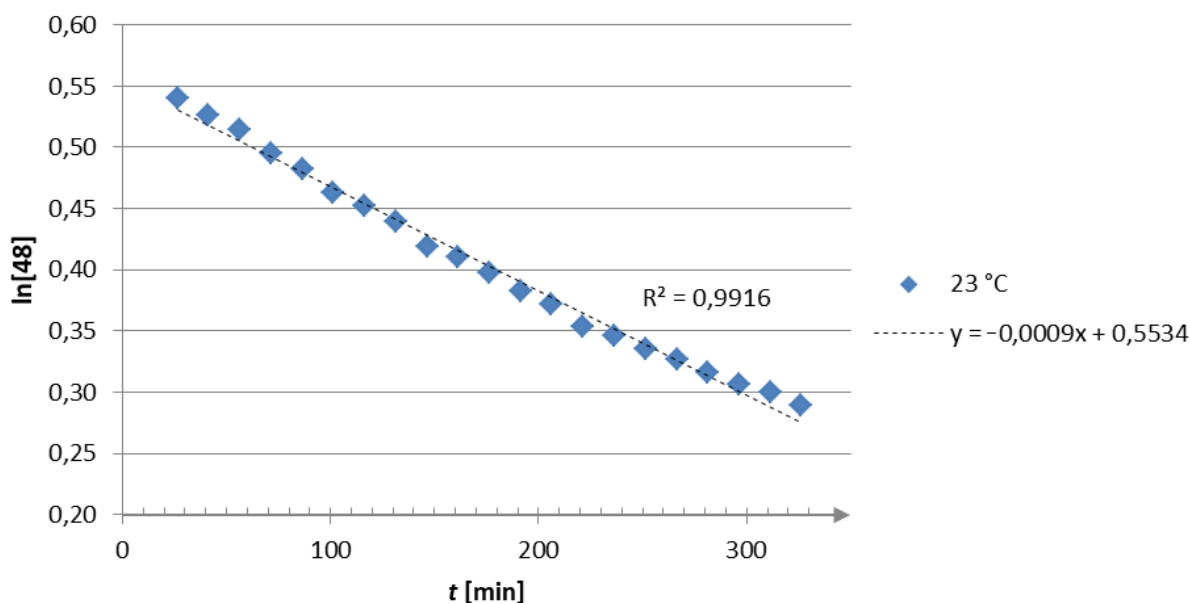


Abbildung 43:  $\ln[48]$ - $t$ -Diagramm:  $[48]_0 = 2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dieser Wert ist deutlich niedriger als für das System **46** / **47** ( $\Delta G_{23}^\ddagger = 102.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Eine mögliche Erklärung für diesen stark abweichenden Wert könnte die bereits bei der Diskussion der Röntgenstrukturdaten beschriebene, größere Bewegungsfreiheit der Ferrocenophanfragmente gegeneinander darstellen. Es ist denkbar, dass dadurch ein anderer Pfad der Isomerisierung eröffnet wird.

## 1.8 Synthese heterobimetallischer [4]Diboradicarbametalloarenophane

Nachdem die doppelte Diborierung eines Dialkins anhand zweier Beispiele erfolgreich demonstriert werden konnte, stellte sich nun die Frage, ob es möglich ist, zwei verschiedene [2]Borametalloarenophane an ein Dialkin zu binden.

Hierfür geeignete Vorstufen stellen die einfach diborierten Komplexe **28–31** dar (siehe Abschnitt 1.1). Allerdings zeigte sich schon in Vorversuchen, dass die doppelte Diborierung von Dialkinen misslingt, wenn diese keine Spacereinheit zwischen den beiden  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen tragen (siehe Abschnitt 1.5). Daher werden **28** und **29** nicht weiter in Betracht gezogen. Da zudem **30** nicht sauber isoliert werden kann, wird **31** als geeignete Vorstufe ausgewählt.

Die Umsetzung von  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3]$  (**35**) mit einem Äquivalent  $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**16**) bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  in Benzol führt

erwartungsgemäß bereits innerhalb einer Stunde zum kompletten Verbrauch von **16** (Abbildung 44).

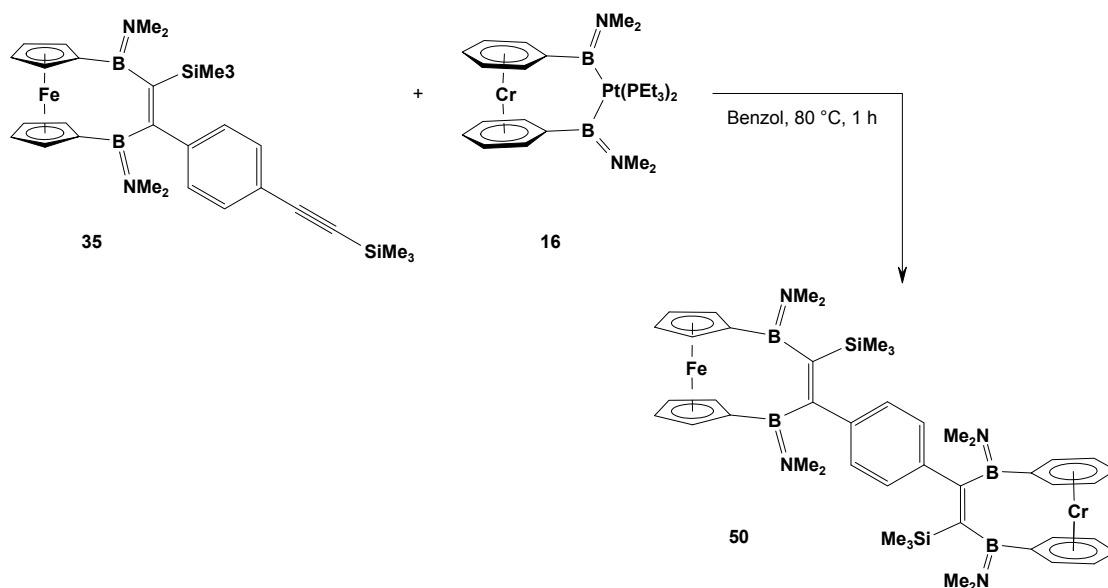


Abbildung 44: Diborierung von **35** mittels **16**.

Mittels NMR-Spektroskopie kann die Bildung eines komplexen Produktgemischs beobachtet werden. Dieser Befund ist allerdings nicht unerwartet, da das potentielle Produkt **50** vermutlich wiederum zwei chirale Ebenen aufweist und somit  $2^2 = 4$  Stereoisomere (*pR,pR*, *pS,pS*, *pR,pS*, *pS,pR*) denkbar sind. Zusätzlich wären in **50** zwei verschiedene Metalloarenophanfragmente gebunden, was wiederum zur Folge hätte, dass die Isomere mit den Deskriptoren *pR,pS* und *pS,pR* in diesem Fall zwei verschiedene, nicht zueinander enantiomere Verbindungen darstellen. Auch wenn die beiden verbleibenden Stereoisomeren (*pR,pR*, *pS,pS*) vermutlich wiederum als, unter achiralen Bedingungen, nicht unterscheidbares Enantiomerenpaar auftreten würden, könnte mit der Bildung dreier Produkte gerechnet werden. Eine weitere Konsequenz aus der Anwesenheit zweier verschiedener Metalloarenophane ist, dass die beiden Hemisphären der Produktmoleküle nicht mehr chemisch äquivalent sind und somit die Anzahl der im NMR-Spektrum detektierten Signale steigt (Tabelle 5).



Tabelle 5: Anzahl der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der verschiedenen Gruppen von **48** (beobachtet) und **50** (erwartet).

Verbindung	Anzahl $^1\text{H}$ -NMR-Signale				
	$\text{SiCH}_3$	$\text{NCH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4$
<b>48</b>	1	4	5 <sup>b</sup>	---	1
<b>50</b> <sup>a</sup>	2	8	8 <sup>c</sup>	10 <sup>c</sup>	3

<sup>a</sup> Angabe pro Isomer. <sup>b</sup> Signale überlappen teilweise. <sup>c</sup> Signale von quartären, borgebundenen C-Atomen können meist nicht aufgelöst werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Produktmischung werden Signale in den für  $\text{SiCH}_3$ -,  $\text{NCH}_3$ -,  $\text{C}_5\text{H}_4$ - /  $\text{C}_6\text{H}_5$ - und  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Protonen typischen Bereichen detektiert. Eine Zusammenfassung zu kompletten oder teilweisen Signalsätzen einzelner Produkte gelingt aufgrund der großen Anzahl von teilweise überlappenden Signalen auch unter Zuhilfenahme der Intensitätsverhältnisse nicht. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei 42.5 ppm. Dieses ist allerdings sehr breit, sodass dort vermutlich mehrere Signale zusammenfallen. Die aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ablesbaren Daten bekräftigen die Vermutung, dass eine Mischung mehrerer sehr ähnlicher Produkte erhalten wird. Neben den bereits im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identifizierten Gruppen können hier mithilfe von HMBC Experimenten auch Signale einiger quartärer C-Atome ( $\text{C}_6\text{H}_4$  und  $\text{BC}=\text{CB}$ ) detektiert werden. Grundsätzlich legen die NMR-spektroskopischen Daten die Bildung von **50** als Mischung mehrerer Isomere nahe. Da aber keines der Produkte isomerenrein isoliert werden konnte, muss dies als Vermutung gelten.

## 2 Diborierung von Isocyaniden

Nach der erfolgreichen einfachen und zweifachen Diborierung von Dialkinen stellt sich zudem die Frage, ob die verwendeten [2]Borametalloarenophane auch für die Funktionalisierung anderer ungesättigter Verbindungen geeignet sind. Die Wahl fiel zunächst auf Isocyanide ( $C\equiv N-R$ ), da die erwarteten Produkte potentiell polare *ansa*-Brücken aufweisen würden.

### 2.1 Synthese von $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2C=N-R]$

**51**: R = *t*Bu; **52**: R = Cy.

Die Umsetzung von  $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2C=N-R]$  (**6**) mit den Isocyaniden  $C\equiv N-tBu$  (**27**) oder  $C\equiv N-Cy$  (**53**) führt unter sehr milden Reaktionsbedingungen selektiv zu den entsprechenden [3]Ferrocenophanen **51** und **52** (Abb. 45, oben). Direkt bei Zugabe des Isocyanids zu einer Lösung des Diborans(4) kann eine deutliche Aufhellung der ursprünglich orange-roten Lösung beobachtet werden, was mit der Vergrößerung der *ansa*-Brücke im Einklang steht (vgl. Abb. 10, Abschnitt A). Die unmittelbar im Anschluss mittels NMR-Spektroskopie durchgeführte Reaktionskontrolle zeigt bereits den kompletten Verbrauch der Edukte und die Bildung eines neuen Signalsatzes an. Eine alternative Darstellungsmethode von **51** und **52** geht vom [3]Diboraplatinaferrocenophan **15** aus (Abb. 45, unten). Löst man dieses zusammen mit dem entsprechenden Isocyanid in Benzol, so kommt es bei Raumtemperatur nur sehr langsam zur Bildung der gewünschten Produkte. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann jedoch durch Erhitzen der Lösung auf 80 °C deutlich gesteigert werden. Auf diese Weise kann man **51** und **52** innerhalb einer Stunde quantitativ erhalten. Die Reaktionsansätze verfärben sich hier schon kurz nach Beginn des Erhitzens dunkelrot und werden trüb, was auf die Bildung von metallischem Platin schließen lässt.

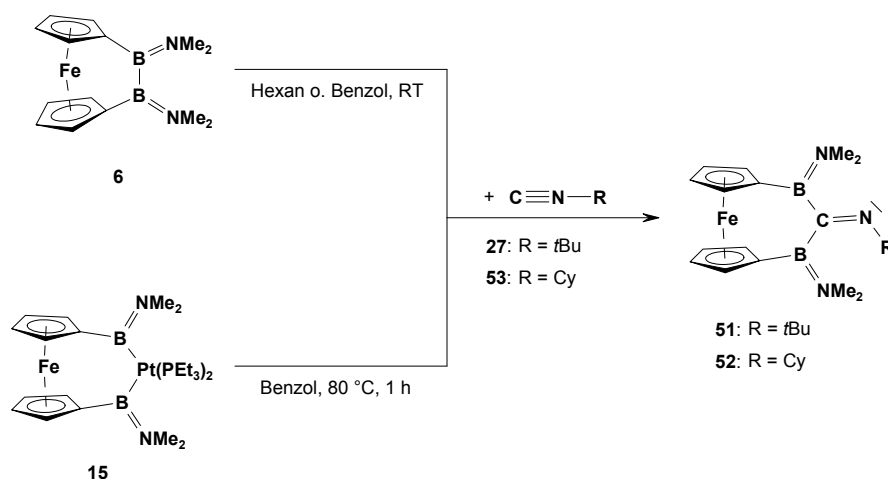


Abbildung 45: Darstellung der [3]Ferrocenophane **51** und **52** durch 1,1-Diborierung der Isocyanide  $\text{C}\equiv\text{N}-\text{R}$  (**27**:  $\text{R} = t\text{Bu}$ ; **53**:  $\text{R} = \text{Cy}$ ) mittels **6** (oben) bzw. **15** (unten).

Bemerkenswert ist, dass bei den NMR-Kontrollen keine löslichen Nebenprodukte detektiert werden. Allerdings können **51** und **52** nicht durch anschließendes Entfernen des Lösungsmittels analysenrein erhalten werden, da es dabei zur Bildung schlecht löslicher Zersetzungsprodukte kommt. Führt man die Reaktionen jedoch in Hexan durch, so kann man durch Abkühlen der Reaktionslösungen auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  die spektroskopisch sauberen Produkte in mäßigen Ausbeuten von 41% (**51**) bzw. 55% (**52**) als orangefarbene Pulver erhalten. Das Einengen der Mutterlauge führt hierbei wiederum zu teilweiser Zersetzung der Produkte, sodass auf diesem Weg keine weiteren Chargen an sauberem Produkt erhalten werden können. Die Komplexe **51** und **52** sind sehr gut löslich in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln und hydrolysieren an Luft nur langsam. Im Feststoff bilden sich auch bei längerer Lagerung keine Zersetzungsprodukte.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind jeweils vier scharfe Singulets für die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen (**51**: 2.57, 2.61, 2.64, 2.84 ppm; **52**: 2.62, 2.65, 2.67, 2.88 ppm) sowie eine Reihe von Multipletts zwischen 4.02 und 4.38 ppm für die Protonen der Cp-Ringe detektierbar. Auffällig ist, dass im Fall von **51** in der Tat acht verschiedene Multipletts aufgelöst werden. Die Protonen der  $t\text{Bu}$ -Gruppe in **51** erscheinen als Singulett bei 1.44 ppm und sind damit nur leicht gegenüber dem Edukt (**27**: 0.94 ppm)<sup>[132]</sup> verschoben. Dagegen wird für den Cyclohexylsubstituenten von **52** nur eine Reihe von schlecht aufgelösten Multipletts ( $\text{CH}_2$ , 1.35–2.04 ppm) sowie ein stärker zu tiefem Feld verschobenes Signal für das Proton der Stickstoff-gebundenen  $\text{CH}$ -Einheit (3.31 ppm) detektiert. Letzteres weist gegenüber dem Edukt (**53**: 2.90 ppm)<sup>[133]</sup>

wiederum eine leichte Verschiebung zu tiefem Feld auf. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **51** ergeben sich zwei Signale bei 38.9 und 42.1 ppm, was für eine unsymmetrische *ansa*-Brücke spricht (vgl. Abb. 45). Für **52** kann hingegen nur ein breites Signal bei 40.6 ppm aufgelöst werden. Die Signale sind im Vergleich zum Edukt (**6**: 44.4 ppm) jeweils nur leicht zu hohem Feld verschoben.<sup>[57]</sup> Die entsprechenden  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestätigen im Wesentlichen die bisher erhaltenen Informationen. Für **51** können neben zwei Singulets für die *t*Bu-Gruppe ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  30.3 ppm;  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  61.5 ppm) auch vier bzw. acht Singulets für die Dimethylaminogruppen (39.6–41.7 ppm) und die  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Liganden (69.6–76.6 ppm) aufgelöst werden. Bei **52** liegen die Werte für die  $\text{NMe}_2$ - (39.9–41.6 ppm) und die  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Gruppen (70.0–75.6 ppm) in einem vergleichbaren Bereich. Eine Reihe von Singulets zwischen 25.0 und 35.8 ppm werden den  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Cyclohexylsubstituenten zugeordnet. Wie bereits im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gesehen, erscheint auch hier das Signal für die am Stickstoff gebundene CH-Einheit bei tieferem Feld (71.0 ppm). Die *ipso*-C-Atome der Cp-Ringe können in keinem Fall aufgelöst werden, was auf den starken Quadrupoleffekt der benachbarten Boratome zurückzuführen ist.<sup>[87]</sup> Die quartären Kohlenstoffatome der Bis(boryl)iminofunktionen können als sehr breite Signale bei 199 (**51**) bzw. 203 ppm (**52**) und somit im Vergleich zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen der Edukte (**27**: 156.6 ppm;<sup>[132]</sup> **53**: 156.0 ppm<sup>[134]</sup>) deutlich zu hohem Feld verschoben detektiert werden. Hier fällt auf, dass die Differenzen der chemischen Verschiebungen  $\Delta\delta$  mit 42 (**51**) bzw. 47 ppm (**52**) sehr ähnlich sind und in beiden Fällen deutlich geringer ausfallen als im Fall der oben genannten Bis(boryl)alkene ( $\Delta\delta = 60\text{--}90$  ppm, siehe Abschnitt 1.1). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die NMR-Parameter eindeutig für die Bildung der 1,1-Bis(boryl)iminokomplexe **51** und **52** sprechen.

Um genauere Informationen über die Struktur der Bis(boryl)iminofunktion sammeln zu können, werden zusätzlich zu den NMR-Daten auch Lösungs-IR-Spektren von **51** und **52** aufgenommen. Allerdings können hierbei keine Banden im erwarteten Bereich ( $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[135]</sup> detektiert werden. Um dieses überraschende Ergebnis nachzuvollziehen, werden DFT-Rechnungen durchgeführt. Diese ergeben, dass die entsprechenden Banden in der Tat nur eine Intensität von etwa 1% haben und im Spektrum somit nicht sichtbar sind.

Der endgültige Strukturbeweis kann im Falle von **51** mittels Röntgenbeugung erbracht werden. Die Festkörpermolekülstruktur (Abb. 46) bestätigt, dass im Gegensatz zur Diborierung von Alkinen das Substrat hier in 1,1-Position funktionalisiert wird. Die

Verbindung kristallisiert als Racemat in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Ähnlich wie bei den in Abschnitt 1 diskutierten [4]Diboradicarbaferrocenophanen unterscheiden sich die gebildeten Stereoisomere *pR*- und *pS*-**51** in der Lage der Dimethylaminogruppen und des Ferrocenylrests bezüglich einer chiralen Ebene. Diese besteht hier aus der  $B_2C=N-C$ -Gruppierung.

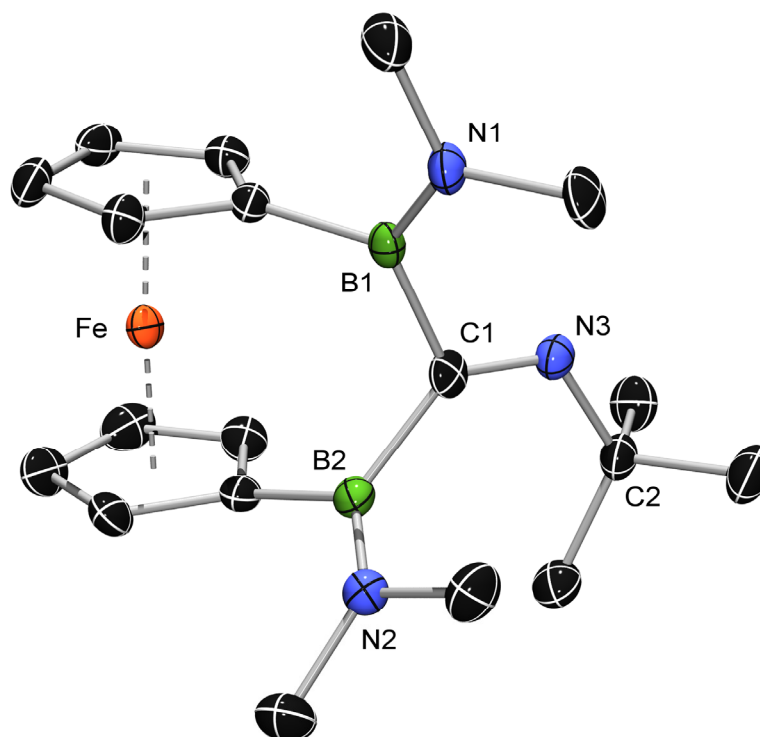


Abbildung 46: Molekülstruktur von *pR*-**51**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^{\circ}$ ): B1–N1: 1.386(4), B2–N2: 1.387(5), B1–C1: 1.597(5), B2–C1: 1.606(5), C1–N3: 1.291(4), N3–C2: 1.478(4); B1–C1–B2: 111.5(3), B1–C1–N3: 115.7(3), B2–C1–N3: 132.7(3), C1–N3–C2: 123.9(3),  $\alpha$ : 5.4,  $\delta$ : 176.2,  $\gamma$ : 11.8.

Die Struktur von *pR*-**51** weist eine moderate Ringspannung ( $\alpha = 5.4^{\circ}$ ;  $\delta = 176.2^{\circ}$ ) auf. Diese ist wie erwartet wesentlich kleiner als in der Ausgangsverbindung **6** ( $\alpha = 12.8^{\circ}$ ;  $\delta = 170.1^{\circ}$ )<sup>[66]</sup> und durchaus vergleichbar mit dem bereits bekannten Ferrocenophan **15** ( $\alpha = 5.0^{\circ}$ ;  $\delta = 175.7^{\circ}$ )<sup>[77]</sup> welches auch eine dreiatomige Brücke besitzt. Die beiden Borzentren sind mit Winkelsummen von  $359$  bzw.  $360^{\circ}$  trigonal-planar umgeben. Da auch das dritte Brückenatom C1 ( $\Sigma_C = 360^{\circ}$ )  $sp^2$ -hybridisiert ist, liegt die komplette Brücke ähnlich wie im Fall des

[3]Ferrocenophans **15**<sup>[77]</sup> gefaltet vor (Abb. 47). Die Cp-Ringe nehmen eine leicht gestaffelte Konformation ein und der Torsionswinkel  $\gamma$  hat einen Wert von  $11.8^\circ$ . Er liegt somit zwischen den Werten von **6** ( $16.0^\circ$ )<sup>[66]</sup> und **15** ( $5.8^\circ$ ).<sup>[77]</sup> Die zentrale C=N-Doppelbindung C1–N3 hat eine Länge von  $1.291(4)$  Å und liegt damit im erwarteten Bereich.<sup>[115]</sup> Die B–N-Abstände liegen mit  $1.386(4)$  (B1–N1) bzw.  $1.387(5)$  Å (B2–N2) am unteren Rand der für die [4]Diboradicaferrocenophane beschriebenen Werte ( $d = 1.393$ – $1.410$  Å, vgl. Abschnitt 1). Dies spricht wiederum für das Vorhandensein einer starken  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff.

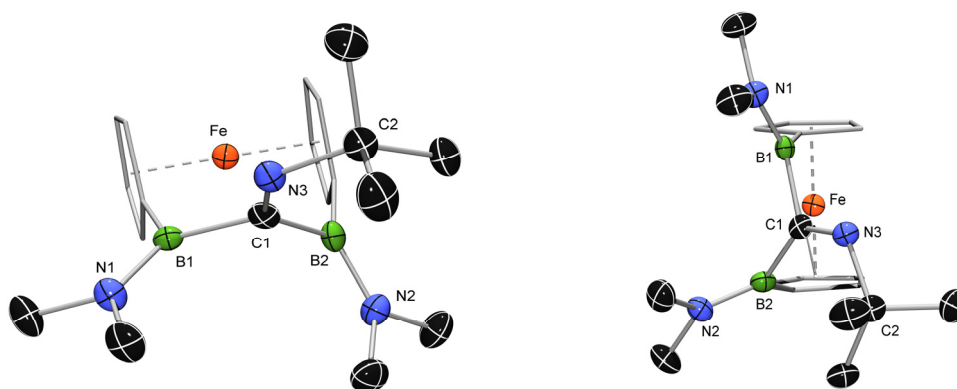


Abbildung 47: Alternative Darstellungen der Molekülstruktur von **51**. Die Ellipsoide der Cp-Ringe sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Vergleicht man die Bedingungen der Synthese von **51** und **52** mit den weiter oben beschriebenen Diborierungen von Dialkinen (siehe Abschnitt 1), so überrascht zunächst, dass die Reaktionen mit Isocyaniden auch ohne Zusatz eines Katalysators ablaufen. Dagegen kommt es bei der Umsetzung von **6** und einem Dialkin weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhten Temperaturen zu einer Reaktion. Den auffälligsten Unterschied stellt allerdings die Tatsache dar, dass es hier zu einer 1,1- und nicht wie im Fall der Dialkine zu einer 1,2-Diborierung kommt. Bei gemeinsamer Betrachtung dieser Ergebnisse wird klar, dass die Bildung der Bis(boryl)imine **51** und **52** nach einem anderen Mechanismus verläuft als die Übergangsmetall-katalysierte Diborierung (vgl. Abb. 4). Vielmehr scheint die Reaktion allein durch den Abbau der Ringspannung getrieben zu sein. So wird verständlich, warum die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt, wenn statt **6** das deutlich weniger gespannte [3]Ferrocenophan **15** als Diboranquelle verwendet wird (**6**:  $\alpha = 12.8^\circ$ ; **15**:  $\alpha = 5.4^\circ$ ).<sup>[66;77]</sup>

## 2.2 Synthese von $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N-R}]$

**54:** R = *t*Bu; **55:** R = Cy.

Nach der erfolgreichen Synthese der [3]Ferrocenophane **51** und **52** wurde versucht, diese Reaktivität auf die entsprechenden Bis(benzol)chrom-Analoga zu übertragen. Dazu werden äquimolare Mengen des jeweiligen Isocyanids zu einer benzolischen Lösung des [2]Borachromoarenophans **7** getropft (Abb. 48, oben). Erneut kommt es zu einer Aufhellung der Lösung (rot  $\rightarrow$  orange-rot) direkt nach Zutropfen des Isocyanids. Das nach einigen Minuten gemessene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt unabhängig vom verwendeten Isocyanid bereits den vollständigen Verbrauch von **7** und die Bildung eines einzigen Produktes.

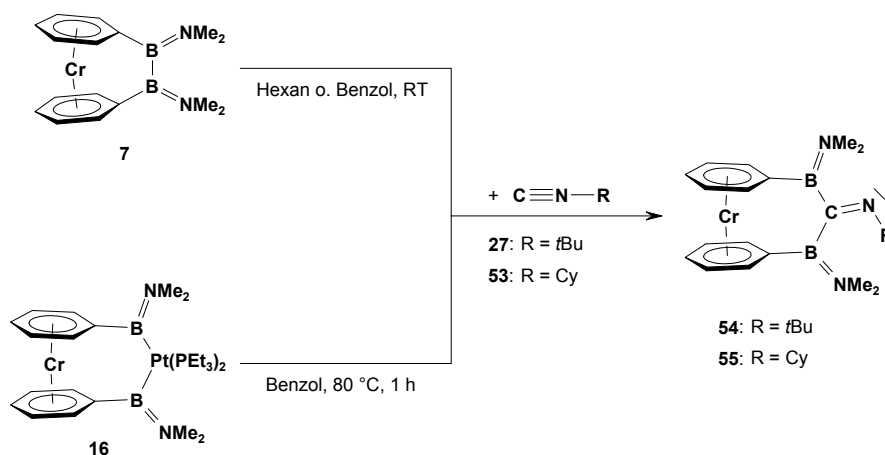


Abbildung 48: Darstellung der [3]Diboracarbachromoarene **54** und **55** durch 1,1-Diborierung der Isocyanide C≡N-R (**27**: R = *t*Bu; **53**: R = Cy) mittels **7** (oben) bzw. **16** (unten).

Wie schon bei den analogen Ferrocenophanen **51** und **52**, kommt es auch hier bereits beim Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum zur partiellen Zersetzung der Produkte. Da es bei der Synthese von **54** und **55** jedoch nicht zur Bildung löslicher Nebenprodukte kommt, können die Produkte direkt aus der Reaktionslösung kristallisiert und somit analysenrein isoliert werden. Die so erhaltenen Feststoffe weisen eine braunrote (**54**) bzw. dunkelrote (**55**) Farbe auf und hydrolysieren im Gegensatz zu den nur mäßig empfindlichen [3]Ferrocenophanen **51** und **52** schnell an Luft. Bereits die Verwendung nicht sorgfältig getrockneter NMR-Lösungsmittel führt zur Abspaltung der Brücke und zur Bildung von  $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\}_2]^{[136]}$  sowie einiger nicht identifizierter Abbauprodukte. Sowohl **54** als auch **55**

sind sehr gut löslich in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln und zeigen als Feststoffe auch bei längerer Lagerung keine Anzeichen von Zersetzung (vgl. Abschnitt 2.1). Einen zweiten Weg, die Verbindungen **54** und **55** darzustellen bietet die Reaktion zwischen dem [3]Chromoarenophan **16** und dem entsprechenden Isocyanid in Benzol (Abb. 48, unten). Allerdings muss die Reaktionslösung auch hier erhitzt werden, um eine rasche Umsetzung zu ermöglichen. Als Erklärung wird wiederum die Verminderung der Ringspannung beim Übergang von **7** ( $\alpha = 10.1^\circ$ )<sup>[58]</sup> zu **16** ( $\alpha = 4.2^\circ$ )<sup>[77]</sup> als Diboranquelle angenommen.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen jeweils vier Singulets für die Protonen der NMe<sub>2</sub>-Gruppen (**54**: 2.60, 2.62, 2.69, 2.83 ppm; **55**: 2.65, 2.70, 2.70, 2.89 ppm). Im olefinischen Bereich des Spektrums sind drei (**54**) bzw. fünf (**55**) einzeln aufgelöste Multiplets zu sehen, welche erwartungsgemäß gegenüber den Protonen der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Gruppen in **51** und **52** leicht zu tiefem Feld verschoben sind.<sup>[77]</sup> Die stickstoffgebundene *t*Bu-Gruppe in **54** ergibt im Spektrum ein Singulett bei 1.45 ppm, während für die Cyclohexylgruppe von **51** eine Reihe von Multiplets zwischen 1.35 und 2.14 ppm aufgelöst werden. Die Protonen der direkt an Stickstoff gebundenen CH-Einheit sind erwartungsgemäß stärker zu tiefem Feld verschoben und werden als Multiplett bei 3.41 ppm detektiert. Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **54** zeigt wie erwartet zwei Signale (40.0 und 43.8 ppm), wohingegen für **55** wie bereits für den verwandten Komplex **52** (siehe Abschnitt 2.1) nur ein breites Signal bei 41.1 ppm aufgelöst werden kann. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden die bisherigen Befunde bestätigt. So zeigen sich wie erwartet jeweils vier Singulets für die NMe<sub>2</sub>-Gruppen (**54**: 39.6, 40.5, 41.0, 42.0 ppm; **55**: 40.0, 40.5, 40.5, 41.8 ppm). Weiterhin wird eine Reihe von Signalen für die zyklischen Liganden (**54**: 75.3–81.0 ppm; **55**: 71.1–79.9 ppm) und je ein stark zu tiefem Feld verschobenes Signal (**54**: 197 ppm; **55**: 201 ppm) für das quartäre C-Atom der Bis(boryl)iminoeinheit detektiert.

Die in Hexan gemessenen IR-Spektren von **54** und **55** zeigen erneut (vgl. **51**, **52**) keine Bande für die C=N-Valenzschwingung der Bis(boryl)iminofunktion. Da allerdings die NMR-spektroskopischen Daten eindeutig sind, wird die Bildung der [3]Diboracarbachromoarenophane **54** und **55** angenommen.



### 2.3 Versuchte Dimerisierung von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}-t\text{Bu}]$ (**51**)

Wie erwähnt führt das Einengen einer Lösung von **51** bzw. das komplette Entfernen des Lösungsmittels zur partiellen Zersetzung des Produkts und zur Bildung neuer, schlecht löslicher Verbindungen. Deren genaue Struktur ist zwar unbekannt, jedoch kann angenommen werden, dass es entsprechend dem von Paetzold<sup>[81;82]</sup> und Siebert<sup>[84]</sup> postulierten Mechanismus (vgl. Abb. 14, 15) zur Bildung dimerer Spezies kommt. Demnach würde das gebildete Produkt dem Dimer **56** (Abb. 49) entsprechen. Die anschließende Umlagerung zu **57** würde allerdings die Verkleinerung der *ansa*-Brücke von drei auf zwei Atome und dem damit einhergehenden Aufbau von Ringspannung erfordern. Dieser Prozess erscheint energetisch zu aufwändig. Neben der Sechsringspezies **56** wäre prinzipiell auch die Bildung oligomerer Spezies denkbar. Die potentiellen Produkte wären allerdings sterisch stark überfrachtet.

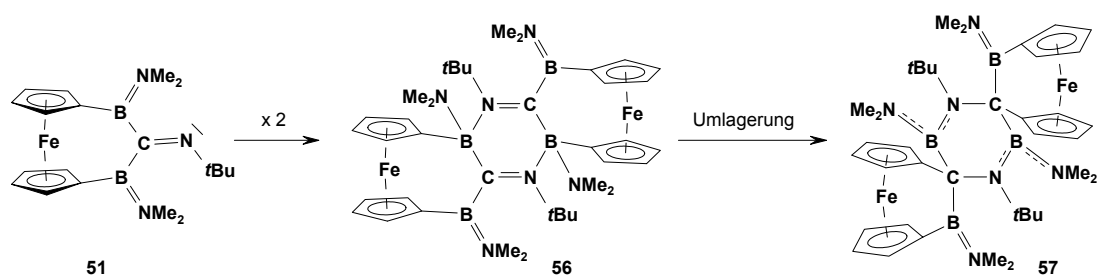


Abbildung 49: Mögliche Produkte der Dimerisierung von **51**.

Aufgrund der Beobachtung von aggregierten Spezies beim Einengen, werden zunächst konzentrierte Lösungen von **51** in Benzol oder Hexan hergestellt. Im Anschluss wird versucht, durch Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und Wiederaufnahme des Rückstandes ein einziges Produkt zu erhalten. Allerdings stellt **51** in den mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersuchten Reaktionslösungen auch nach mehreren Wiederholungen noch immer den Hauptbestandteil dar. Daneben wird eine ganze Reihe kleinerer Signale aufgelöst, die jedoch keiner definierten Spezies zugeordnet werden können. Auch der Versuch, durch Erhitzen einer konzentrierten Lösung von **51** Dimere zu erhalten, scheitert. Eine mögliche Erklärung stellt der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe dar.

## 2.4 Umsetzung von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$ mit kleinen Isocyaniden

Aufgrund der Mutmaßung, dass sterische Zwänge die gezielte Dimerisierung von **51** verhindern, werden als nächstes kleinere Isocyanide eingesetzt. In der Tat fällt sofort nach Zugabe von  $\text{C}\equiv\text{N-Me}$  (**58**) zu einer stark verdünnten Lösung von **6** in Benzol ein blassgelber Feststoff aus und die überstehende Lösung verfärbt sich von rot-orange nach gelb-orange. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergibt eine Vielzahl kleiner Signale, die allerdings keiner definierten Verbindung zugeordnet werden können. Der erhaltene Feststoff ist in aliphatischen und aromatischen sowie in polareren Lösungsmitteln ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ , MeCN) unlöslich. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um höher aggregierte Spezies handelt.

Der Versuch wird dann unter Verwendung von  $\text{C}\equiv\text{N-Et}$  (**59**) wiederholt. Tropft man dieses zu einer stark verdünnten Lösung von **6** in Benzol, so bleibt das Gemisch zunächst homogen. Allerdings zeigt die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Reaktionskontrolle wiederum keine definierte Verbindung an. Bei Verwendung einer stärker konzentrierten Lösung kommt es analog zur Reaktion mit **58** zur Bildung eines unlöslichen Feststoffs. Es muss also davon ausgegangen werden, dass die gewünschten dimeren Spezies auf diese Weise nicht zugänglich sind.

## 2.5 Umsetzung von **51** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Aufgrund der Beobachtung, dass das freie Elektronenpaar des Iminostickstoffs von **51** in der Lage ist, Lewis-saure Zentren anzugreifen,<sup>[137;138]</sup> wird **51** mit der starken Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran (**60**) umgesetzt (Abb. 50).

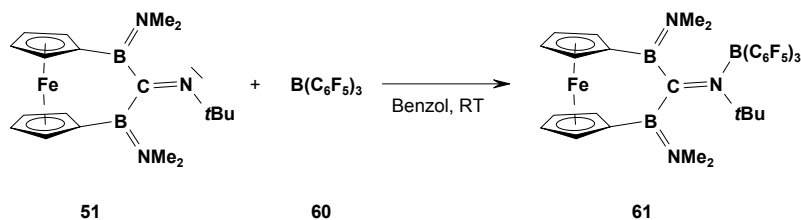


Abbildung 50: Umsetzung von **51** mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**60**).

Direkt nach Zugabe des Borans zu einer Lösung von **51** in Benzol wird die Reaktionslösung dunkel und die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt keine Signale von **51**

mehr an. Stattdessen erscheinen neben einer Vielzahl an kleinen, zum Teil verbreiterten Signalen, fünf neue Singulettts (2.22, 2.39, 2.42, 2.46, 3.02 ppm) gleicher Intensität im für NMe<sub>2</sub>-Gruppen typischen Bereich. Diese Signale sprechen für die Bildung neuer Produkte, wobei man für eine Verbindung wie **61** nur vier NMe<sub>2</sub>-Signale erwarten würde. Es ist somit nicht auszuschließen, dass **60** nicht nur an das Stickstoffatom der Iminofunktion, sondern auch an das der borgebundenen Dimethylaminoeinheit addiert wird. In der Tat werden die Protonen der Methylgruppen in den Boran-Ammin-Addukten (F<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>B-NRMe<sub>2</sub> in diesem Bereich detektiert (R = H: 2.62 ppm; R = Ph: 2.55 ppm).<sup>[139;140]</sup> Zusätzlich werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mehrere Signale im Cp-Bereich sowie zwei Signale (0.95, 1.36 ppm) im typischen Verschiebungsbereich für *t*Bu-Gruppen detektiert. Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt auch kein Signal mehr für **60** (59.0 ppm),<sup>[140]</sup> stattdessen sind neben verschiedenen kleineren Signalen, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können, insgesamt drei breite Signale bei 41, 31 und -24 ppm sichtbar. Die ersten beiden Signale liegen dabei im Bereich der <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Verschiebungen des Edukts **51** (38.9, 42.1 ppm) und könnten somit für die beiden Cp-gebundenen Borkerne von **61** stehen. Das Signal bei -24 ppm ist im Vergleich zu denen verschiedener einfacher (F<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>B-Imin-Addukte (-3 bis -7 ppm)<sup>[138]</sup> deutlich zu hohem Feld verschoben. Es erscheint daher eher unwahrscheinlich, dass es das vierfach koordinierte Boratom in **61** repräsentiert. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung im Hochvakuum und Wiederaufnahme des dunklen Rückstandes in Benzol entsteht im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jedoch ein wesentlich uneinheitlicheres Bild. So können die fünf erwähnten Signale im NMe<sub>2</sub>-Bereich nicht mehr detektiert werden. Stattdessen zeigt das Spektrum nun eine Vielzahl neuer Signale, sodass von Zersetzung ausgegangen werden kann. Aus den vorliegenden Daten lässt sich folgern, dass es prinzipiell möglich ist, **51** über das freie Elektronenpaar der Iminofunktion an ein Boran zu koordinieren. Die entstehenden Produkte scheinen aber nicht stabil zu sein bzw. eignen sich zumindest nicht, um die beschriebene Aggregatsbildung zu vermeiden.

## 2.6 Umsetzung von **51** mit $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$

Als eine weitere Möglichkeit, das freie Elektronenpaar des Iminostickstoffs von **51** zu schützen, erschien die Umsetzung mit Meerweinsalz ( $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ , **62**). Dieses ist dafür bekannt, Stickstoff-zentrierte funktionelle Gruppen elektrophil alkylieren zu können.<sup>[141;142]</sup> Deswegen wird **51** bei tiefen Temperaturen mit äquimolaren Mengen **62** umgesetzt (Abb. 51), wobei eine große Schwierigkeit darin liegt, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden. Während **62** nur in Nitromethan ausreichend löslich ist, zersetzt sich **51** in reinem Nitromethan langsam. Es werden daher verschiedene Mischungen aus Toluol und Nitromethan untersucht und außerdem die Reaktionstemperatur sowie die Zugabegeschwindigkeit und -reihenfolge variiert. Legt man **51** in Toluol vor und tropft dann **62** gelöst in Toluol/Nitromethan (1 : 1) bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  langsam zu, so ergibt sich eine dunkelrote Lösung. Die Reaktionskontrolle mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt den annähernd quantitativen Verbrauch von **51** und zeigt die Bildung einer Produktmischung.

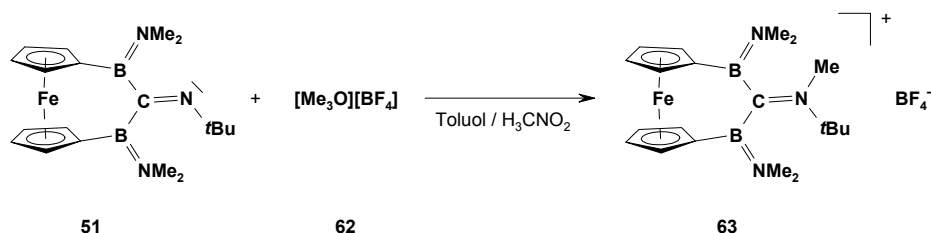


Abbildung 51: Umsetzung von **51** mit  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  (**62**).

Durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile aus der Reaktionsmischung im HV erhält man ein Rohprodukt, welches anschließend durch Fällung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  (2:1) bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gereinigt werden kann. Man erhält auf diese Weise einen dunkelroten Feststoff, dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf die Bildung einer definierten Verbindung hinweist. Es werden zwischen 3.85 und 4.46 ppm insgesamt sieben Signale ( $6 \cdot 1\text{H}$ ,  $1 \cdot 2\text{H}$ ) in der für Cp-Protonen charakteristischen Signalform detektiert. Der für  $\text{NMe}_2$ -Gruppen typische Bereich zeigt ebenso neue Signale (2.56, 2.91, 2.95, 2.97 ppm). Ein weiteres Signal bei 1.80 ppm (8H) liegt im erwarteten Bereich für die Protonen der  $t\text{Bu}$ -Gruppe. Insgesamt deuten die spektroskopischen Daten auf die Bildung von **63** oder einer ähnlichen Verbindung hin. Allerdings muss diese Vermutung noch bestätigt werden, da das NMR-Signal der an die Iminofunktion gebundenen Methylgruppe nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

## 2.7 Festkörperstruktur und versuchte gezielte Synthese von $[B,C,B',C'-\{Fe(\eta^5-C_5H_4)\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}\}_2-N,N'-Cy_2-bicyclo[2.2.1](C=N)_2B_2O]$ (**64**)

Eine den in Abschnitt 2.3 und 2.4 beschriebenen dimeren Zielmolekülen sehr ähnliche Verbindung (**64**) wurde im Verlauf der Aufarbeitung von **52**, vermutlich durch Hydrolyse gebildet. **64** kann in sehr geringen Ausbeuten in Form gelber, nadelförmiger Kristalle isoliert werden. Die verfügbare Menge ist nicht zur Aufnahme aussagekräftiger NMR-Spektren ausreichend, die Struktur der Verbindung konnte jedoch mittels Röntgenbeugung bestimmt werden (Abb. 52).

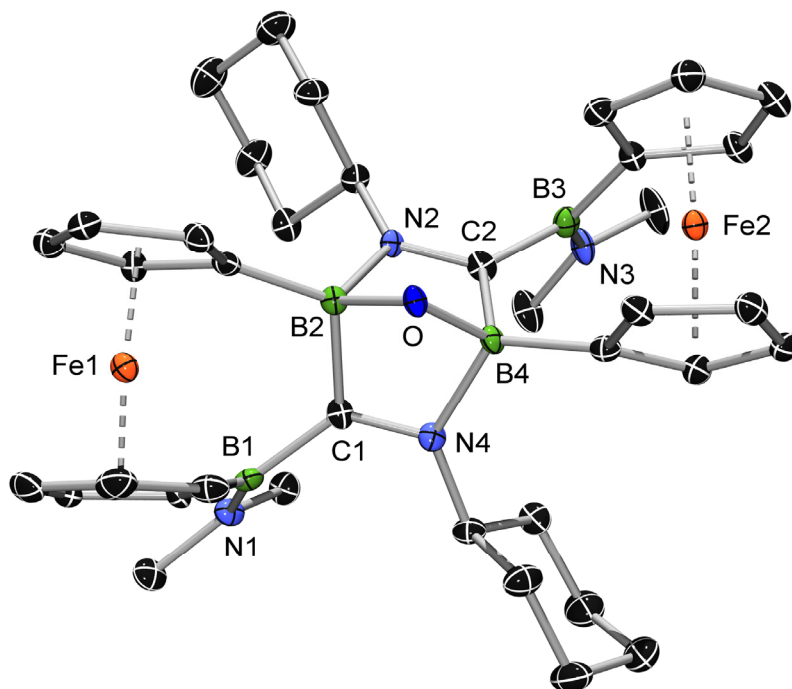


Abbildung 52: Molekülstruktur von **64**. Wasserstoffatome und ein Pentanmolekül sind nicht dargestellt. Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit.

Die so erhaltene Molekülstruktur kann allerdings nur als reiner Konstitutionsbeweis dienen, da aufgrund der geringen Qualität des Kristalls keine Bindungslängen und -winkel diskutiert werden können. Ausgehend von der Struktur kann auf einen möglichen Bildungsmechanismus geschlossen werden (Abb. 53).

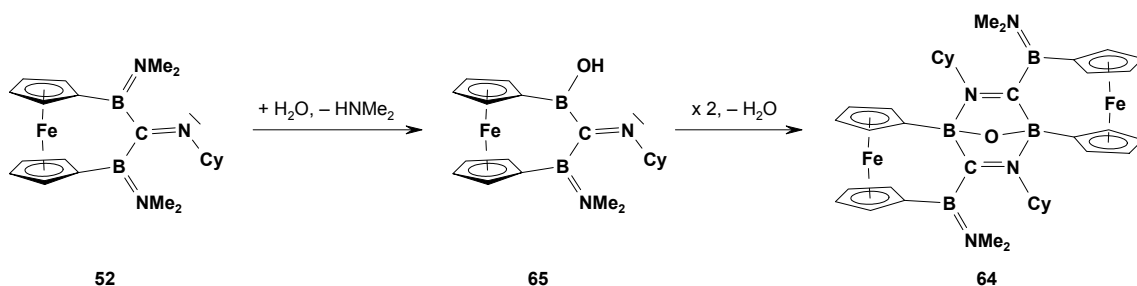


Abbildung 53: Möglicher Mechanismus zur Bildung von **64** durch partielle Hydrolyse von **52** und anschließende Dimerisierung.

Denkbar ist, dass zuerst eine der BNMe<sub>2</sub>-Funktionen von **52** unter Abspaltung von Dimethylamin hydrolysiert wird. Im Folgenden müssen dann zwei Moleküle des resultierenden [3]Ferrocenophans **65** durch Angriff des Iminostickstoffs an der BOH-Funktion des jeweils anderen Moleküls dimerisieren. Zuletzt muss eine der Hydroxygruppen am gegenüberliegenden Boratom angreifen und unter Abspaltung von Wasser die B–O–B-Brücke bilden (Abb. 53).

Um die Verbindung auch in größeren Mengen zugänglich zu machen, wird **52** mit einem halben Äquivalent Wasser in THF umgesetzt (Abb. 54, a). Dabei kommt es direkt nach Zugabe zur Verfärbung der Reaktionslösung von orange nach dunkelrot. Bei der folgenden Aufarbeitung gelingt es trotz Variation der Bedingungen nicht, ein definiertes Produkt zu isolieren. Auch eine stärkere Verdünnung der Reaktionslösung und die Verwendung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O als Wasserquelle (Abb. 54, b) führen nicht zum gewünschten Ergebnis.

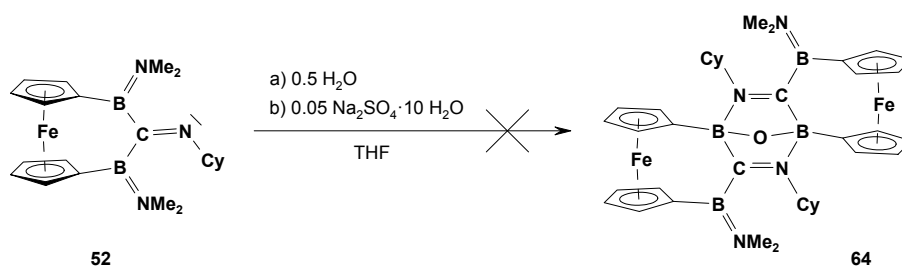


Abbildung 54: Versuche zur gezielten Synthese von **64**.

Analog wurde der Bis(boryl)iminokomplex **51** mit Wasser bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O in THF umgesetzt. Nach Zugabe wird die Reaktionslösung wiederum dunkel, jedoch kann auch hier kein definiertes Produkt isoliert werden.

## 2.8 Synthese von $[1,4\text{-}\{\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$

66, 67.

Nach der erfolgreichen Diborierung einfacher Isocyanide schloss sich die Frage an, ob Diisocyanide eine ähnliche Reaktivität aufweisen. Genau wie die Produkte der doppelten Diborierung von Dialkinen, wären auch diese Verbindungen aufgrund der beiden, über ein Gerüst aus  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Atomen in Kontakt stehenden, Metallzentren potentielle Modellsubstanzen für metallhaltige Polymere.

Als erstes Diisocyanid wird 1,4-Di(isocyano)benzol (**68**) gewählt. Die Umsetzung von **68** mit zwei Äquivalenten **6** verläuft analog den zuvor beschriebenen Reaktionen mit einfachen Isocyaniden (Abb. 55). Es kommt bereits bei Zugabe des Isocyanids zu einer spontanen Reaktion, was sich durch die Aufhellung der Reaktionslösung von orange-rot nach orangefarben äußert.

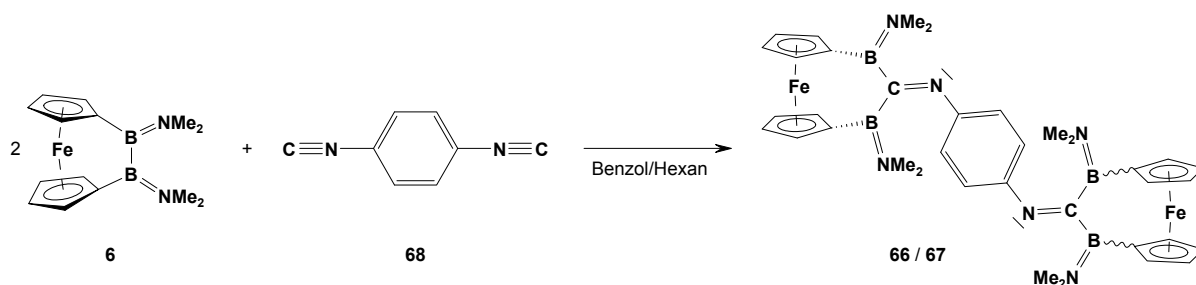


Abbildung 55: Synthese von **66** und **67**.

Das zur Reaktionskontrolle gemessene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt folgerichtig keine Eduktsignale mehr. Wie bei der doppelten Diborierung von Dialkinen (siehe Abschnitte 1.6 und 1.7), zeigt das Spektrum auch hier zwei sehr ähnliche Signalsätze (Verhältnis 1.2 : 1), was für die Bildung zweier isomerer Produkte spricht. Neben diesen Produkten (etwa 85%) sind in der Reaktionsmischung nur geringe Verunreinigungen enthalten. Das Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum führt wie bereits bei den einfachen Isocyaniden diskutiert zur teilweisen Zersetzung und ist somit nicht zur Aufarbeitung geeignet. Alle Versuche, die reinen Produkte durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels unter Inertgasbedingungen zu isolieren, führen nur zur Bildung von verunreinigten Pulvern. Daraufhin wird die Reaktion in Hexan wiederholt. Hier tritt bei Zugabe des Isocyanids erneut der charakteristische Farbwechsel auf, sodass von der Bildung der Produkte **66** und **67** ausgegangen werden kann.

Allerdings fallen hier bereits kurz nach der Zugabe des Isocyanids geringe Mengen eines orange-gelben Pulvers aus. Die Reaktionsmischung wird deswegen filtriert und anschließend zur Kristallisation auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Auf diese Weise wird jedoch nur verunreinigtes Pulver erhalten. Aufgrund der Tatsache, dass die beiden Produkte mit etwa 85% den Hauptteil der Produktmischung ausmachen, können die NMR-Verschiebungen direkt aus der Reaktionslösung zugeordnet werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Produktmischung zeigt zwei Signalsätze im Verhältnis 1.2 : 1 an. Die einzelnen Sätze bestehen aus jeweils vier Signalen für die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen (**66**: 2.34, 2.49, 2.71, 2.98 ppm; **67**: 2.35, 2.50, 2.69, 2.96 ppm), einer Reihe von Multipletts im Cp-Bereich sowie einem Signal bei 7.38 (**66**) bzw. 7.41 ppm (**67**) für die Protonen des Phenylenspacers. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Produktmischung zeigt nur ein sehr breites Signal bei 42 ppm.

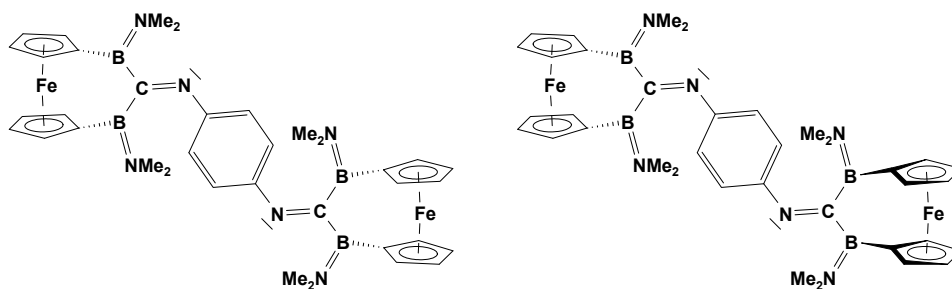


Abbildung 56: Vermutete Strukturen der Isomere **66** und **67**.

Da von den Produkten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gewonnen werden konnten, ist die genaue Konstitution von **66** und **67** ungeklärt. Betrachtet man allerdings die Struktur von **51** (Abb. 46, 47) und vergleicht diese mit denen der verwandten [4]Diboradicarbaferrocenophane **28** (Abb. 18, 19) oder **39** (Abb. 22), so fällt auf, dass die drei- bzw. viergliedrige Brücke jeweils stark gefaltet ist und sich als Konsequenz daraus die Ferrocenyl- und die  $\text{NMe}_2$ -Einheiten bezüglich der B–C–B- (bei **51**) bzw. B–C=C–B-Einheit (bei **28**, **39**) gegenüber stehen. Aus diesem Grund kann man vermuten, dass die beiden Produkte **66** und **67** sich ähnlich zueinander verhalten wie die Diastereomere **46** / **47** bzw. **48** / **49**, sich also in der Stellung der Ferrocenyleinheiten bezüglich einer zentralen, mehr oder weniger planaren Einheit (hier:  $\text{B}_2\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CB}_2$ ) unterscheiden (Abb. 56).



## 2.9 Synthese von $[1,4\text{-}\{\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}]$

69.

Es war zudem von Interesse, ob es auch möglich ist, selektiv nur eine der beiden Isocyanidfunktionen von **68** zu funktionalisieren und so Produkte vom Typ **69** (Abb. 57) zu erhalten. Ausgehend hiervon, wäre die Bildung heterobimetallischer Komplexe denkbar.

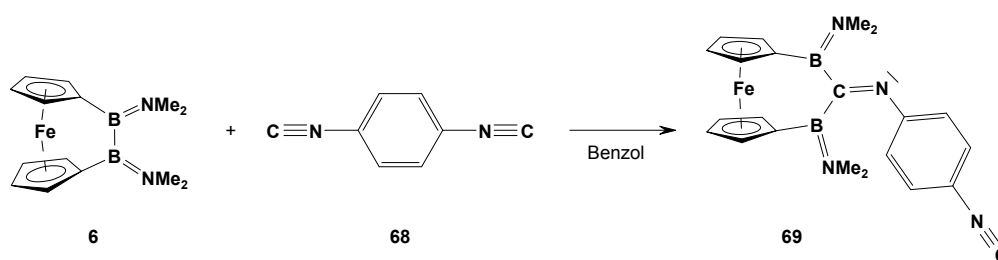


Abbildung 57: Versuchte selektive Synthese von **69**.

Um die Frage zu klären, wird **68** in Benzol mit äquimolaren Mengen **6** versetzt. Die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie zeigt den kompletten Verbrauch von **6** und die Bildung neuer Signale an. Allerdings werden auf diese Weise auch die bereits bekannten Isomere **66** und **67** sowie nicht umgesetztes Edukt (**68**, 6.21 ppm)<sup>[143]</sup> detektiert. Die Produkte **66**, **67** und **69** bilden sich im Verhältnis von etwa 1 : 1.3 : 4.9. Die neuen Signale, unter anderem vier Signale im NMe<sub>2</sub>-Bereich (2.13, 2.36, 2.64, 2.83 ppm; jeweils 3H) sowie ein Signal für die Protonen der C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Einheit (6.89 ppm, 4H), stützen jedoch die Hypothese, dass **69** entstanden ist. Man kann annehmen, dass **69** sich zuerst bildet, dann allerdings direkt mit einem zweiten Äquivalent **6** reagiert.

## 2.10 Synthese von $[1,1'\text{-}\{\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}\}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]$

70, 71.

Ein weiteres sehr interessantes Diisocyanid ist 1,1'-Di(isocyano)ferrocen (**72**), da in den entsprechenden Reaktionsprodukten drei Ferroceneinheiten durch ein konjugiertes System verbunden wären.

Die Umsetzung von **72** mit zwei Äquivalenten **6** bei Raumtemperatur führt analog der Darstellung von **66** / **67** zu zwei sehr ähnlichen Produkten (Abb. 58). Die Reaktion tritt wiederum spontan beim Mischen der Edukte ein, was sich durch eine Aufhellung der Reaktionslösung (orange-rot  $\rightarrow$  orange-gelb) bemerkbar macht. Im Gegensatz zur Darstellung von **66** / **67** (siehe Abschnitt 2.8) fallen die Produkte **70** und **71** bereits in einer Reinheit von  $\geq 95\%$  an.

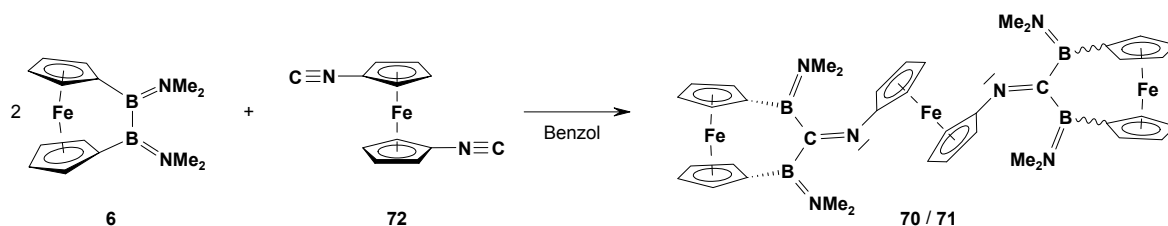


Abbildung 58: Synthese von **70** und **71**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei Sätze von Signalen, deren Integrale sich wie 1.3 : 1 verhalten und den beiden Produkten **70** und **71** zugeordnet werden können. Für die Protonen der NMe<sub>2</sub>-Gruppen werden im typischen Bereich insgesamt acht scharfe Singulets aufgelöst (**70**: 2.39, 2.61, 2.73, 2.94 ppm; **71**: 2.47, 2.63, 2.64, 2.91 ppm) und die Protonen der Cp-Ringe ergeben eine Reihe teilweise überlappender Signale zwischen 4.08 und 5.07 ppm. Die genaue Zuordnung letzterer bereitet jedoch Schwierigkeiten, da in diesem Bereich sowohl die Protonen der endständigen Ferrocenophanfragmente als auch die der zentralen Ferroceneinheit detektiert werden. Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt analog eine große Anzahl von Signalen zwischen 60.1 und 75.8 ppm. Eindeutig zugeordnet werden können wiederum die Signale der Stickstoff-gebundenen quartären C-Atome der Cp-Ringe (**70**: 111.93; **71**: 111.65 ppm). Diese sind gegenüber denen des Edukts **72** (80.8 ppm)<sup>[144;145]</sup> deutlich zu tiefem Feld verschoben. Vergleichbare Verschiebungen werden auch für die *ipso*-C-Atome verwandter Ferrocenderivate beschrieben.<sup>[146]</sup> Für die Kohlenstoffatome der NMe<sub>2</sub>-Gruppen werden insgesamt acht Signale zwischen 40 und 41 ppm aufgelöst. Für die quartären C-Atome der Bis(boryl)iminofunktion von **70** und **71** wird nur ein breites Signal (208.5 ppm) detektiert, welches im Vergleich zum entsprechenden Eduktsignal (**68**:  $\delta_{\text{N}\equiv\text{C}} = 162.3$ )<sup>[147]</sup> wiederum deutlich zu tiefem Feld verschoben ist (siehe Abschnitte 2.1, 2.8). Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt neben einer geringen Verunreinigung (26.7 ppm) nur zwei

breite Signale bei 40.9 und 43.5 ppm, welche ebenso wie die restlichen spektroskopischen Daten die Bildung von **70** und **71** nahelegen.

Analog dem zuvor verwendeten Diisocyanid **68** wird auch in diesem Fall versucht, selektiv nur eine der beiden Isocyanidfunktionen zu funktionalisieren (Abb. 59). Bei Zugabe eines Äquivalents **6** zu einer Lösung von **72** kommt es wie erwartet zur Aufhellung der Reaktionslösung.

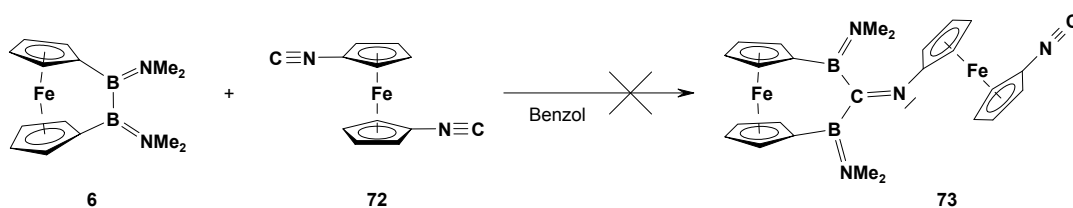


Abbildung 59: Versuchte Synthese von **73**.

Die Reaktionskontrolle mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigt die beiden zweifach diborierten Spezies **70** und **71** als Hauptprodukte. Daneben werden verschiedene kleinere Signale detektiert, welche allerdings keiner definierten Spezies zugeordnet werden können. Es ist also davon auszugehen, dass **73** sich nicht in größerem Umfang gebildet hat. Entsprechend zeigt das Spektrum auch nicht umgesetztes **72**. Interessanterweise zersetzt sich dieses jedoch innerhalb von drei Tagen bei Raumtemperatur fast komplett und ohne, dass sich dabei ein definiertes Produkt bildet. Während dieses Vorgangs ist außerdem eine zunehmende Schwarzfärbung der Lösung zu verzeichnen. Um die Stabilität von **72** in Lösung zu überprüfen, wird eine Lösung in Benzol hergestellt und anschließend für einige Tage bei RT gelagert. In diesem Fall zeigt sich jedoch keine Reaktion. Man kann also davon ausgehen, dass es sich bei der Zersetzung von **72** um einen katalytischen Prozess handelt.

## 2.11 Synthese von $[1,4\text{-}\{\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$

74, 75.

Nach der erfolgreichen Variation des Diisocyanids und der Synthese der mehrkernigen Eisenkomplexe **66/67** und **70/71** wird versucht, diese Reaktivität auf das [2]Borachromoarenophan **7** zu übertragen.

Dazu wird zuerst das Di(isocyano)benzol **68** mit zwei Äquivalenten **7** umgesetzt (Abb. 60). Es kommt dabei zu einer Farbänderung von rot nach grün-braun. Die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie zeigt erwartungsgemäß die Bildung zweier Produkte an. Diese bilden sich im Verhältnis von annähernd 1 : 1. Im Rahmen der Aufarbeitung ist erneut die Zersetzung der Produkte zu beobachten, weshalb kein reines Produkt isoliert werden kann. Die Reaktionsmischung enthält neben den beiden Produkten nur geringe Mengen an Nebenprodukten, sodass eine eindeutige NMR-spektroskopische Charakterisierung auf diesem Wege erfolgen kann.

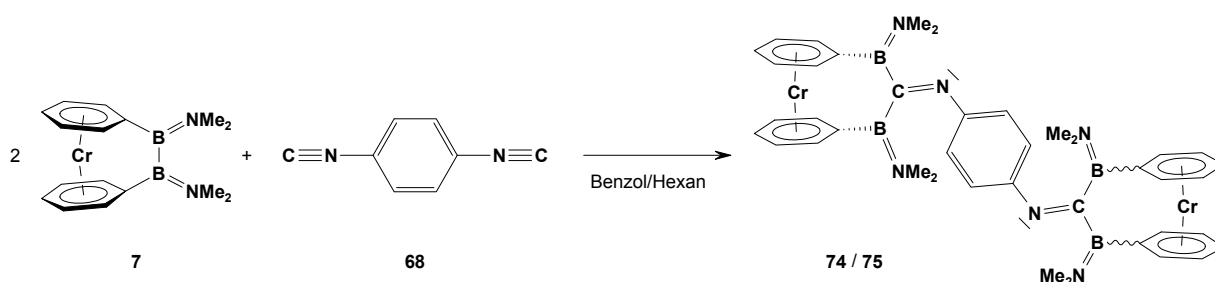


Abbildung 60: Synthese von **74** und **75**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sieben Signale (2.39 ppm: 12H; 2.55, 2.59, 2.71, 2.73, 2.98, 3.00 ppm: je 6H) für die Protonen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen. Für die Protonen der Spacereinheit werden zwei, nur minimal gegeneinander verschobene Signale (beide 7.57 ppm, je 4H) aufgelöst. Die  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Liganden ergeben eine Reihe von schlecht aufgelösten Multipletts zwischen 4.18 und 4.69 ppm. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein breites Signal bei 40.9 ppm. Die aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gewonnenen Daten bestätigen die bisherigen Befunde. So werden neben den Signalen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen (40.07–41.12 ppm) und denen der CH-Einheiten der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Liganden (75.56–77.49 ppm) auch jeweils zwei Signale für die CH-Einheiten (121.22, 121.33 ppm) und quartären C-Atome des Spacers (153.47, 153.52 ppm) detektiert. Vermutlich aufgrund des Quadrupoleffekts der benachbarten

Borkerne<sup>[87]</sup> können die borgebundenen quartären C-Atome (B<sub>2</sub>CN und BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) hingegen nicht aufgelöst werden. Insgesamt deuten die NMR-spektroskopischen Daten auf die Bildung von **74** und **75** hin. Da sich hier aber keine der Verbindungen deutlich bevorzugt bildet, ist die eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale zu einem der beiden Produkte nicht möglich.

## 2.12 Synthese von [1,4-{Cr{ $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=N}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N≡C}]

### 76.

Wie schon für Ferrocen-basierte System **6** geschildert, wird auch hier versucht, selektiv nur eine der beiden Isocyanidfunktionen von **68** zu diborieren. Dazu wird dieses mit einem Äquivalent **7** in Benzol umgesetzt (Abb. 61). Allerdings zeigt die Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wiederum die Bildung von größeren Mengen der doppelt diborierten Produkte **74** / **75** an. Daneben werden jedoch weitere Signale detektiert, welche **76** zugeordnet werden. Das Verhältnis der Integrale von **74**, **75** und **76** beträgt etwa 1 : 1 : 1.1. Die Zugabe eines weiteren Äquivalents **7** führt erwartungsgemäß zum vollständigen Umsatz zu **74** / **75**.

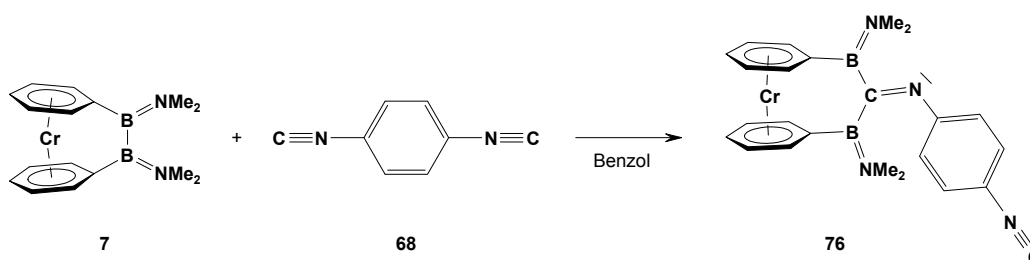


Abbildung 61: Versuchte selektive Synthese von **76**.

Der dem Produkt (**76**) zugeordnete Signalsatz weist wie erwartet vier Singulets für die Protonen der NMe<sub>2</sub>-Gruppen auf. Für die aromatischen Protonen des Spacers werden, im Gegensatz zum analogen **69**, zwei Dubletts (6.88, 7.01 ppm) mit deutlichem Dacheffekt detektiert. Aufgrund der Überlagerung mit den Signalen von **74** / **75** können den Protonen der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen keine Signale eindeutig zugeordnet werden.

## 2.13 Synthese von $[1,1'\text{-}\{\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}\}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]$

77, 78.

Als nächstes wird versucht, ausgehend von **7** und 1,1'-Di(isocyano)ferrocen (**72**) die entsprechenden dreikernigen Komplexe zu synthetisieren. Die Reaktionsführung wird dazu analog der Synthese der Ferrocen-basierten Systeme **70** und **71** gewählt. Bei der Umsetzung von **72** mit zwei Äquivalenten **7** (Abb. 62) kommt es zur Bildung zweier sehr ähnlicher Produkte in einem Verhältnis von etwa 1 : 1. Diese fallen laut NMR-Spektroskopie in einer Reinheit  $\geq 90\%$  an. Das Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum führt wiederum zur teilweisen Zersetzung der Produkte. Auch der Versuch, die Produkte nach Umsetzung in Hexan bei  $-30$  bzw.  $-60$  °C direkt aus der Reaktionslösung zu kristallisieren, führt lediglich zur Isolierung kleinerer Mengen verunreinigter Pulver.

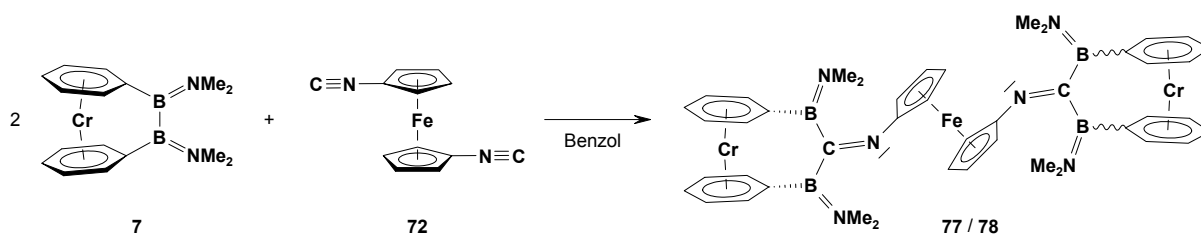


Abbildung 62: Darstellung von **77** und **78** durch doppelte Diborierung von **72**.

Da die Produkte nicht rein isoliert werden können, wird zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung wiederum die Produktlösung herangezogen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt vier scharfe Singulets (2.52, 2.57, 2.68, 2.70 ppm; je 6H) sowie zwei breite Signale (2.71, 2.92 ppm; je 12H) für die  $\text{NMe}_2$ -Protonen. Weiterhin wird eine Reihe komplexer Multipletts zwischen 4.22 und 4.57 ppm sowie zwischen 4.78 und 5.14 ppm detektiert. Da diese zum Teil überlappen, kann selbst mit der Hilfe von  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungsexperimenten nicht eindeutig zwischen den Protonen der  $\text{C}_6\text{H}_5$ - und denen der  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Gruppen unterschieden werden. Im zugehörigen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann nur ein sehr breites Signale bei 42.8 ppm aufgelöst werden. Entsprechend den  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Befunden zeigt auch das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum acht Singulets im  $\text{NMe}_2$ -Bereich (40.18, 40.22, 40.36, 40.38, 40.63, 40.67, 40.99, 41.06 ppm) sowie eine ganze Reihe von Signalen zwischen 61.58 und 80.18 ppm. Für die quartären C-Atome der zentralen Ferrocenyleinheit (110.76, 110.97 ppm) sowie der Bis(boryl)iminofunktion (205.9 ppm, br) werden zu tiefem Feld verschobene

Signale erhalten. Die NMR-spektroskopischen Befunde stehen somit im Einklang mit der Bildung von **77** / **78**. Da aber kein Isomer bevorzugt gebildet wird, können die einzelnen Signale nicht aufgrund des Intensitätsverhältnisses zugeordnet werden.

### 3 Diborierung von CO

#### 3.1 Umsetzung von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$ mit CO

Nach den interessanten Ergebnissen bei der Diborierung von Isocyaniden galt es nun zu untersuchen, ob das isoelektronische CO eine ähnliche Reaktivität gegenüber [2]Borametalloarenophanen zeigt. Für diesen Fall wäre die Bildung interessanter Bis(boryl)carbonylverbindungen zu erwarten, die bisher noch nicht monomer erhalten werden konnten. Hierzu wird eine Lösung von  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**6**) in Toluol unter eine Atmosphäre von CO (1 bar) gesetzt (Abb. 63).

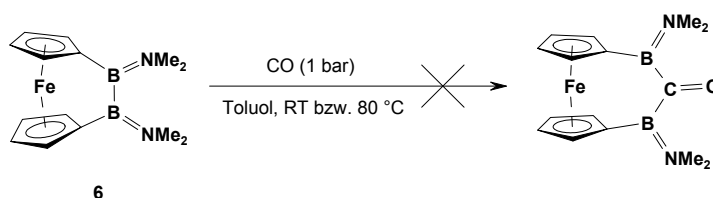


Abbildung 63: Versuchte 1,1-Diborierung von CO mittels **6**.

Der Ansatz wird zuerst bei Raumtemperatur und später bei 80 °C jeweils 2 h kräftig gerührt, um einen möglichst guten Kontakt zwischen Gasphase und Lösung zu erreichen. Die NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen zeigen jedoch in beiden Fällen nur die Signale von **6**. Es ist also anzunehmen, dass **6** unter diesen Bedingungen nicht mit CO reagiert. Eine Umsetzung von CO mit dem entsprechenden [3]Ferrocenophan **15** als Diboranquelle wurde nicht versucht, da frühere Studien bereits zeigen konnten, dass die Umsetzung mit dem [3]Diboraplatinachromoarenophan **16** nicht zur Diborierung von CO führt.<sup>[148]</sup>



## 4 Diborierung von Iminoboranen

Eine weitere sehr interessante Klasse von ungesättigten Substraten stellen die zuerst von Paetzold isolierten Iminoborane  $R-B\equiv N-R$  dar.<sup>[149;150]</sup> Diese sind isoelektronisch zu Alkinen, jedoch führt die polare  $B\equiv N$ -Dreifachbindung zu einer deutlich gesteigerten Reaktivität. Man findet 1,2-Additionen polarer Substanzen,  $[2+n]$ -Cycloadditionen und Adduktbildung mit Elektrophilen. Außerdem können Iminoborane als *side-on* bzw. verbrückende Liganden in Metallkomplexen fungieren.<sup>[151-154]</sup> In Abwesenheit eines Reaktionspartners reagieren Iminoborane unter Oligomerisierung mit sich selbst. Die Größe der gebildeten Aggregate hängt hierbei vom sterischen Anspruch der Substituenten an Bor und Stickstoff ab.<sup>[149;150;155]</sup>

Als geeigneter Vertreter für die Versuche zur Diborierung wird Bis(*tert*-butyl)iminoboran (**79**, Abb. 64) ausgewählt. Dieses dimerisiert zwar zum Cyclobutadien-analogen Tetrakis-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**80**), allerdings ist die Reaktion mit einem Umsatz von nur 50% nach drei Tagen (RT) relativ langsam.<sup>[155]</sup>

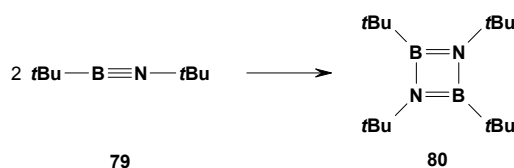


Abbildung 64: Dimerisierung von  $tBu-B\equiv N-tBu$  (**79**).

### 4.1 Umsetzung von $tBu-B\equiv N-tBu$ mit $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]$

Zunächst wird  $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]$  (**6**) mit einem Überschuss  $tBu-B\equiv N-tBu$  (**79**) bei RT in Toluol umgesetzt (Abb. 65).

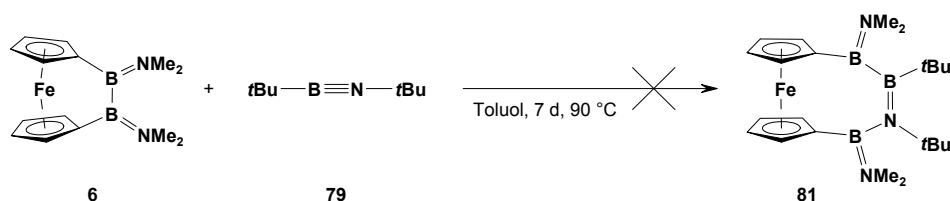


Abbildung 65: Umsetzung von  $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]$  (**6**) mit  $tBu-B\equiv N-tBu$  (**79**).

Mittels NMR-Spektroskopie kann allerdings kein Umsatz festgestellt werden, weshalb die Reaktionslösung anschließend auf 90 °C erhitzt wird. Dabei verfärbt sich die Lösung allmählich von gelb nach orange-braun. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt innerhalb von sieben Tage den kompletten Umsatz des Iminoborans an, allerdings wird gleichzeitig kein **6** verbraucht und die neuen Signale können nur dem Dimerisierungsproduktes **80** (Abb. 64) zugeordnet werden. Es ist also davon auszugehen, dass sich das Insertionsprodukt **81** unter diesen Bedingungen nicht bildet.

#### 4.2 Umsetzung von *t*Bu–B≡N–*t*Bu mit [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Aufgrund der Vermutung, dass die zu geringe Reaktivität von **6** für das Scheitern der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Reaktion verantwortlich ist, wird die Umsetzung unter Verwendung des reaktiveren [3]Ferrocenophans **15** wiederholt (Abb. 66). Dazu wird **15** mit **79** in Toluol zunächst bei RT und später auf 90 °C umgesetzt.

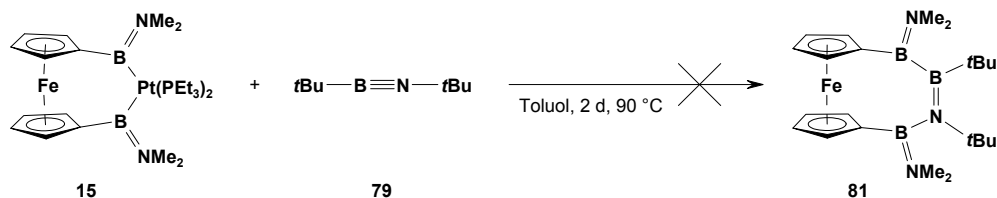


Abbildung 66: Umsetzung von [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit *t*Bu–B≡N–*t*Bu (**79**).

Mittels NMR-Spektroskopie kann allerdings beobachtet werden, dass das Iminoboran wiederum hauptsächlich zum Dimerisierungsprodukt **80** (Abb. 64) abreagiert. Folglich hat sich das gewünschte Produkt **81** auch hier nicht gebildet.

#### 4.3 Umsetzung von *t*Bu–B≡N–*t*Bu mit CatB–BCat

Eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der Reaktion zwischen dem Iminoboran **79** und dem [2]Boraferrocenophan **6** stellt die sterische Überfrachtung der Zielverbindung **81** dar. Um diese Vermutung zu überprüfen, wird das wesentlich kleinere

Bis(catecholato)diboran(4) (**2**) eingesetzt. Die Umsetzung von **79** mit **2** wird analog den zuvor geschilderten Reaktionen in Toluol durchgeführt, wobei wiederum ein Überschuss Iminoboran eingesetzt wird (Abb. 67).

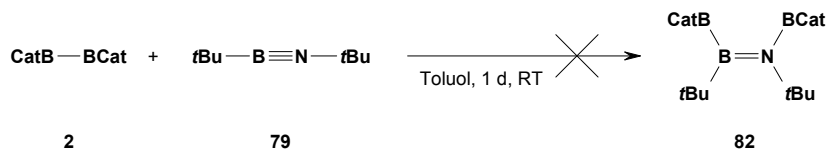


Abbildung 67: Umsetzung von CatB–BCat (**2**) mit *t*Bu–B≡N–*t*Bu (**79**).

Im Gegensatz zu den Reaktionen der Ferrocenophane kommt es hier bereits nach einer Stunde bei Raumtemperatur zur Bildung neuer Signale im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (39.9, 40.5 ppm), wobei Letzteres dem Dimerisierungsprodukt **80** (Abb. 64) zugeordnet wird. Während **79** annähernd quantitativ umgesetzt wurde, bleibt die Konzentration von **2** (31.1 ppm) jedoch nahezu unverändert. Durch weiteres Lagern der Reaktionslösung bei RT verändert sich das Produktverhältnis, sodass nach einem Tag das Signal bei 40.5 ppm deutlich abgenommen hat, während die anderen Signale kaum Veränderung zeigen. Die Reaktion wird daraufhin abgebrochen. Das Entfernen der flüchtigen Reaktionsmischungsbestandteile im Vakuum und die darauf folgenden Kristallisationsversuche liefern keine einheitliche Verbindung.

## 5 Versuche zur oxidativen Addition von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$ (**6**) an niedervalente Metallfragmente

Die B–B-Bindung von Diboranen lässt sich genau wie viele andere E–E-Bindungen oxidativ an niedervalente Metallkomplexe addieren.<sup>[156-158]</sup> Dabei kommt es zur Bildung von Bis(boryl)metallkomplexen.<sup>[41;48;49]</sup> Auch [2]Borametalloarenophane wie  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**6**) oder  $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**7**) reagieren mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**23**) unter Bildung der entsprechenden Bis(boryl)platin(II)-Komplexe.<sup>[59;60;62;64;77]</sup> Wie bereits gezeigt werden konnte, eignen sich diese [3]Metalloarenophane hervorragend als Syntheseäquivalente für [2]Borametalloarenophane in der metallvermittelten Diborierung ungesättigter Substrate.<sup>[32;62;77]</sup> Verwandte [3]Ferrocenophane mit einer B–M–B-Brücke (M = Se, Te) können durch Reaktion von  $\text{Li}_2\text{E}$  mit 1,1'-Bis[chlor(dimethylamino)boryl]ferrocenen oder durch direkte Umsetzung von **6** mit Selen erhalten werden.<sup>[159;160]</sup> Bislang ist **23** jedoch der einzige Metallkomplex, an den die oxidative Addition von [2]Borametalloarenophanen gelingt.

Aus diesem Grund war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, andere geeignete Metallkomplexe ausfindig zu machen und die entsprechenden [3]Metalloarenophane zu isolieren und zu charakterisieren.

### 5.1 Umsetzung von **6** mit $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$

Nachdem **23** bisher als einziger Komplex zu einer oxidativen Addition von **6** führte, wird zuerst der analoge Nickelkomplex  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$  (**83**) ausgewählt. Das potentielle Produkt **84** würde ein seltenes Beispiel eines Nickelborylkomplexes darstellen.<sup>[161;162]</sup> Der als Vorstufe verwendete Nickelkomplex **83** dissoziiert in Lösung fast vollständig in  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$  und freies  $\text{PEt}_3$ ,<sup>[163]</sup> weshalb er ohne weitere Aktivierung eingesetzt wird.

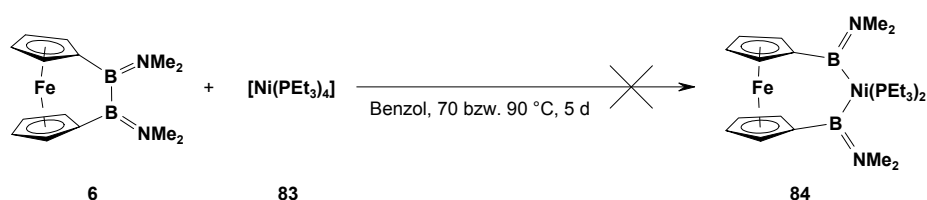


Abbildung 68: Umsetzung von **6** mit  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$  (**83**).

Die Umsetzung von **6** mit einem Äquivalent **83** erfolgt in Benzol zuerst bei 70 °C und später bei 90 °C (Abb. 68). Die mittels NMR-Spektroskopie durchgeführten Reaktionskontrollen zeigen jeweils nur die nicht umgesetzten Edukte, sodass die Umsetzung nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen abgebrochen wird.

## 5.2 Umsetzung von **6** mit 2-Butin und katalytischen Mengen [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

Nachdem die Versuche zur oxidativen Addition von **6** an [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] erfolglos verliefen, wird in einem weiteren Experiment überprüft, ob der Nickelkomplex zumindest die katalytische Aktivierung der B–B-Bindung von **6** ermöglicht. Dazu wird das Diboran mit einem Überschuss an 2-Butin (**12**) sowie 5 mol% **83** in Benzol umgesetzt (Abb. 69).

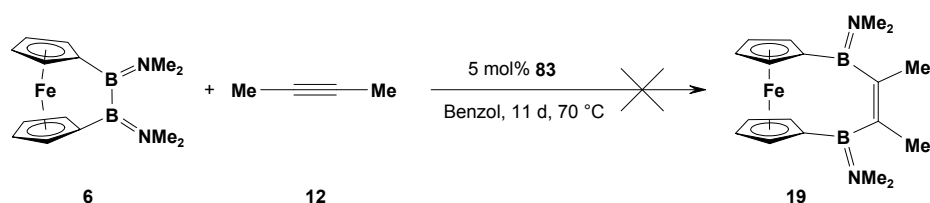


Abbildung 69: Versuche zur katalytischen Diborierung von 2-Butin mittels **6** und [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**83**).

Die Lösung wird auf 70 °C erhitzt und der Reaktionsverlauf mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Es zeigt sich bereits nach einem Tag die Bildung neuer Signale im aliphatischen (1.03, 1.71, 2.12 ppm) und olefinischen (4.63–5.34 ppm) Bereich des NMR-Spektrums, deren Intensitäten im weiteren Reaktionsverlauf steigen. Entgegen der Erwartung nehmen jedoch die Signale von **6** nicht signifikant ab. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt neben dem Signal von **6** nur ein zweites, kleineres Signal bei 29.8 ppm, welches auf die Knüpfung zusätzlicher B–N- bzw. B–O-Bindungen hindeutet.<sup>[164]</sup> Das Signal der literaturbekannten Verbindung **19** (40.6 ppm)<sup>[77]</sup> kann hingegen nicht detektiert werden. Diese Befunde lassen vermuteten, dass die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neu detektierten Signale von einer Nebenreaktion des 2-Butins stammen.

### 5.3 Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$ mit 2-Butin

Um diese These zu überprüfen, wird 2-Butin (**12**) mit äquimolaren Mengen **83** bei 70 °C in Benzol umgesetzt. In der Tat ergeben sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bereits nach einem Tag die schon in der vorherigen Reaktion gefundenen Signale. Durch den Vergleich mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der literaturbekannten Komplexe wie  $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-Me-C}\equiv\text{C-Me})]$  ( $\delta(\text{C}\equiv\text{CCH}_3, \text{THF-D}_8) = 2.21$ )<sup>[165]</sup> oder  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-Et-C}\equiv\text{C-Et})]$  ( $\delta(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3, \text{C}_6\text{D}_6) = 2.92$ )<sup>[166]</sup> wird auf die Bildung eines Nickel Alkinkomplexes geschlossen. Aus der Literatur ist außerdem bekannt, dass verschiedene Nickelkomplexe die Cyclooligomerisierung von Alkinen katalysieren.<sup>[167-170]</sup> Es könnte bei dieser Reaktion somit auch zur Bildung von Hexamethylbenzol ( $\text{C}_6\text{Me}_6$ ,  $\delta^1\text{H} = 2.92$ )<sup>[171]</sup> oder anderer Cyclooligomerisierungsprodukte kommen. Die Herkunft der olefinischen Signale kann allerdings nicht geklärt werden. Da sie auch ohne die Anwesenheit eines Ferrocenderivats auftreten, kann ausgeschlossen werden, dass sie von den Protonen der Cp-Ringe herrühren.

### 5.4 Umsetzung von **6** mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

Nach den erfolglosen Versuchen einen Nickelkomplex in die B–B-Bindung von **6** zu insertieren, wird der Fokus nun, ausgehend von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ , auf die Variation der Liganden gelegt. Dafür wird zuerst der Komplex  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**85**) ausgewählt. Es handelt sich formal um einen 14-VE-Komplex, dessen Platinzentrum durch die beiden sterisch sehr anspruchsvollen  $\text{PCy}_3$ -Liganden (Kegelwinkel  $\theta = 170^\circ$ )<sup>[172]</sup> abgeschirmt wird. Der Komplex ist bekannt dafür, eine Reihe von B–X-Bindungen oxidativ zu addieren.<sup>[173-176]</sup>

Die Umsetzung von **6** mit **85** in Benzol bei 80 °C führt allerdings innerhalb von zwei Tagen zu keiner sichtbaren Veränderung der NMR-Spektren, weshalb die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht wird (Abb. 70). In der Tat zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum neben verschiedenen kleineren Signalen nun die Bildung von vier scharfen Singulets im  $\text{NMe}_2$ -Bereich (2.60, 2.64, 2.77, 2.93 ppm) sowie mehrerer überlappender Multipletts zwischen 4.15 und 4.44 ppm. Die Intensität der Signale nimmt innerhalb der nächsten vier Wochen kontinuierlich zu, während gleichzeitig der Verbrauch von **6** und die Bildung eines zusätzlichen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals (38.9 ppm, breit) detektiert werden kann (**92**, siehe Abschnitt 6).

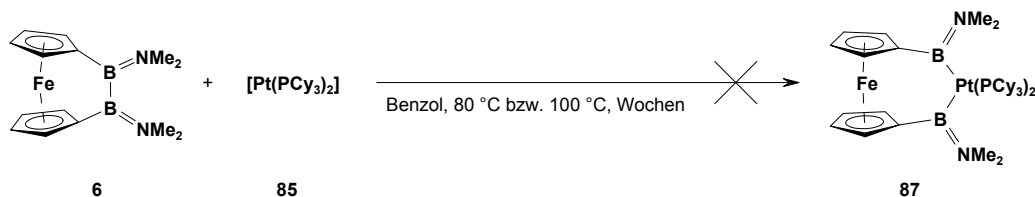


Abbildung 70: Umsetzung von **6** mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**85**).

Allerdings spricht die Tatsache, dass die Signale des Platinkomplexes **85** nahezu unverändert bleiben und im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur die Bildung geringer Mengen an freiem  $\text{PCy}_3$  (9.9 ppm)<sup>[177]</sup> beobachtet wird, gegen die Bildung von **87**. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund stellt die sterische Überlastung durch die anspruchsvollen  $\text{PCy}_3$ -Liganden dar.

### 5.5 Umsetzung von **6** mit $[\text{Pt}(i\text{Pr}_3)_3]$ bzw. $[\text{Pt}(Pi\text{Pr}_3)_2]$

Da man vermuten kann, dass die oxidative Addition von **6** an  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  aus sterischen Gründen misslingt, wird nun der sterische Anspruch des Phosphanliganden verringert. Von  $[\text{Pt}(Pi\text{Pr}_3)_3]$  (**88**) ist bekannt, dass dieses in Lösung nahezu vollständig in den zweifach koordinierten Komplex  $[\text{Pt}(Pi\text{Pr}_3)_2]$  (**89**) und freies  $Pi\text{Pr}_3$  (**90**) dissoziiert.<sup>[178]</sup> Deshalb wird die Darstellung von **91** analog der bekannten Synthese von  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**)<sup>[77]</sup> versucht. Demnach werden äquimolare Mengen **6** und **88** in Benzol umgesetzt und der Fortschritt der Reaktion mittels NMR-Spektroskopie verfolgt (Abb. 71).

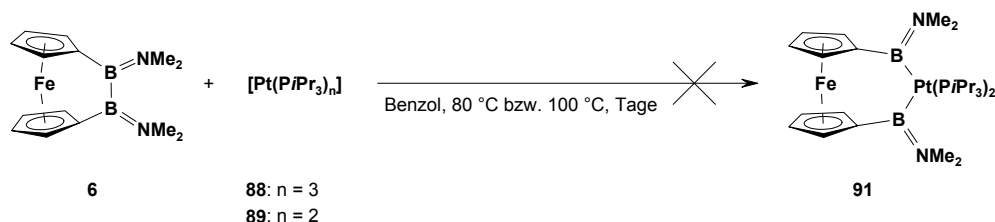


Abbildung 71: Umsetzung von **6** mit  $[\text{Pt}(Pi\text{Pr}_3)_3]$  (**88**) bzw.  $[\text{Pt}(Pi\text{Pr}_3)_2]$  (**89**).

Bei Raumtemperatur kann keine Umsetzung beobachtet werden und auch nach mehrtägigem Erhitzen der Reaktionslösung auf 80 °C werden nur die nicht umgesetzten Edukte detektiert.

Die Lösung wird deshalb im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, um  $\text{PiPr}_3$  zu entfernen und auf diese Weise das Gleichgewicht auf die Seite von  $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_2]$  (**88**) zu verschieben. Der resultierende Rückstand wird anschließend wieder gelöst und erneut auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, was allerdings auch nicht zur Bildung des gewünschten Produkts **91** führt. Nach der erneuten Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , beginnt die langsame Bildung der bereits vorher detektierten  $^1\text{H}$ -NMR-Signale (**92**, siehe Abschnitt 5.4).

## 5.6 Umsetzung von **6** mit $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$

Als dritter Platinkomplex wird  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  (**93**)<sup>[179]</sup> ausgewählt. Der hierbei verwendete Phosphanligand **94** kann formal von Tricyclohexylphosphan (**86**) abgeleitet werden, indem je eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe zwischen Phosphor und den Cyclohexylresten eingeschoben wird, wodurch die sterische Belastung am Phosphorzentrum gegenüber **86** verringert werden sollte. Der Platinkomplex **93** zeigt erwartungsgemäß eine mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**85**) vergleichbare Reaktivität in Bezug auf die oxidative Addition von B–X-Bindungen.<sup>[179]</sup>

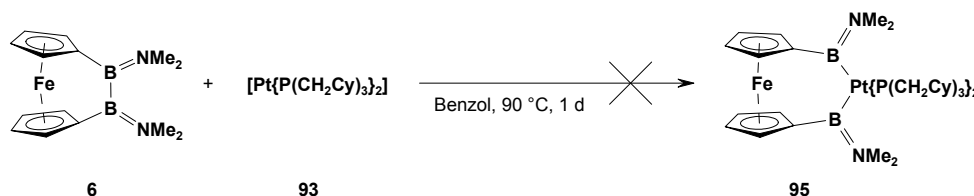


Abbildung 72: Umsetzung von **6** mit  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  (**93**).

Zur Darstellung des Bis(boryl)platin(II)-Komplexes **95** wird eine Lösung aus äquimolaren Mengen **6** und **93** in Benzol auf eine Temperatur von  $90\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt (Abb. 72). Bereits nach einem Tag kann im  $^1\text{H}$ - und im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der komplette Verbrauch von **6** festgestellt werden, wohingegen die Konzentration an **93** nahezu unverändert bleibt. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass sich **95** nicht gebildet hat. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben dem nicht verbrauchten Platinkomplex **93** auch hier die gleichen Signale, die bereits bei der versuchten Darstellung von **87** und **91** (siehe Abschnitte 5.4 und 5.5) detektiert wurden. Überraschenderweise entsteht das zugehörige Produkt **92** hier hochselektiv ( $\approx 95\%$ ) und es werden nur sehr geringe Mengen an Nebenprodukten detektiert. So kann **92** (siehe



Abschnitt 6) hier zum ersten Mal ein kompletter Signalsatz zugeordnet werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt vier scharfe Singulets (2.60, 2.64, 2.77, 2.93 ppm) im für  $\text{NMe}_2$ -Gruppen erwarteten Bereich sowie vier Cp-typische Multipletts (4.23, 4.29, 4.31, 4.33 ppm). Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum werden zwei breite Signale bei 39.1 und 41.8 ppm beobachtet.

Fasst man die hier beschriebenen und die schon im Vorfeld durchgeführten<sup>[77;180]</sup> Versuche zur Insertion von Übergangsmetallfragmenten in die B–B-Bindung von **6** zusammen, so fällt auf, dass die Sterik eine entscheidende Rolle zu spielen scheint.  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  und  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  sind für die Bildung stabiler Bis(boryl)platin(II)-Komplexe vermutlich zu groß. Der Versuch  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$  in die B–B-Bindung von **6** zu insertieren scheitert vermutlich an der intrinsisch schwachen Ni–B-Bindung.<sup>[162]</sup> Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass bei allen drei Umsetzungen mit Platinkomplexen dasselbe Nebenprodukt (**92**) auftritt. Dieses soll in Abschnitt 6 näher untersucht werden.

## 6 Versuche zur Dimerisierung von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$ (**6**)

Der letzte Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung des in Abschnitt 5 beschriebenen Nebenprodukts **92**. Die detektierten NMR-Signale sind denen des [2]Boraferrocenophans **6** sehr ähnlich (Tabelle 6),<sup>[57]</sup> wobei für **92** jeweils vier statt zwei Signalen für die Protonen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen und der Cp-Ringe detektiert werden.

Tabelle 6: Vergleich der NMR-Daten von **92** / **6** und **96** / **7**.

Verbindung	$\delta$ $^1\text{H}$ ( $\text{NCH}_3$ ) [ppm]	$\delta$ $^1\text{H}$ ( $\text{C}_5\text{H}_4$ / $\text{C}_6\text{H}_5$ ) [ppm]	$\delta$ $^{11}\text{B}$ [ppm]
<b>92</b>	2.60, 2.64, 2.77, 2.93	4.23, 4.29, 4.31, 4.33	39.1, 41.8
<b>6</b> <sup>[57]</sup>	2.78, 2.82	4.26, 4.38	44.4
<b>96</b> <sup>[148;181]</sup>	2.58, 2.70, 2.81, 2.96	4.36, 4.39–4.54, 4.56, 4.60	41.8, 44.1
<b>7</b> <sup>[58]</sup>	2.80, 2.84	4.46, 4.69	46.3

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum werden entsprechend zwei Signale aufgelöst (Tabelle 6), während für **6** nur ein Signal erhalten wird.<sup>[57]</sup> Diese Befunde sprechen dafür, dass **92** eine gegenüber **6** erniedrigte Symmetrie aufweist. Da die Struktur der von **6** aber vermutlich sehr ähnlich ist, wird die Bildung der dimeren Spezies  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]_2$  (Abb. 73) angenommen.

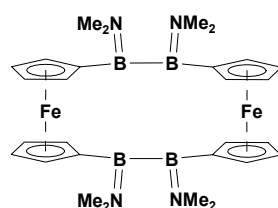


Abbildung 73: Postulierte Struktur von **92**.

Diese Erklärung wurde bereits für eine analoge, von Bis(benzol)chrom abgeleitete, Verbindung herangezogen. So führt das Erhitzen einer benzolischen Lösung von  $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**16**) zur reduktiven Eliminierung des Platinfragments und zur Bildung des neuen Produkts **96**. Die NMR-Signale des Produkts liegen wiederum im gleichen Bereich wie die des entsprechenden [2]Borachromoarenophans **9**. Auch in diesem

Fall werden vier Signale für die NMe<sub>2</sub>-Gruppen detektiert (Tabelle 6). Da das Produkt allerdings nicht von den metallhaltigen Nebenprodukten abgetrennt werden konnte, war eine strukturelle Bestätigung der Vermutung nicht möglich.<sup>[148]</sup>

Entsprechend dieser Erklärung wäre **92** ein Beispiel für die Verbindungsklasse der [n.n]Ferrocenophane, die als Modellsbstanz für metallhaltige Polymere von Interesse sind. Es wurden bereits einige [1.1]Metalloarenophane mit verschiedenen Brückenelementen wie z. B. Al,<sup>[182-185]</sup> Ga,<sup>[183;186;187]</sup> C<sup>[188;189]</sup> und Si<sup>[190;191]</sup> synthetisiert, allerdings ist bisher erst ein borverbrücktes System zugänglich.<sup>[192]</sup> **92** wäre außerdem das erste [2.2]Diboraferrocenophan überhaupt, weswegen die Entwicklung einer gezielten Synthese wünschenswert ist.

### 6.1 Synthese von [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**92**) durch Erhitzen von [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Um die Übertragbarkeit der Befunde aus der thermischen Umsetzung von [Cr{η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[148]</sup> auf die Ferrocen-basierten Systeme zu überprüfen, wird zuerst eine benzolische Lösung von **15** auf 90 °C erhitzt (Abb. 74) und mittels NMR-Spektroskopie beobachtet.

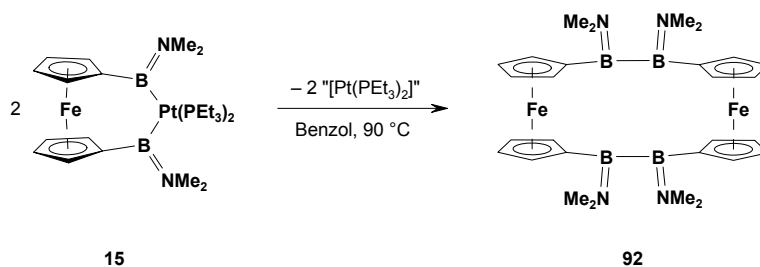


Abbildung 74: Gezielte Synthese von [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**92**) durch Erhitzen von **15** in Lösung.

Auf diese Weise zeigt sich in der Tat bereits nach wenigen Stunden die Bildung der bekannten Signale von **92**. Die Lösung wird solange erhitzt (8 d), bis schließlich kein **15** mehr detektiert werden kann, wobei sie sich allmählich dunkel färbt. Leider gelingt es in der Folge nicht, die platinhaltige Spezies mittels Waschen oder Kristallisation abzutrennen, sodass **92** nicht sauber isoliert werden kann. Die folgenden spektroskopischen Daten stammen deshalb

aus der Reaktionslösung. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt den bekannten Signalsatz aus vier scharfen Singulets bei 2.60, 2.64, 2.77 und 2.93 ppm, denen die Protonen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen zugeordnet werden sowie vier Multipletts in der für Cp-Protonen typischen Gestalt (4.23, 4.29, 4.31, 4.33 ppm) in einem Verhältnis von 3 : 2. Zusätzlich werden jedoch bei 2.69 und 2.81 ppm (A) bzw. 2.58 und 2.88 ppm (B) zwei Paare von Signalen aufgelöst, deren Integrale sich zu den  $\text{NMe}_2$ -Signalen von **92** wie 0.45 : 1 (A) bzw. 0.3 : 1 (B) verhalten. Weiterhin ist auffällig, dass diese Signale gegen Ende der Reaktion schneller wachsen als die von **92**. Das Verhältnis von A zu B wiederum bleibt konstant ( $A : B \approx 1 : 0.6$ ). Auch im für Cp-Protonen typischen Bereich können zusätzliche Multipletts (4.20, 4.25, 4.35, 4.39 ppm) detektiert werden. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt hingegen weiterhin nur die beiden bekannten Signale von **92** (39.2, 42.2 ppm). Dieser Befund steht nur scheinbar im Widerspruch zu den NMR-Daten der analogen Verbindung **96**, für die nur ein Signal erhalten wurde.<sup>[148]</sup> Die entsprechenden Messungen an **96** wurden auf einem Gerät mit einer Protonenmessfrequenz von 200 MHz durchgeführt. Vermisst man das Produkt jedoch mit einer höheren Messfrequenz (400 MHz), so ergeben sich auch in diesem Fall zwei Signale bei 41.8 und 44.1 ppm (Tabelle 6).<sup>[181]</sup> Diese weisen gegenüber den Signalen von **92** eine Verschiebung von etwa 2 ppm auf, was im erwarteten Bereich für den Übergang von Ferrocen- zu Bis(benzol)chrom-basierten Systemen liegt.<sup>[57;58;77]</sup> Insgesamt ist das Vorhandensein mehrerer ähnlicher  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale für **92** mit der postulierten Struktur im Einklang, da eine genauere Analyse die Bildung verschiedener Konformationsisomere nahe legt (Abb. 75).

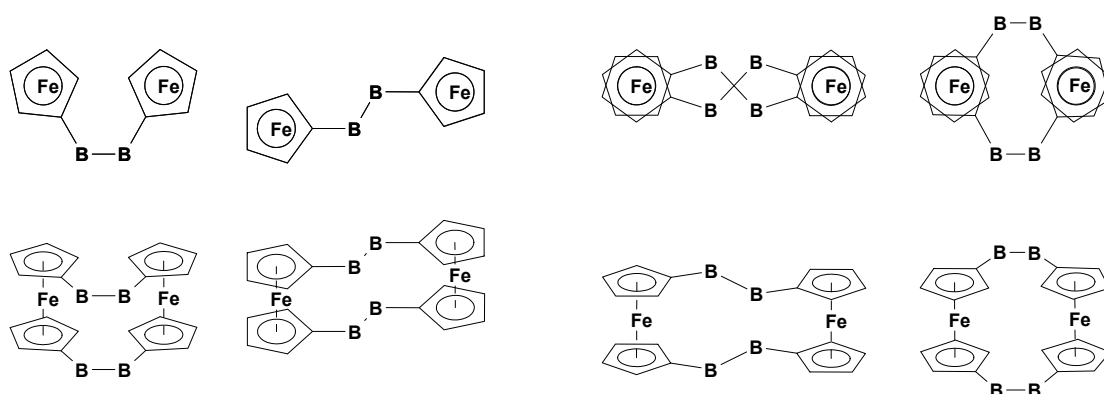


Abbildung 75: Je zwei mögliche ekliptische (links) und gestaffelte (rechts) Konformationen der postulierten Struktur von **92**. Die borgebundenen  $\text{NMe}_2$ -Substituenten sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Die während der Reaktion aufgenommenen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestätigen die bisherigen Befunde, indem sie den allmählichen Verbrauch des Edukts **15** und die Bildung von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**23**) dokumentieren. Letzteres kann durch die reduktive Eliminierung der borhaltigen Spezies und nachfolgende Kommutierung des  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ -Fragments zu  $\text{Pt}(0)$  und  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  erklärt werden. In der Tat verfärbt sich die Lösung während der Reaktion dunkel, was auf die Anwesenheit von metallischem Platin hindeutet.

Die NMR-spektroskopischen Daten (Tabelle 6) legen nahe, dass **92** und **96** analoge Strukturen aufweisen. Die Bildung einer dimeren Spezies kann jedoch allein durch die NMR-Daten nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die zusätzlich detektierten Signale A und B könnten dieser Erklärung entsprechend auf die Bildung höherer Aggregate hindeuten.

## 6.2 Synthese von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$ (**92**) durch Umsetzung von **6** mit katalytischen Mengen $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$

Die Tatsache, dass  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**6**) durch Umsetzung mit  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  (**93**) fast quantitativ zu **92** reagiert, **93** hierbei jedoch nicht verbraucht wird (siehe Abschnitt 5.6), legt einen katalytischen Reaktionsverlauf nahe. Um das zu überprüfen, wird **6** mit 10 mol% **93** in Benzol bei 90 °C umgesetzt (Abb. 76).

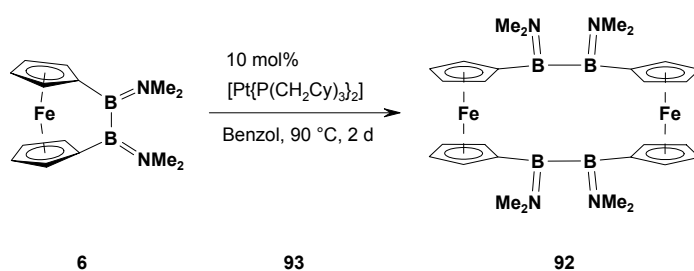


Abbildung 76: Synthese von **92** durch Umsetzung von **6** mit katalytischen Mengen **93**.

Die Reaktion verläuft erwartungsgemäß langsamer als die entsprechende Reaktion mit äquimolaren Mengen **93** (Abb. 72), allerdings kommt es auch hier innerhalb von zwei Tagen zum kompletten Verbrauch von **6** und der nahezu selektiven Bildung von **92**. Trotz des nur in katalytischen Mengen eingesetzten Platinkomplexes gelingt es auch hier nicht das Produkt sauber von den platinhaltigen Spezies abzutrennen. Man sollte erwähnen, dass die bei der

Darstellung von **92** durch Erhitzen von **15** detektierten Signalaare A und B (siehe Abschnitt 6.1) hier nicht auftreten. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind neben dem als Katalysator eingesetzten Komplex **93** auch geringe Mengen an abgespaltenem  $\text{P}\{\text{CH}_2\text{Cy}\}_3$  (**94**) zu sehen.

### 6.3 Umsetzung von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$ mit $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$

Abschließend wird überprüft, ob die Gegenwart von Platin für die Darstellung von **92** erforderlich ist, oder ob diese durch das freigesetzte Phosphan **94** katalysiert wird.

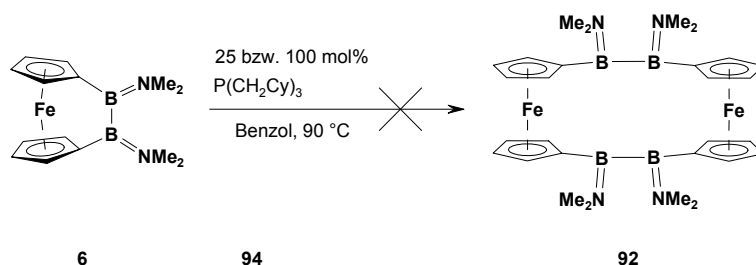


Abbildung 77: Versuchte Synthese von **92** durch Umsetzung von **6** mit katalytischen Mengen **94**.

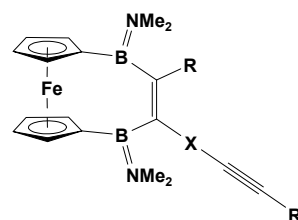
Bei der Umsetzung von **6** mit 25 mol% oder stöchiometrischen Mengen **94** in Benzol bei 90 °C kommt es jedoch zu keiner Reaktion (Abb. 77). Man kann daraus schließen, dass die Synthese von **92** tatsächlich Übergangsmetall-katalysiert abläuft.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Übergangsmetall-katalysierte Diborierung verschiedener ungesättigter Substrate untersucht, wobei der Fokus auf der Diborierung von Dialkinen lag. Deren Diborierung ermöglichte die Synthese einer Reihe neuer Verbindungen, welche sich entsprechend der auftretenden Struktur motive in drei Gruppen einteilen lassen:

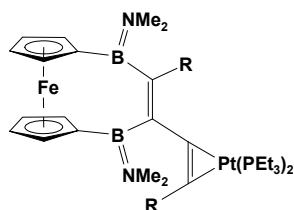
i) Einkernige [4]Diboradicaferrocenophane, die zusätzlich entweder direkt oder über einen Spacer eine C≡C-Dreifachbindung tragen; ii) verwandte zweikernige Komplexe, bei denen das [4]Ferrocenophanfragment über die zweite C≡C-Dreifachbindung zusätzlich an ein niedervalentes Platinfragment koordiniert ist und iii) zweikernige Bis-[4]diboradicaferrocenophane durch die Diborierung beider Dreifachbindungen des Dialkins.

Von Gruppe i) wurden vier Vertreter (**28–31**) synthetisiert, wobei im Fall von **28** und **29** die zweite C≡C-Dreifachbindung des Dialkins direkt an die Bis(boryl)alkeneinheit gebunden ist, während bei **30** und **31** eine Spacergruppe (**30**: *E*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, **31**: 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) vorhanden ist. Die Darstellung der Komplexe kann entweder durch katalytische Diborierung der Dialkine durch das Diboran **6** oder durch direkte Umsetzung mit dem [3]Ferrocenophan **15** erfolgen. In letzterem Fall wird ein Überschuss an Dialkin benötigt. Alle Produkte konnten mittels hochauflösender NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert und in drei von vier Fällen analysenrein in mäßigen bis guten Ausbeuten isoliert werden. Die Konstitution im Festkörper konnte beispielhaft mittels einer Röntgenstrukturanalyse an **28** belegt werden.



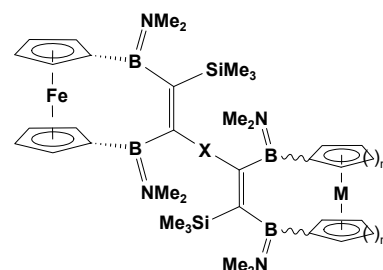
- 28**: R = Me, kein X  
**29**: R = Ph, kein X  
**30**: R = SiMe<sub>3</sub>, X = *E*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
**31**: R = SiMe<sub>3</sub>, X = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Die Umsetzung von **15** mit äquimolaren Mengen der entsprechenden Dialkine führt hingegen zur Bildung der Komplexe **38** und **39**, den Vertretern der zweiten Gruppe. In diesem Fall ist die zweite C≡C-Dreifachbindung an ein [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Fragment koordiniert, wodurch ein Platinalkincomplex entsteht. Beide Komplexe stellen chirale Verbindungen dar und konnten wiederum vollständig charakterisiert werden. Die Festkörperstruktur von **39** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt werden.



- 38**: R = Me  
**39**: R = Ph

Unter den Produkten der letzten Gruppe iii) sind zuerst die Komplexe zu nennen, die zwei Ferrocenophangruppen tragen. Die so synthetisierten Produkte weisen jeweils zwei chirale Ebenen auf und wurden deshalb als Diastereomerenpaare (**46 / 47** bzw. **48 / 49**) erhalten. Die ersten drei Vertreter wurden analysenrein isoliert und mittels hochauflösender NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalysen vollständig charakterisiert. Für **46** und **47** wurden außerdem CV-Messungen durchgeführt, um das Ausmaß der elektrochemischen Kommunikation zwischen den beiden Eisenzentren zu bestimmen. Diese ist allerdings minimal, was vermutlich an der annähernd orthogonalen Lage der  $\pi$ -Systeme liegt. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die einzelnen Diastereomere durch Erhitzen in Lösung ineinander umgewandelt werden können, wobei im Fall von **46 / 47** eine deutlich höhere Barriere gefunden wurde. Mittels DFT-Rechnungen konnte zudem ein plausibler Mechanismus aufgedeckt werden.

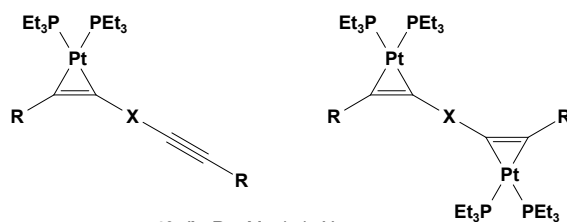


**46 / 47**: M = Fe, n = 1, X =  $E-C_2H_2$   
**48 / 49**: M = Fe, n = 1, X = 1,4- $C_6H_4$   
**50**: M = Cr, n = 2, X = 1,4- $C_6H_4$

Neben den bisher genannten Bis-[4]ferrocenophanen wurde ferner ein Komplex dargestellt, in dem ein [4]Diboradicaferrocenophanfragment über eine Spacerfunktion an einen entsprechenden von Bis(benzol)chrom abgeleiteten Metalloarenophanrest gebunden ist (**50**). Dieser wurde allerdings als komplexe Mischung von Isomeren erhalten, die nicht aufgetrennt werden konnte.

Die Versuche analoge Bis-[4]diboradicaferrocenophane ausgehend von Dialkinen ohne Spacereinheit zu erhalten, schlug hingegen fehl. Als Grund wird die zu große sterische Abstoßung in den entsprechenden Produkten angenommen.

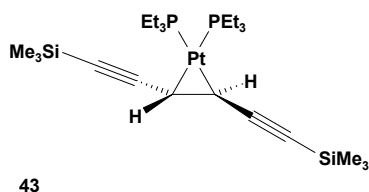
Weiterhin wurden durch Umsetzung von  $[Pt(PEt_3)_3]$  mit den entsprechenden Dialkinen in unterschiedlicher Stöchiometrie jeweils drei einkernige (**40a–42a**) bzw. zweikernige (**40b–42b**) Platinalkin Komplexe sowie ein Platinalkenkomplex (**43**) synthetisiert. Die Tatsache, dass im Fall von **43** ausschließlich die C=C-Doppelbindung koordiniert wird, kann unter Berücksichtigung der Gruppenelektronegativitäten erklärt werden. Alle Komplexe



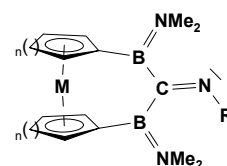
**40a/b**: R = Me, kein X  
**41a/b**: R = Ph, kein X  
**42a/b**: R = SiMe<sub>3</sub>, X = 1,4- $C_6H_4$



wurden vollständig charakterisiert. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen legen die Formulierung als Platinacyclopropene bzw. Platinacyclopropan (**43**) nahe. Von **42a** und **41b** wurden zusätzlich Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Diese Platinkomplexe konnten NMR-spektroskopisch auch bei der Darstellung der Komplexe **28–31** detektiert werden, was eine Erklärung dafür liefert, dass sich die Komplexe **28** und **29** nur in Anwesenheit eines Überschusses Dialkin selektiv bilden.

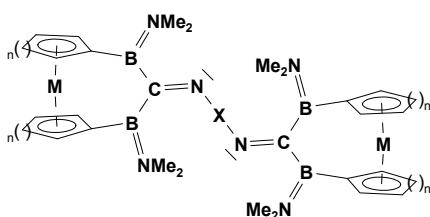


Durch die Diborierung von Isocyaniden konnte unter bemerkenswert milden Reaktionsbedingungen eine Reihe von chiralen, einkernigen Bis(boryl)iminokomplexen (**51**, **52**, **54**, **55**) dargestellt werden. Die Synthese verläuft entweder durch direkte Umsetzung der Diborane(**4**) bzw. **7** mit den entsprechenden Isocyaniden oder, mit verlängerten Reaktionszeiten auch durch Diborierung der Isocyanide mittels der [3]Metalloarenophane **15** bzw. **16**. Die Bis(boryl)iminokomplexe konnten in mäßigen Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Konstitution im Festkörper konnte mittels einer an **51** durchgeführten Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.



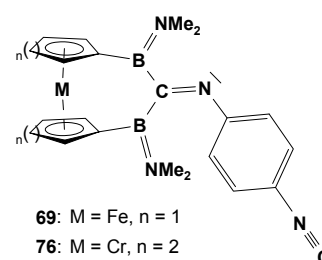
- 51**: M = Fe, n = 1, R = *t*Bu
- 52**: M = Fe, n = 1, R = Cy
- 54**: M = Cr, n = 2, R = *t*Bu
- 55**: M = Cr, n = 2, R = Cy

Durch Umsetzung von [2]Borametalloarenophanen mit Diisocyaniden konnten zudem verschiedene zwei- (**66 / 67**, **74 / 75**) bzw. dreikernige (**70 / 71**, **77 / 78**) Bis(boryl)iminokomplexe zugänglich gemacht werden. Die hierzu ausgewählten Diisocyanide tragen wiederum eine Spacereinheit (**68**: 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **72**: 1,1'-[Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]) zwischen den beiden NC-Funktionalitäten. Genau wie bei den Reaktionen von Dialkinen treten auch hier die Produkte als Paare von Diastereomeren auf. Jedoch konnten die Produkte in diesem Fall nicht sauber isoliert und somit nur in Lösung mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.



- 66 / 67**: M = Fe, n = 1, X = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>
- 70 / 71**: M = Fe, n = 1, X = 1,1'-Fc
- 74 / 75**: M = Cr, n = 2, X = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>
- 77 / 78**: M = Cr, n = 2, X = 1,1'-Fc

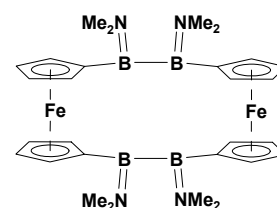
Die einfache Diborierung der Diisocyanide gelingt nur im Fall von **68**, allerdings werden dabei neben den Komplexen **69** und **76** auch die entsprechenden Produkte der zweifachen Diborierung erhalten. Die Umsetzung von **72** mit einem Äquivalent **6** oder **7** führt sogar fast ausschließlich zur zweifachen Diborierung.



Im Gegensatz zur erfolgreichen Diborierung von Isocyaniden scheitert die entsprechende Reaktion von **6** mit Kohlenmonoxid. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der zu geringen Reaktivität von CO.

Ebenso erfolglos verliefen alle Versuche zur Funktionalisierung des Iminoborans *t*Bu-B≡N-*t*Bu (**79**) mittels Diborierung. Unabhängig vom eingesetzten Diboran(4) und den Reaktionsbedingungen kam es hier nur zur Bildung des Diazadiboretidins **80** durch Dimerisierung des Iminoborans. Vermutlich verhindert der sterische Anspruch des Substrats die Bildung der gewünschten Produkte.

Ein weiteres Projekt beschäftigte sich mit der oxidativen Addition von  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**6**) an verschiedene Übergangsmetallkomplexe. Dazu wurde **6** mit stöchiometrischen Mengen  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$  (**83**),  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**85**),  $[\text{Pt}(\textit{iPr}_3)_3]$  (**88**) und  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  (**95**) umgesetzt. Allerdings kam es in keinem Fall zur Bildung der gewünschten Bis(boryl)metallkomplexe. Im Fall des Nickelkomplexes kam es zu keiner Reaktion. Bei den Platinkomplexen kann jedoch die Bildung eines einheitlichen Produkts (**92**) beobachtet werden. Interessanterweise bildet sich dieses unabhängig vom verwendeten Platinkomplex, lediglich Dauer und Selektivität der Reaktion



**92**

variieren. So führt die Verwendung von  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  bereits nach einem Tag zur selektiven Bildung des Produkts, während die Verwendung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  erst nach Wochen zum kompletten Verbrauch des Edukts führt. Es wird deshalb in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten vermutet, dass es sich bei **92** um ein [2.2]Diboraferrocenophan handelt. Eine saubere Isolierung des Produkts gelingt jedoch nicht, weshalb der strukturelle Nachweis bislang nicht geführt werden kann.

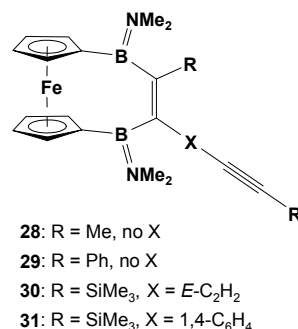
Abschließend wurde versucht, **92** selektiv darzustellen und sauber zu isolieren. Es konnte dabei gezeigt werden, dass mehrtägiges Erhitzen von  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**) in Lösung hochselektiv zur Bildung von **92** führt. Weiterhin ist auch die Umsetzung von **6** mit katalytischen Mengen  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  erfolgreich. Allerdings konnte **92** auch hier nicht in Substanz isoliert werden.

## 8 Summary

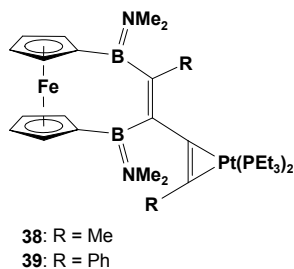
In the course of this work the transition metal-catalyzed diboration of unsaturated substrates has been studied in detail, while the main part was concerned with the functionalization of dialkynes. A number of new compounds were prepared featuring one of the following structural motifs:

i) mononuclear [4]diboradicarbaferrocenophanes bound to a pendant  $C\equiv C$  triple bond either directly or *via* spacer, ii) related dinuclear complexes, in which the adjacent triple bond is coordinated toward a low-valent platinum fragment, and iii) dinuclear bis-[4]diboradicarbaferrocenophanes formed by double diboration of the dialkyne.

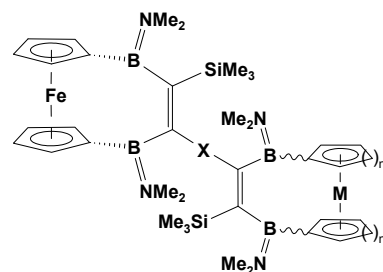
Four representatives of the first group (**28–31**) were synthesized; two of them (**28**, **29**) having the second  $C\equiv C$  triple bond bound directly to the bis(boryl)alkene unit, while for **30** and **31** a spacer group (**30**:  $E-C_2H_2$ , **31**:  $1,4-C_6H_4$ ) is present. The preparation of the complexes can either be accomplished by diboration *via* the diborane(4) **6** using a catalytic amount of  $[Pt(PEt_3)_3]$  or by direct functionalization of the dialkynes with the [3]ferrocenophane **15**. In the latter case, an excess of the dialkyne is required in order to allow for a selective transformation. The products were identified by means of high-resolution NMR spectroscopy and, in three of four cases, were isolated analytically pure in moderate to good yields. In the case of **28** the molecular structure in solid state was ascertained by X-ray diffraction.



Two species of the second group (**38**, **39**) were obtained by reaction of the dialkynes with an equimolar amount of **15**. In this case, the second triple bond of the dialkyne is coordinated to a  $[Pt(PEt_3)_2]$  fragment, thus forming a platinum alkyne complex. Both complexes are chiral and were fully characterized. The solid state structure of **39** could be deduced by an X-ray diffraction study.



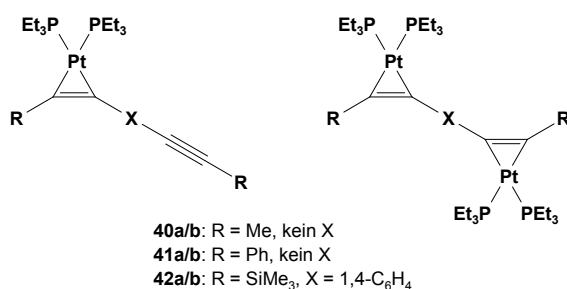
Among the products of the last group are complexes bearing two ferrocenophane fragments featuring two chiral planes each and, therefore, being formed as pairs of diastereomers (**46 / 47**, **48 / 49**). The first three isomers were isolated analytically pure and characterized *via* high-resolution NMR spectroscopy and X-ray diffraction. For **46** and **47**, the electrochemical communication between the iron centers was studied by cyclic voltammetry. The absence of any significant electrocommunication can most likely be ascribed to the perpendicular orientation of the  $\pi$  systems. In addition, the single diastereomers can be interconverted by heating in solution with the barrier being considerably higher for **46 / 47** than for **48 / 49**. A plausible mechanism was deduced from DFT calculations. Along with these bis-[4]ferrocenophanes, a complex was synthesized in which the [4]ferrocenophane fragment is bound to a metalloarenophane moiety derived from bis(benzene)chromium *via* a spacer unit (**50**). However, the complex mixture of isomers thus formed could not be separated.



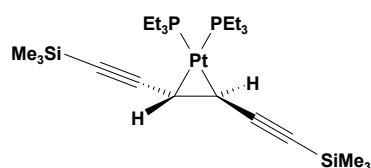
**46 / 47**: M = Fe, n = 1, X =  $E-C_2H_2$   
**48 / 49**: M = Fe, n = 1, X = 1,4- $C_6H_4$   
**50**: M = Cr, n = 2, X = 1,4- $C_6H_4$

It should be mentioned that all attempts to obtain analogous bis-[4]ferrocenophanes starting from dialkynes without a spacer unit between the  $C\equiv C$  triple bonds have failed so far, which is presumably due to steric reasons.

In addition, the reaction of  $[Pt(PEt_3)_3]$  with the aforementioned dialkynes was studied for different stoichiometries, yielding three mononuclear (**40a–42a**) and three dinuclear (**40b–42b**) platinum alkyne complexes along with one platinum alkene complex (**43**). The preferred coordination of the  $C=C$  double bond in **43** can be rationalized by taking into account



**40a/b**: R = Me, kein X  
**41a/b**: R = Ph, kein X  
**42a/b**: R =  $SiMe_3$ , X = 1,4- $C_6H_4$

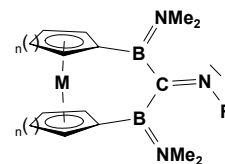


**43**

spectroscopic data suggest the formulation as platinacyclopropenes or -propane (**43**), respectively. The solid state molecular structures of **42a** and **41b** were determined by X-ray analysis. The platinum complexes described here were

also detected in the reaction mixtures of the mononuclear complexes **28–31**, thus explaining the required excess of dialkyne.

Four mononuclear, chiral bis(boryl)imines (**51**, **52**, **54**, **55**) were obtained by diboration of two different dialkynes under remarkably mild reaction conditions. The synthesis can be conducted either directly by reacting the diboranes(**4**) (**6** or **7**) with the respective isocyanide, or – with prolonged reaction times – by diboration of the isocyanide *via* the [3]metalloarenoophane **15** and **16**, respectively. The bis(boryl)imine complexes were isolated in moderate yields and fully characterized.



**51**: M = Fe, n = 1, R = *t*Bu

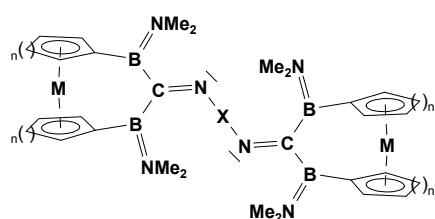
**52**: M = Fe, n = 1, R = Cy

**54**: M = Cr, n = 2, R = *t*Bu

**55**: M = Cr, n = 2, R = Cy

Their constitution in solid state was ascertained exemplarily by X-ray diffraction on **51**.

The reaction of the [2]borametalloarenophanes with diisocyanides led to a series of dinuclear



**66 / 67**: M = Fe, n = 1, X = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**70 / 71**: M = Fe, n = 1, X = 1,1'-Fc

**74 / 75**: M = Cr, n = 2, X = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

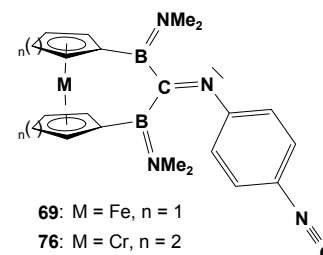
**77 / 78**: M = Cr, n = 2, X = 1,1'-Fc

(**66 / 67**, **74 / 75**) and trinuclear (**70 / 71**, **77 / 78**)

bis(boryl)imines. The chosen diisocyanides have a spacer unit (**68**: 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **72**: 1,1'-[Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]) between the two NC-functionalities. In analogy to the related reactions with dialkynes, the products were formed as pairs of diastereomers. However, the products could not be obtained analytically pure and hence, have only been

characterized in solution by NMR spectroscopy.

By contrast, the single diboration of a diisocyanide was only successful for **68**. Besides the target complexes **69** and **76**, the corresponding double diboration products are formed as well and for [1,1'-Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NC)<sub>2</sub>] (**72**), they are even formed almost exclusively.



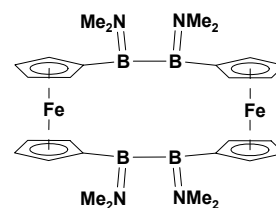
**69**: M = Fe, n = 1

**76**: M = Cr, n = 2

The analogous reaction of **6** with carbon monoxide failed, which can be ascribed to the low reactivity of CO.

Similarly, all attempts toward the functionalization of the iminoborane  $t\text{Bu}-\text{B}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$  (**79**) *via* diboration were unsuccessful, presumably for steric reasons. Regardless of the diborane used and the reaction conditions, only the generation of the diazadiboretidine **80** was observed, which is formed by dimerization of the iminoborane. The assumption is that the steric hindrance is too big for the target product to form.

The oxidative addition of  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**6**) toward different transition-metal complexes was also studied. For this purpose **6** was reacted with stoichiometric amounts of  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$  (**83**),  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**85**),  $[\text{Pt}(i\text{Pr}_3)_2]$  (**88** / **89**) and  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  (**95**). However the formation of the envisaged bis(boryl)metal complexes could not be observed in any case. For  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$  no reaction took place at all, while for the three platinum complexes a well-defined product (**92**) was formed. Interestingly, **92** is obtained regardless of the platinum complex used; only the reaction times and the selectivities differ.



While for  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  the product is formed selectively within 1 d, several weeks are required when using  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ . In agreement with the spectroscopic parameters, **92** most probably represents a [2.2]diboraferrocenophane, the formal dimerization product of **6**.

Finally, the selective formation and isolation of **92** was attempted. Thus, heating  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**) in solution for several days afforded **92** highly selective. The reaction of **6** with catalytic amounts of  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  leads to the same result. However, **92** could not be isolated analytically pure.

## C Experimentalteil

### 9 Allgemeines

#### 9.1 Arbeitsbedingungen

Alle Reaktionen wurden in einer Atmosphäre trockenen Argons (Reinheit 5.0) unter Verwendung der üblichen Schlenk- und Glovebox-Techniken durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entweder durch Refluxieren über Na (THF, Toluol), K (Benzol, Heptan) oder Na/K-Legierung (Pentan, Hexan) oder mittels Filtration durch aktiviertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch, Aktivität I) (Chloroform) getrocknet und anschließend entgast. Alle Lösungsmittel wurden über Molsieb ( $4 \text{ \AA}$ ) und in einer Argonatmosphäre gelagert. Deuterierte Lösungsmittel (Dichlormethan- $\text{D}_2$ , Benzol- $\text{D}_6$ , Toluol- $\text{D}_8$ ) wurden auf Molsieb ( $4 \text{ \AA}$ ) gegossen und durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast.

#### 9.2 Analysemethoden

**NMR-Spektren** wurden entweder an einem Bruker Avance 200 ( $^1\text{H}$ : 200.130 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 64.210 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 81.014 MHz), einem Bruker Avance 400 ( $^1\text{H}$ : 400.130 MHz  $^{11}\text{B}$ : 128.385 MHz;  $^{31}\text{P}$ : 161.975 MHz), einem Bruker Avance 500 ( $^1\text{H}$ : 500.130 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 160.462 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125.758 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 202.456 MHz) oder einem Bruker Avance DMX 600 ( $^1\text{H}$ : 600.130 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 150.902 MHz) gemessen. Als externer Standard wurde bei  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen TMS, bei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$  und bei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) verwendet. **Infrarotspektren** von Feststoffen wurden auf einem Bruker ALPHA FT-IR-Spektrometer mit Platinum ATR QuickSnap Messmodul aufgenommen, Spektren in Lösung entweder auf einem Bruker Vector22 FT-IR oder einem JASCO FT/IR-6200. **Elementaranalysen** (C, H, N) wurden mit einem Vario Micro Cube durchgeführt. **Cyclovoltammetrische Messungen** wurden mit einem BAS CV-50 W (Software Version 2.0) durchgeführt. Die Messapparatur bestand aus einer Platinscheibe ( $\text{Ø} = 1 \text{ mm}$ ) als Messelektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode sowie einer Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode. Die Redoxpotentiale wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Paar kalibriert. Die Messungen wurden in einer Argonatmosphäre unter Verwendung von  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  ( $\text{TBAPF}_6$ , 0.2 M) als Leitsalz durchgeführt.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde über Molsieb ( $4 \text{ \AA}$ )



vorgetrocknet und schließlich von  $\text{CaH}_2$  abdestilliert. Die Lösung von  $\text{TBAPF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde durch aktiviertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktivität I) direkt in die Messzelle filtriert. Für die Dünnschichtmessungen ( $20 \pm 5 \mu\text{m}$ ) wurde die Messelektrode auf eine flexible Halbkugel ( $\text{Ø} = 8 \text{ mm}$ ) gesetzt.

### 9.3 Ausgangsmaterialien

Die Edukte  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**6**),<sup>[57]</sup>  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**),<sup>[77]</sup>  $1,1\text{-}[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}\equiv\text{C})_2]$  (**72**),<sup>[147]</sup>  $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**7**),<sup>[58]</sup>  $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**16**),<sup>[77]</sup> *E*-1,6-Bis(trimethylsilyl)hexa-3-en-1,5-diin (**34**),<sup>[90]</sup>  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  (**36**),<sup>[96]</sup>  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**85**),<sup>[193]</sup>  $[\text{Pt}(i\text{Pr}_3)_3]$  (**88**),<sup>[178]</sup>  $[\text{Pt}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2]$  (**95**),<sup>[179]</sup>  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$  (**83**),<sup>[163]</sup> Tris(pentafluorphenyl)boran (**60**)<sup>[194]</sup> und *t*Bu–B≡N–*t*Bu (**79**)<sup>[195]</sup> wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt.

2-Butin (**13**), 2,4-Hexadiin (**32**), 1,4-Diphenylbutadiin (**33**), 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol (**35**), Bis(catecholato)diboran(4) (**2**), Pd/C (10 Gew% Pd, **37**),  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  (**62**) und 1,4-Di(isocyano)benzol (**68**) wurden gekauft und, sofern nicht anders beschrieben ohne weitere Reinigung eingesetzt.

$[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  (**62**) wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und anschließend im HV getrocknet, 1,4-Di(isocyano)benzol (**68**) wurde direkt vor der Reaktion mit Hexan bzw. Benzol extrahiert und filtriert.

## 10 Diborierung von Dialkinen

### 10.1 Synthese von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me})\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}]$ (**28**)

a) 4.5 mg (0.0068 mmol, 10 mol%)  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  (**36**) wurden in ein Young-NMR-Röhrchen gefüllt und im HV für 20 Minuten auf  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei ein  $\text{PEt}_3$  Ligand abgespalten und somit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**23**) als rotes Öl gebildet wurde. Dieses wurde zusammen mit 20 mg (0.068 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**6**), 8.0 mg (0.10 mmol, 1.5 Äq.) 2,4-Hexadiin (**32**) in 0.5 mL Benzol- $\text{D}_6$  gelöst. Die entstandene rote Lösung wurde auf  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und der Reaktionsfortschritt *via* NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 15 d konnte so kein **6** mehr

detektiert werden und die flüchtigen Bestandteile wurden im HV aus der Reaktionslösung entfernt. Der orange-braune Rückstand wurde dann mit Hexan (2 · 5 mL) extrahiert, die resultierende Suspension filtriert und auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Die Lösung wurde dann auf –30 °C gekühlt, wobei sich gelbe Kristalle bildeten. Nach 4 d wurde diese von der Mutterlauge befreit und im HV getrocknet. Auf diese Weise ergab sich das Produkt in Form orange-gelber Kristalle (6.0 mg, 0.016 mmol, 24%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurde durch Umkristallisation des so isolierten Produkts aus Hexan bei –30 °C erhalten.

b) Die heterogen katalysierte Reaktion wurde analog zu a) ausgeführt, allerdings wurden hier anstatt von [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 3.6 mg Pd/C (10 Gew% Pd, 0.0068 mmol, 10 mol%) ohne Aktivierung eingesetzt. Nach Erhitzen der Reaktionslösung auf 100 °C für 20 d und Aufarbeitung ergab sich das Produkt in vergleichbarer Ausbeute.

c) In ein NMR-Röhrchen wurden 20 mg (0.028 mmol) [Fe{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**), 3.2 mg (0.041 mmol, 1.5 Äq.) **32** gegeben und in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> gelöst. Die Lösung wurde auf 70 °C erhitzt und der Fortschritt der Reaktion mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 1 h wurde der komplette Verbrauch von **15** festgestellt und die flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung wurden *in vacuo* entfernt. Der orangefarbene Rückstand wurde dann mit Hexan (2 · 3 mL) extrahiert und die resultierende Suspension filtriert. Durch Kühlen der entstandenen gelben Lösung auf –30 °C konnte das Produkt nach 4 d in Form orangefarbener Kristalle (6.0 mg, 0.016 mmol, 58%) isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.91 (s, 3H, C≡CCH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3H, C=CCH<sub>3</sub>), 2.61 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.64 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.65 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.89 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.21 (m, 3H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.27 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.56 ppm (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160.462 Hz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 40.0 ppm (br); **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.89 (s, C≡CCH<sub>3</sub>), 21.51 (s, C=CCH<sub>3</sub>), 40.48 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.58 (s, NCH<sub>3</sub>), 41.00 (s, NCH<sub>3</sub>), 42.34 (s, NCH<sub>3</sub>), 69.6–80.1 (m, vbr, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 81.18 (s, C≡C), 91.75 (s, C≡C), 131.31 (vbr, BC=CB), 158.31 ppm (vbr, BC=CB); **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>FeN<sub>2</sub> (371.90): C 64.59, H 7.05, N 7.53; gefunden: C 64.55, H 7.21, N 7.51.

## 10.2 Synthese von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Ph})\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}]$ (**29**)

a) Ein Young-NMR-Röhrchen wurde mit 6.8 mg (0.010 mmol, 10 mol%)  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  (**36**) befüllt und anschließend unter Vakuum für 20 Minuten auf 60 °C erhitzt. Das so gebildete  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**23**) wurde mit 30.0 mg (0.102 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**6**), 41.3 mg (0.153 mmol, 1.5 Äq.) 1,4-Diphenylbutadiin (**33**) und 0.5 mL Benzol- $\text{D}_6$  versetzt. Die orangefarbene Lösung wurde für 14 d auf 100 °C erhitzt, bis im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kein **6** mehr zu detektieren war. Danach wurden zuerst das Lösungsmittel (RT) und anschließend das überschüssige Dialkin (70 °C) im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (3 · 5 mL) extrahiert und die gefilterte Suspension danach auf -30 °C gekühlt, wodurch sich nach 4 d das Produkt in Form roter Kristalle (40 mg, 0.081 mmol, 78%) isolieren ließ.

b) Die heterogen katalysierte Reaktion wurde analog dem unter a) beschriebenen Verfahren durchgeführt. Als Katalysator wurden hier 3.6 mg Pd/C (10 Gew% Pd, 0.0068 mmol, 10 mol%) verwendet. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung auf 100 °C für 17 d und Aufarbeitung wurde das Produkt in vergleichbarer Ausbeute erhalten.

c) 20 mg (0.028 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**) und 8.2 mg (0.041 mmol, 1.5 Äq.) **33** wurde in ein NMR-Röhrchen gegeben und in 0.5 mL Benzol- $\text{D}_6$  gelöst. Die orangefarbene Lösung wurde dann auf 80 °C erhitzt bis nach 1 h im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kein **15** mehr detektiert werden konnte. Danach wurden analog dem unter a) geschilderten Vorgehen zuerst das Lösungsmittel und dann das als Überschuss eingesetzte Dialkin entfernt. Der rote Rückstand wurde mit zwei Portionen à 3 mL Hexan extrahiert und die resultierende Suspension filtriert, eingengt und zum Schluss zur Kristallisation auf -30 °C gekühlt. Das Produkt wurde dann in Form roter Kristalle in einer Ausbeute von 8.0 mg (0.016 mmol, 58%) isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (500.130 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 2.61 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.69 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.70 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.94 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.12–4.42 (m, vbr, 7H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.63 (m, vbr, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.94 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.99 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.18 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.36 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.49 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.18 ppm (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.462 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 39.4 ppm (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.758 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 40.77 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 40.77 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 41.57 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 41.91 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 70.6–73.1 (m, vbr,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 77.9–78.9 (m, vbr,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 92.95 (s,  $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 97.06 (s,  $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 125.80 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5^{\text{qt}}$ ), 127.18 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.57 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.40 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.55 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.23 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.85 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 135.15 (vbr,  $\text{BC}=\text{CB}$ ),

143.47 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>qt</sup>), 161.07 ppm (vbr, BC=CB); **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>FeN<sub>2</sub> (496.03): C 72.64, H 6.10, N 5.65; gefunden: C 72.51, H 6.12, N 5.49.

### 10.3 Synthese von [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>Si)C=C-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C≡C-SiMe<sub>3</sub>] (**30**)

a) 22.7 mg (0.034 mmol) [Pt(PET<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**36**) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen für 20 Minuten *in vacuo* auf 60 °C erhitzt. Das so gebildete [Pt(PET<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**23**) wurde zusammen mit 50 mg (0.17 mmol) [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**6**) und 56.3 mg (0.255 mmol, 1.5 Äq.) *E*-1,6-Bis(trimethylsilyl)hexa-3-en-1,5-diin (**34**) in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> gelöst und die orangefarbene Lösung anschließend auf 90 °C erhitzt. Nach 14 d konnte mittels NMR-Spektroskopie kein **6** mehr detektiert werden und so wurden anschließend im Hochvakuum zuerst bei RT das Lösungsmittel und danach bei 70 °C das überschüssige **34** entfernt. Der gelbe Rückstand wurde nun mit Hexan (2 · 3 mL) extrahiert und filtriert. Durch erneutes Entfernen des Lösungsmittels im HV erhielt man **30** als gelben Feststoff (76 mg), verunreinigt mit kleinen Mengen **23** (≤ 10% laut NMR).

b) 30 mg (0.041 mmol) [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}Pt(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) und 18.2 mg (0.0827 mmol, 2 Äq.) **34** wurden in ein NMR-Röhrchen gefüllt und in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> gelöst. Die Lösung wurde nun auf 80 °C erhitzt, bis im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nach 1 h kein **15** mehr detektiert werden konnte. Die Aufarbeitung (siehe a) lieferte wiederum eine Mischung von **30** und kleinen Mengen **23**.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.20 (s, 9H, C≡CSiCH<sub>3</sub>), 0.33 (s, 9H, C=CSiCH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.62 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.67 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.11 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.17 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.21 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.21–4.26 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.85 (d, <sup>1</sup>J<sub>H-H</sub> = 16 Hz, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 7.60 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>H-H</sub> = 16 Hz, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); **<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160.462 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 41.1 ppm (vbr); **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.14 (s, SiCH<sub>3</sub>), 1.59 (s, SiCH<sub>3</sub>), 40.30 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.49 (s, NCH<sub>3</sub>), 41.83 (s, NCH<sub>3</sub>), 41.90 (s, NCH<sub>3</sub>), 70.28 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.97 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.07 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.05 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.23 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.44 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 78.04 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 78.19 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 98.18 (s, C≡CSi), 106.63 (s, C≡CSi), 110.89 (s, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 147.28 (s, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 164.78 (vbr, BC=C(B)Si), 165.63 ppm (vbr, BC=C(B)Si).

#### 10.4 Synthese von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3]$ (**31**)

a) In ein Young-NMR-Röhrchen wurden 11.4 mg (0.0170 mmol)  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_4]$  (**36**) gefüllt und anschließend zur Bildung von  $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_3]$  unter Vakuum für 20 Minuten auf 60 °C erhitzt. Zu dem sich ergebenden roten Öl wurden 50 mg (0.17 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**6**), 69.1 mg (0.255 mmol, 1.5 Äq.) 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol (**35**) und 0.5 mL Benzol- $\text{D}_6$  gegeben und die resultierende orangefarbene Lösung auf 80 °C erhitzt. Innerhalb der nächsten zwei Tage konnte mittels NMR-Spektroskopie der komplette Verbrauch von **6** verfolgt werden. Danach wurde im HV zuerst bei RT das Lösungsmittel und schließlich bei 100 °C das überschüssige Dialkin entfernt. Der orangefarbene Rückstand wurde mit zwei Portionen à 3 mL Hexan extrahiert, die so erhaltene Suspension filtriert und zur Kristallisation auf -30 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Pentan (2 · 1 mL, -100 °C) gewaschen und anschließend im HV getrocknet. Auf diese Weise ergab sich **31** als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 65.0 mg (0.115 mmol, 68%).

b) 20 mg (0.028 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PET}_3)_2]$  (**15**) und 11.2 mg (0.0410 mmol, 1.5 Äq.) **35** wurden in einem NMR-Röhrchen in 0.5 mL Benzol- $\text{D}_6$  gelöst. Die Lösung wurde anschließend für 1 h auf 80 °C erhitzt bis das als Reaktionskontrolle gemessene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum den kompletten Verbrauch von **15** anzeigte. Die Aufarbeitung erfolgte analog dem unter a) geschilderten verfahren und lieferte das Produkt in vergleichbarer Ausbeute.

$^1\text{H}$ -NMR (500.130 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.15 (s, 9H,  $\text{C}=\text{CSiCH}_3$ ), 0.27 (s, 9H,  $\text{C}\equiv\text{CSiCH}_3$ ), 2.48 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.54 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.70 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.74 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.16 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.20 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.26 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.27–4.30 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.42 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7.35 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.58 ppm (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.462 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 39.9 ppm (vbr);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.758 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.16 (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 2.69 (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 40.87 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 41.06 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 41.82 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 42.00 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 70.64 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 71.13 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 72.01 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 72.01 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 72.18 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 72.33 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 77.58 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 77.97 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 94.21 (s,  $\text{C}\equiv\text{CSiCH}_3$ ), 106.57 (s,  $\text{C}\equiv\text{CSiCH}_3$ ), 121.33 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.74 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 131.87 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 148.63 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 159.92 (vbr,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{Si}$ ), 170.35 ppm (vbr,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{Si}$ ); **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{FeN}_2\text{Si}_2$  (564.31): C 63.85, H 7.50, N 4.97; gefunden: C 63.32, H 7.85, N 4.85.

### 10.5 Synthese von [ $\{3,4\text{-}\eta^2\text{-Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me})\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ ] (**38**)

30 mg (0.041 mmol) [ $\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ ] (**15**) und 3.1 mg (0.039 mmol, 0.95 Äq.) 2,4-Hexadiin (**32**) wurden in ein NMR-Röhrchen gefüllt und in 0.5 mL Benzol- $\text{D}_6$ . Die orange-rote Lösung wurde dann auf 60 °C erhitzt und der Reaktionsfortschritt mittels NMR-Spektroskopie beobachtet. Nach 1 h konnte auf diese Weise kein weiterer Rückgang von **15** festgestellt werden. Deshalb wurden danach die flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung im HV entfernt und der orangefarbene Rückstand anschließend mit Pentan (2 · 2 mL) extrahiert. Nach der Filtration der Suspension, wurde die resultierende Lösung auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt und dann für 5 d auf -30 °C gekühlt. Die gebildeten Kristalle wurden dann von der Mutterlauge befreit, mit Pentan (1 mL, -100 °C) gewaschen und anschließend im HV getrocknet. Es ergab sich so das Produkt in Form orangegelber Kristalle (16 mg, 0.017 mmol, 42%), die jedoch geringfügig (< 5% laut NMR) mit **28** verunreinigt sind.

$^1\text{H-NMR}$  (500.130 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.99 (m, 9H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.09 (m, 9H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.62 (m, 6H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.85 (m, 6H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.37 (m, 3H,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{CH}_3$ ), 2.76 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.79 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.83 (dd,  $^4J_{\text{H-P}}^{\text{cis}} = 8$  Hz,  $^4J_{\text{H-P}}^{\text{trans}} = 2$  Hz,  $^3J_{\text{H-Pt}} = 38$  Hz, 3H,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ), 2.90 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.01 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.13–4.99 ppm (m, 8H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.462 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 40.9 ppm (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.758 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 8.76 (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 8.90 (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 15.67 (dd,  $^3J_{\text{C-P}}^{\text{cis}} = 14$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}}^{\text{trans}} = 9$  Hz,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ), 19.75 (s,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{CH}_3$ ), 20.99 (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 22$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.30 (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 21$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 40.73 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 40.89 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 41.13 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 42.83 (m,  $\text{NCH}_3$ ), 69.3–80.1 (m, vbr,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 121.57 (dd,  $^2J_{\text{C-P}}^{\text{cis}} = 68$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}}^{\text{trans}} = 10$  Hz,  $^1J_{\text{C-Pt}} = 286$  Hz,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ), 123.35 (dd,  $^2J_{\text{C-P}}^{\text{cis}} = 65$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}}^{\text{trans}} = 7$  Hz,  $^1J_{\text{C-Pt}} = 268$  Hz,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ), 142.67 (m, vbr,  $\text{BC}=\text{CB}$ ), 144.78 ppm (m, vbr,  $\text{BC}=\text{CB}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (202.456 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 10.93 (d,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3261$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 41$  Hz,  $\text{PtPCH}_2\text{CH}_3$ ), 12.79 ppm (d,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3243$  Hz,  $^2J_{\text{P-P}} = 41$  Hz,  $\text{PtPCH}_2\text{CH}_3$ ); **IR** (pur,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1557 (w,  $\nu_{\text{BC}=\text{CB}}$ ), 1744 (w, br,  $\nu_{\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{C}}$ ); **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{FeP}_2\text{Pt}$  (803.29): C 47.84, H 7.02, N 3.49; gefunden: C 48.35, H 6.90, N 3.56.

## 10.6 Synthese von $[\{3,4-\eta^2\text{-Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Ph})\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**39**)

In ein NMR-Röhrchen wurden 30 mg (0.041 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**), 7.9 mg (0.039 mmol, 0.95 Äq.) 1,4-Diphenylbutadiin (**33**) und 0.5 mL Benzol- $\text{D}_6$  gefüllt. Die orange-rote Lösung wurde auf 80 °C erhitzt und der Reaktionsfortschritt mittels NMR-Spektroskopie beobachtet. Nach 1 h konnte so keine weitere Abnahme der Signale von **15** mehr detektiert werden. Es wurde dann im HV zuerst das Lösungsmittel (RT) und anschließend das überschüssige Dialkin **33** (70 °C) aus der Reaktionsmischung entfernt. Der orange-rote Rückstand wurde mit Hexan (2 · 5 mL) extrahiert. Danach wurde die resultierende Suspension zuerst filtriert und auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt und anschließend zur Kristallisation auf -30 °C gekühlt. Das Produkt ergab sich nach zwei Tagen in Form orange-gelber Kristalle (21 mg, 0.023 mmol, 55%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch erneute Kristallisation aus Hexan bei -30 °C gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$  (600.130 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.89 (m, 9H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.93 (m, 9H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.33 (m, 3H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.43 (m, 6H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.61 (m, 3H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.60 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.61 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.77 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.78 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.32 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.34 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.35 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.37 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.43 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.60 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.87 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7.02 (m, 1H,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 7.07 (m, 1H,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.21 (m, 2H,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 7.27 (m, 2H,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.32 (m, 2H,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 7.86 ppm (m, 1H,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.462 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 39.1 ppm (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150.902 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 8.67 (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 8.83 (m,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 20.20 (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 3$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.38 (dd,  $^1J_{\text{C-P}} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{C-P}} = 3$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 40.63 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 40.88 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 42.05 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 42.17 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 70.27 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 70.53 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 71.42 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 71.95 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 71.96 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 72.18 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 72.41 (br,  $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{qt}}$ ), 76.65 (br,  $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{qt}}$ ), 78.78 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 79.92 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 124.01 (m,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 124.75 (s,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{C}_6\text{H}_5$ ), 126.92 (m,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 127.39 (m,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 127.56 (s,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.50 (m,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.88 (dd,  $^2J_{\text{C-P}}^{\text{cis}} = 72$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}}^{\text{trans}} = 9$  Hz,  $^1J_{\text{C-Pt}} = 289$  Hz,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{C}$ ), 134.26 (dd,  $^2J_{\text{C-P}}^{\text{cis}} = 65$  Hz,  $^2J_{\text{C-P}}^{\text{trans}} = 7$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-C}} = 253$  Hz,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{C}$ ), 143.34 (s, vbr,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{C}_6\text{H}_5$ ), 144.15 (m,  $\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5^{\text{qt}}$ ), 144.88 (m,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{C}_6\text{H}_5^{\text{qt}}$ ), 148.65 ppm (s, vbr,  $\text{BC}=\text{C}(\text{B})\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (202.456 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 8.60 (d,  $^2J_{\text{P-P}} = 33$  Hz,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3252$  Hz,  $\text{PtPCH}_2\text{CH}_3$ ), 10.94 ppm (d,  $^2J_{\text{P-P}} = 33$  Hz,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3410$  Hz,  $\text{PtPCH}_2\text{CH}_3$ );

**IR** (pur,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1586 (w,  $\nu_{\text{BC}=\text{CB}}$ ), 1736 (w,  $\nu_{\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{C}}$ ); **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{FeN}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (927.43): C 54.39, H 6.52, N 3.02; gefunden: C 54.04, H 6.66, N 3.08.

**10.7 Allgemeines Vorgehen zur Synthese von  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(1,2-\eta^2\text{-R-C}\equiv\text{C-X-C}\equiv\text{C-R})]$  (40a–42a),  $\{[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-}1,2-\eta^2\text{-}3,4-\eta^2\text{-R-C}\equiv\text{C-X-C}\equiv\text{C-R})\}$  (40b–42b) und  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\{3,4-\eta^2\text{-E-Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-C(H)=C(H)-C}\equiv\text{C-SiMe}_3\}]$  (43)**

**40a/b:** R = Me, kein X; **41a/b:** R = Ph, kein X; **42a/b:** R = SiMe<sub>3</sub>, X = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  (**36**) wurde in ein Young-NMR-Röhrchen gefüllt und dann für 20 Minuten im Hochvakuum auf 60 °C erhitzt um einen Phosphanliganden abzuspalten. Das resultierende rote Öl wurde dann in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> gelöst und das entsprechende Dialkin (**40a–42a**, **43**: ein Äquivalent; **40b–42b**: 0.5 Äquivalente) zugegeben. Dabei konnte eine Farbänderung von orange-rot nach gelb bzw. gelblich beobachtet werden. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung im HV wurde der Rückstand in Pentan (2 mL) aufgenommen. Dieser Schritt wurde zweimal wiederholt bevor die Produkte entweder durch Kristallisation bei –30 °C in Ausbeuten von 23% (**42a**) bzw. 46% (**41b**) oder allgemein durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur unter Inertgasbedingungen (**40a**, **41a**, **40b**: 60%, **42b**: 83%, **43**: 85%) isoliert wurden. **40a** und **41a** konnten unabhängig von der gewählten Methode nur als Öle isoliert werden.

**Analytische Daten:**

**40a:** **<sup>1</sup>H-NMR** (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.94 (m, 9H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.05 (m, 9H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.55 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.74 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.02 (m, 3H, C≡CCH<sub>3</sub>), 2.79 ppm (m, 3H, {Pt}C≡CCH<sub>3</sub>); **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.70 (m, C≡CCH<sub>3</sub>), 8.89 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.91 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.08 (m, {Pt}C≡CCH<sub>3</sub>), 21.07 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 24 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 3 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.97 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 24 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 36 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 75.46 (m, C≡C), 93.42 (m, C≡C), 105.13 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>cis</sup> = 72 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>trans</sup> = 6 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 251 Hz, {Pt}C≡CCH<sub>3</sub>), 130.76 ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>cis</sup> = 73 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>trans</sup> = 9 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 310 Hz, {Pt}C≡CCH<sub>3</sub>); **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (202.456 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 11.82 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 32 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 3160 Hz, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.23 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 32 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 3471 Hz, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **IR** (pur,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1743 (w,  $\nu_{\{\text{Pt}\}\text{C}\equiv\text{C}}$ ), 2195 (w,  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ );



**Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>Pt (506.49): C 42.43, H 7.16; gefunden: C 41.97, H 7.15.

**41a:** <sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.92 (m, 9H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.03 (m, 9H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.64 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.78 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.98 (m, 1H, C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.07 (m, 3H, C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + {Pt}C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.27 (m, 2H, C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.55 (m, 2H, {Pt}C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.96 ppm (m, 2H, {Pt}C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.86 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.13 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.42 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 25 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 31 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.06 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 26 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 36 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 86.52 (m, C≡C), 102.90 (m, C≡C), 111.93 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>cis</sup> = 74 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>trans</sup> = 5 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 241 Hz, {Pt}C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.39 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.67 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.08 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.55 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.61 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.83 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.19 (m), 136.96 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.79 ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>cis</sup> = 80 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>trans</sup> = 9 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 358 Hz, {Pt}C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.456 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.05 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 23 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3191 Hz, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.52 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 23 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3468 Hz, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **IR** (pur, cm<sup>-1</sup>): 1695 (w, br, ν<sub>{Pt}C≡C</sub>), 2153 (w, ν<sub>C≡C</sub>); **Elementaranalyse** berechnet (%) für (633.64): C 53.07, H 6.36; gefunden C 52.29, H 6.21.

**42a:** <sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.27 (s, 9H, C≡CSiCH<sub>3</sub>), 0.39 (s, 9H, C≡CSiCH<sub>3</sub>), 0.82 (m, 9H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.99 (m, 9H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.45 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.71 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.29 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.49 ppm (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.23 (C≡CSiCH<sub>3</sub>), 1.39 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 10 Hz, {Pt}C≡CSiCH<sub>3</sub>), 8.78 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.03 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.56 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 24 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 34 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.50 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 23 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 36 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 93.42 (s, C≡CSiCH<sub>3</sub>), 107.23 (s, C≡CSiCH<sub>3</sub>), 119.80 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 124.95 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>cis</sup> = 53 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>trans</sup> = 9 Hz, {Pt}C≡CSiCH<sub>3</sub>), 127.10 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.66 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 142.91 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 151.66 ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>cis</sup> = 59 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>trans</sup> = 10 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 337 Hz, {Pt}C≡CSiCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.456 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 13.02 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 38 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3345 Hz, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.54 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 38 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3443 Hz, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); **IR** (pur, cm<sup>-1</sup>): 1716 (w, ν<sub>{Pt}C≡C</sub>), 2148 (w, ν<sub>C≡C</sub>); **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>28</sub>H<sub>52</sub>P<sub>2</sub>PtSi<sub>2</sub> (701.91): C 47.91, H 7.47; gefunden: C 48.53, H 7.48.

**40b:** <sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.06 (m, 18H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.09 (m, 18H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65 (m, 12H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.75 (m, 12H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.92 ppm (m, 6H, {Pt}C≡CCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.09 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.04 (m br, C≡CCH<sub>3</sub>), 20.89 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.38 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 114.38 (m, {Pt}C≡CCH<sub>3</sub>),

120.00 ppm (m, {Pt}C≡CCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.456 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 12.89 (m, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.40 ppm (m, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); IR (pur, cm<sup>-1</sup>): 1699 (w, ν<sub>{Pt}C≡C</sub>); **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>30</sub>H<sub>66</sub>P<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub> (940.86): C 38.29, H 7.07; gefunden: C 38.47, H 7.03.

**41b:** <sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.94 (m, 18H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.03 (m, 18H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.64 (m, 12H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.75 (m, 12H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.02 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.26 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.83 ppm (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.97 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.31 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.03 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.44 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 124.27 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>CH</sup>), 126.48 (m, br), 126.84 (m, br), 128.15 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>CH</sup>), 128.58 (m, br), 129.93 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>CH</sup>), 138.72 ppm (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>qt</sup>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.456 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.10 (m, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.21 ppm (m, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); IR (pur, cm<sup>-1</sup>): 1757 (w, ν<sub>{Pt}C≡C</sub>); **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>40</sub>H<sub>70</sub>P<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub> (1064.99): C 45.11, H 6.62; gefunden: C 45.44, H 6.61.

**42b:** <sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.46 (s, 18H, {Pt}C≡CSiCH<sub>3</sub>), 0.93 (m, 18H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.04 (m, 18H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.60 (m, 12H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.77 (m, 12H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.47 ppm (s, br, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.52 (m, {Pt}C≡CSiCH<sub>3</sub>), 8.96 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.10 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.41 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.65 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 121.79 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>cis</sup> = 52 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub><sup>trans</sup> = 9 Hz, {Pt}C≡CSiCH<sub>3</sub>), 126.84 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 137.60 (m br, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 152.44 ppm (m, {Pt}C≡CSiCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.456 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 13.53 (m, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.77 ppm (m, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); IR (pur, cm<sup>-1</sup>): 1716 (w, br, ν<sub>{Pt}C≡C</sub>); **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>P<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (1133.27): C 42.39, H 7.29; gefunden: C 42.21, H 7.10.

**43:** <sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.21 (s, 18H, C≡CSiCH<sub>3</sub>), 0.93 (m, 18H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.59 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.68 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.12 ppm (m, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.89 (s, C≡CSiCH<sub>3</sub>), 8.68 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.14 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.35 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.22 (m, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 80.48 (m, C≡CSiCH<sub>3</sub>), 114.33 ppm (m, C≡CSiCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.456 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 14.81 ppm (s, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3538 Hz, PtPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); IR (pur, cm<sup>-1</sup>): 2114 (w, br, ν<sub>C≡C</sub>); **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>P<sub>2</sub>PtSi<sub>2</sub> (651.85): C 44.22, H 7.73; gefunden: C 43.39, H 7.68.

## 10.8 Synthese von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{C}]_2$ (**46** / **47**)

**46:** p*R*,p*R* / p*S*,p*S*; **47:** p*R*,p*S*

a) 68.2 mg (0.102 mmol)  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  (**36**) wurden in ein Schlenkrohr mit Teflonverschluss gefüllt und dort unter HV für 20 Minuten auf 60 °C erhitzt. Das sich bildende rote Öl wird in 10 mL Benzol gelöst. Zu dieser Lösung werden 300 mg (1.02 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**6**) und 112.5 mg (0.511 mmol) *E*-1,6-Bis(trimethylsilyl)hexa-3-en-1,5-diin (**34**) gegeben und anschließend unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Dabei konnte eine langsame Aufhellung der Lösung beobachtet werden, außerdem kam es zur Bildung eines orangefarbenen Niederschlags. Nach 6 d konnte mittels NMR-Spektroskopie kein Edukt mehr detektiert werden und die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden *in vacuo* entfernt. Der orangefarbene Rückstand wurde in Pentan (10 mL) suspendiert und auf eine Fritte überführt. Isomer p*R*,p*S*-**47** ergab sich nach Waschen mit Pentan (2 · 5 mL) und anschließendem Trocknen im HV als orangegelber Feststoff (230 mg, 0.285 mmol, 56%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung in Chloroform durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels unter Inertgasbedingungen erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (500.130 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 0.07 (s, 18H,  $\text{SiCH}_3$ ), 2.74 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.83 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.88 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.00 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.90 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.12 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.14 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.21 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.23 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.26 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.64 ppm (s, 2H,  $\text{CC}_2\text{H}_2\text{C}$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.462 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 40.3 ppm (s, br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.758 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.31 (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 40.60 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 40.65 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 42.01 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 42.33 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 69.81 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 70.43 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 71.16 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 71.58 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 71.75 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 72.06 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 77.96 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 78.17 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 78.32 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 137.59 (s,  $\text{CC}_2\text{H}_2\text{C}$ ), 158.65 (s, vbr,  $\text{Si}(\text{B})\text{C}=\text{CB}$ ), 167.01 ppm (s, vbr,  $\text{Si}(\text{B})\text{C}=\text{CB}$ ); **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{Fe}_2\text{N}_4\text{Si}_2$  (808.04): C 59.45, H 7.48, N 6.94; gefunden: C 59.84, H 7.51, N 6.74.

Das Filtrat (siehe oben) wurde *in vacuo* eingeengt und für mehrere Tage auf -30 °C gekühlt, wobei racemisches **46** (45 mg, 0.056 mmol, 11%) als gelbes Pulver entstand. Durch erneutes Einengen der Mutterlauge kann zwar weiteres Produkt gewonnen werden, dieses ist aber zunehmend mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  und  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  verunreinigt. Durch erneutes Auflösen des

Produkts in Hexan und langsame Kristallisation bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.130 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.06$  (s, 18H,  $\text{SiCH}_3$ ), 2.76 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.81 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.89 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.00 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.88 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.13 (m, 6H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.21 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.23 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.26 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.63 ppm (s, 2H,  $\text{CC}_2\text{H}_2\text{C}$ );  **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (160.462 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 40.7$  ppm (s, br);  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.758 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.37$  (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 40.63 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 40.65 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 41.96 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 42.19 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 69.84 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 70.39 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 71.11 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 71.55 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 71.80 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 71.98 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 78.16 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 78.37 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 137.54 (s,  $\text{CC}_2\text{H}_2\text{C}$ ), 158.88 (s, vbr,  $\text{Si(B)C=CB}$ ), 166.81 ppm (s, vbr,  $\text{Si(B)C=CB}$ ); **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{Fe}_2\text{N}_4\text{Si}_2$  (808.04): C 59.45, H 7.48, N 6.94; gefunden: C 59.17, H 7.37, N 6.90.

b) Ein NMR-Röhrchen wurde mit 5 mg (0.023 mmol) (**34**), 32.9 mg (0.045 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**) und 0.5 mL Benzol- $\text{D}_6$  befüllt. Die entstandene orangefarbene Lösung wurde auf  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach 1 h konnte mittels NMR-Spektroskopie der komplette Verbrauch der Edukte sowie die Bildung der Komplexe **46** und **47** in äquimolaren Mengen detektiert werden.

### 10.9 Synthese von $[\text{1,4-}\{\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C=C}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ (**48** / **49**)

**48**: pR,pR / pS,pS; **49**: pS,pR

a) 5.7 mg (0.0085 mmol)  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  (**36**) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen im Hochvakuum für 20 Minuten auf  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt, wobei sich  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**23**) als rotes Öl bildete. Dieses wurde dann nacheinander mit 50 mg (0.17 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**6**), 23 mg (0.085 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol (**35**) und 0.5 mL Benzol- $\text{D}_6$  versetzt. Die Lösung wurde auf  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und das Fortschreiten der Reaktion mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach einem Tag konnte so der komplette Verbrauch der Edukte und die Bildung der beiden Produkte **48** und **49** in einem Verhältnis von 1.3 : 1 detektiert werden. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung im HV wurde ein gelbes Pulver mit unverändertem Isomerenverhältnis erhalten. Das Rohprodukt wurde zuerst mit Pentan (1 mL,  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gewaschen, um **23** zu entfernen. Danach wurde es

im HV getrocknet mit Hexan (2 · 2 mL) extrahiert filtriert, bevor pR,pR / pS,pS-**48** nach Kühlen der Lösung auf -30 °C in Form orangefarbener Kristalle (18 mg, 0.021 mmol, 25%) rein isoliert werden konnte. Diese waren auch für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet. Das zweite Isomer **49** kann durch wiederholtes Konzentrieren der Mutterlauge und Auskristallisieren bzw. Auspulvern von **48** in Lösung angereichert werden. Die Lösung sollte dabei immer kalt gehandhabt werden, da bereits bei RT schnelle Isomerisierung auftritt.

b) In ein NMR-Röhrchen wurden 60 mg (0.082 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**) und 11.1 mg (0.0411 mmol) **35** gegeben und in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> aufgelöst. Die orangefarbene Lösung wurde für 1 h auf 80 °C erhitzt bis im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kein weiterer Verbrauch an **15** mehr festgestellt werden konnte. Die flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und der Rückstand wurde mit Hexan (2 · 5 mL) extrahiert. Durch Filtern der Suspension und Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde eine Mischung der beiden unter a) genannten Isomere (Verhältnis 1.3 : 1) und **23** erhalten.

c) Die Synthese ausgehend von **48 / 49** ausgehend von  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3]$  (**31**) verläuft analog. Hierbei werden 25.7 mg (0.0354 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**) und 20 mg (0.035 mmol) **31** in einem NMR-Röhrchen in Benzol-D<sub>6</sub> gelöst und wie oben beschrieben behandelt. Auch hier ergibt sich eine Mischung der beiden Isomere im gleichen Verhältnis.

**48**: <sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.34 (s, 18H, SiCH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.62 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.79 (m, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.80 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 4.21 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.24 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.32 (m, 8H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.39 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.65 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.55 ppm (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

**49**: <sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.33 (s, 18H, SiCH<sub>3</sub>), 2.57 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.67 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.79 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.82 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 4.20 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.24 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.34 (m, 8H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.38 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.63 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.56 ppm (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.462 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 41.3 ppm (vbr, **48 + 49**); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.99 (s, SiCH<sub>3</sub>, **48**), 3.00 (s, SiCH<sub>3</sub>, **49**), 40.87 (s, NCH<sub>3</sub>), 41.05 (s, NCH<sub>3</sub>), 41.98 (s, NCH<sub>3</sub>), 42.02 (s, NCH<sub>3</sub>), 42.04 (s, NCH<sub>3</sub>), 70.58 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.59 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.09 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.99 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.01 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.04 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.23 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.26 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 77.79 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 77.86 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 78.10 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 128.19 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128.20 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 145.52 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>ipso</sup>, **48**), 145.53 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>ipso</sup>, **49**), 158.00 (m, br, Si(B)C=CB, **48 + 49**), 171.16 (m, br, Si(B)C=CB, **48 / 49**), 171.30 ppm (m, br, Si(B)C=CB, **48 / 49**); **Elementaranalyse**

berechnet (%) für C<sub>44</sub>H<sub>62</sub>B<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (858.10): C 61.58, H 7.28, N 6.53; gefunden: C 61.26, H 7.36, N 6.43.

### 10.10 Umsetzung von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3]$ mit $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$

Es wurden 10 mg (0.035 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3]$  (**35**) und 13.2 mg (0.035 mmol)  $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  (**16**) in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> gelöst und die resultierende weinrote Lösung auf 80 °C erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelrot verfärbte. Nach 1 h konnte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der komplette Verbrauch von **16** und die Bildung eines Produktgemischs festgestellt werden. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung im HV entfernt. Beim anschließenden Versuch die erhaltene Produktmischung durch Kristallisation aus Hexan bei -30 °C zu trennen, wurde jedoch ein Pulver der gleichen Zusammensetzung erhalten. Bei der versuchten Kristallisation aus Hexan/Benzol bei 0 °C wurde überhaupt kein Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.30 (s), 0.32 (s), 0.33 (s), 0.33 (s), 0.33 (s), 0.36 (s), 0.37 (s), 0.45 (s), 2.55 (s), 2.56 (s), 2.57 (s), 2.58 (s), 2.62 (s), 2.62 (s), 2.63 (s), 2.64 (s), 2.65 (s), 2.67 (s), 2.68 (s), 2.79 (s), 2.80 (s), 2.80 (s), 2.82 (s), 2.82 (s), 2.83 (s), 2.84 (s), 2.85 (s), 2.85 (s), 4.20 (m), 4.24 (m), 4.25 (m), 4.28–4.39 (m), 4.42 (m), 4.52–4.62 (m), 4.63 (m), 4.77 (m), 5.09 (m), 7.54 (s), 7.55 (s), 7.55 (s), 7.55 (s), 7.56 (s), 7.56 (s), 7.56 (s), 7.61 (s), 7.62 (s), 7.62 (s), 7.62 (s), 7.63 (s), 7.64 (s), 7.64 ppm (s); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.462 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 42.5 ppm (vbr); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.94 (s), 2.98 (s), 3.00 (s), 3.02 (s), 3.04 (s), 40.87 (s), 40.88 (s), 41.05 (s), 41.06 (s), 41.35 (s), 41.36 (s), 41.55 (s), 41.93 (s), 41.95 (s), 41.98 (s), 42.02 (s), 42.04 (s), 42.07 (s), 70.60 (s), 70.61 (s), 71.08 (s), 71.10 (s), 72.00 (s), 72.01 (s), 72.05 (s), 72.13 (s), 72.20 (s), 72.27 (s), 75.37 (s), 75.44 (s), 77.35 (s), 77.39 (s), 77.73 (s), 77.78 (s), 77.80 (s), 77.85 (s), 78.10 (s), 78.13 (s), 78.20 (s), 78.30 (s), 78.36 (s), 78.45 (s), 78.47 (s), 82.43 (s), 82.52 (s), 82.99 (s), 83.02 (s), 128.13 (m),<sup>a</sup> 128.33 (m),<sup>a</sup> 145.59 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>qt</sup>), 145.61 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>qt</sup>), 145.64 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>qt</sup>), 145.66 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>qt</sup>), 158.04 (vbr, BC=C(B)Si), 158.97 (vbr, BC=C(B)Si), 170.67 (vbr, BC=C(B)Si), 171.18 ppm (vbr, BC=C(B)Si).

<sup>a</sup> Signal von Lösungsmittelsignal verdeckt und mittels <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Korrelationspektren detektiert.

## 11 Diborierung von Isocyaniden

### 11.1 Synthese von [Fe{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>C≡N-*t*Bu] (**51**)

a) Es wurden 100 mg (0.340 mmol) [Fe{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**6**) in 5 ml Hexan gelöst und mittels einer Spritze 28.3 mg (39.5  $\mu$ L, 0.340 mmol) C≡N-*t*Bu (**27**) zugegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von orange-rot nach orangefarben änderte. Diese wurde dann filtriert und für 3 d auf -30 °C gekühlt. Anschließend wurde Lösungsmittel abgenommen und der gebildete Feststoff zuerst im Argonstrom und schließlich im HV getrocknet. Auf diese Weise ergab sich das Produkt in Form eines orangefarbenen Feststoffs (53 mg, 0.14 mmol, 41%). Durch erneutes Auflösen des Feststoffs in Hexan und langsame Kristallisation bei -30 °C konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden.

b) Es wurden 20 mg (0.028 mmol) [Fe{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> gelöst und anschließend ein Tropfen C≡N-*t*Bu (Überschuss, **27**) zugegeben. Die orange-rote Lösung wurde dann auf 80 °C erhitzt und der Reaktionsfortschritt mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Farbe änderte sich dabei nach orangegelb. Nach 1 h wurden der komplette Verbrauch von **15** und die Bildung der schon bei a) beobachteten Signale detektiert. Das Entfernen des Lösungsmittels im HV führte jedoch zur Bildung von nicht identifizierten Zersetzungsprodukten, weswegen der Ansatz danach verworfen wurde.

<sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.44 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.57 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.61 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.64 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.84 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.04 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.08 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.18 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.20 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.29 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.30 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.33 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.38 ppm (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.462 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 38.9 (br), 42.1 ppm (br); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 30.29 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.59 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.53 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.67 (s, NCH<sub>3</sub>), 41.73 (s, NCH<sub>3</sub>), 61.48 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 69.94 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.45 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.74 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.43 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.56 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.02 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.37 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 76.60 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 198.9 ppm (vbr, m, B<sub>2</sub>CN); **Elementaranalyse** (%)

berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>B<sub>2</sub>FeN<sub>3</sub> (376.92): C 60.54, H 7.75, N 11.15; gefunden C 60.44, H 7.57, N 10.58.

## 11.2 Synthese von [Fe{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>C≡N-Cy] (**52**)

a) Es wurden 100 mg (0.340 mmol) [Fe{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**6**) in 5 ml Hexan gelöst und mittels einer Spritze 37.2 mg (0.340 mmol) C≡N-Cy (**53**) zugegeben. Daraufhin änderte sich die Farbe der Lösung von orange-rot nach orangefarben. Die Lösung wurde filtriert und anschließend für 3 d auf -30 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde isoliert und dann zuerst im Argonstrom und anschließend im HV getrocknet. Es ergab sich das Produkt in Form eines orangefarbenen Feststoffs mit einer Ausbeute von 75 mg (0.187 mmol, 55%).

b) Es wurden 20 mg (0.028 mmol) [Fe{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> gelöst und anschließend ein Tropfen C≡N-Cy (Überschuss, **53**) zugegeben. Die Lösung wurde dann auf 80 °C erhitzt, wobei die Farbe der Lösung sich dabei von orange-rot nach hellorange ändert. Nach 1 h zeigte die Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie den kompletten Verbrauch von **15** sowie die Bildung der bei a) detektierten Signale an. Das anschließende Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum führte jedoch zur Bildung von nicht identifizierten Zersetzungsprodukten, weswegen die Reaktionsmischung danach verworfen wurde.

<sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.35–1.49 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 1.65 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 1.90 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 1.93–2.04 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 2.62 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.65 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.67 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.88 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.31 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH</sup>), 4.02 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.05 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.22 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.28 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.36 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.38 ppm (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.462 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 40.6 ppm (vbr); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 25.00 (s, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 25.02 (s, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 26.56 (s, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 34.25 (s, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 35.83 (s, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 39.85 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.39 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.56 (s, NCH<sub>3</sub>), 41.59 (s, NCH<sub>3</sub>), 70.03 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.09 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.51 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.99 (s, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH</sup>), 71.23 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.40 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.88 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.43 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 75.62 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 203.5 ppm (vbr, m, B<sub>2</sub>CN); **Elementaranalyse** (%) berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>B<sub>2</sub>FeN<sub>3</sub> (402.96): C 62.59, H 7.75, N 10.43; gefunden C 62.58, H 7.77, N 10.31.



### 11.3 Synthese von $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}-t\text{Bu}]$ (**54**)

a) Zu einer gut gerührten Lösung von 100 mg (0.316 mmol) von  $[\text{Cr}\{\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (**7**) in 5 mL Hexan wurden mittels einer Spritze 26.3 mg (36,8  $\mu\text{L}$ , 0.316 mmol)  $\text{C}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$  (**27**) getropft. Dadurch änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach orange-rot. Die Lösung wird daraufhin filtriert und auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Innerhalb von 3 d bildete sich so ein dunkelroter Feststoff. Die Mutterlauge wurde abgenommen und der resultierende Feststoff zuerst im Argonstrom und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ergab sich schließlich in Form eines rot-braunen Pulvers mit einer Ausbeute von 30 mg (0.098 mmol, 31%).

b) In einem NMR-Röhrchen wurden 20 mg (0.027 mmol)  $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{Pt}(\text{PET}_3)_2]$  (**16**) in 0.5 mL Benzol- $\text{D}_6$  gelöst, ein Tropfen (Überschuss) **27** zugegeben und die entstandene dunkelrote Lösung auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei eine leichte Aufhellung eintrat. Nach 1 h zeigte das als Reaktionskontrolle gemessene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum den kompletten Verbrauch von **16** und die Bildung der bereits von a) bekannten Signale an.

$^1\text{H}$ -NMR (500.130 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.45$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 9H), 2.60 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.62 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.69 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.83 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.23 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.40 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.56 ppm (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.462 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 40.0$  (br), 43.8 ppm (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.758 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 30.4$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 39.6 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 40.5 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 41.0 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 42.0 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 61.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 75.3 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 76.4 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 76.4 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 76.5 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 76.7 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 76.8 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 76.9 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 77.6 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 78.0 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 81.0 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 196.9 ppm ( $\text{B}_2\text{CN}$ ); **Elementaranalyse** (%) berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{CrN}_3$  (399.11): C 63.19, H 7.83, N 10.53; gefunden: C 62.66, H 7.74, N 10.15.

### 11.4 Synthese von $[\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}-\text{Cy}]$ (**55**)

a) 100 mg (0.316 mmol) **7** wurden in 5 mL Hexan gelöst und mit einer Spritze 34.5 mg (39  $\mu\text{L}$ , 0.316 mmol)  $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Cy}$  (**53**) zu der roten Lösung zugegeben. Dabei trat sofort eine Farbänderung nach orange-rot auf und die Lösung wurde filtriert und zur Kristallisation  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach drei Tagen wurde die Mutterlauge mit einer Spritze abgenommen und der ausgefallene Feststoff zuerst vorsichtig im Argonstrom und dann im Hochvakuum

getrocknet. Auf diese Weise ergab sich das Produkt in Form eines dunkelroten Feststoffs (38 mg, 0.088 mmol, 28%).

b) Eine Lösung aus 20 mg (0.027 mmol) **16** in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> wurde mit einem Tropfen (Überschuss) **53** versetzt und dann auf 80 °C erhitzt. Nach 1 h zeigte die Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie den kompletten Verbrauch von **16** und die Bildung der schon bei a) beobachteten Signale an.

<sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.35–1.48 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 1.64 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 1.86–2.14 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 2.65 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.70 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.70 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.89 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.41 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH</sup>), 4.20 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.30 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.42 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.55 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.75 ppm (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.462 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 41.1 ppm (vbr); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 25.0 (s, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 25.2 (s, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 26.6 (s, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 34.2 (s, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 36.2 (s, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 40.0 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.5 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.5 (s, NCH<sub>3</sub>), 41.8 (s, NCH<sub>3</sub>), 71.1 (s, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH</sup>), 75.3 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 75.6 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 76.3 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 76.5 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 76.6 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 76.6 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 76.7 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 77.5 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 78.4 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 79.9 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 201.3 ppm (vbr, B<sub>2</sub>CN); **Elementaranalyse** (%) berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>B<sub>2</sub>CrN<sub>3</sub> (415.15): C 64.97, H 7.82, N, 9.89; gefunden: C, 64.02, H 7.82, N 9.89.

### 11.5 Umsetzung von [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> mit C≡N–Me

In ein NMR-Röhrchen wurden 100 mg (0.340 mmol) **6** eingewogen, in 0.6 ml Benzol-D<sub>6</sub> gelöst und dann zwei Tropfen C≡N–Me (Überschuss, **58**) zugegeben. Dabei kam es sofort zur Bildung eines gelben Pulvers, welches unlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln ist. Das von der Mutterlauge aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt nur das im Überschuss eingesetzte **58** sowie verschiedene, sehr kleine Signale.

### 11.6 Umsetzung von [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> mit C≡N–Et

12 mg (0.041 mmol) [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> **6** wurden in einem NMR-Röhrchen in 0.6 ml Benzol-D<sub>6</sub> gelöst. Zu der resultierenden orange-roten Lösung wurden dann ein Tropfen C≡N–Et (Überschuss, **59**) zugegeben. Dabei kam es nach kurzer Zeit zur Bildung eines gelben Pulvers, welches in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Das von der

Mutterlauge aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nur das im Überschuss eingesetzte **59** sowie verschiedene, sehr kleine Signale.

### 11.7 Umsetzung von **51** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Eine Lösung von 43 mg (0.11 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N-}t\text{Bu}]$  **51** in 0.5 mL Benzol- $\text{D}_6$  wurde mit 55 mg  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**60**) versetzt. Dabei kam es zu einer spontanen Verfärbung der Lösung von orange nach rot-braun. Das direkt im Anschluss gemessene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt den kompletten Verbrauch von **51** sowie die Bildung eines neuen Signalsatzes an. Ebenso kann man im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum neue Signale detektieren. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV und Wiederaufnehmen des Rückstands in Benzol gemessene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum spricht für die teilweise Zersetzung der gebildeten Produkte, sodass der Ansatz verworfen wird.

$^1\text{H-NMR}$  (200.130 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.95, 1.36, 2.22, 2.39, 2.42, 2.46, 3.02, 3.75, 3.81, 4.18, 4.24, 4.30, 4.37, 4.46, 6.86$  ppm;  $^{11}\text{B-NMR}$  (64.210 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -24, 31, 41$  ppm.

### 11.8 Umsetzung von **51** mit $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$

Eine Lösung von 64.1 mg (0.170 mmol)  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N-}t\text{Bu}]$  (**51**) in Toluol (3 mL) wurde auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt und anschließend unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 25.2 mg (0.170 mmol)  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  (**62**) in 10 mL Toluol/Nitromethan (1 : 1) versetzt und anschließend noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht, während sich die Farbe der Lösung von orange-rot nach dunkelrot ändert. Die mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführte Reaktionskontrolle zeigte den kompletten Verbrauch von **51** und die Bildung neuer Signale an. Es wurden dann die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der dunkelrote Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) extrahiert. Die resultierende Suspension wurde filtriert, mit Hexan (5 mL) versetzt und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Der sich bildende dunkelrote Feststoff wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.130 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.80 (s), 2.56 (m, br), 2.91 (s), 2.95 (s), 2.97 (s), 3.85 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.06 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.11 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.25 (m, 2 · C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.32 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.39 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.46 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.21 ppm (s, br).

### 11.9 Synthese von [1,4-{Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>C=N}<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] (**66** / **67**)

a) Zu einer Lösung von 45.9 mg (0.156 mmol) [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**6**) in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> wurden 10 mg (0.078 mmol) 1,4-Di(isocyano)benzol (**68**) gegeben, wobei sich die vorher orange-rot gefärbte Lösung aufhellte. Das direkt im Anschluss gemessene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt neben dem kompletten Verbrauch der Edukte und dem Entstehen verschiedener Signale geringer Intensität (≈ 10-15%) die Bildung zweier neuer Signalsätze im Verhältnis 1.3 : 1 an. Das Entfernen des Lösungsmittels führt zu teilweiser Zersetzung, sodass der Ansatz verworfen wird.

b) Die Reaktion wurde unter ansonsten identischen Bedingungen mit Hexan als Lösungsmittel durchgeführt. Nach Filtern der Reaktionslösung und Kühlung auf -30 °C ergaben sich allerdings nur ähnlich verunreinigte Pulver in geringer Ausbeute.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.34 (s, NCH<sub>3</sub>, **66**), 2.35 (s, NCH<sub>3</sub>, **67**), 2.49 (s, NCH<sub>3</sub>, **66**), 2.50 (s, NCH<sub>3</sub>, **67**), 2.69 (s, NCH<sub>3</sub>, **67**), 2.71 (s, NCH<sub>3</sub>, **66**), 2.96 (s, NCH<sub>3</sub>, **67**), 2.98 (s, NCH<sub>3</sub>, **66**), 4.02 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.10 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.25 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.41 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.46 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.38 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **66**), 7.41 ppm (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **67**); **<sup>11</sup>B-NMR** (64.210 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 42 ppm (vbr, **66** + **67**).

### 11.10 Synthese von [1,4-{Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>C=N}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N≡C] (**69**)

Zu einer Lösung von 5.0 mg (0.039 mmol) 1,4-Di(isocyano)benzol (**68**) in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> wurden 11.5 mg (0.039 mmol) [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**6**) gegeben, wobei sich eine orangefarbene Lösung bildete. Das direkt im Anschluss gemessene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt den kompletten Verbrauch von **6** an, allerdings wird immer noch das Signal von **68** in der halben Intensität detektiert. Das Spektrum zeigt außerdem die Bildung eines neuen Signalsatzes, welcher **69** zugeordnet wird. Zusätzlich wird auch die Bildung von **66** und **67**

detektiert, wobei sich die Integrale von **69** : **66** : **67** wie 4.9 : 1.3 : 1 verhalten. Da das Entfernen des Lösungsmittels zu teilweiser Zersetzung führt, wurde die Reaktion verworfen.

**<sup>1</sup>H-NMR**<sup>a</sup> (200.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.13 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.64 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.83 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.89 ppm (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

<sup>a</sup> Die Signale der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Gruppe können aufgrund der Überlagerung mit den entsprechenden Signalen von **66** und **67** nicht eindeutig zugeordnet werden.

### 11.11 Synthese von [1,1'-{Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=N}₂(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe] (**70** / **71**)

In ein NMR-Röhrchen wurden 15 mg (0.006 mol) **72** und 37 mg (0.013 mmol) **6** eingewogen und beides in 0.6 mL Benzol-D<sub>6</sub> gelöst. Die resultierende orangefarbene Lösung wurde dann sofort mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht, wobei bereits der vollständige Verbrauch der beiden Edukte sowie, neben kleineren Verunreinigungen, die Bildung zweier Signalsätze im Verhältnis 1.3 : 1 (≥ 95%) zu beobachten war. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV trat allerdings teilweise Zersetzung ein, sodass der Ansatz verworfen wurde.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.39 (s, 1.3 · 6H, NCH<sub>3</sub>, **70**), 2.47 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>, **71**), 2.61 (s, 1.3 · 6H, NCH<sub>3</sub>, **70**), 2.63 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>, **71**), 2.64 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>, **71**), 2.73 (s, 1.3 · 6H, NCH<sub>3</sub>, **70**), 2.91 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>, **71**), 2.94 (s, 1.3 · 6H, NCH<sub>3</sub>, **70**), 4.09 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.11 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.23 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.24–4.35 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.39 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.41 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.58 (m, 1.3 · 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **70**), 4.64 (m, 1.3 · 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **70**), 4.72 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **71**), 4.78 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **71**), 4.98 (m, 4H + 1.3 · 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **70** + **71**), 5.07 ppm (m, 1.3 · 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **70**);  
**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (160.462 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 40.9 (vbr, **70** + **71**), 43.5 (br, **70** + **71**) ppm;  
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 39.97 (s, NCH<sub>3</sub>, **70**), 40.05 (s, NCH<sub>3</sub>, **71**), 40.26 (s, NCH<sub>3</sub>, **70**), 40.29 (s, NCH<sub>3</sub>, **71**), 40.60 (s, NCH<sub>3</sub>, **70**), 40.72 (s, 2 · NCH<sub>3</sub>, **71**), 40.89 (s, NCH<sub>3</sub>, **70**), 60.10 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 60.83 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 68.05 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 68.24 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 68.51 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 68.74 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 68.85 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.09 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.09 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.15 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.16 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.17 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.58 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.64 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.76 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.32 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.51 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.55 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.99 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 72.02 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.73 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 74.94 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 75.77 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 75.81 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 111.65 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>qt</sup>, **71**), 111.93 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>qt</sup>, **70**), 208.5 ppm (vbr, B<sub>2</sub>C=N, **70** + **71**).

### 11.12 Synthese von [1,4-{Cr{ $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=N}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] (74 / 75)

Ein NMR-Röhrchen wurde mit 15 mg (0.047 mmol) [Cr{ $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (7), 3.0 mg (0.023 mmol) 1,4-Di(isocyano)benzol (68) sowie 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> befüllt. Die sich bildende dunkelgrüne Lösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht und so der komplette Verbrauch der Edukte sowie Bildung zweier Signalsätze im Verhältnis 1 : 1 festgestellt. Da das Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum zur Zersetzung führte, wurde der Ansatz danach verworfen.

<sup>1</sup>H-NMR (500.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.39 (s, 12H, NCH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.71 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.98 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 3.00 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 4.21 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.30 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.33 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.38 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.42 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.46 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.62 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.47 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.57 (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.57 ppm (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.462 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 40.9 ppm (br); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.758 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 40.07 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.08 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.47 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.51 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.86 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.49 (s, NCH<sub>3</sub>), 41.12 (s, 2 · NCH<sub>3</sub>), 75.56 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 75.58 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 75.92 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 75.96 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 76.24 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 76.28 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 76.49 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 76.62 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 76.70 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 76.78 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 77.49 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 78.61 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 78.71 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 79.87 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 79.96 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121.22 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 121.33 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 153.47 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>qt</sup>), 153.52 ppm (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>qt</sup>).

### 11.13 Synthese von [1,4-(Cr{ $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=N)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N≡C] (76)

Hierzu wurde eine Lösung von 3.0 mg (0.023 mmol) 1,4-Di(isocyano)benzol (68) mit 7.4 mg (0.023 mmol) 7 versetzt. Hierbei trat eine spontane Grünfärbung der Lösung auf. Das direkt nach Zugabe gemessene NMR-Spektrum zeigt die Bildung von 74, 75 und eines weiteren Produkts im Verhältnis 1 : 1 : 1.1 an.

<sup>1</sup>H-NMR (200.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.16 (s, NCH<sub>3</sub>), 2.43 (s, NCH<sub>3</sub>), 2.66 (s, NCH<sub>3</sub>), 2.85 (s, NCH<sub>3</sub>), 6.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.01 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

### 11.14 Synthese von $[1,1'\text{-}\{\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2\text{C}=\text{N}\}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}_2\text{Fe}]$ (77 / 78)

In ein NMR-Röhrchen wurden 27 mg (0.085 mmol)  $[(\text{Cr}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2)]$  (7) und 10 mg (0.043 mmol) **72** eingewogen und in 0.5 mL Benzol- $\text{D}_6$  gelöst. Dabei entstand eine dunkelrote Lösung, deren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum den nahezu quantitativen Verbrauch der Edukte und das Entstehen zweier sehr ähnlicher Signalsätze im Verhältnis 1 : 1 anzeigte. Das Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum führte zur Zersetzung der gebildeten Produkte und zur Bildung eines in Hexan, Benzol und THF unlöslichen Feststoffs.

$^1\text{H}$ -NMR (500.130 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.52$  (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.57 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.68 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.70 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.71 (s, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.92 (s, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.22–4.57 (m), 4.78–5.14 ppm (m);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.462 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 42.8$  ppm (vbr);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.758 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 40.18$  (s,  $\text{NCH}_3$ ), 40.22 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 40.36 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 40.38 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 40.63 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 40.67 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 40.99 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 41.06 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 61.63 (s), 62.16 (s), 68.38 (s), 68.71 (s), 68.97 (s), 69.08 (s), 69.18 (s), 69.42 (s), 75.55 (s), 75.61 (s), 75.91 (s), 76.24 (s), 76.46 (s), 76.50 (s), 76.77 (s), 76.82 (s), 76.74 (s), 76.90 (s), 77.00 (s), 77.39 (s), 77.45 (s), 78.74 (s), 78.85 (s), 80.07 (s), 80.23 (s), 110.76 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{qt}}$ ), 110.97 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{qt}}$ ), 205.9 ppm (br,  $\text{B}_2\text{CN}$ ).

## 12 Diborierung von CO

### 12.1 Umsetzung von $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$ mit CO

Eine Lösung von 20 mg  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{B}(\text{NMe}_2)\}_2]$  (6) in 10 mL Toluol wurde in ein 50 mL-Schlenkrohr gefüllt und kurz entgast. Danach wurde CO (1 bar) aufgespresst und die Lösung für 2 h kräftig gerührt. Da die Reaktionskontrolle mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nur das Edukt **6** anzeigt, wurde die orangefarbene Lösung anschließend auf 80 °C erhitzt und 2 h kräftig gerührt. Nachdem die Reaktionskontrolle wiederum keinen Umsatz anzeigte wurde, die Reaktion verworfen.

## 13 Diborierung von Iminoboranen

### 13.1 Umsetzung von *t*Bu–B≡N–*t*Bu mit [Fe{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]

In ein NMR-Röhrchen wurden 10 mg (0.034 mmol) [Fe{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**6**) und 0.5 mL einer 0.15 M Lösung von *t*Bu–B≡N–*t*Bu (**79**) in Toluol (0.075 mmol) sowie zwei Tropfen Benzol-D<sub>6</sub> gegeben. Die gelbe Lösung wurde zuerst bei RT beobachtet und später, nachdem mittels NMR-Spektroskopie kein Umsatz detektiert werden konnte, auf 90 °C erhitzt, wobei sich die Lösung allmählich verdunkelte. Nach zweistündigem Erhitzen konnten neue Signale beobachtet werden und nach 7 d waren die Signale von **79** schließlich komplett verschwunden. Da das entstandene Produktgemisch aber neben kleineren Mengen unbekannter Produkte hauptsächlich das Edukt **6** und das Dimerisationsprodukt **81** enthielt, wurde der Ansatz verworfen.

<sup>1</sup>H-NMR <sup>a</sup> (200.130 MHz, Toluol):  $\delta$  = 1.03 (m), 1.11 (s), 1.19 (s, **81**), 1.21 (s), 1.22 (s), 1.28 (s, **81**), 2.65 (s), 2.71 (s), 2.78 (s, **6**), 2.80 (s, **6**), 4.17 (m, **6**), 4.30 ppm (m, **6**); <sup>11</sup>B-NMR (64.210 MHz, Toluol):  $\delta$  = 8.7 (br), 31.8 (br), 40.8 (br, **81**), 44.0 ppm (br, **6**).

<sup>a</sup> Die chemischen Verschiebungen sind auf das Protonensignale der Methylgruppe von Toluol,  $\delta$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) = 2.11 ppm, kalibriert.

### 13.2 Umsetzung von *t*Bu–B≡N–*t*Bu mit [Fe{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

25 mg (0.034 mmol) [Fe{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) werden in einem NMR-Röhrchen mit 0.5 mL einer 0.15 M Lösung von **79** in Toluol (0.075 mmol) sowie zwei Tropfen Benzol-D<sub>6</sub> versetzt. Die resultierende orangefarbene Lösung wird auf 90 °C erhitzt, wobei sich deren Farbe nach orangebraun ändert. Das als Reaktionskontrolle gemessene <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt allerdings wiederum hauptsächlich die Bildung des Dimerisationsproduktes **80** an, weshalb der Ansatz verworfen wurde.

<sup>11</sup>B-NMR (64.210 MHz, Toluol):  $\delta$  = 5.0 (br, **79**), 31.8 (br), 40.5 (br, **81**), 62.7 ppm (br, **15**).



### 13.3 Umsetzung von *t*Bu–B≡N–*t*Bu mit CatB–BCat

In ein NMR-Röhrchen wurden 10 mg (0.042 mmol) CatB–BCat (**2**), 0.5 mL einer 0.15 M Lösung von *t*Bu–B≡N–*t*Bu in Toluol (0.075 mmol) und zwei Tropfen Benzol-D<sub>6</sub> gegeben. Die farblose Lösung wurde bei RT gelagert und der Fortschritt der Reaktion mittels NMR-Spektroskopie beobachtet. Nach 1 d konnte keine weitere Abnahme der Eduktsignale beobachtet werden. Es wurden dann die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der resultierende farblose Feststoff mit 10 mL Toluol extrahiert und filtriert. Die farblose Lösung wurde auf ein Viertel ihres Volumens eingeeengt und zur Kristallisation auf –30 °C gekühlt. Auf diese Weise konnte allerdings kein definiertes Produkt isoliert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (200.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.08 (s, br), 1.14 (s), 1.28 (s), 1.33 (s), 1.34 (s), 6.73–6.87 (m), 6.98–7.11 ppm (m); <sup>11</sup>B-NMR (64.210 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.3 (br), 36.3 ppm (br).

## 14 Versuche zur oxidativen Addition von [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**6**) an niedervalente Metallfragmente

### 14.1 Umsetzung von **6** mit [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

In einem Young-NMR-Röhrchen wurden 10.0 mg (0.034 mmol) [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**6**) und 1.8 mg (0.034 mmol) [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**83**) in 0.6 mL Benzol-D<sub>6</sub> gelöst. Die violette Lösung wurde dann zuerst für 4 d auf 70 °C und anschließend für 1 d auf 90 °C erhitzt, während der Reaktionsfortschritt mittels NMR-Spektroskopie verfolgt wurde. Nach 5 d konnten im Protonenspektrum allerdings nur die Signale der Edukte detektiert werden, weswegen die Reaktion verworfen wurde.

<sup>1</sup>H-NMR (200.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.08 (m, br, **83**), 1.62 (m, br, **83**), 2.78 (s, **6**), 2.82 (s, **6**), 4.28 (m, **6**), 4.39 ppm (m, **6**); <sup>11</sup>B-NMR (64.210 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 44.0 ppm (br, **6**).

#### 14.2 Umsetzung von **6** mit 2-Butin und katalytischen Mengen [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

In ein Young-NMR-Röhrchen wurden 20.0 mg (0.068 mmol) [Fe{ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**6**), 1.8 mg (0.003 mmol, 5 mol%) [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (**83**), 0.5 mL (Überschuss) 2-Butin (**12**) und zwei Tropfen Benzol-D<sub>6</sub> gegeben. Die rote Lösung wurde auf 70 °C erhitzt und der Reaktionsfortschritt mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 2 d konnten neue Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum detektiert werden, die im Laufe der nächsten 9 d stärker wurden. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum konnte analog ein neues Signal detektiert werden, das Signal von **6** konnte jedoch wie auch im Protonenspektrum mit annähernd gleicher Intensität detektiert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (200.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.03 (s), 1.53 (s, **12**), 1.71 (s), 2.12 (s), 2.79 (s, **6**), 2.82 (s, **6**), 4.23 (m, **6**), 4.34 (m, **6**), 5.63-5.34 ppm (m); <sup>11</sup>B-NMR (64.210 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 29.8 (br), 44.0 ppm (br, **6**).

#### 14.3 Umsetzung von [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] mit 2-Butin

In ein NMR-Rohr wurden 15 mg (0.028 mmol) [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 0.5 mL **12** und zwei Tropfen Benzol-D<sub>6</sub> gegeben. Die violette Lösung wurde auf 70 °C erhitzt und der Reaktionsfortschritt mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 2 d konnten neben dem dominierenden Signal von **12** auch die bereits bekannten Signale (siehe Abschnitt 14.2) detektiert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (200.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.03 (s), 1.53 (s, **12**), 1.55 (s), 1.71 (s), 2.12 (s), 2.48-2.50 (m), 4.63-5.34 ppm (m).

#### 14.4 Umsetzung von **6** mit [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Eine Lösung von 5 mg (0.017 mmol) **6** und 12.9 mg [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**85**) in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> wurde in einem Young-NMR-Röhrchen zunächst für zwei Tage auf 80 °C und dann für 32 d auf 100 °C erhitzt. Während dieser Zeit wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie die langsame Bildung einer neuen Verbindung verfolgt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.25 (m, PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, **85**), 1.81 (m, PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, **85**), 2.29 (m, PC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, **85**), 2.60 (s, NCH<sub>3</sub>, **92**), 2.64 (s, NCH<sub>3</sub>, **92**), 2.77 (s, NCH<sub>3</sub>, **92**), 2.93 (s, NCH<sub>3</sub>, **92**), 4.15–4.44 ppm (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); **<sup>11</sup>B-NMR** (64.210 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 38.9 ppm (br); **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (81.014 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.9 (s, br, **86**), 62.30 ppm (s, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 4160 Hz, **85**).

#### 14.5 Umsetzung von **6** mit [Pt(*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] bzw. [Pt(*Pi*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

47.2 mg (0.069 mmol) [Pt(*Pi*Pr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**88**) und 20.5 mg (0.069 mmol) [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**6**) wurden in ein Young-NMR-Röhrchen gefüllt und in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> gelöst. Die orangefarbene Lösung wurde dann zuerst bei Raumtemperatur beobachtet und anschließend für 1 d auf 80 °C erhitzt. Jedoch konnten mittels NMR-Spektroskopie jeweils nur die Edukte detektiert werden. Deswegen wurden dann die flüchtigen Bestandteile der Lösung im Hochvakuum entfernt und somit [Pt(*Pi*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**89**) gebildet. Der Rückstand wurde erneut in Benzol aufgenommen und anschließend erst auf 80 °C und später auf 100 °C erhitzt. Da aber auch nur die langsame Bildung der bereits vorher detektierten Signale (siehe Abschnitt 14.4) festgestellt werden konnte, wurde der Ansatz verworfen.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.41 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **90** / **89**), 2.00 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **90** / **88**), 2.60 (s, NCH<sub>3</sub>, **92**), 2.64 (s, NCH<sub>3</sub>, **92**), 2.77 (s, NCH<sub>3</sub>, **92**), 2.78 (s, NCH<sub>3</sub>, **6**), 2.82 (s, NCH<sub>3</sub>, **6**), 2.93 (s, NCH<sub>3</sub>, **92**), 4.15–4.44 ppm (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (81.014 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 19.4 (s, br, **90**), 73.32 ppm (s, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 4173 Hz, **89**).

#### 14.6 Umsetzung von **6** mit [Pt{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]

In ein NMR-Röhrchen wurden 5 mg (0.017 mmol) [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**6**) und 14.3 mg (0.017 mmol) [Pt{P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**93**) eingewogen und in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> gelöst. Die orangefarbene Lösung wurde auf 90 °C erhitzt wobei im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bereits nach einem Tag der komplette Verbrauch von **6** und die Bildung neuer Signale beobachtet wurden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.10–1.54 (m, PtPCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, **93**), 1.70–1.96 (m, PCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, **93**), 2.49 (m, PtPCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, **93**), 2.60 (s, NCH<sub>3</sub>, **92**), 2.64 (s, NCH<sub>3</sub>, **92**), 2.77 (s, NCH<sub>3</sub>, **92**), 2.94 (s, NCH<sub>3</sub>, **92**), 4.23 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **92**), 4.29 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **92**), 4.31 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **92**),

4.33 ppm (m,  $C_5H_4$ , **92**);  $^{11}B$ -NMR (128.385 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 39.1$  (br), 41.8 ppm (br);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.975 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -49.71$  (s, **94**), 23.46 ppm (s,  $^1J_{P-Pt} = 4019$  Hz, **93**).

## 15 Versuche zur Dimerisierung von $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]$ (**6**)

### 15.1 Synthese von $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]_2$ (**92**) durch Erhitzen von $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2Pt(PEt_3)_2]$

Eine Lösung von 20 mg (0.028 mmol)  $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2Pt(PEt_3)_2]$  (**15**) wurde in einem NMR-Röhrchen auf 90 °C erhitzt und der Reaktionsfortschritt mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Auf diese Weise konnte innerhalb von 8 d der komplette Verbrauch von **15** beobachtet werden.

$^1H$ -NMR (400.130 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.78$ – $2.32$  (m,  $PtPCH_2CH_3$ ), 2.58 (s), 2.60 (s,  $NCH_3$ , **92**), 2.64 (s,  $NCH_3$ , **92**), 2.69 (s), 2.77 (s,  $NCH_3$ , **92**), 2.81 (s), 2.88 (s), 2.94 (s,  $NCH_3$ , **92**), 4.20 (m), 4.23 (m,  $C_5H_4$ , **92**), 4.25 (m), 4.29 (m,  $C_5H_4$ , **92**), 4.31 (m,  $C_5H_4$ , **92**), 4.33 (m,  $C_5H_4$ , **92**), 4.35 (m), 4.39 ppm (m);  $^{11}B$ -NMR (128.385 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 39.2$  (br, **92**), 42.2 ppm (br, **92**);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.975 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 20.86$  (s,  $^1J_{P-Pt} = 3517$  Hz), 41.83 ppm (s,  $^1J_{P-Pt} = 4207$  Hz,  $PtPCH_2CH_3$ , **23**).

### 15.2 Synthese von $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]_2$ (**92**) durch Umsetzung von **6** mit katalytischen Mengen $[Pt(P\{CH_2Cy\}_3)_2]$

Eine Lösung von 30 mg (0.102 mmol)  $[Fe\{\eta^5-C_5H_4B(NMe_2)\}_2]$  (**6**) und 8.6 mg (0.010 mmol, 10 mol%)  $[Pt\{P(CH_2Cy)_3\}_2]$  (**93**) in 0.5 mL Benzol- $D_6$  wurde in einem NMR-Röhrchen auf 90 °C erhitzt. Die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie zeigte nach 2 d den kompletten Verbrauch von **6** und die Bildung neuer Signale an.

$^1H$ -NMR (400.130 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.10$ – $1.54$  (m,  $PtPCH_2C_6H_{11}$ , **93**), 1.70– $1.96$  (m,  $PCH(CH_3)_2$ , **93**), 2.49 (m,  $PtPCH_2C_6H_{11}$ , **93**), 2.60 (s,  $NCH_3$ , **92**), 2.63, 2.64 (s,  $NCH_3$ , **92**), 2.65, 2.66, 2.67, 2.75, 2.76, 2.77 (s,  $NCH_3$ , **92**), 2.79, 2.81, 2.94 (s,  $NCH_3$ , **92**), 2.97, 3.05,

3.07, 3.09, 4.18–4.85 (m), 4.23 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **92**), 4.29 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **92**), 4.31 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **92**), 4.33 ppm (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **92**); <sup>11</sup>B-NMR (128.385 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 39.3 (br, **92**), 41.8 ppm (br, **92**); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.975 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -49.71 (s, **94**), 23.46 ppm (s, <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 4018 Hz, **93**).

### 15.3 Umsetzung von **6** mit P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>

Eine Lösung von 5 mg (0.017 mmol) [Fe{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**6**) und 1.4 mg (0.004 mmol, 25 mol%) P{CH<sub>2</sub>Cy}<sub>3</sub> (**94**) in 0.5 mL Benzol-D<sub>6</sub> wurde in einem NMR-Röhrchen auf 90 °C erhitzt. Im NMR-Spektrum konnten nach 1 d allerdings nur die Signale der Edukte festgestellt werden. Es wurden dann noch einmal 4.1 mg (0.013 mmol, 75 mol%) **94** zugegeben und die Lösung weiter auf 90 °C erhitzt. Das nach 7 h gemessene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte wiederum nur unverbrauchte Edukte an, weshalb der Ansatz danach verworfen wurde.

<sup>1</sup>H-NMR (400.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.94–1.75 (m, PCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, **94**), 1.99 (m, PCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, **94**), 2.78 (s, NCH<sub>3</sub>, **6**), 2.82 (s, NCH<sub>3</sub>, **6**), 4.28 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **6**), 4.40 ppm (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, **6**); <sup>11</sup>B-NMR (128.385 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 44.0 ppm (br, **6**); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.975 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -49.71 ppm (s, **94**).

## 16 Kristallstrukturanalysen

Die Aufnahme der Kristalldaten erfolgte unter Verwendung von MoK<sub>α</sub> Strahlung (λ = 0.71073 Å) und eines CCD Flächendetektors entweder auf einem Bruker X8 Apex II Diffraktometer mit Mehrschichtspiegelmonochromator (**28**, **39**, **64**) oder auf einem Bruker Apex Diffraktometer mit Graphitmonochromator (**42a**, **41b**, **46**, **47**, **48**, **51**). Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst, unter Verwendung des Programmpakets Shelx<sup>[196]</sup> verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Allen Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen und sie wurden in die Berechnung der Strukturparameter einbezogen. Weitere Daten zu den

Kristallen sowie die CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen sind in Anhang A (Tabellen A1–A3) zu finden.

## 17 Quantenchemische Rechnungen

Alle Geometrieoptimierungen wurden mit Turbomole 5.10 durchgeführt.<sup>[197-200]</sup> Die Übergangszustandssuche wurde nach der STQN Methode unter Verwendung von Gaussian 03<sup>[201]</sup> als Frontend und Turbomole als Recheninstanz (Stichwort "External" in Gaussian)<sup>[202]</sup> ausgeführt. Für alle Rechnungen wurde das B3LYP Funktional mit dem 6-31G(d,p) Basissatz (für Nichtmetallatome) bzw. dem Stuttgart RSC Pseudopotential (für Fe) benutzt.<sup>[203-206]</sup> Die Bilder der berechneten Moleküle wurden mit Molekel 4.3 erstellt.<sup>[207]</sup>

## D Literaturverzeichnis

- [1] X. F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9231–9234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047–9050.
- [2] D. Astruc, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *399*, 1811–1814.
- [3] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866–867.
- [4] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437–3440.
- [5] F. Glorius, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8474–8476; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8347–8349.
- [6] S. Kotha, K. Mandal, *Chem. Asian. J.* **2009**, *4*, 354–362.
- [7] M. Tobisu, N. Chatani, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3617–3620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3565–3568.
- [8] V. Polshettiwar, A. Decottignies, C. Len, A. Fihri, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 502–522.
- [9] C. E. I. Knappke, A. J. von Wangelin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3648–3650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3568–3570.
- [10] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [11] K. Tamao, N. Miyaura, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 1–9.
- [12] N. Miyaura, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 11–59.
- [13] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676–4701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544–4568.
- [14] H. Doucet, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2013–2030.
- [15] S. Saito, M. Sakai, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2993–2996.
- [16] S. Saito, S. Oh-tani, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8024–8030.
- [17] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1525–1532.
- [18] B. Saito, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9602–9603.
- [19] Z. Lu, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6826–6828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6676–6678.

- [20] S. P. Thomas, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1928–1930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1896–1898.
- [21] N. Miyaura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1535–1553.
- [22] C. M. Vogels, S. A. Westcott, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 687–699.
- [23] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [24] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 455–465.
- [25] S. A. Westcott, R. T. Baker, *Mod. Reduct. Methods* **2008**, 297–319.
- [26] H. E. Burks, J. P. Morken, *Chem. Commun.* **2007**, 4717–4725.
- [27] L. T. Kliman, S. N. Mlynarski, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13210–13211.
- [28] C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, J. A. Mata, E. Fernandez, *Chem. Asian. J.* **2010**, *5*, 261–264.
- [29] K. Endo, M. Hirokami, T. Shibata, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3469–3472.
- [30] H. Prokopcova, J. Ramirez, E. Fernandez, C. O. Kappe, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4831–4835.
- [31] N. Iwadate, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2548–2549.
- [32] H. Braunschweig, T. Kupfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4242–4243.
- [33] M. L. McIntosh, C. M. Moore, T. B. Clark, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1996–1999.
- [34] K. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255.
- [35] M. Gao, S. B. Thorpe, W. L. Santos, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3478–3481.
- [36] D. S. Laitar, E. Y. Tsui, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11036–11037.
- [37] H. Yoshida, K. Okada, S. Kawashima, K. Tanino, J. Ohshita, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1763–1765.
- [38] H. A. Ali, I. Goldberg, M. Srebnik, *Organometallics* **2001**, *20*, 3962–3965.
- [39] H. A. Ali, I. Goldberg, D. Kaufmann, C. Burmeister, M. Srebnik, *Organometallics* **2002**, *21*, 1870–1876.



- [40] T. Kurahashi, T. Hata, H. Masai, H. Kitagawa, M. Shimizu, T. Hiyama, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 6381–6395.
- [41] M. J. G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [42] J. Ramirez, A. M. Segarra, E. Fernandez, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1289–1294.
- [43] G. W. Kabalka, B. C. Das, S. Das, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2323–2325.
- [44] T. B. Marder, *Sci. Synth.* **2004**, *6*, 117–137.
- [45] C. N. Iverson, M. R. Smith III, *Organometallics* **1996**, *15*, 5155–5165.
- [46] Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1997**, *16*, 1355–1364.
- [47] Q. Cui, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1998**, *17*, 742–751.
- [48] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaoura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [49] C. N. Iverson, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.
- [50] H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39B*, 1042–1045.
- [51] V. Schaefer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 401–407.
- [52] G. E. Herberich, M. Hostalek, N. Klaff, E. Raabe, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 4–47.
- [53] G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 49–51.
- [54] G. E. Herberich, U. Englert, C. Ganter, L. Wesemann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 23–29.
- [55] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6368–6371.
- [56] K. M. Anderson, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1053–1055.
- [57] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [58] H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. K. B. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1968–1970.

- [59] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651.
- [60] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25*, 4433–4435.
- [61] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1655–1658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630–1633.
- [62] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. J. Adams, T. Kupfer, K. Radacki, S. Schinzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376–11393.
- [63] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4423–4426.
- [64] 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.
- [65] H. Braunschweig, C. von Koblinski, M. Neugebauer, U. Englert, X. Zheng, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 305–312.
- [66] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2354–2356.
- [67] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Mueller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433–2435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2338–2340.
- [68] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765–5774.
- [69] A. Appel, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2329–2342.
- [70] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- [71] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742.
- [72] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 263–272.
- [73] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulken, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1633–1635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1506–1508.

- [74] S. Barlow, M. J. Drewitt, T. Dijkstra, J. C. Green, D. O'Hare, C. Whittingham, H. H. Wynn, D. P. Gates, I. Manners, J. M. Nelson, J. K. Pudelski, *Organometallics* **1998**, *17*, 2113–2120.
- [75] L. Chabanne, I. M. Ruiz, S. K. Patra, I. Manners, *Polym. Prepr.* **2010**, *51*, 278–279.
- [76] D. P. Gates, R. Rulkens, R. Dirk, P. Nguyen, J. K. Pudelski, R. Resendes, H. Braunschweig, I. Manners, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *124 & 125*, 561–565.
- [77] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217–8220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [78] H. Hommer, H. Nöth, H. Sachdev, M. Schmidt, H. Schwenk, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1187–1194.
- [79] S. Luckert, E. Eversheim, U. Englert, T. Wagner, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1815–1823.
- [80] M. Muller, P. Paetzold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 135–155.
- [81] S. Luckert, E. Eversheim, M. Mueller, B. Redenz-Stormanns, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1029–1035.
- [82] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 900–902.
- [83] P. Paetzold, J. Kiesgen, S. Luckert, T. Spaniol, U. Englert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1631–1635.
- [84] J. Teichmann, H. Stock, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 459–463.
- [85] T. Arnold, H. Braunschweig, M. Gross, M. Kaupp, R. Mueller, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3014–3020.
- [86] K. K. Curry, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1442–1449.
- [87] B. Wrackmeyer, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1979**, *12*, 227–259.
- [88] M. T. W. Hearn, *Org. Magn. Reson.* **1977**, *9*, 141–144.
- [89] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1607–1617.
- [90] J. A. Walker, S. P. Bitler, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4733–4734.

- [91] D. P. Lydon, L. Porres, A. Beeby, T. B. Marder, P. J. Low, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 972–976.
- [92] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413–447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385–415.
- [93] F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, X. Delaigue, A. De Cain, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1401–1404.
- [94] H. Schumann, B. C. Wassermann, S. Schutte, B. Heymer, S. Nickel, T. D. Seuss, S. Wernik, J. Demtschuk, F. Girgsdies, R. Weimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2081–2095.
- [95] P. Kaszynski, S. Pakhomov, M. E. Gurskii, S. Y. Erdyakov, Z. A. Starikova, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, V. G. Young, Jr., Y. N. Bubnov, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1709–1720.
- [96] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 122–123.
- [97] C. V. Ursini, G. H. M. Dias, M. Horner, A. J. Bortoluzzi, M. K. Morigaki, *Polyhedron* **2000**, *19*, 2261–2268.
- [98] C. Mueller, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 1118–1123.
- [99] J. B. Heyns, F. G. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 337–344.
- [100] K. Zhang, J. Hu, K. C. Chan, K. Y. Wong, J. H. K. Yip, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 384–393.
- [101] J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. C. Cusachs, H. B. Jonassen, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1019–1020.
- [102] G. Davidson, *Organomet. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 303–350.
- [103] J. P. Collman, J. W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 844–851.
- [104] C. J. Nielsen, *Spectrochim. Acta A* **1983**, *39A*, 993–1005.
- [105] G. Baranovic, L. Colombo, K. Furic, J. R. Durig, J. F. Sullivan, J. Mink, *J. Mol. Struct.* **1986**, *144*, 53–69.
- [106] K. Niedenzu, J. W. Dawson, G. A. Neece, W. Sawodny, D. R. Squire, W. Weber, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2161–2164.

- [107] J. D. Odom, T. F. Moore, S. A. Johnston, J. R. Durig, *J. Mol. Struct.* **1979**, *54*, 49–58.
- [108] N. Yasuda, H. Uekusa, Y. Ohashi, *Acta Crystallogr. E* **2001**, *E57*, o1189–o1190.
- [109] F. R. Fronczek, M. S. Erickson, *J. Chem. Crystallogr.* **1995**, *25*, 737–742.
- [110] G. Ferguson, Y. Li, A. J. McAlees, R. McCrindle, K. Xiang, *Organometallics* **1999**, *18*, 2428–2439.
- [111] Y. Koie, S. Shinoda, Y. Saito, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4408–4413.
- [112] G. A. Carriedo, J. A. K. Howard, F. G. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1555–1561.
- [113] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630.
- [114] R. A. Nyquist, C. L. Putzig, *Vib. Spectrosc.* **1992**, *4*, 35–38.
- [115] H. J. M. Bowen, J. Donohue, D. G. Jenkin, O. Kennard, P. J. Whetley, D. H. Whiffen, *Chem. Soc. Spec. Publ.* **1958**, No. 11.
- [116] J. Mullan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7271–7275.
- [117] M. A. Brook, A. Neuy, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3609–3616.
- [118] D. R. Russell, J. A. Evans, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 197–198.
- [119] L. J. Guggenberger, R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3779–3786.
- [120] G. L. McClure, W. H. Baddley, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 261–272.
- [121] T. Hasegawa, L. Pu, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 287–290.
- [122] W. E. Lindsell, P. N. Preston, P. J. Tomb, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 201–212.
- [123] S. Pasynekiewicz, A. Pietrzykowski, E. Oledzka, J. Wang, *Pol. J. Chem.* **2003**, *77*, 701–707.
- [124] B. Testa, *Grundlagen der Organischen Stereochemie*, Verlag Chemie, Weinheim **1983**.
- [125] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377–379.
- [126] Y. J. Chen, D. S. Pan, C. F. Chiu, J. X. Su, S. J. Lin, K. S. Kwan, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 953–958.

- [127] K. Venkatasubbaiah, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5564–5569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5428–5433.
- [128] J. B. Heilmann, Y. Qin, F. Jäkle, H. W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4802–4806.
- [129] L. Kaufmann, J. M. Breunig, H. Vitze, F. Schoedel, I. Nowik, M. Pichlmaier, M. Bolte, H. W. Lerner, R. F. Winter, R. H. Herber, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2009**, 2940–2950.
- [130] K. Venkatasubbaiah, T. Pakkirisamy, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Dalton Trans.* **2008**, 4507–4513.
- [131] M. B. Robin, P. Day, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247–422.
- [132] H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 217–223.
- [133] Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (200.130 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) einer authentischen Probe (Aldrich) zeigt folgende Signale:  $\delta = 0.90$  (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 1.30 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>), 2.90 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>CH</sup>).
- [134] R. W. Stephany, M. J. A. De Bie, W. Drenth, *Org. Magn. Resonance* **1974**, *6*, 45–47.
- [135] W. Krauss, C. Wagner-Bartak, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4799–4800.
- [136] L. Phillips, F. Separovic, M. J. Aroney, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 381–386.
- [137] G. M. Chen, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4217–4218.
- [138] J. M. Blackwell, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2002**, *21*, 1400–1407.
- [139] S. J. Lancaster, A. J. Mountford, D. L. Hughes, M. Schormann, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 193–205.
- [140] N. Millot, C. C. Santini, B. Fenet, J. M. Basset, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3328–3335.
- [141] B. Delest, P. Nshimyumukiza, O. Fasbender, B. Tinant, J. Marchand-Brynaert, F. Darro, R. Robiette, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6816–6823.
- [142] R. A. Moss, G. M. Love, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3070–3071.

- [143] Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200.130 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) einer authentischen Probe (Aldrich) zeigt folgende Signale:  $\delta = 6.21$  ppm (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).
- [144] B. Wrackmeyer, H. E. Maisel, O. L. Tok, W. Mitius, M. Herberhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2106–2109.
- [145] B. Wrackmeyer, H. E. Maisel, W. Milius, M. Herberhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1434–1438.
- [146] M. Herberhold, L. Haumaier, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 504–505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 521–522.
- [147] D. van Leusen, B. Hessen, *Organometallics* **2001**, *20*, 224–226.
- [148] T. Kupfer, Dissertation, Universität Würzburg **2007**.
- [149] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Wuertenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811–3827.
- [150] P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819–2825.
- [151] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.
- [152] P. Paetzold, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 345–350.
- [153] P. Paetzold, D. Hahnfeld, U. Englert, W. Wojnowski, B. Dreczewski, Z. Pawelec, L. Walz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1073–1078.
- [154] P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2552–2553.
- [155] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schaefer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [156] I. Beletskaya, C. Moberg, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3435–3461.
- [157] I. Beletskaya, C. Moberg, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320–2354.
- [158] M. Tanabe, K. Osakada, *Organometallics* **2010**, *29*, 4702–4710.
- [159] M. Herberhold, U. Doerfler, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 59–63.
- [160] H. Bera, H. Braunschweig, A. Oechsner, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2609–2613.

- [161] D. Adhikari, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Chem. Commun.* **2007**, 4489–4491.
- [162] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [163] C. S. Cundy, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 305–310.
- [164] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1978**.
- [165] K. R. Pörschke, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40B*, 199–209.
- [166] J. A. Hatnean, R. Beck, J. D. Borrelli, S. A. Johnson, *Organometallics* **2010**, *29*, 6077–6091.
- [167] W. Reppe, O. Schichting, K. Klager, T. Toepel, *Ann.* **1948**, *560*, 1–92.
- [168] W. Reppe, W. J. Sveckendiek, *Ann.* **1948**, *560*, 104–116.
- [169] G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 677–690.
- [170] J. J. Eisch, X. Ma, K. I. Han, J. N. Gitua, C. Krüger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 77–88.
- [171] C. Peters, U. Fischbeck, F. Tabellion, M. Regitz, F. Preuss, *Z. Naturforsch. B* **2003**, *58*, 44–51.
- [172] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [173] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [174] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7974–7983.
- [175] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345–347.
- [176] H. Braunschweig, P. Brenner, K. Radacki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2089–2092.
- [177] T. Li, A. J. Lough, R. H. Morris, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3796–3803.
- [178] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 119–121.
- [179] H. Braunschweig, P. Brenner, J. Wolf, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2011**.



- [180] R. Sigritz, Dissertation, Universität Würzburg **2010**.
- [181]  $^1\text{H-NMR}$  (400.130 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.58$  (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.70 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.81 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.96 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.36 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.39–4.54 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.56 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.60 ppm (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (128.385 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.8$  (br), 44.1 ppm (br).
- [182] H. Braunschweig, C. Burschka, G. K. B. Clentsmith, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4906–4908.
- [183] J. A. Schachner, G. A. Orłowski, J. W. Quail, H. B. Kraatz, J. Müller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 454–459.
- [184] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3163–3171.
- [185] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3155–3162.
- [186] A. Althoff, P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, A. Stammler, H. G. Stammler, *Organometallics* **2002**, *21*, 3018–3022.
- [187] A. Althoff, P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, A. Stammler, H. G. Stammler, *Organometallics* **2003**, *22*, 2766–2774.
- [188] U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700–716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 702–717.
- [189] K. H. H. Fabian, H. J. Lindner, N. Nimmerfroh, K. Hafner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3517–3520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3402–3405.
- [190] D. L. Zechel, D. A. Foucher, J. K. Pudelski, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, I. Manners, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1893–1899.
- [191] G. Calleja, F. Carre, G. Cerveau, P. Labbe, L. Coche-Guerente, *Organometallics* **2001**, *20*, 4211–4215.
- [192] M. Scheibitz, R. F. Winter, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 954–957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 924–927.
- [193] T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 113–119.
- [194] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760–4773.

- [195] P. Paetzold, C. von Platho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schaefer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [196] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *A64*, 112–122.
- [197] R. Ahlrichs, F. Furche, C. Hättig, W. M. Klopper, M. Sierka, F. Weigend TURBOMOLE V5.10 2008, Universität Karlsruhe, **2008**.
- [198] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [199] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [200] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757.
- [201] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, Gaussian 03, Revision E.01, Wallingford CT, **2004**.
- [202] Ich danke Prof. Dr. Christoph van Wüllen für Programme, die die Verlinkung von Turbomole und Gaussian 03 ermöglichen.
- [203] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [204] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [205] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

- [206] Der Stuttgart RSC 1997 ECP Basissatz wurde aus der von der *Molecular Science Computing Facility* des *Environmental and Molecular Sciences Laboratory* (P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA) entwickelten und vom Energieministerium der USA finanzierten *Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database* (Version vom 25.2.2004) entnommen.
- [207] P. Flükinger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL 4.0, Manno (Schweiz), **2000**.



## Anhang A: Tabellen zur Kristallstrukturanalyse

Tabelle A1: Kristalldaten von 28, 39 und 42a.

	28	39	42a
Messprojekt	Cu050	Cu045	KG131
CCDC-Nummer	815908	815909	815910
Empirische Formel	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> P <sub>2</sub> PtSi <sub>2</sub>
Formelgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	371.90	927.42	701.91
Temperatur [K]	101(2)	100(2)	173(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	8.7429(2)	20.9288(7)	14.181(3)
<i>b</i> [Å]	8.8365(2)	16.8368(5)	11.478(2)
<i>c</i> [Å]	13.2645(4)	25.5324(8)	21.343(6)
$\alpha$ [°]	108.0790(10)	90.00	90.00
$\beta$ [°]	105.6600(10)	113.8790(10)	101.311(5)
$\gamma$ [°]	92.5300(10)	90.00	90.00
Zellvolumen <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	928.81(4)	8226.8(4)	3406.4(14)
<i>Z</i>	2	8	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.330	1.498	1.369
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.816	3.859	4.297
<i>F</i> (000)	392	3760	1424
Beugungsbereich	1.69 ≤ $\Theta$ ≤ 26.03°	1.07 ≤ $\Theta$ ≤ 26.04°	1.95 ≤ $\Theta$ ≤ 26.06°
Gemessene Reflexe	35445	343651	17068
Unabhängige Reflexe	3644	16124	6675
Transmission (min / max)	0.8738 / 0.9603	0.5124 / 0.9268	0.624 / 0.938
Daten / Parameter / Einschränkungen	3644 / 232 / 0	16124 / 921 / 0	6675 / 298 / 0
GOF ( <i>Goodness-of-fit</i> )	1.053	1.122	1.026
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0268 wR <sup>2</sup> = 0.0693	R <sub>1</sub> = 0.0240 wR <sup>2</sup> = 0.0459	R <sub>1</sub> = 0.0333 wR <sup>2</sup> = 0.0818
komplette Daten	R <sub>1</sub> = 0.0280 wR <sup>2</sup> = 0.0701	R <sub>1</sub> = 0.0457 wR <sup>2</sup> = 0.0546	R <sub>1</sub> = 0.0418 wR <sup>2</sup> = 0.0859
Restelektronendichte (max / min) [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.368 / -0.308	1.537 / -0.907	1.727 / -0.527

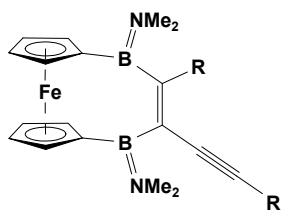
Tabelle A2: Kristalldaten von **41b**, **46** und **47**.

	<b>41b</b>	<b>46</b>	<b>47 · CHCl<sub>3</sub></b>
Messprojekt	KG136	KG088	KG168
CCDC-Nummer	815911	792780	792781
Empirische Formel	C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> P <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> B <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>62</sub> B <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Formelgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	1065.02	808.04	1046.78
Temperatur [K]	174(2)	174(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	16.623(4)	10.347(5)	10.976(5)
<i>b</i> [Å]	13.633(3)	18.653(9)	10.980(5)
<i>c</i> [Å]	19.673(4)	23.675(11)	12.614(6)
$\alpha$ [°]	90.00	76.692(7)	93.473(8)
$\beta$ [°]	90.927(7)	87.637(8)	103.968(7)
$\gamma$ [°]	90.00	82.073(7)	117.732(7)
Zellvolumen <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4457.6(17)	4404(3)	1279.1(11)
<i>Z</i>	4	4	1
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.587	1.219	1.359
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.438	0.745	0.961
<i>F</i> (000)	2104	1712	544
Beugungsbereich	2.18 ≤ $\Theta$ ≤ 28.31°	0.88 ≤ $\Theta$ ≤ 26.16°	1.70 ≤ $\Theta$ ≤ 26.13°
Gemessene Reflexe	33887	100510	20183
Unabhängige Reflexe	5520	17465	5029
Transmission (min / max)	0.0624 / 0.393	0.7499 / 0.908	0.6397 / 0.7453
Daten / Parameter / Einschränkungen	5520 / 235 / 2	17465 / 999 / 164	5029 / 306 / 36
GOF ( <i>Goodness-of-fit</i> )	1.119	1.073	1.030
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0291 wR <sup>2</sup> = 0.0749	R <sub>1</sub> = 0.0415 wR <sup>2</sup> = 0.0988	R <sub>1</sub> = 0.0450 wR <sup>2</sup> = 0.1184
komplette Daten	R <sub>1</sub> = 0.0331, wR <sup>2</sup> = 0.0833	R <sub>1</sub> = 0.0532, wR <sup>2</sup> = 0.1067	R <sub>1</sub> = 0.0550, wR <sup>2</sup> = 0.1249
Restelektronendichte (max / min) [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.919 / -2.056	0.722 / -0.227	0.843 / -0.408

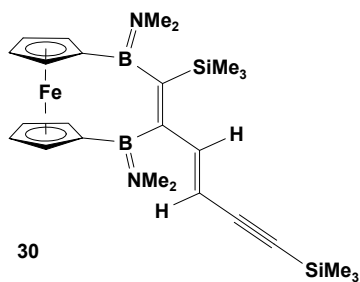
Tabelle A3: Kristalldaten von 48, 51 und 64.

	<b>48</b>	<b>51</b>	<b>64 · C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>
Messprojekt	KG069	KG034	KK023
CCDC-Nummer	815912	753234	---
Empirische Formel	C <sub>44</sub> H <sub>62</sub> B <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>3</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>62</sub> B <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O
Formelgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	858.10	376.92	733.76
Temperatur [K]	167(2)	168(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Pbca</i>
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	12.970(2)	9.8191(10)	15.5379(8)
<i>b</i> [Å]	14.376(2)	20.866(2)	22.2184(11)
<i>c</i> [Å]	14.832(2)	9.8839(10)	25.4881(13)
$\alpha$ [°]	98.219(2)	90.00	90.00
$\beta$ [°]	112.305(2)	106.474(2)	90.00
$\gamma$ [°]	110.796(2)	90.00	90.00
Zellvolumen <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2265.4(6)	1941.9(3)	8799.2(8)
<i>Z</i>	2	4	8
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.258	1.289	1.217
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.728	0.782	0.685
<i>F</i> (000)	908	800	2896
Beugungsbereich	1.60 ≤ $\Theta$ ≤ 28.36°	1.95 ≤ $\Theta$ ≤ 26.17°	1.79 ≤ $\Theta$ ≤ 26.06°
Gemessene Reflexe	50596	31178	62162
Unabhängige Reflexe	11249	3873	8489
Transmission (min / max)	0.6098 / 0.950	0.643 / 0.977	0.6364 / 0.7453
Daten / Parameter / Einschränkungen	11249 / 519 / 12	3873 / 233 / 0	8489 / 493 / 0
GOF ( <i>Goodness-of-fit</i> )	1.201	1.180	1.060
R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0651 wR <sup>2</sup> = 0.1428	R <sub>1</sub> = 0.0610 wR <sup>2</sup> = 0.1225	R <sub>1</sub> = 0.0777 wR <sup>2</sup> = 0.2347
komplette Daten	R <sub>1</sub> = 0.0815 wR <sup>2</sup> = 0.1511	R <sub>1</sub> = 0.0843 wR <sup>2</sup> = 0.1304	R <sub>1</sub> = 0.1137 wR <sup>2</sup> = 0.2678
Restelektronendichte (max / min) [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.917 / -0.284	0.767 / -0.389	4.633 / -0.413

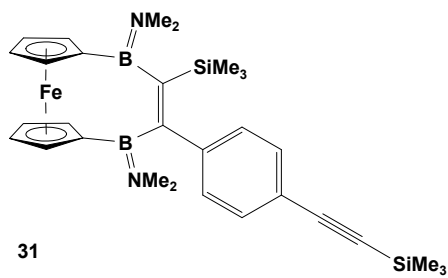
## Anhang B: Dargestellte Verbindungen



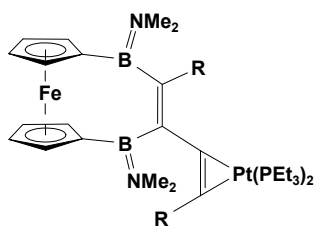
28: R = Me  
29: R = Ph



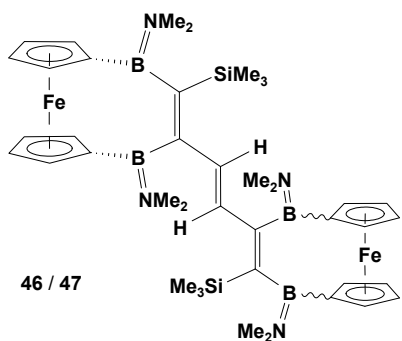
30



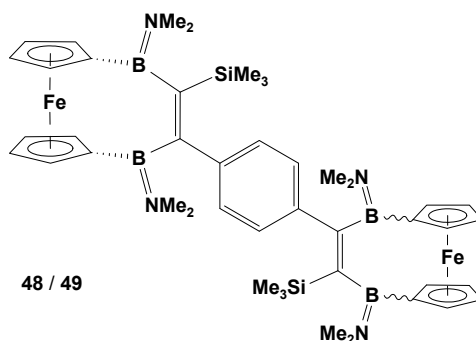
31



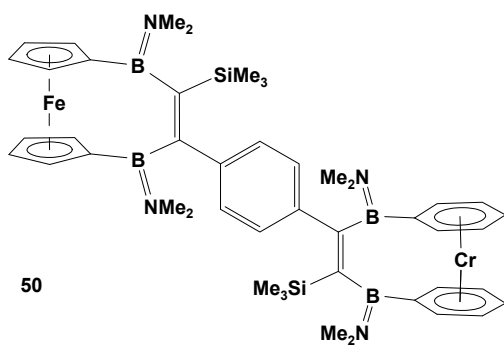
38: R = Me  
39: R = Ph



46 / 47

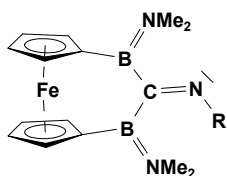


48 / 49

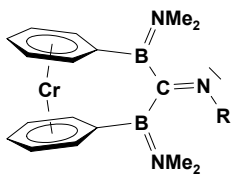


50

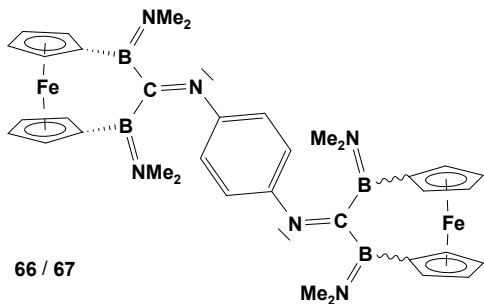




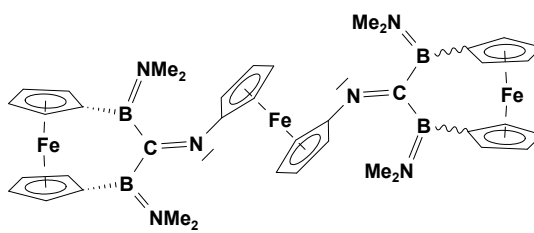
51: R = *t*Bu  
52: R = Cy



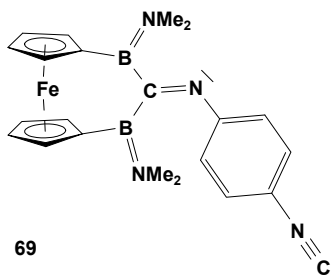
54: R = *t*Bu  
55: R = Cy



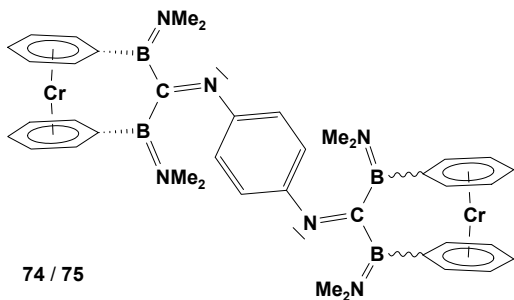
66 / 67



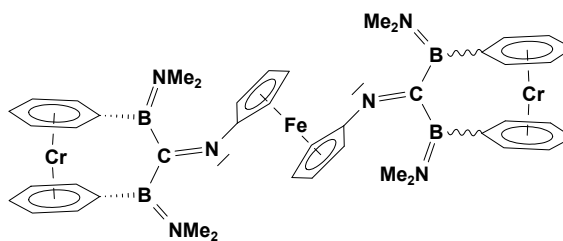
70 / 71



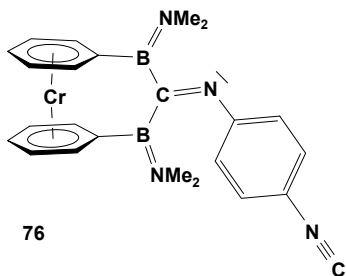
69



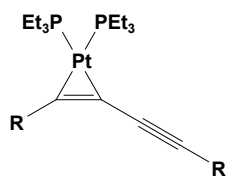
74 / 75



77 / 78

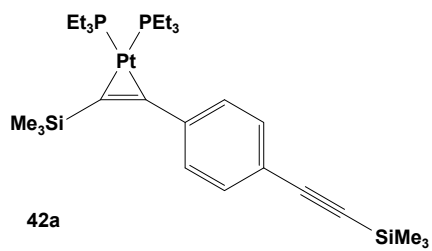


76

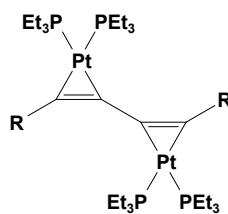


40a: R = Me

41a: R = Ph

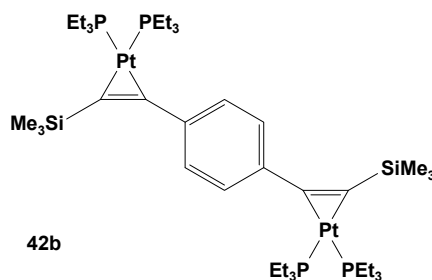


42a

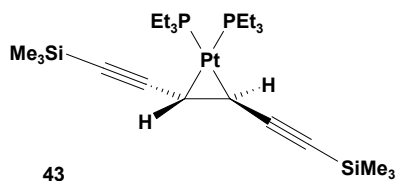


40b: R = Me

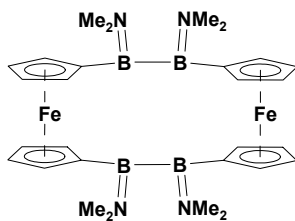
41b: R = Ph



42b



43



92

