

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Synthese, Struktur und Reaktivität neuer [*n*]Metallocenophane



Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Julian Mager

aus Ochsenfurt

Würzburg 2013

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am: 04.04.2013

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. Jürgen Seibel
- des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Für meine Prisca.

Diese Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

H. Braunschweig, A. Damme, K. Hammond, J. Mager,
Synthesis and Structure of New [3]Silametallophenes of Group 8 Metals,
Organometallics **2012**, *31*, 6317–6321.

H. Braunschweig, F. Hupp, T. Kramer, J. Mager,
Structures and Reactivities of Distanna[2]metallophenes of Ruthenium and Osmium,
eingereicht.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden zwischen August 2009 und November 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Mein Dank gilt:

An erster Stelle natürlich meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu dürfen. Danke für die Unterstützung, das interessante Thema und die Möglichkeit dieses auf vielen Tagungen im In- und Ausland zu präsentieren.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern im Labor 204 sowie dem gesamten Arbeitskreis für die Arbeitsatmosphäre und den regen Austausch von Edukten, Lösungsmitteln und Ideen.

Benedikt Wennemann, Hauke Kelch und Anna Ulmer für die Arbeit, die sie in ihren Forschungspraktikas geleistet haben.

Kai Hammond für die Aufnahme von DSC Analysen sowie ihm, Sascha Stellwag-Kohnertz und den Auszubildenden Bettina Lust, Chantal Puhl, Axel Muck, Martina Ammend, Christian Simon, Mona Schmitt, Lisa Otter, Christine Werner und Caroline Seufert für die Synthese diverser Verbindungen

All jenen, die Messungen und Berechnungen für mich durchgeführt haben. Dabei möchte ich den Kristallographen Alexander Damme, Florian Hupp, Thomas Kramer und Dr. Krzysztof Radacki für das Vermessen und Lösen meiner Einkristalle, Hauke Kelch für UV/Vis-Messungen und deren Auswertung, Dr. Rüdiger Bertermann, Dr. Carsten Kollan und Marie-Luise Schäfer für die Hilfe bei diversen NMR-Spektren, Liselotte Michels und Sabine Timroth für die teilweise sehr häufige Durchführung der Elementaranalysen und Dr. Ashwini Phukan für die Durchführung von quantenchemischen Berechnungen danken.

Dr. Rian Dewhurst für das Korrekturlesen der Publikationen und insbesondere Dr. Ivo Krummenacher für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme, das Korrekturlesen der Publikationen und dieser Arbeit sowie die gute Zusammenarbeit.

*Sabine Timroth und Birgitt Zepke-Vogel für die Bewältigung bürokratischer Angelegenheiten.
Dem Glasbläser Berthold Fertig für die Reparatur diverser Glasgeräte sowie der gesamten
Werkstatt und Alfred Schertzer für ihre Unterstützung und die Bereitstellung von Werkzeugen
und Geräten.*

All meinen Freunden für die schöne Zeit in Würzburg.

Meiner Familie, da sie mich immer unterstütz haben und es mir ermöglichen zu studieren.

*Und natürlich meiner Freundin Prisca für die Unterstützung und die tolle Zeit während des
Studiums und der Doktorarbeit.*

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1	Geschichte und Typen der Metallocene und Metallocenophane	1
2	Strukturelle und elektronische Auswirkungen der Verbrückung	5
3	Methoden zur Darstellung von Metallocenophanen	8
4	Reaktivitäten und Anwendungen der Metallocene und Metallocenophane.....	12
3.	Zielsetzung	18
II	Ergebnisse und Diskussion	19
1	Silane und Borane	19
1.1	Dichlorotrisilane.....	19
1.1.1	1,3-Diphenyltrisilane	20
1.1.2	1,3-Dichlorotrisilane	22
1.2	Triborane	29
1.2.1	1,1,1,2,3,3-Pentakis(dimethylamino)triboran(5).....	30
1.2.2	1,3-Dibromo-1,2,3,-trisdimethylaminotriboran(5)	32
2	Metallocenophane der 4. Gruppe und Polymerisationsreaktionen	33
2.1	Synthese neuer Trisilametallocenophane der vierten Gruppe	37
2.2	Polymerisationsstudien	38
3	Metallocenophane der Gruppe 8	42
3.1	Dilithiometalocene der Gruppe 8	42
3.1.1	1,1'-Dilithioruthenocen.....	43
3.1.2	1,1'-Dilithioosmocen	46
3.2	Siliciumverbrückung	49
3.2.1	[3]Silametallocenophane	50
3.2.2	[2]Silaosmocenophan	54
3.2.3	Versuch der Synthese von [1]Silaosmocenophan	55

3.3	Zinnverbrückung	57
3.3.1	[2]Stannametallocenophane	58
3.3.2	Insertion von Chalkogenen in die Zinn-Zinn-Bindung.....	64
3.3.3	Versuch der Synthese von [1]Stannaosmocenophan.....	66
3.4	Borverbrückung	68
3.4.1	[3]Borametallocenophane	71
3.4.2	[2]Borametallocenophane	73
3.4.4	Versuche der Synthese von [1]Borametallocenophanen von Ruthenium und Osmium.....	77
3.4.4	Insertionen in die Bor-Bor-Bindung	78
4	Metallocenophane der Gruppe 9 und 10	80
4.1	[2]Stannacobaltocenophane	83
4.1.1	Tetra- <i>tert</i> -butyldistannacobaltocenophan	83
4.1.2	Tetra- <i>tert</i> -butyldistannacobaltocenophan-Kation	87
4.2	[2]Stannanickelocenophane	90
4.2.1	Tetra- <i>tert</i> -butyldistannanickelocenophan.....	90
4.1.2	Tetra- <i>tert</i> -butyldistannanickelocenophan-Kationen.....	93
III	Zusammenfassung.....	95
IV	Summary.....	101
V	Experimenteller Teil	107
6.1	Allgemeines.....	107
6.1.2	Analytik	107
6.1.3	Ausgangsverbindungen.....	108
6.2	Synthese der Brücken- und Ligandenvorstufen	109
6.2.1	Synthese der Trisilane	109
6.2.2	Synthese der Trisilaligandenvorstufen	114
6.2.3	Synthese der Triborane.....	122

6.3	Metallophenane der vierten Gruppe und Polymerisationsreaktionen	123
6.3.1	Synthese der Metallophenane der Gruppe 4	123
6.3.2	Polymerisationsreaktionen	125
6.4	Synthese der Dilithiometallophenane	127
6.5	Synthese der silaverbrückten Metallophenane der 8. Gruppe	128
6.5.1	Synthese der [3]Silametallophenane	128
6.5.2	Synthese des [2]Silametallophenans	132
6.5.3	Synthese der [1]Silametallophenane	132
6.6	Synthese der zinnverbrückten Metallophenane der 8. Gruppe	133
6.6.1	Synthese der [2]Stannametallophenane	133
6.6.2	Insertion von Chalkogenen in die Zinn-Zinn-Bindung.....	135
6.6.3	Synthese der [1]Stannaosmocenophane.....	139
6.7	Borverbrückung	139
6.7.1	Synthese der [3]Borametallophenane	139
6.7.2	Synthese der [2]Borametallophenane	141
6.7.3	Synthese der [1]Borametallophenane	143
6.7.4	Reaktivität der [n]Borametallophenane	144
6.8	Metallophenane der 9. und 10. Gruppe	146
6.8.1	Synthese der [2]Stannacobaltofenane	146
6.8.2	Synthese der [2]Stannanickelocenophane	147
VI	Anhang zur Kristallstrukturanalyse	150
VII	Literaturverzeichnis.....	155

Abkürzungsverzeichnis

Verbindungen/Reste

Me	Methyl-
Et	Ethyl-
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> Propyl-
Bu	<i>n</i> Butyl-
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl-
Ph	Phenyl-
Mes	Mesityl-
Cp	Cyclopentadienyl-
Ind	Indenyl-
Flu	Fluorenyl-
Octaflu	1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-2,3,4,7,8,9,10,12-octahydro-1H-dibenzofluorenyl-
Ad	Adamantyl-
AIBN	Azo-bis-(<i>isobutyronitril</i>)
dcm	Dichlormethan
dmsO	Dimethylsulfoxid
dme	Dimethoxyethan
E	Element
L	Ligand
LDA	Lithiumdi <i>isopropylamid</i>
M	Metall
NHC	N-heterocyclisches Carben
PFS	Poly(ferrocenylsilan)
pmdta	<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
thf	Tetrahydrofuran
tmdea	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
MAO	Methylaluminoxan

Spektroskopie

CV	Cyclovoltammetrie
IR	Infrarot-
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbares Licht
bs	breites Signal
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
sept	Septett
m	Multiplett
kB	komplexer Bereich
ppm	<i>parts per million</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
COSY	correlation spectroscopy

Sonstige Abkürzungen:

d, h, s	Tag(e), Stunde(n), Sekunde(n)
EHMO	<i>extended Hückel molecular orbital</i>
Exp	Experiment
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
HV	Hochvakuum (10^{-2} - 10^{-3} mbar)
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
kat.	katalytisch
ROP	<i>ring opening polymerisation</i>
RT	Raumtemperatur (20 °C)

theor.

VE

theoretisch

Valenzelektronen

I Einleitung

1 Geschichte und Typen der Metallocene und Metallocenophane

1951 wurde von zwei Arbeitsgruppen gleichzeitig die gezielte Synthese von Biscyclopentadienyleisen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ berichtet. Dabei stellte die Gruppe von Kealy und Pauson aus Cyclopentadienylmagnesiumbromid und Eisen(II)chlorid eine orangefarbene Verbindung her, die sie aufgrund ihrer Aromatizität als **1a** beschrieben (Abbildung 1).^[1] Die Arbeitsgruppe um Miller, Tebboth und Tremain erhielt die gleiche Verbindung, die sie als **1b** beschrieben, indem sie „reduziertes Eisen“ mit Dicyclopentadien bei 300 °C umsetzten.^[2]

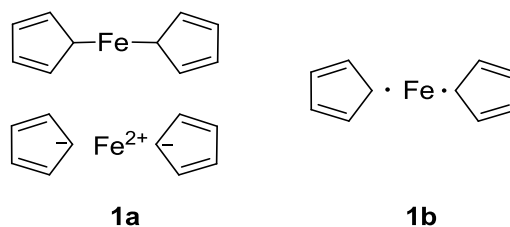


Abbildung 1: Die postulierten Strukturen **1a** und **1b**.

1952 wurde daraufhin von Wilkinson *et al.* die Doppelkegelstruktur **1** vorgeschlagen welche kurze Zeit später von Fischer *et al.* mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt wurde (Abbildung 2).^[3,4]

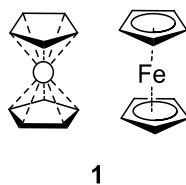


Abbildung 2: Vorgeschlagene Doppelkegelstruktur von Wilkinson *et al.* und von Fischer *et al.* mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur.

Dank der relativ hohen Stabilität aber gleichzeitig hohen Reaktivität gegenüber verschiedensten Reagenzien wurde die von Wilkinson *et al.*^[5] sowie Dunitz und Orgel^[6] „Sandwich-Komplex“ getaufte Strukturklasse eine der am intensivsten erforschten der metallorganischen Chemie.^[7] So sind Metallocene zum Beispiel, ähnlich wie Aromaten, fähig, elektrophile aromatische Substitutionen einzugehen. Daher auch die Bezeichnung Ferrocen, welche vom Englischen „benzene“ abgeleitet wurde. Mittlerweile gibt es für fast alle

Übergangsmetalle und die meisten Hauptgruppenmetalle Sandwichverbindungen mit zwei oder mehr Ringen der Summenformel C_nH_n und vielen verschiedenen Strukturmotiven (Abbildung 3).^[8,9,10,11]

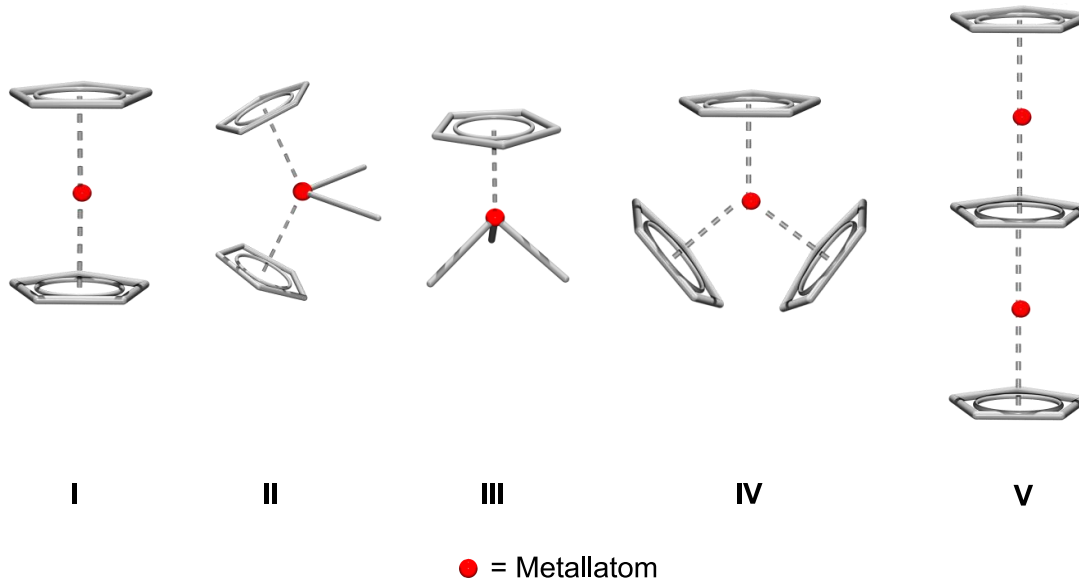
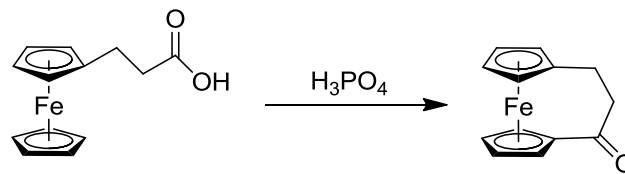


Abbildung 3: Strukturmotive der Metallocene.

I stellt dabei das „klassische“ Metallocen mit zwei parallelen, η^5 -gebunden C_5H_5 -Ringen dar, welches vor allem von Metallen der 8. Gruppe sowie Cobalt und Nickel bekannt ist. Dabei ist die parallele Anordnung der Ringe stark abhängig von der Besetzung der d-Orbitale.^[12] Trägt das Metallatom neben den beiden Ringsystemen noch weitere Liganden, was vor allem bei den frühen Übergangsmetallen aufgrund ihres Elektronenmangels der Fall ist, wird von Metallocenen des Strukturtyps II gesprochen. Auch die sogenannten Halbsandwichkomplexen III, bei denen einer der Cyclopentadienylringe durch einen oder mehrere Liganden ersetzt ist, zu den Metallocenen gerechnet.^[13] Vor allem von den frühen Übergangsmetallen und den f-Metallen bekannt sind Metallocene mit mehr als zwei Cp-Ringen, welche den Typ IV ausmachen.^[14,15,16] Werner *et al.* berichteten 1972 von der ersten Synthese eines sogenannten Tripeldeckerkomplexes V, bei dem zwei Nickel-Cp-Fragmente über einen Cp-Ring $\mu-\eta^5:\eta^5$ -verbunden sind.^[17]

Schon wenige Jahre nach der Entdeckung des Ferrocens gelang Rinehart *et al.* die erste Verbrückung der beiden Cyclopentadienyl-Ringe durch eine Kondensationsreaktion (Schema 1).^[18] Lüttringhaus *et al.* führte 1958 für diese Komplexe den Begriff *ansa-*

Metallocele ein, abgeleitet vom lateinischen Begriff „ansa“ für einen Griff beziehungsweise einen Henkel.^[19]



Schema 1: Synthese des ersten *ansa*-Metallocephenans.

Auch wenn der Fokus der *ansa*-Metallocefenforschung aufgrund der Stabilität, Verfügbarkeit und Reaktivität auf Ferrocen lag, sind verbrückte Metallocephenane für die meisten Nebengruppenmetalle bekannt.^[20,21] Durch die große Spannweite an Metallzentren sind mittlerweile auch verschiedenste Struktur motive für *ansa*-Metallocele bekannt, auf welche im Folgenden kurz eingegangen wird.

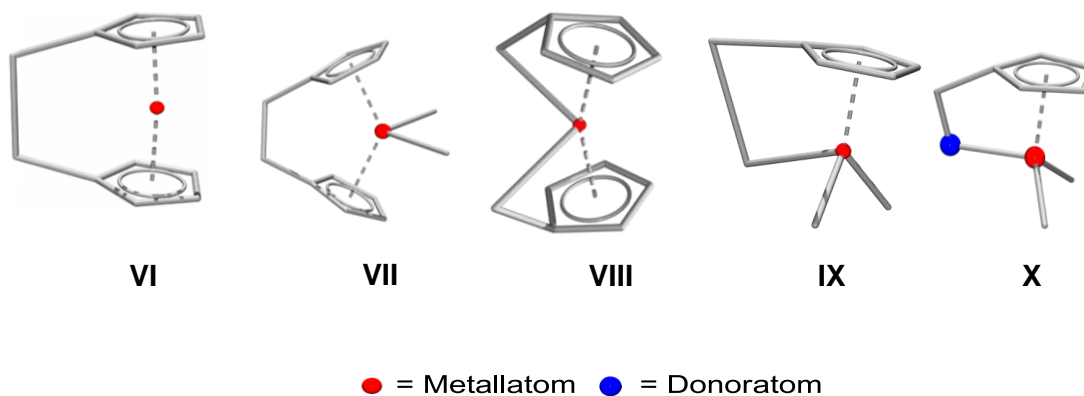


Abbildung 4: Strukturtypen der Metallocephenane.

Typ **VI** beschreibt den klassischen verbrückten Sandwichkomplex bei dem beide Cp-Ringe mit einem Henkel verbrückt sind und das Metallatom keine weiteren Liganden trägt. Hierbei bewirkt der Einbau vor allem kleiner Brücken eine starke Veränderung der Molekülgeometrie. Durch ihren Einbau werden die Cp-Ringe sehr stark aus ihrer parallelen Anordnung herausgelenkt und damit eine Spannung im Molekül aufgebaut. Deshalb werden Verbindungen dieses Typs auch als gespannte Metallocephenane bezeichnet. Auch hierbei können die Cyclopentadienyl-Liganden durch andere Ringsysteme der Zusammensetzung C_nH_n ersetzt sein.^[20,21] Außerdem gibt es die Möglichkeit, mehr als nur eine Brücke einzuführen, wie das Beispiel eines fünffach verbrückten Ferrocenophans zeigt.^[22]

Typ **VII** beschreibt *ansa*-Metallocene bei denen die Metallatome weitere Liganden tragen. Da das zugrundeliegende Metallocen vom Typ **II** schon eine Verkippung der Ringsysteme aufweist, wird durch den Einbau der Brücke hier keine weitere Spannung aufgebaut. Moleküle dieses Typs werden daher auch als ungespannte Metallocenophane bezeichnet. Dieses Strukturmotiv kommt vor allem bei den frühen Übergangsmetallen vor.^[23]

Der Bis(*ansa*)-Komplex des Typs **VIII** besteht aus Metallocenen, bei denen von beiden Ringliganden eine Brücke zum Metallatom ausgebildet ist. Dieser Typ ist vor allem von Metallen der 4.^[24,25,26] und der 6. Gruppe^[27,28,29,30] sowie den Lanthanoiden^[26] bekannt.

Typ **IX** und **X** beschreiben die Gruppe der *ansa*-Halbsandwichkomplexe und *constrained-geometry-complexes* (CGCs). Beiden Gruppen ist gemein, dass sie nur einen η^5 -gebundenen Cp-Ring besitzen aber zusätzlich noch weitere Liganden tragen können. Die Verbrückung erfolgt hierbei wie bei den Molekülen des Typs **VIII** zwischen dem Cp-Ring und dem Metallzentrum. Der Unterschied zwischen den beiden Typen liegt in der Art der Brückenatom-Metall-Bindung. Während bei **Typ IX** eine kovalente Bindung vorliegt, ist die Brücke in den CGCs über ein Donoratom an das Metallzentrum koordiniert. *Ansa*-Halbsandwichkomplexe existieren vor allem für die Übergangsmetalle der 6.,^[31,32,33] 8.^[34,35,36,37] und 10. Gruppe,^[36] während CGCs vor allem von den Metallen der 4. und 5. Gruppe bekannt sind.^[38]

Die Wahl des Brückenelements spielt für den Strukturtyp zwar nur eine untergeordnete Rolle, beeinflusst jedoch das Metallocenophan durch seine Größe und seine Eigenschaften deutlich.^[39] Als Brückenatome sind mittlerweile viele Hauptgruppenelemente und einige Nebengruppenelemente bekannt. Werden nur homoatomare Brücken betrachtet, so gibt es verbrückte [1]Metallocenophane mit den Hauptgruppenelementen B,^[40] Al,^[41] Ga,^[42] C,^[43] Si,^[44] Ge,^[45] Sn,^[46] P,^[47] As,^[47] S^[48] und Se^[49] sowie den Nebengruppenelementen Ti, Zr, Hf,^[50] Ni, Pd und Pt^[51]. Von den [2]Metallocenophanen sind nur Dibora-,^[52] Dicarba-,^[53] Disila-,^[54] Distanna-,^[55] und Digermametallocenophane^[56] bekannt, und von homoatomaren dreiatomigen Brücken Tribora-,^[57] Tricarba-,^[18] Trisila-,^[54] Tristanna-,^[58] Triphospha-,^[59] Trithia-^[60] und Triselenametallocenophane^{[60].}^[61] Noch längere homoatomare Brücken sind nur noch von Carba-^[19] und Silametallocenophanen^[62] bekannt.

Daneben sind viele heteroatomar verbrückte Metallocenophane in der Literatur publiziert. Neben SiC-^[63,64] und SiOSi-Brücken^[65] sind diese häufig auf die Insertion einer Metall-^[66,67,68] oder Heteroatomverbindung^[69,70] in die Brücke eines Metallocenophans zurückzuführen. Außerdem gibt es ein breites Spektrum von 1,1'-disubstituierten Metallocenen mit Stickstoff-^[71] oder Phosphor-Substituenten^[72] die als Ligand an ein Metallatom koordinieren^[73,74] oder mit einer Dihalogenverbindung reagieren^[75] (siehe Kapitel I.4).

2 Strukturelle und elektronische Auswirkungen der Verbrückung

Die Verbrückung eines Metallocens hat meist eine deutliche Auswirkung auf dessen Geometrie (Abbildung 5).^[21] Der Kippwinkel α beschreibt die Auslenkung der η^5 -gebundenen Cp-Ringe aus ihrer parallelen Anordnung. Dieser Winkel ist einerseits stark von der Größe der Brückenatome und andererseits von der Länge der Brücke abhängig. Den größten Kippwinkel α weist dabei das [1]Boraferrocenophan von Braunschweig *et al.* mit 32.4° auf.^[40] Durch diese Verzerrung weicht auch der sogenannte Deformationswinkel δ , der Winkel zwischen den Mittelpunkten der Cp-Liganden und dem Metallzentrum von den idealen 180° ab. Der Winkel β beschreibt die Auslenkung der Brückenatome aus der Cp-Ebene und ist v.a. von der Größe der Brücke, dem Kovalenzradius des Brückenatoms und dem Ring-Ring-Abstand abhängig. Für Metallocenophane mit zwei oder mehr Brückenatomen ist außerdem noch der Torsionswinkel γ zu erwähnen, der die Verdrehung der Cp-Ringe aus einer gestaffelten Anordnung beschreibt.

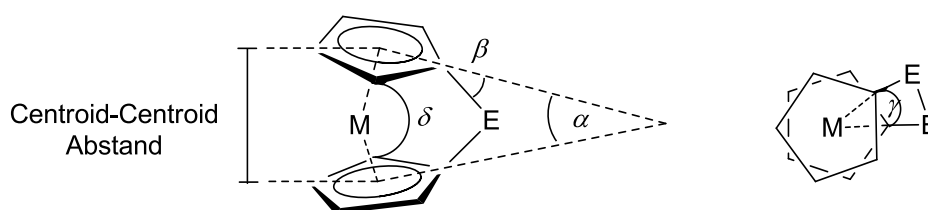


Abbildung 5: Wichtige Strukturparameter der Metallocenophane.

Neben dem Einfluss auf die Geometrie hat die Verbrückung auch einen deutlichen Einfluss auf die elektronische Struktur des Metallocens. Das Molekülorbitaldiagramm von Ferrocen in der gestaffelten Konformation (D_{5d} -Symmetrie), welches durch die Mischung der Metall- und der Ligandenorbitale entsteht, ist in Abbildung 6 gezeigt.^[76]

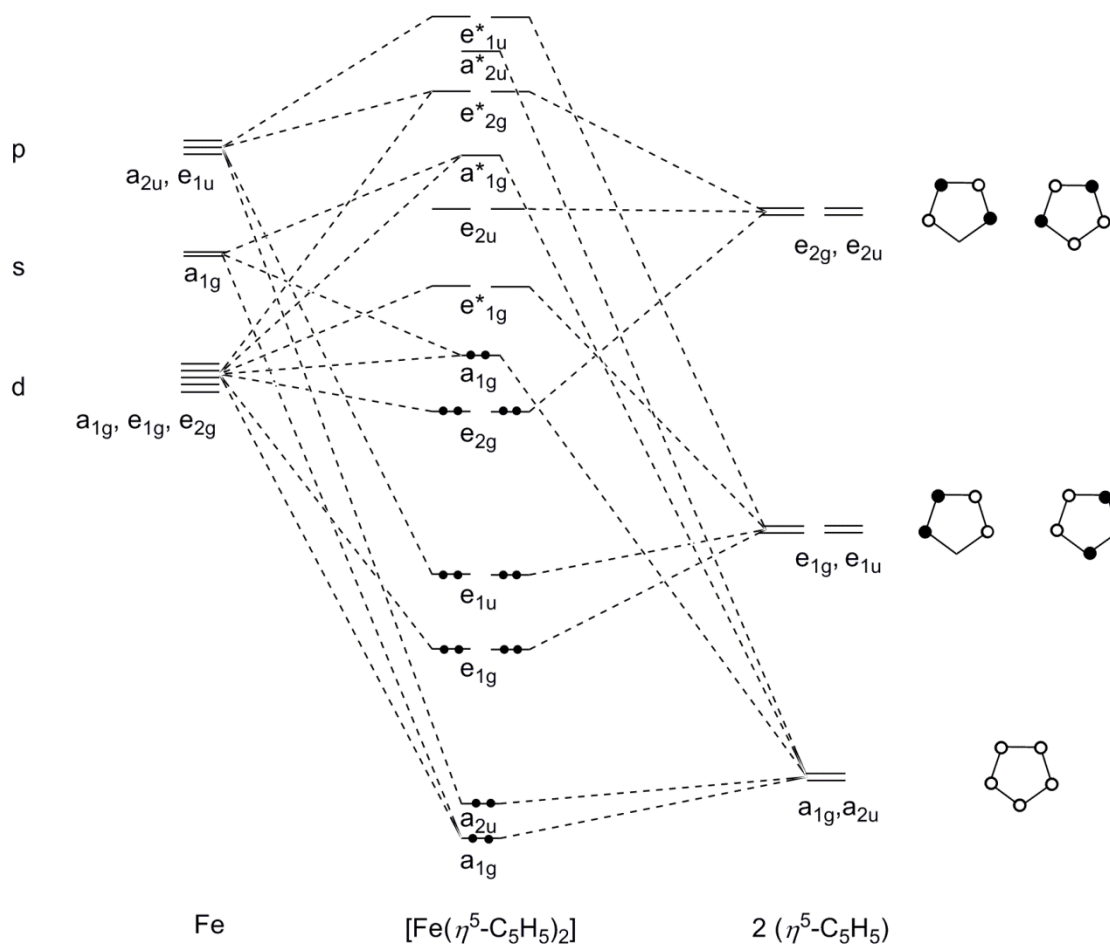


Abbildung 6: Qualitatives Molekülorbital-Schema von gestaffeltem Ferrocen.^[76]

Die e_{1g}^* -Orbitale sind die energetisch am niedrigsten liegenden, nicht besetzten Orbitale (LUMOs). Sie sind im Wesentlichen am Metall zentrierte, antibindende Orbitale (d_{xz} , d_{yz}). Eine Besetzung dieser Orbitale führt zu einer Schwächung der Metall-Cyclopentadienyl-Bindung, was in einem erhöhten Metall-Cp-Abstand resultiert. Deshalb geben Komplexe mit 19 Valenzelektronen, wie zum Beispiel Cobaltocen, bereitwillig ein Elektron ab.

Durch eine Abwinklung der Cp-Liganden aus der parallelen Anordnung, zum Beispiel durch eine Verbrückung, wird die Symmetrie der Verbindung erniedrigt. Dies resultiert in einer Aufhebung der Orbitalentartung. Außerdem werden die e_{2g} - und das a_{1g} -Orbital destabilisiert und nur die e_{1g}^* -Orbitale werden stabilisiert (Abbildung 7). In der Summe ist deshalb eine Abwinklung der Cp-Ringe energetisch ungünstig, was durch die Ausbildung zusätzlicher Metall-Ligand-Bindungen ausgeglichen werden kann.^[76,12]

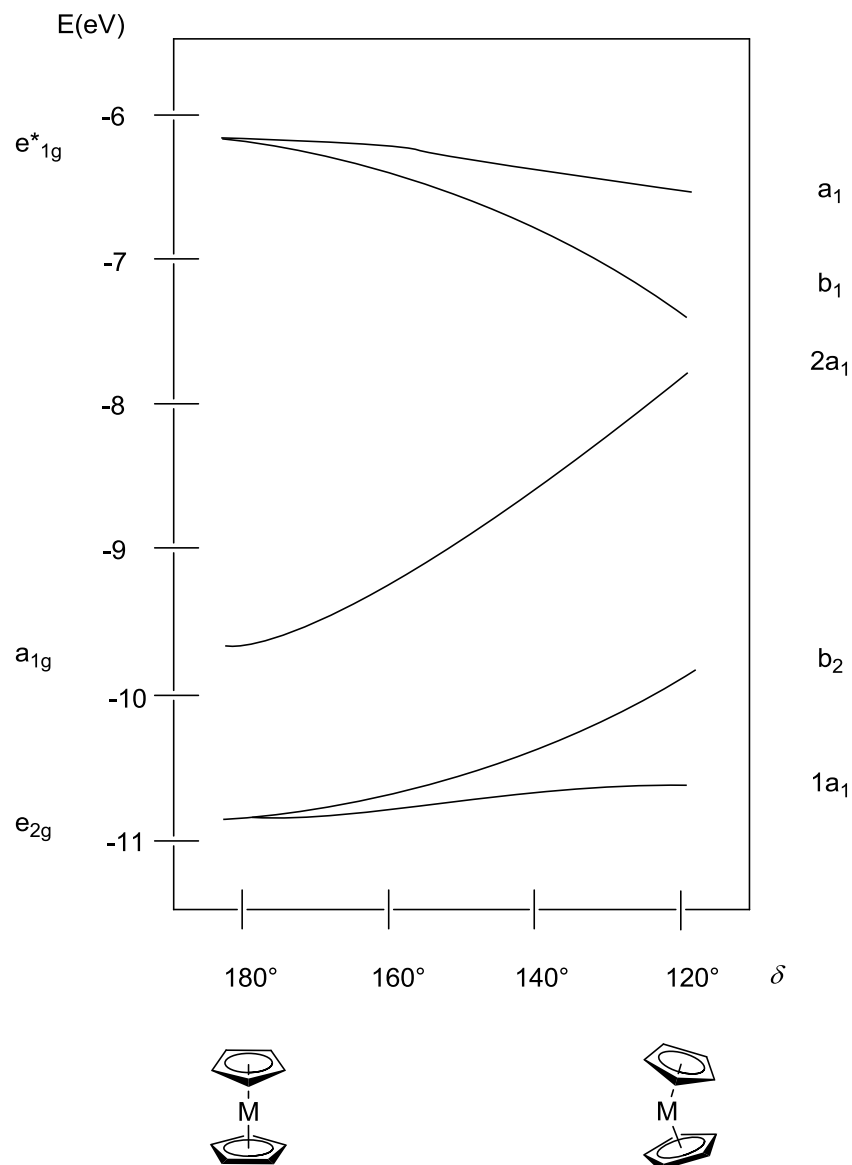


Abbildung 7: Korrelation der energetischen Lage der Orbitale in Abhängigkeit vom intramolekularen Deformationswinkel δ .

Dieser Zusammenhang zwischen der Abwinklung der Cp-Ringe und der elektronischen Struktur der Metallocenophane, zumindest der HOMO-LUMO-Abstände, kann mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden.^[77] So zeigt das orangefarbene Ferrocen ($\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$) bei einer Abwinklung durch eine Dimethylsilylbrücke (**2**, $\alpha = 19.1^\circ$, $\lambda_{\max} = 478 \text{ nm}$) eine bathochrome Verschiebung und wird bei Verbrückung mit einem Schwefelatom (**3**, $\alpha = 31.05^\circ$, $\lambda_{\max} = 504 \text{ nm}$) violett. Dies kann durch eine Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstands durch die Verkippung, hier anhand des Kippwinkels α gezeigt, erklärt werden (Abbildung 8).^[21,49]

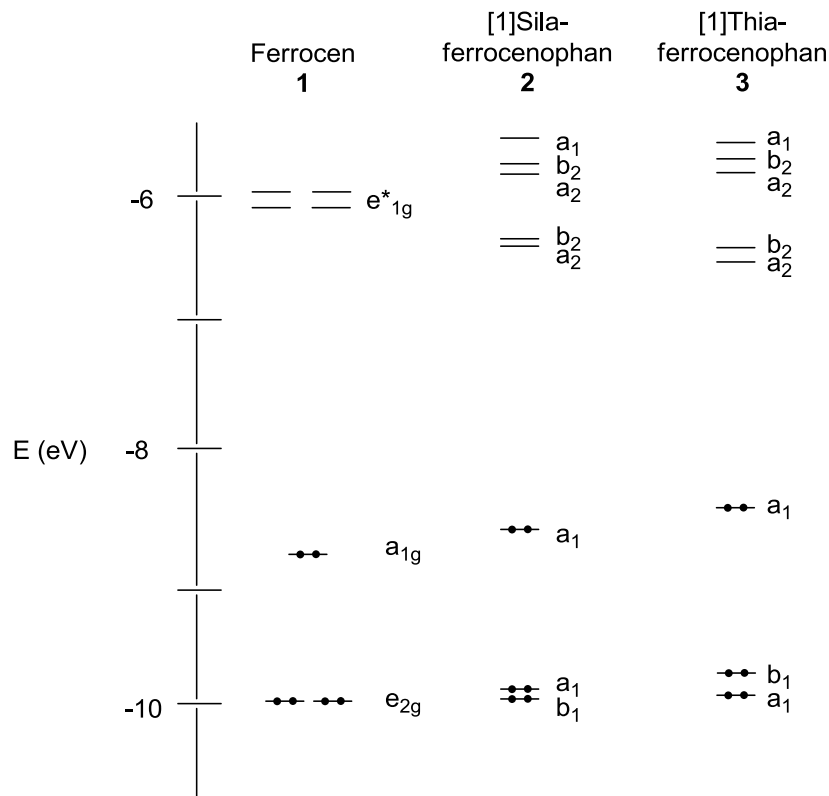


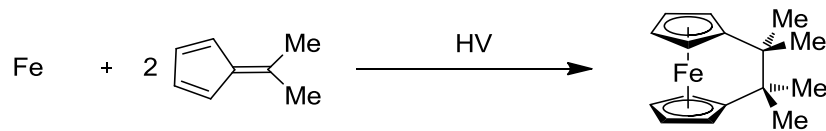
Abbildung 8: Extended-Hückel-Molecular-Orbital-(EHMO)-Vergleich der Grenzorbitale von **1**, **2** und **3**.

3 Methoden zur Darstellung von Metallocenophanen

Wie schon in Kapitel I.1 erwähnt, wurde das erste Metallocenophan von Rinehart *et al.* 1957 publiziert. Sie bewerkstelligten dies über die säurekatalysierte Cyclisierung von β -Ferrocenylpropionsäure (Kapitel I.1, Schema 1).^[18] Seitdem wurden viele verschiedene Synthesewege entdeckt, Metallocene zu verbrücken, beziehungsweise verbrückte Metallocenophane direkt zu synthetisieren.

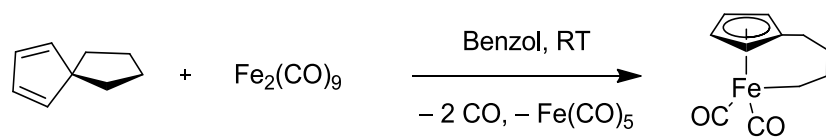
3.1 Synthese ausgehend vom Ligandensystem

Für die Darstellung von Dicarbametallocenophanen kann die Synthese ausgehend von Fulven verwendet werden. McGlinchey *et al.* cokondensierten 1975 dafür Fulven mit Eisendampf im Hochvakuum (HV), um Dicarbaferrocenophan zu erhalten (Schema 2).^[53]



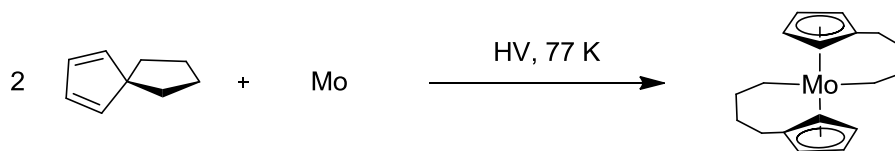
Schema 2: Cokondensation von Eisen mit Fulven.

Über eine ähnliche Route synthetisierten Eilbracht *et al.* 1976 die carbaverbrückten *ansa*-Halbsandwichkomplexe von Eisen und Molybdän und zwar durch die Umsetzung der Metallcarbonyle mit Spiro[4.4]nona-1,3-dien bei Raumtemperatur (RT) in Benzol (Schema 3).^[78,79]



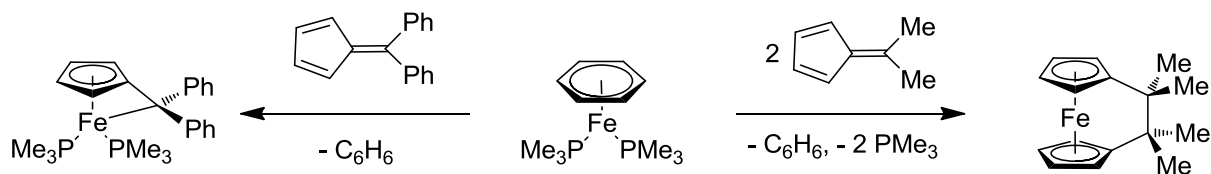
Schema 3: Synthese eines *ansa*-Halbsandwichkomplexes des Eisens mit Spiro[4.4]nona-1,3-dien.

Durch eine Cokondensation von Wolfram oder Molybdän mit zwei Äquivalenten der Bicyclen Spiro[2.4]hepta-4,6-dien oder Spiro[4.4]nona-1,3-dien kann, wie 1981 von Green *et al.* beschrieben, auch ein carbaverbrücktes Bis(*ansa*)-Metallophen synthetisiert werden (Schema 4).^[27,28]



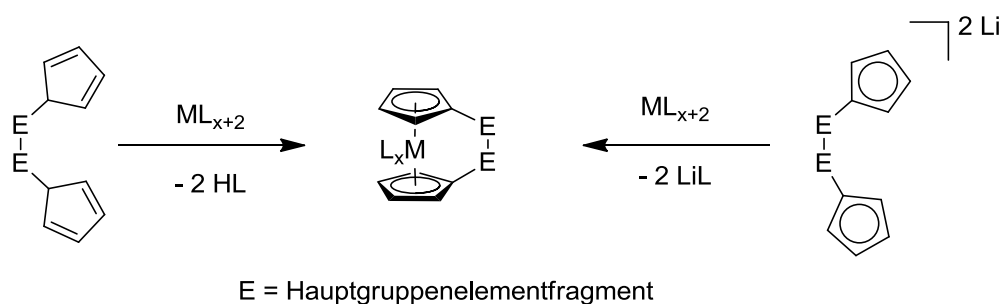
Schema 4: Synthese von [4],[4]Bis(tetracarba)molybdenocenophan.

1987 wurde von Green *et al.* die Synthese von *ansa*-Halbsandwichkomplexen und Metallophenen mit Fulven unter mildereren Bedingungen publiziert.^[80] Hierfür wird zum Beispiel $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2$ mit Fulvenderivaten bei RT umgesetzt. Große Reste am exocyclischen Fulvenkohlenstoffatom führen zur Bildung von *ansa*-Halbsandwichkomplexen während die Verwendung von Fulvenderivaten mit kleinen Resten zur Bildung von Metallophenen führt (Schema 5).



Schema 5: Umsetzung von $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2$ mit Fulvenderivaten zu *ansa*-Halbsandwichkomplexen und Metallocenophanen.

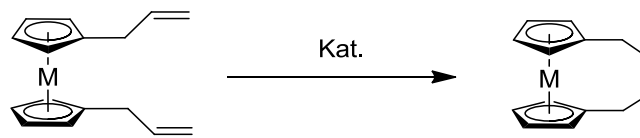
Die wichtigste und am häufigsten verwendete Synthese von Metallocenophanen aus Ligand und Metallsalzen ist die sogenannte *flytrap*-Methode, die auch in dieser Arbeit Verwendung findet. Für diese werden vor allem dilithiierte Ligandenvorstufen mit Metallsalzen beziehungsweise Biscyclopentadien-Vorstufen mit Metall-Basen-Salzen umgesetzt (Schema 6). Die daraus resultierende Entstehung eines Salzes oder einer flüchtigen Verbindung liefert dabei die Triebkraft dieser Reaktion. Diese Methode wird vor allem angewandt, um Metallocenophane der frühen und der späten Übergangsmetalle zu synthetisieren, bei denen keine Dilithierung der Metallocene durchgeführt werden kann.



Schema 6: Zwei Möglichkeiten der Darstellung eines Metallocenophans durch die *flytrap*-Methode.

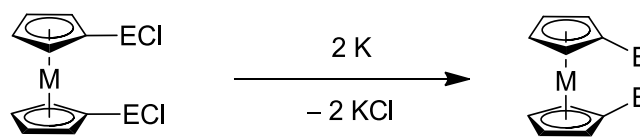
3.2 Verbrückung von 1,1'-Metallocenen

Metallocenophane können neben der Synthese aus den Liganden mit den Metallen beziehungsweise Metallverbindungen auch aus 1,1'-substituierten Metallocenen aufgebaut werden. Hierbei führt zum Beispiel die Verknüpfung der Substituenten zur Ausbildung der Brücke. Aus Metallocenen mit Allylresten können so zum Beispiel carbaverbrückte Metallocenophane mittels einer metallkatalysierten^[81,82,83] oder einer thermischen^[84] Kupplung dargestellt werden (Schema 7).



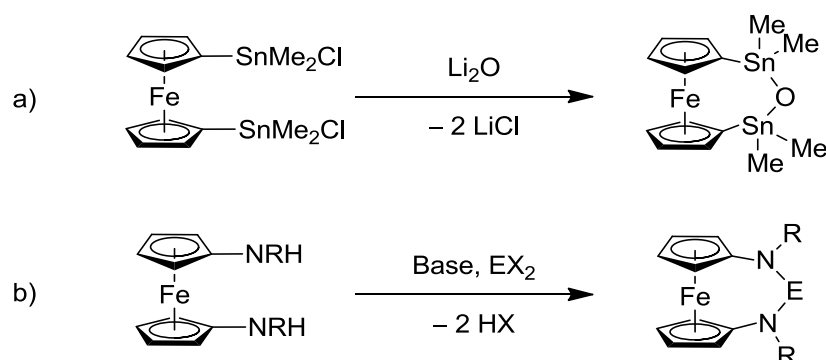
Schema 7: Metallkatalysierter Ringschluss zum Aufbau eines Metallocenophans.

Aus 1,1'-Metallocenen kann durch Reduktion ebenfalls ein Metallocenophan gewonnen werden. Für die Reduktion wird meist ein 1,1'-Bis(haloelement)metallocen mit Kalium oder Quecksilberverbindungen umgesetzt und so eine Bindung zwischen den beiden Substituenten geknüpft (Schema 8).^[85,55,86]



Schema 8: Reduktive Verbrückung eines Metallocens.

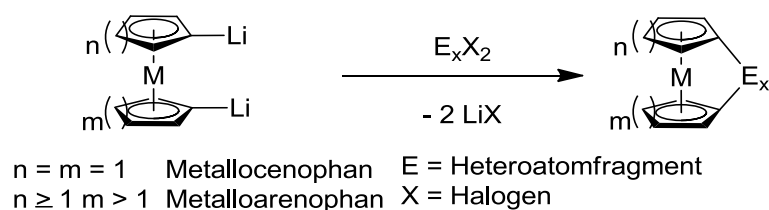
Eine weitere Möglichkeit, aus einem 1,1'-substituierten Metallocen ein Metallocenophan zu knüpfen, ist die Umsetzung mit Elektrophilen beziehungsweise Nucleophilen. So können, wie von Herberhold *et al.* gezeigt, elektrophil substituierte Ferrocene wie das 1,1'-Bis(chlorostannyl)ferrocen mit Nucleophilen wie Li_2O oder Na_2S zu einem 1,3-Distanna-2-chalcogen[3]ferrocenophan umgesetzt werden (Schema 9a).^[69] Alternativ können Nucleophile, wie zum Beispiel 1,1'-Diaminoferrrocen, mit geeigneten Elektrophilen wie FcBBR_2 von Braunschweig *et al.*^[87] oder Triethylorthoformiat von Siemeling *et al.*^[88] umgesetzt werden, um 1,3-Diamino[3]ferrocenophane zu erhalten (Schema 9 b).



Schema 9: Verbrückung eines Metallocens durch Verbrückung der Substituenten.

Die neben der *flytrap*-Methode am häufigsten angewandte Methode für die Synthese von Metallocenophanen ist jedoch die Synthese aus 1,1'-dimetallierten Metallocenen. Sie findet

vor allem bei Metallocenen der 8. Gruppe sowie bei Metalloarenophan- und Sandwichkomplexen mit Ringliganden der Zusammensetzung C_nH_n Verwendung. Hierfür wird das Metalloaren oder das Metalloaren mit einer starken Base in koordinierendem Lösungsmittel beziehungsweise unter Verwendung einer koordinierenden Hilfsbase zweifach metalliert. Die Reaktion der dimetallierten Verbindung mit Elementdihalogeniden oder Übergangsmetallsalzen liefert unter Salzeliminierung das gewünschte Metalloarenophan (Schema 10). Neben der *flytrap*-Methode ist dies die zweite in dieser Arbeit verwendete Methode zur Synthese der Metalloarenophane.



Schema 10: Synthese von Metalloarenophanen und Metalloarenophanen durch Salzmetathese.

4 Reaktivitäten und Anwendungen der Metallocene und Metalloarenophane

Für die Vielzahl der bekannten Metallocene und Metalloarenophane sind mittlerweile zahlreiche Reaktivitäten und daraus folgende Anwendungen bekannt.

In chemischen Reaktionen sind Metallocene und Metalloarenophane gut untersuchte Verbindungen, die für verschiedene Zwecke eingesetzt werden. So lässt sich zum Beispiel die Redoxchemie der Metallocene nutzen. Als Oxidationsmittel wird v.a. Ferricin $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, zum Beispiel als Ferroceniumhexafluorophosphat (**4**), in der Synthesechemie verwendet.^[89] Der große Vorteil dieses Ein-Elektronen-Oxidationsmittels besteht darin, dass das entstandene Ferrocen einfach aus der Reaktion entfernt werden kann.^[90] Als Reduktionsmittel haben sich Cobaltocen (**5**) und Decamethylcobaltocen etabliert.^[90,91]

Das Potential zur Elektronenabgabe beziehungsweise -aufnahme findet aber nicht nur in der Synthesechemie, sondern auch in der Sensortechnik Anwendung. So wird zum Beispiel bei Blutzuckerteststreifen Glukose mittels des Enzyms Glukoseoxidase zu Glukonolaktone oxidiert und die Elektronen durch Ferrocen (**1**) als Mediator an die Elektroden geleitet. Durch diesen Stromfluss kann die im Blut enthaltene Menge an Glukose gemessen werden.^[10,92,93]

In der Medizin werden Metallocene auch auf ihre Anwendbarkeit als Wirkstoffe untersucht.^[94,95,96,97] So werden Metallocene des Typs Cp_2MCl_2 wie Titanocen-,^[98,99,100] Niobocen-^[101] und Molybdenocendichlorid^[101] als Alternative zu *cis*-Platin sowie Ferrocifenderivate^[97] als Alternative zu Tamoxifen als Antitumormedikamente getestet (Abbildung 9). Ferrocenderivate werden zudem auch auf ihre Verwendbarkeit als Antimalariamedikamente überprüft, wobei das Ferroquin sich mittlerweile in der klinischen Phase III befindet (Abbildung 9).^[102,103,104]

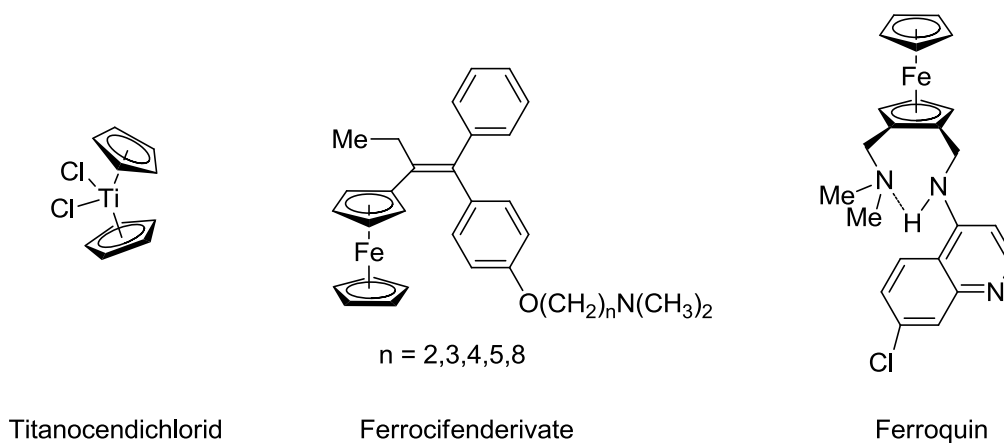


Abbildung 9: Antitumoraktive Metallocene des Typs Cp_2MCl_2 sowie die aktiven Ferrocifenderivate und das Antimalariamedikament Ferroquin.

Anwendung finden Metallocene auch als Katalysatoren in der Polymerisation von Olefinen.^[105] 1955 wurde von Ziegler *et al.* das sogenannte „Mülheimer-Normaldruck-Polyethylen-Verfahren“ entwickelt, bei dem unter Normaldruck mittels $TiCl_4$ und Et_2AlCl Ethylen zu Polyethylen polymerisiert wurde.^[106] Schon kurze Zeit später wurde von Natta *et al.*^[107] und Breslow *et al.*^[108,109] Cp_2TiCl_2 als Katalysator getestet. Aufgrund der geringeren Aktivität wurde dieser jedoch nicht weiter verwendet. Durch die Zugabe von kleinen Mengen an Wasser zum Katalysator konnten 1973 Reichert *et al.*^[110] und 1975 Long *et al.*^[111] die Aktivität deutlich steigern. Eine weitere Verbesserung wurde 1980 von Kaminsky *et al.*^[112] publiziert, indem Methylaluminoxan (MAO, **6**), als Produkt einer Reaktion von $AlMe_3$ mit Wasser, als Cokatalysator verwendet wurde. Hierdurch konnten die Aktivität sowie die Stabilität der Katalysatorsysteme soweit gesteigert werden, dass Metallocene und Metallocenophane heute vielfach in der homogenen Ziegler-Natta-Polymerisation eingesetzt werden.^[39] In Kapitel 2 wird noch näher auf die Ziegler-Natta-Polymerisation eingegangen.

Ein weiterer großer Vorteil der homogenen Olefinpolymerisation mit Metallocenen ist die Möglichkeit, durch die Verwendung größerer Ringliganden^[105] und durch die Verwendung von Metallocenophanen^[113,114,115] die Taktizität der aus α -Olefinen dargestellten Polymeren gezielt zu beeinflussen.^[116,117]

Auch in anderen homogenen Katalysezyklen spielen Sandwichverbindungen eine herausragende Rolle. So können 1,1'-Diphosphanymetallocene^[72,118] (Abbildung 10) als Liganden für Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen verwendet werden.^[11,56,119] Sie finden mittlerweile Anwendung in der Heck-,^[120,73] Suzuki-Miyaura-,^[121,122] Sonogashira-Hagihara-^[123,124], Negishi-,^[125,126] Kumada-Corriu-,^[127,128] und Stille-Kupplung^[129,130] sowie in der Buchwald-Hartwig-Aminierung.^[131,132] Die Bedeutung dieser Kupplungsreaktionen wurde 2010 durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises an Heck, Suzuki und Negishi für ihre Forschung auf diesem Gebiet verdeutlicht. 1,2-Diphosphanymetallocene können durch ihre Planarchiralität auch für stereoselektive Kupplungen genutzt werden.^[133]

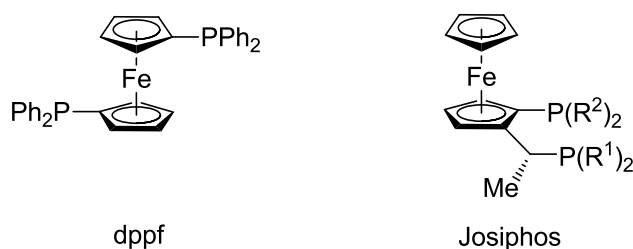
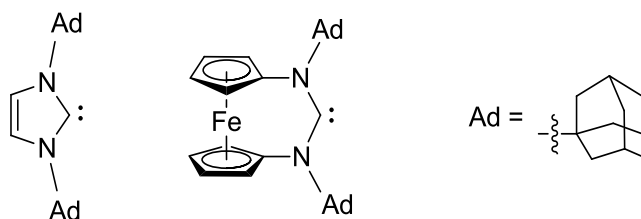


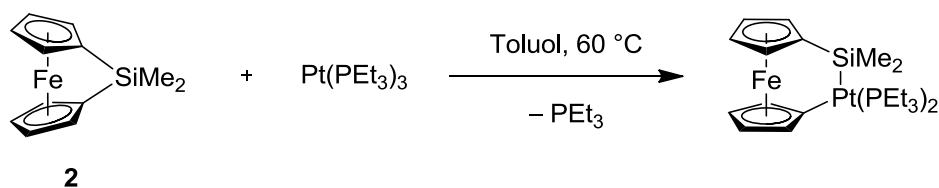
Abbildung 10: Das bekannte 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dppf) und das planarchirale Josiphos.

Daneben werden auch die von Siemeling *et al.*^[75,88] und Bielawski *et al.*^[134] entdeckten [3]ferrocenophan-N-heterocyclischen Carbene,^[135] abgeleitet von den von Arduengo *et al.*^[136] entwickelten NHCs (Schema 11), zur Stabilisierung instabiler Verbindungen und als Liganden für Metallverbindungen untersucht.^[134,137]



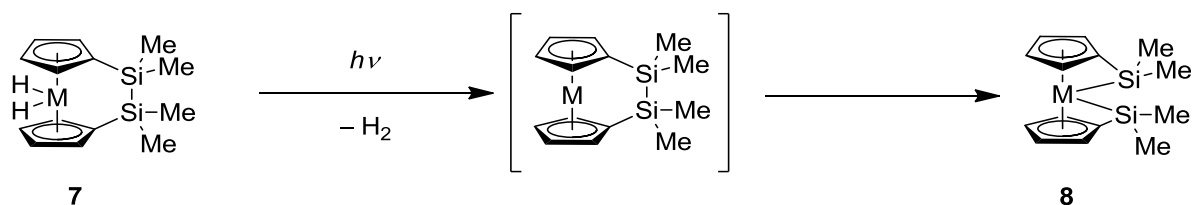
Schema 11: Das von Arduengo *et al.* entwickelte N-heterocyclische Carben (links) und ein von Siemeling *et al.* entwickeltes [3]ferrocenophan-N-heterocyclisches Carben (Mitte).

Metallophenane weisen auch eine hochinteressante und vielfältige Chemie außerhalb der Katalyse auf. So können Verbindungen in die Brücken der Metallophenane inserieren. Diese Reaktivität ist vor allem von Distanna-^[68,69,138] und Diborabrücken ^[70,139,140] bekannt, in welche Chalcogene, Nitrile, Platinverbindungen und durch Platinkatalyse auch Alkine inserieren können. Von einatomig verbrückten Metallophenanen sind solche Brückenerweiterungen durch die Insertion von Platinverbindungen in die Element-*C_{ipso}*-Bindung ebenfalls bekannt, wie von Manners *et al.* beim [1]Siliferrocenophan (**2**) gezeigt wurde (Schema 12).^[66,67]



Schema 12: Insertion eines Platinfragments in die Silicium-*C_{ipso}*-Bindung.

Ein Sonderfall einer Insertion ist die Addition der brückenständigen Bindungen an das Metallatom wie zum Beispiel bei der von Braunschweig *et al.* entdeckten photolytischen Umsetzung von $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{SiMe}_2)_2]$ (**7**) zum Komplex $[\{\kappa_{\text{Si}}:\eta^5\text{-(Me}_2\text{Si)(C}_5\text{H}_4)\}_2\text{Mo}]$ (**8**) (Schema 13). Hierbei addiert die Brücke vermutlich oxidativ an das Molybdänatom des unter Belichtung durch Wasserstoffabspaltung entstehenden 16 VE-Komplexes.^[29]

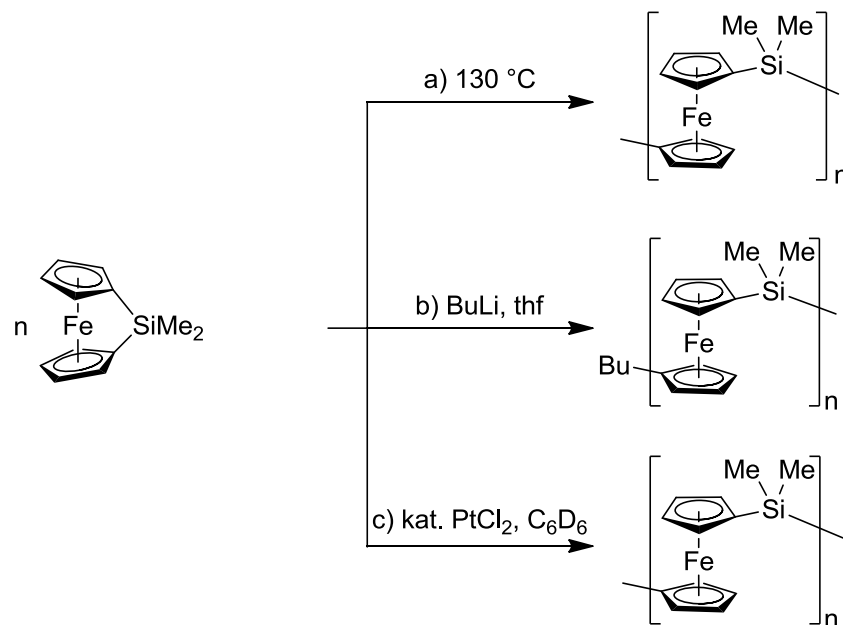


Schema 13: Addition der Si-Si-Bindung von **7** an das Metallatom und Bildung von **8**.

Verbindung **8** weist als [1],[1]Metallophenan wieder eine reichhaltige Reaktivität auf. So kann sie mit Alkinen, Azobenzol, und Isonitrilen^[30] sowie mit Platinverbindungen umgesetzt werden, thermodynamisch begünstigt durch die Aufhebung der Ringspannung.^[141]

Eine weitere Reaktivität und ein damit verbundenes Anwendungsfeld von Metallophenanen, bei der häufig die Aufhebung der Ringspannung ausgenutzt wird, ist die Polymerisation zu metallhaltigen Polymeren. Diese kann mittlerweile auf unterschiedlichsten Wegen durchgeführt werden. Die direkteste und am besten untersuchte Methode ist die

sogenannte ringöffnende Polymerisation (ROP) von gespannten Metallocenophanen. Hierbei gibt es verschiedene Möglichkeiten, die ROP zu initiieren.



Schema 14: Beispiele der thermischen (a), lebenden (b) und Übergangsmetall-katalysierten (c) ringöffnenden Polymerisation von Dimethylsilaferrocenophan (**2**).

Bei der thermischen Polymerisation (Schema 14 a) wird die Polymerisation durch Erhitzen eingeleitet. Dies konnte erstmals von Rauchfuss *et al.*^[142,143] durch die Polymerisation von Trithiaferrocenophan und kurz darauf von Manners *et al.*^[144] durch die Polymerisation von Silaferrocenophan gezeigt werden. Durch diese Methode werden Polymere zwar mit einer hohen Polydispersität (PDI) (breite Molmassenverteilung) aber dafür mit einem hohen Molekulargewicht dargestellt.^[145]

Bei der sogenannten lebenden anionischen Polymerisation (Schema 14 b) wird ein Starter, meist eine Alkylolithiumverbindung (zum Beispiel BuLi) zum Metallocenophan gegeben. Dadurch polymerisiert dieses sehr gleichmäßig, was eine geringe Polydispersität sowie eine Steuerung des Molekulargewichts durch die Variation des Verhältnisses von Starter zu Metallocenophan ermöglicht. Erstmals wurde diese Methode 1994 von Manners *et al.* angewandt.^[146] Hiermit können auch Blockcopolymere erzeugt werden, da nach der Umsetzung des gesamten Edukts die anionische Spezies bestehen bleibt, bis ein weiteres Edukt zugegeben wird oder die Reaktion mittels einer Abfangreaktion gestoppt wird.^[147]

Bei der Übergangsmetall-katalysierten Polymerisation (Schema 14 c) werden die Metallocenophane mittels Platin-, Palladium-, Rhodium-^[148] oder Rutheniumkatalysatoren^[149] unter sehr milden Bedingungen polymerisiert. Beliebte Katalysatoren sind dabei PtCl_2 ,^[148] sowie der sogenannte Karstedt's Katalysator.^[150,151]

Bei den Polymetallocenen sind insbesondere die von Manners *et al.* seit Mitte der 1990er Jahre untersuchten Poly(ferrocenylsilane) (PFSs), und deren Copolymere hervorzuheben, da diese mittlerweile eine weit entwickelte Substanzklasse mit vielen Anwendungsmöglichkeiten darstellen.^[21,66,144-148,152-159]

Darüber hinaus gibt es noch viele weitere Reaktivitäten und Anwendungen von Metallocenen und Metallocenophanen wie die Verwendung von Ferrocen als Additiv für Mineralölprodukte.^[160] Es wirkt hierbei emissionsmindernd in Verbrennungsprozessen,^[161] als Antiklopfmittel in Ottokraftstoffen erhöht es die Oktanzahl^[162] und in Kunststoffen vermindert es die Rauch- und Flammenbildung. Weitere Anwendungsmöglichkeiten, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll, können in vielen Büchern zu diesem Thema nachgelesen werden.^[10,11,91,160]

3. Zielsetzung

Um die Chemie neuer [3]Metallocenophane des Siliciums und des Bors näher zu untersuchen, sollen die dafür benötigten 1,3-dihalogenierten Trisilane und Triborane synthetisiert werden. Dafür sollen die literaturbekannten Synthesen der Trisilane verbessert und auf neue Substituenten ausgeweitet werden. Außerdem sollen die Ausbeuten der Synthesen von 1,3-Dihalogentriboranen verbessert werden.

Um die Synthese von Metallocenophanen der vierten Gruppe zu erreichen, sollen die Trisilane und Triborane mit Ringliganden substituiert und anschließend lithiiert werden.

Mit neu synthetisierten [3]Metallocenophanen sowie den im Arbeitskreis Braunschweig bekannten [n]Borametallocenophanen der vierten Gruppe als Katalysatoren sollen Polymerisationsversuche mit Propylen durchgeführt werden.

Außerdem soll die von Braunschweig *et al.* etablierte Chemie der Ferrocenophane auf die bislang deutlich weniger untersuchten, schwereren Homologe des Eisens ausgeweitet werden. So sollen neue Rutheno- und Osmocenophane mit Silicium, Bor und Zinn als verbrückendes Element synthetisiert und ihre Struktur und Reaktivität z.B. gegenüber Insertionen in die Element-Element-Bindungen untersucht werden.

Des Weiteren sollen auch Distannametallocenophane von Cobalt und Nickel dargestellt und ihre physikalischen Eigenschaften wie auch ihr Oxidationsverhalten untersucht werden.

II Ergebnisse und Diskussion

1 Silane und Borane

Wie in Kapitel I.4 gezeigt, werden für die Darstellung neuer Metallocenophane mit der *flytrap*-Methode sowie der Darstellung aus 1,1'-dimetallierten Metallocenophanen dihalogenierten Verbindungen benötigt. Die für die Synthese von [1]- und [2]Metallocenophanen benötigten 1,1- und 1,2-Dihaloverbindungen sind in der Literatur intensiv untersucht und es stehen viele gut durchzuführende Syntheserouten mit ordentlichen Ausbeuten zur Verfügung.

Die für die Synthese von [3]Metallocenophanen, vor allem von Trisila- und Triborametallocenophanen, benötigten 1,3-Dihalotrisilane und 1,3-Dihalotriborane sind bislang dagegen nur unzureichend untersucht und nur unter drastischen Bedingungen und in schlechten Ausbeuten zugänglich.

1.1 Dichlorotrisilane

In der Literatur sind zahlreiche Syntheserouten für Polysilane^[163] beschrieben. Die älteste und immer noch am besten für Oligosilane geeignete, ist die Wurtz-artige Kupplung von Dichlorosilanen mittels Alkalimetallen.^[164] Durch geschickte Wahl der Edukte und der Reaktionsbedingungen können mit dieser Methode auch gezielt Oligosilane dargestellt werden. Für die Chlorierung der Trisilane gibt es dagegen einige sehr unterschiedliche Methoden.

1988 wurde von Fujino *et al.* 2,2-Dibutyl-1,1,3,3-hexamethyltrisilan in 40% Ausbeute mit Na/K-Legierung als Reduktionsmittel synthetisiert und mittels $\text{AlCl}_3/\text{Me}_3\text{SiCl}$ chloriert.^[165] Pannell *et al.* verwendeten Lithium als Reduktionsmittel sowie HCl-Gas und AlCl_3 um 1,3-Dichloro-2-ethyl-1,1,2,3,3-pentamethyltrisilan in 64% Ausbeute^[166] darzustellen und Tobita *et al.* reduzierten PhMe_2SiCl mit Lithiumdraht und setzten die anionische Verbindung mit einem Dichlorosilan um, um das erhaltene Trisilan anschließend mit AlCl_3 und HCl-Gas zu chlorieren.^[167] Leigh *et al.* koppelten Chlorotrimethylsilan und Diphenyldichlorosilan mit Magnesium und führten die Dichlorierung mit CCl_4 und AIBN durch, um 1,3-Dichloro-2,2-diphenyl-1,1,3,3-tetramethyltrisilan zu erhalten.^[168]

Russel *et al.* publizierten 2009 eine Syntheseroute für 1,3-Dichlorotrisilane unter milderen Bedingungen, bei der sie erst PhMe_2SiCl mittels Lithiumdraht mit Me_2SiCl_2 kuppelten und es anschließend mit AlCl_3 und Acetylchlorid chlorierten.^[169]

Für die Synthese von Metallocenophanen über die *flytrap*-Route werden Trisilane mit fünfgliedrigen Ringsystemen beziehungsweise deren zweifach lithiierte Spezies benötigt. Typische Ringsysteme sind Cyclopentadien (**9**), Inden (**10**), Fluoren (**11**) sowie das sterisch sehr anspruchsvolle 1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-2,3,4,7,8,9,10,12-octahydro-1H-dibenzofluoren (Octaflu, **12**) (Abbildung 11).

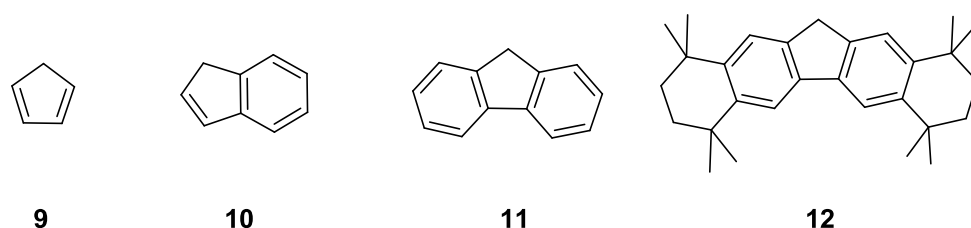


Abbildung 11: Bekannte Ringsysteme für Gruppe-4-Metallocenophane.

Diese Ringsysteme sind bislang mit verschiedenen Brückenatomen verknüpft worden. Am besten untersucht sind dabei $[n]$ Carba-,^[39,170,171] $[n]$ Sila-^[39,172] und $[n]$ Bora-Brücken^[173,174,175,176] ($n = 1, 2$).

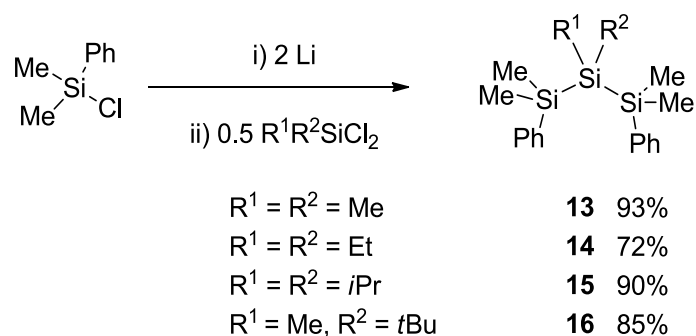
Ausgehend von der Synthese für 1,3-Diphenyltrisilane und 1,3-Dichlorotrisilane von Russel *et al.*^[169] soll vor allem für die Kupplung der Trisilane eine effizientere Syntheseroute gefunden werden. Außerdem sollen neue Ligandenvorstufen für die *flytrap*-Synthese von Trisilametallocenophanen der 4. Gruppe mit den Ringsystemen Indenyl, Fluoren und Octaflu synthetisiert und charakterisiert werden.

1.1.1 1,3-Diphenyltrisilane

Verbessert werden konnte die bekannte Synthese von Russell *et al.* durch den Einsatz von Lithiumsand, welcher im Gegensatz zu Lithiumgranalien eine erhöhte Reaktivität aufweist und sich trotzdem noch gut aus der Reaktionssuspension entfernen lässt.

Chloro(dimethyl)phenylsilan konnte mit Lithium in thf zum Silylanion reduziert werden. Nach einem Tag Rühren und Abtrennen des unreaktierten Lithiums über Celite, konnte eine rotbraune Lösung gewonnen werden. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C Me_2SiCl_2 zugegeben um 1,3-Diphenyl-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**13**) zu erhalten. Nach Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation konnte **13** in 93% Ausbeute (Literaturausbeute 67%^[169]) gewonnen werden. Die NMR-Spektren sind in Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

Da die Synthese unter diesen Bedingungen in sehr guter Ausbeute funktioniert, sollte die Synthese auf weitere Reste ausgeweitet werden. Dafür wurden statt Me_2SiCl_2 die Dichlorosilane Et_2SiCl_2 , $i\text{Pr}_2\text{SiCl}_2$ beziehungsweise $t\text{BuMeSiCl}_2$ zugegeben, um das entsprechende 1,3-Diphenyltrisilan zu erhalten. Nach Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation konnten die Trisilane, 1,3-Diphenyl-2,2-diethyl-1,1,3,3-tetramethyltrisilan (**14**), 1,3-Diphenyl-2,2-diisopropyl-1,1,2,2-tetramethyltrisilan (**15**) und 1,3-Diphenyl-2-*tert*-butyl-1,1,2,3,3-pentamethyltrisilan (**16**) in guten Ausbeuten gewonnen werden und mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse analysiert werden (Schema 15).



Schema 15: Synthese der 1,3-Diphenyltrisilane **13** - **16**.

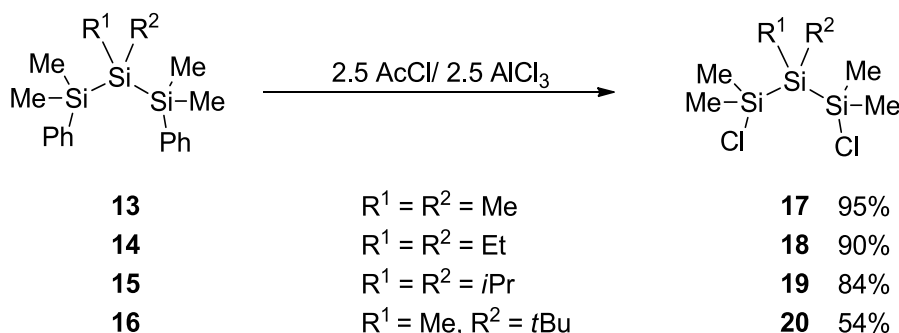
Verbindung **14** konnte in 72% Ausbeute in Form einer farblosen Flüssigkeit gewonnen werden. Das ^1H -NMR-Spektrum weist dabei zwei Multipletts bei 7.37 ppm und 7.28 ppm für die zehn Phenylprotonen auf, bei 0.94 ppm ein Multiplett für die CH_3 -Gruppen und bei 0.75 ppm ein Multiplett für die CH_2 -Gruppen der Ethylreste und ein Singulett bei 0.31 ppm für die Methylgruppen an den endständigen Siliciumatomen. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können zwei Signale bei -19.0 ppm und -37.4 ppm beobachtet werden, wobei ersteres den beiden äußeren und zweiteres dem mittleren Siliciumatom durch Si,H-HMQC-2D-NMR -Spektroskopie sowie durch das Integralverhältnis der Signale zugeordnet werden kann.

Verbindung **15** konnte im Vergleich zur Synthese von Tobita *et. al.* in 90% anstatt 49% Ausbeute als farbloses Öl gewonnen werden.^[167] Die ¹H-NMR-Signale bei 7.34, 7.22 (zwei Multipletts für die zehn Phenylprotonen), 1.16, 0.93 (Septett und Dublett für die 14 *i*Propylprotonen) und 0.34 (Singulett für die 12 Methylprotonen) sowie die ²⁹Si-NMR-Signale bei –19.0 und –37.4 ppm stimmen mit den Literaturdaten überein.^[167]

Das gemischt substituierte 1,3-Diphenyltrisilan **16** konnte in 85% Ausbeute gewonnen werden. Für **16** zeigen sich im ¹H-NMR-Spektrum die Multipletts für die Phenylgruppen bei 7.40 und 7.30 ppm und vier Singuletts bei 0.81, 0.37, 0.29, 0.20 ppm für die *tert*-Butyl-, die mittlere Methyl- und die äußeren Methylgruppen. Dazu passt auch das relative Integrationsverhältnis von 4:6:9:3:6:6. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum kann das Signal für die äußeren Siliciumatome bei –19.4 ppm und das des mittleren Siliciumatoms bei –31.5 ppm gefunden werden.

1.1.2 1,3-Dichlorotrisilane

Die Chlorierung der 1,3-Diphenyltrisilane wurde ebenfalls in Anlehnung an die Synthese von Russell *et al.* mit je 2.5 Äquivalenten Acetylchlorid und Aluminiumtrichlorid bei –78 °C in Hexan durchgeführt. Anschließend wurden die erhaltenen Suspensionen filtriert, alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und die Rohprodukte mittels Kugelrohrdestillation im Hochvakuum gereinigt (Schema 16). Dadurch konnten die 1,3-Dichlorotrisilane 1,3-Dichloro-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**17**), 1,3-Dichloro-2,2-diethyl-1,1,3,3-tetramethyltrisilan (**18**), 1,3-Dichloro-2,2-diisopropyl-1,1,2,2-tetramethyltrisilan (**19**) und 1,3-Dichloro-2-*tert*-butyl-1,1,2,3,3-pentamethyltrisilan (**20**) in guten Ausbeuten gewonnen und ebenfalls mittels 2D-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden.



Schema 16: Synthese der 1,3-Dichlorotrisilane **17**, **18**, **19** und **20**.

Durch diese Vorgehensweise konnte **17** in 95% (47% Literaturlausbeute) gewonnen werden. Die erhaltenen NMR-Spektren entsprechen den Literaturbekanntem.^[169,177]

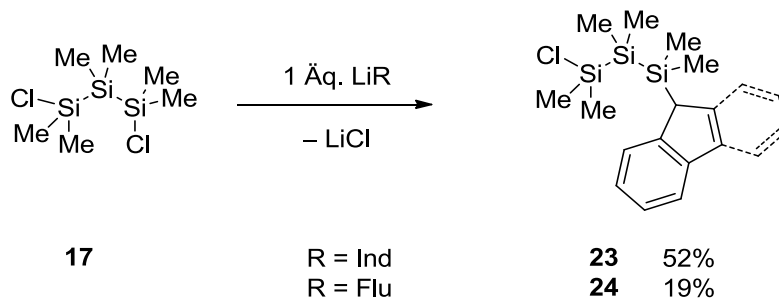
Verbindung **18** konnte nach Kugelrohrdestillation bei 75 °C im Hochvakuum in 90% Ausbeute als farbloses Öl gewonnen werden. Im ¹H-NMR-Spektrum können die Multipletts bei 1.10 und 0.93 ppm den Ethylprotonen und das Signal bei 0.59 ppm den Methylgruppen zugeordnet werden. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum finden sich Signale bei –25.6 und –34.0 ppm für die beiden äußeren beziehungsweise das innere Siliciumatom.

Das *i*Propyl-substituierte Trisilan **19** konnte nach Kugelrohrdestillation bei 160 °C im Hochvakuum in 84% Ausbeute gewonnen werden. Das ¹H-NMR-Spektrum des farblosen, öligen Feststoffs zeigt ein Septett bei 1.34 ppm und ein Dublett bei 1.20 ppm für die *iso*Propylprotonen und ein Singulett bei 0.65 ppm für die Methylprotonen. Das Signal bei 25.5 ppm im ²⁹Si-NMR-Spektrum kann den äußeren Siliciumatomen zugeordnet werden, während das Signal des mittleren Siliciumatoms eine Verschiebung von –25.5 ppm aufweist. Damit entsprechen die Verschiebungen den in der Literatur veröffentlichten Daten.^[167]

Verbindung **20** wurde bei 51 °C im Hochvakuum destilliert und in 54% Ausbeute gewonnen. Im Gegensatz zum Edukt **20** zeigt das ¹H-NMR-Spektrum nur ein Signal bei 0.61 ppm für die zwölf Methylgruppen an den äußeren Siliciumatomen. Des Weiteren können das Signal bei 1.10 ppm den neun *tert*-Butyl-Protonen und das Signal bei 0.28 ppm der Methylgruppe am mittleren Siliciumatom zugeordnet werden. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum kann wieder das Signal bei 25.3 ppm den äußeren und das Signal bei –28.8 ppm dem inneren Siliciumatom zugeordnet werden.

1.1.3 Synthese der Trisilaligandenvorstufen

Durch die Umsetzung von **17** mit einem Äquivalent Lithiumindenid (**21**) beziehungsweise Lithiumfluorenid (**22**), konnten die einfach substituierten Trisilane 1-Chloro-1,1,2,2,3,3-hexamethyl-3-indenyltrisilan (**23**) und 1-Chloro-1,1,2,2,3,3-hexamethyl-3-fluorenyltrisilan (**24**) erhalten werden und mittels 2D-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden (Schema 17).

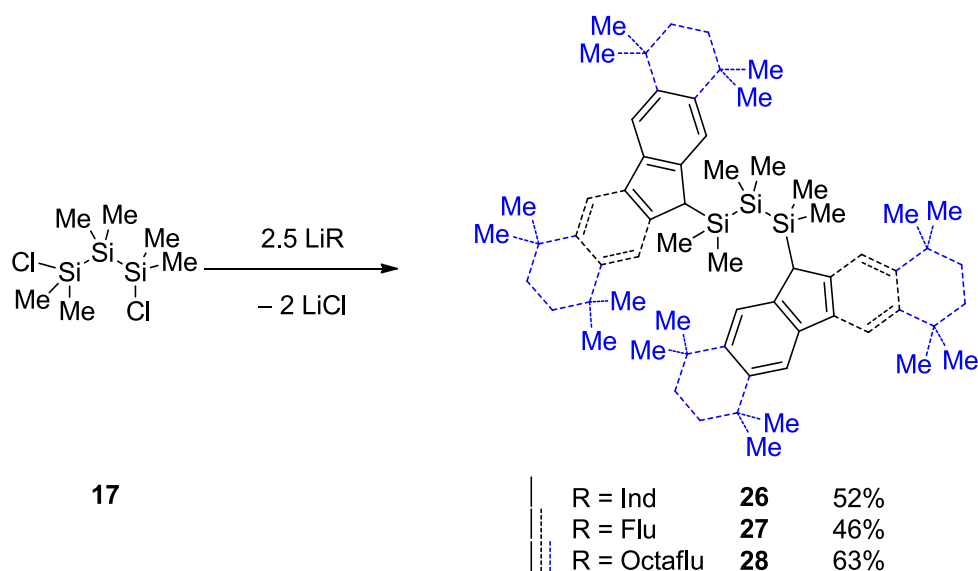


Schema 17: Synthese von **23** und **24**.

23 konnte nach Entfernen aller Verunreinigungen bei 95 °C im Hochvakuum als gelblicher Feststoff in 52% Ausbeute gewonnen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum können die Signale zwischen 7.47 ppm und 6.69 ppm den Indenyl-CH-Gruppen und das Signal bei 3.61 ppm dem am Silicium-substituierten Kohlenstoffatom gebundenem Proton zugeordnet werden. Aufgrund der unsymmetrischen Substitution des Trisilans werden sechs Signale für die sechs Methylgruppen zwischen 0.44 ppm und -0.11 ppm beobachtet. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum gibt es drei Signale für die drei unterschiedlich substituierten Siliciumatome. Das Signal bei 27.6 ppm kann dem chlorosubstituierten, das Signal bei -10.5 ppm dem indenylsubstituierten und das Signal bei -44.9 ppm dem mittlerer Siliciumatom zugeordnet werden.

24 konnte nach Aufarbeitung und Entfernen von entstandenem Fluoren im Hochvakuum bei 120 °C in 19% Ausbeute als schwach gelber Feststoff erhalten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der aromatischen Fluorenprotonen zwischen 7.87 und 7.30 ppm und das Signal des Protons am siliciumsubstituierten Kohlenstoffatom bei 4.01 ppm. Die Signale der sechs Methylgruppen finden sich zwischen 0.42 und -0.52 ppm. Alle Signale weisen die erwartete Integration auf. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum kann das Signal bei 28.0 ppm dem chlorosubstituierten, das Signal bei -8.3 ppm dem fluorensubstituierten und das bei -45.5 ppm dem mittleren Siliciumatom zugeordnet werden.

Durch die Verwendung von 2.5 Äquivalenten der lithiierten Ringsysteme **21**, **22** und **25** konnten die zweifach substituierten Ligandenvorstufen 1,3-Diindenyl-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**26**), 1,3-Difluorenyl-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**27**) und 1,3-Dioctafluorenyl-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**28**) erhalten und mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden (Schema 18).



Schema 18: Synthese der zweifach substituierten Trisilane **26**, **27** und **28**.

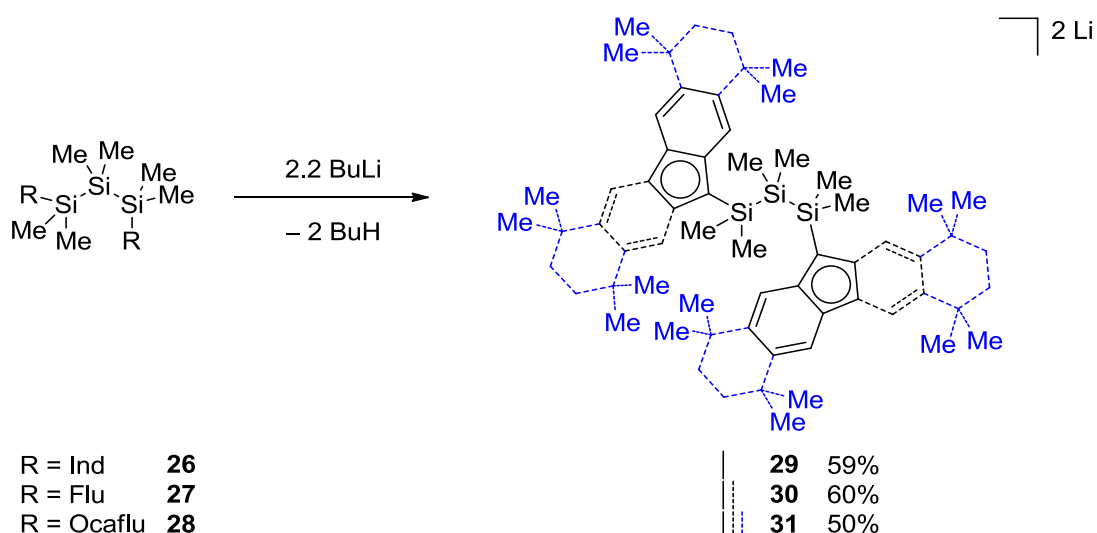
26 konnte nach Entfernen aller Verunreinigungen bei 95 °C im Hochvakuum in 52% Ausbeute als gelblicher Feststoff erhalten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum können wieder zwischen 7.37 ppm und 6.69 ppm die Signale für die Indenyl-CH-Protonen gefunden werden und bei 3.61 ppm das Signal für die beiden aliphatischen CH-Protonen. Schließlich können bei 0.54 ppm und 0.19 ppm die Signale für die Methylprotonen beobachtet werden. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können im Vergleich zur unsymmetrisch substituierten Spezies **23** wieder nur zwei Signale bei -11.1 ppm und -45.3 ppm beobachtet werden. Die Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum sowie die Elementaranalyse deuten auf die Isolation von **26** hin.

27 konnte nach Aufarbeitung im Hochvakuum bei 100 °C in 46% Ausbeute als gelber Feststoff gewonnen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum können die Signale zwischen 7.77 ppm und 7.22 ppm den aromatischen Fluorenprotonen, das Signal bei 3.70 ppm den aliphatischen Fluorenprotonen und die Signale bei 0.16 und -1.14 ppm den Methylgruppen

zugeordnet werden. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können zwei Signale bei -9.1 und -46.0 ppm den äußeren beziehungsweise dem inneren Siliciumatom zugeordnet werden.

28 konnte nach Reinigung des Rohprodukts bei $165\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum in 63% Ausbeute als orangefarbener Feststoff erhalten werden. Die Signale der Octaflu-Liganden finden sich im ^1H -NMR-Spektrum bei 7.59 und 7.25 ppm für die aromatischen Protonen, bei 3.58 ppm für die *ipso*-Protonen, bei 1.68 ppm für die CH_2 -Protonen und bei 1.34 und 1.26 ppm für die Methylgruppen. Die Methylgruppen an den Siliciumatomen können den Signalen bei 0.18 ppm für die vier an die äußeren Siliciumatome und bei -1.85 ppm für die zwei am mittleren Siliciumatom zugeordnet werden. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum finden sich wieder zwei Signale, wobei das bei -9.5 ppm den äußeren beziehungsweise das bei -47.0 ppm dem inneren Siliciumatom zugeordnet werden kann.

Durch Umsetzung der zweifach substituierten Trisilane **26**, **27** und **28** mit 2.2 Äquivalenten der starken Base BuLi bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Hexan konnten schließlich die zweifach lithiierten Ligandenvorstufen 1,3-Di(lithioindenid)-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**29**), 1,3-Di(lithiofluorenid)-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**30**) und 1,3-Di(lithiooctafluorenid)-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**31**) in guten Ausbeuten gewonnen werden (Schema 19). In $\text{D}_8\text{-thf}$ konnten Lösungs-NMR-Spektren der drei dilithiierten Liganden aufgenommen werden.



Schema 19: Lithiierung von **26**, **27** und **28** mit BuLi.

29 konnte als farbloser Feststoff in 59% Ausbeute gewonnen werden. Die Indenylprotonen können im ^1H -NMR-Spektrum den Signalen zwischen 7.30 und 5.15 ppm und die

Methylprotonen den Signalen bei 0.26 und 0.07 ppm zugeordnet werden. Die Signale bei –29.4 und –29.7 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum können den äußeren Siliciumatomen und das Signal bei –51.6 ppm dem mittleren Siliciumatom zugeordnet werden. Im ^7Li -NMR-Spektrum findet sich ein deutlich zu niedrigerer Frequenz verschobenes Signal bei –7.2 ppm.

30 konnte als farbloser Feststoff in 60% Ausbeute gewonnen werden. Die aromatischen Fluorenylprotonen können im ^1H -NMR-Spektrum den Signalen zwischen 7.76 ppm und 6.34 ppm zugeordnet werden, wobei das erste im Vergleich zur neutralen Spezies leicht zu höherer Frequenz und die restlichen deutlich zu niedrigerer Frequenz verschoben sind. Die Signale der Methylgruppen bei 0.55 ppm und –0.02 ppm sind im Vergleich zu den Signalen von **27** deutlich zu höherer Frequenz verschoben. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum kann das Signal bei –27.5 ppm den äußeren Siliciumatomen zugeordnet werden. Im Vergleich zu dem Signal von **27** (–9.1 ppm) ist dieses stark zu niedrigerer Frequenz verschoben. Das Signal bei –45.2 ppm kann dem mittleren Siliciumatom zugeordnet werden, und ist, wie zu erwarten, im Vergleich zu **27** (–46.0 ppm) kaum verschoben. Im ^7Li -NMR-Spektrum gibt ein Signal bei –1.2 ppm.

31 wurde als Produkt der Lithiierung von **28** in 50% Ausbeute als roter Feststoff. Im ^1H -NMR-Spektrum in $\text{D}_8\text{-thf}$ zeigt **31** Signale bei 7.74 ppm und 7.55 ppm für die aromatischen CH-Gruppen, bei 1.73 ppm und 1.38 ppm für die CH_2 und CH_3 Gruppen der Octafluor-Substituenten und bei 0.65 ppm und 0.14 ppm für die Methylgruppen an den Siliciumatomen. Alle diese Signale sind im Vergleich zu **28** leicht bis deutlich zur höheren Frequenz hin verschoben. Das Signal bei –27.9 ppm, welches den äußeren Siliciumatomen entspricht, ist im Vergleich zu dem Signal von **28** (–9.5 ppm) wieder stark zu tieferer Frequenz verschoben, während das Signal bei –45.7 ppm im Vergleich zu dem Signal bei –47.0 ppm wieder annähernd gleich geblieben ist. Im ^7Li -NMR-Spektrum zeigt **31** ein Signal bei –2.0 ppm.

Außerdem wurde 1,3-Dichloro-1,1,3,3-tetramethyl-2,2-diisopropyltrisilan (**19**) mit Lithiumfluorid (**22**) umgesetzt und anschließend mit BuLi bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ lithiiert (Abbildung 12).

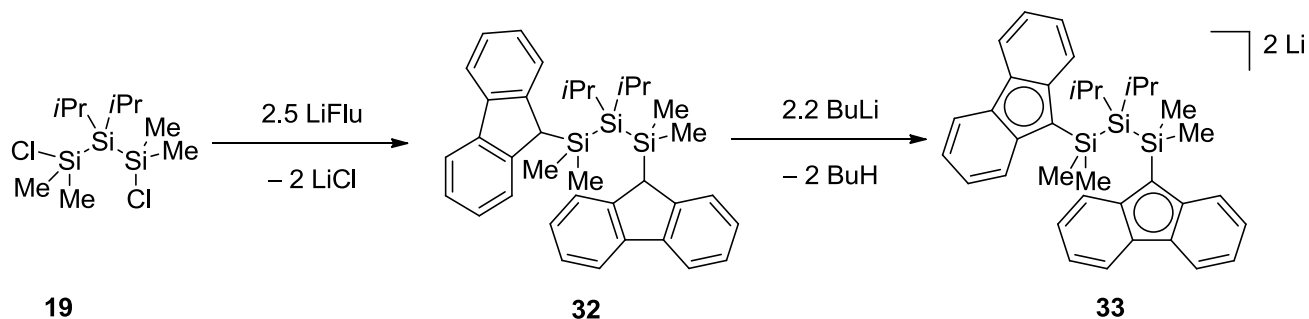


Abbildung 12: Synthese von **33** ausgehend von **19**.

32 wurde nach Aufarbeitung in 61% Ausbeute als farbloser Feststoff gewonnen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt **32** Signale bei 7.93, 7.64, 7.61, 7.35 und 7.26 ppm für die aromatischen Fluorensignale mit einer Integration von 2:2:2:2:8. Das Signal bei 3.49 ppm kann den zwei aliphatischen CH-Protonen der Fluorengruppen, das Septett bei 1.71 ppm den zwei CH-Protonen, das Duplett bei 1.29 ppm den zwölf CH_3 -Protonen der *iso*Propyl-Gruppen sowie das Signal bei -0.13 ppm den am Silicium gebundenen Methylprotonen zugeordnet werden. Im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum gibt es zwei Signale. Das Signal bei 0.7 ppm kann den äußeren Siliciumatomen und das Signal bei -4.6 ppm dem inneren Siliciumatom zugeordnet werden.

Nach Lithiierung mit BuLi bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde **33** in 72% Ausbeute als gelbbrauner, pyrophorer Feststoff gewonnen werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten von **33** keine NMR-Spektren aufgenommen werden.

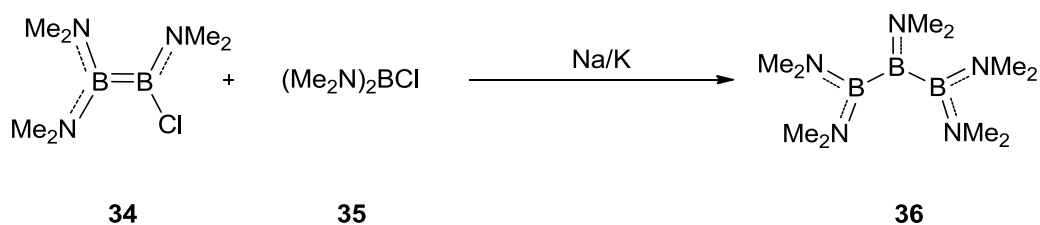
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die literaturbekannte Synthesevorschrift zur Darstellung von 1,3-Diphenyl- und 1,3-Dichlorotrisilanen durch den Einsatz von Lithiumsand deutlich verbessert sowie auf neue Reste ausgeweitet werden konnten. Des Weiteren konnten neue Trisilane mit Indenyl-, Fluorenyl- und Octafluorenylresten synthetisiert und charakterisiert werden.

1.2 Triborane

Im Gegensatz zur Synthese von Oligosilanen ist die gezielte B-B-Bindungsknüpfung zu Oligoboranen aufgrund der hohen Reaktivität und niedrigen Stabilität deutlich schwieriger.^[178] Die ersten erfolgreichen Versuche, von Bor-Bor-Bindungsknüpfungen gehen auf Stock *et al.* zurück, die 1925 durch elektrochemische Reaktion von BCl_3 mit Zinkelektroden erstmals, wenn auch nur in Spuren, ein Diboran synthetisiert haben.^[179] Aufbauend darauf wurden später von Schlesinger *et al.* Oligoborane elektrochemisch dargestellt.^[180,181]

Der Durchbruch bei der Synthese von Diboranen gelang Wiberg *et al.* 1937 mit der reduktiven Kupplung von Dimethoxyborchlorid mittels Natriumamalgam.^[182] Dies konnte 1960 von Brotherton *et al.* auf den Einsatz von aminostabilisierten Chlorboranen, die sie mittels Natrium kuppelten, ausgeweitet werden.^[183] Diese Methode wurde kurz darauf von Nöth *et al.* verbessert, die zusätzlich die Halogenierung des Diborans zu 1,2-Dichlorodimethylaminodiboran publizierten.^[184] Ausgehend von dieser Synthese wurden unter anderem von Braunschweig *et al.* Dimethylaminodiboran-Verbindungen intensiv untersucht.^[139,175,185,186]

Von der Chemie längerer dimethylaminosubstituierter Borane, erstmals 1970 von Nöth *et al.* berichtet,^[187] ist dagegen deutlich weniger bekannt. 1991 publizierten ebenfalls Nöth *et al.* eine verbesserte Synthese für Polyborane, ausgehend von einer 1:1 Mischung aus $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}$ (**34**) und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ (**35**) mit Na/K Legierung in Pentan.^[188,189] Durch diese Reaktion konnte ein Gemisch verschiedener Polyborane mit $\text{B}_3(\text{NMe}_2)_5$ (**36**) als Hauptprodukt erzeugt und letzteres nach destillativer Trennung in 23% Ausbeute erhalten werden (Schema 20).



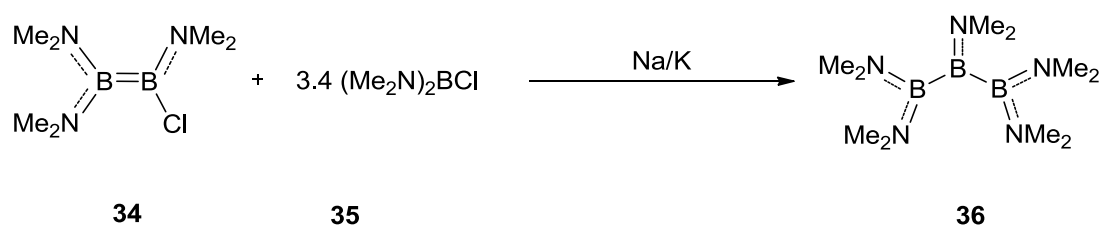
Schema 20: Synthese von 1,1,2,3,3-Pentakisdimethylaminotriboran (**36**).

Um das 1,3-dibromierte Triboran **37** zu erhalten, wurde von Nöth *et al.* **36** unter Kühlen im Eisbad mit 2 Äquivalenten MeBBr_2 versetzt, wodurch nach Entfernen des entstandenen $\text{MeBBr}(\text{NMe}_2)$ im Hochvakuum **37** in 46% Ausbeute gewonnen werden konnte.^[189]

Um eine bessere Untersuchung von Triboranverbindungen zu gewährleisten, soll ausgehend von der Synthese von Nöth *et al.* die Darstellung von 1,1,2,3,3-Pentakis(dimethylamino)triboran(5) und 1,3-Dibromo-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) verbessert werden.

1.2.1 1,1,2,3,3-Pentakis(dimethylamino)triboran(5)

Durch eine Änderung des Lösungsmittels von Pentan zu Hexan, was eine höhere Siedetemperatur erlaubt sowie durch eine Veränderung der eingesetzten Äquivalente an **34** und **35** auf 1:3.4 konnte die Ausbeute an **36** auf 36% erhöht werden (Schema 21). Die NMR-spektroskopischen-Daten entsprechen denen der publizierten Verbindung.



Schema 21: Verbesserte Synthese von **36**.

Aus der öligen Reinsubstanz kristallisierten für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus. **36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ in Form farbloser Blöcke (Abbildung 13).

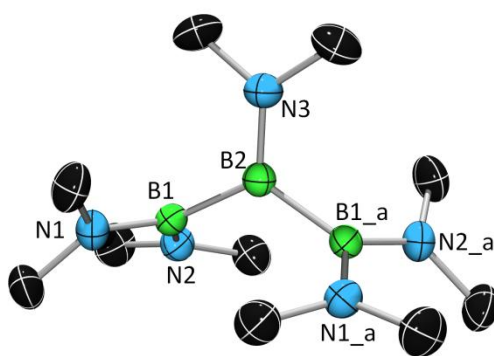
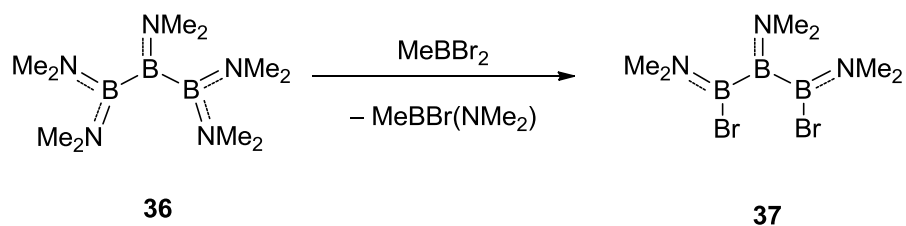


Abbildung 13: Molekülstruktur von **36**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Symmetrieverwandte Atompositionen sind mit *_a* angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.720(2), B1–N1 1.430(2), B1–N2 1.428(2), B2–N3 1.405(2), B1–B2–B1_a 123.07, N1–B1–N2 119.9(1).

Die Bor-Bor-Abstände betragen dabei 1.720(2) Å und sind somit etwas länger als die der 1,3-dibromierten Spezies (Me₂N)₃B₃Br₂ (**37**) (1.69(1) Å)^[189] und von Triboraferrocenophan (**38**) (1.708(3) und 1.709(3) Å)^[57] von Nöth *et al.* Auch die Bor-Stickstoff-Abstände mit 1.430(2) und 1.428(2) Å für die beiden Stickstoffatome an B1 und 1.405(2) Å für das Stickstoffatom am mittleren Bor-Atom sind vergleichbar zu den Abständen in **38** (1.395(3), 1.398(3) und 1.390(3) Å) und sind ein bisschen länger als die in **37** mit je 1.38(2) Å. Damit passen sie auch gut in die von Nöth *et al.* aufgestellt Reihe, in die er den B1-N Abstand in Abhängigkeit zu dem weiteren Substituenten R am B1-Atom stellte.^[189] Dabei ergab sich die Reihenfolge, angefangen mit dem kürzesten Abstand I < SPh < *t*Bu < OC*t*Bu = NH*t*Bu, bei welcher der Abstand in **36** annähernd gleich zu dem von R = NHCMe₃ ist. Ein ähnlicher Trend ist beim B-B-B-Winkel der Triborane zu beobachten, bei dem der Kleinste 112° (R = SPh) und der Größte 127° beträgt. Der B1-B2-B1_a-Winkel von **36** liegt mit 123.07° zwischen den von Nöth *et al.* publizierten Winkeln in Triboranen mit Substituenten mit –I-Einfluss (Br, I, SPh) und denen mit π-Wechselwirkungen (OtBu, NH*t*Bu).

1.2.2 1,3-Dibromo-1,2,3,-trisdimethylaminotriboran(5)

Auch für die Bromierung von **36** konnte die Literaturvorschrift von Nöth *et al.* verbessert werden.^[189] Durch die Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf -78 °C und Umkristallisation des Produktes bei -30 °C statt einer Destillation, konnte die Ausbeute an **37** auf 71% gesteigert werden (Schema 22).



Schema 22: Synthese von 1,3-Dibromo-1,2,3,-trisdimethylaminotriboran(5) (**37**)

1.2.3 Versuch der Synthese von Triboranligandenvorstufen

Angelehnt an die Synthesen der Diboranligandenvorstufen von Braunschweig *et al.* wurde **37** mit Natriumcyclopentadienid (**39**), Lithiumindenid (**21**) und Lithiumfluorenid (**22**) umgesetzt. Jedoch konnte bei keiner der Umsetzungen das gewünschte Produkt isoliert werden.

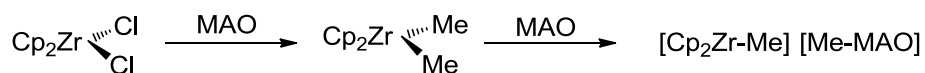
In diesem Kapitel wurde eine Verbesserung der von Nöth *et al.* beschriebenen Synthese von 1,1,2,3,3-Pentakis(dimethyl-amino)triboran(5) (**36**) und 1,3-Dibromo-1,2,3,-tris(dimethylamino)triboran(5) (**37**) beschrieben. Außerdem konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von **36** erhalten werden.

2 Metallocenophane der 4. Gruppe und Polymerisationsreaktionen

Wie schon in Kapitel I.4 erwähnt, spielen Metallocene und Metallocenophane mittlerweile eine große Rolle als Katalysatoren in der Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen.^[45,105,117,190] Nachdem Metallocene aufgrund ihrer geringen Aktivität zunächst kaum beachtet wurden, rückten sie durch die Entwicklungen von MAO (**6**) durch Kaminsky *et al.*^[115] in den Fokus der Forschung.^[61] Seitdem wurden vor allem Metallocenophane aufgrund ihrer unbeweglichen Ringliganden und dem damit möglichen dirigierenden Effekt auf das Polymerwachstum intensiv untersucht.^[117,190]

Im Vergleich zu Metallocenophanen der achten Gruppe gibt es für die der vierten Gruppe nur wenig literaturbekannte Brückenatome. Neben Kohlenstoff,^[191] Silicium,^[192] Zinn,^[46] Germanium^[192], Bor^[193] und Phosphor-verbrückte^[194] [1]Metallocenophane gibt es homoatomare [2]Metallocenophane der vierten Gruppe nur noch mit Kohlenstoff,^[195] Silicium,^[196] Zinn,^[197] sowie Bor-Brücken^[175]. An Verbindungen mit homoatomaren dreiatomigen Brücken gibt es nur noch wenige [3]Carba^[198] und [3]Silametallocenophane.^[199] Daneben gibt es noch einige wenige gemischt verbrückte Metallocenophane der vierten Gruppe wie zum Beispiel Si-N-Si,^[200] B-O-B^[201] sowie 1,3-Diphosphino-2-metalla-metallocenophane^[202].

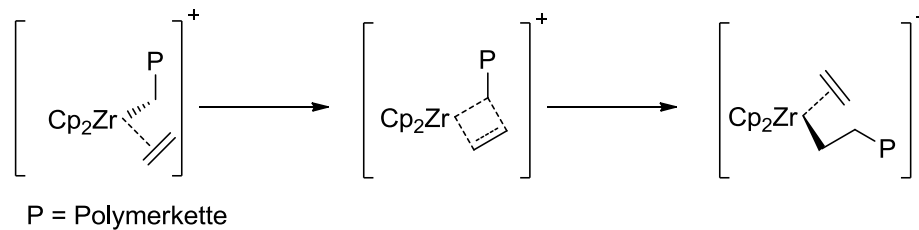
Für die Ziegler-Natta-Polymerisation müssen die eingesetzten Metallocen- beziehungsweise Metallocenophandichloride vor ihrer Verwendung durch einen Cokatalysator wie zum Beispiel Methylaluminoxan (MAO, **6**) aktiviert werden.^[203] Dieser methyliert das Metallzentrum und erzeugt anschließend durch Carbanionabspaltung das Kontaktionenpaar $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{Me-MAO}]^-$ mit einer freien Koordinationsstelle am Zirkoniumatom (Schema 23).^[91]



Schema 23: Aktivierung von Cp_2ZrCl_2 mit MAO.

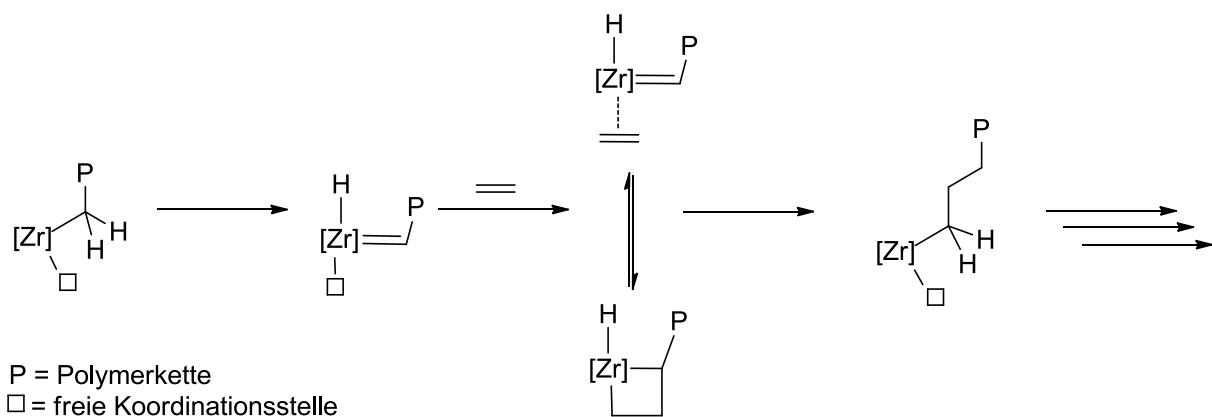
An diese freie Koordinationsstelle koordiniert anschließend ein Monomermolekül, welches dann in das entstehende Polymer inseriert und damit die Polymerkette verlängert. Für den Mechanismus der Insertion, das sogenannte Kettenwachstum, gibt es mittlerweile viele verschiedene Vorschläge, die sich alle vom Arlmann-Cossee-Mechanismus ableiten. Dieser

besagt, dass nach der *side-on*-Koordination des Olefins eine Alkylgruppenwanderung der Polymerkette auf das benachbarte Kohlenstoffatom des Olefins stattfindet. Damit tauschen die Polymerkette und die freie Koordinationsstelle in jedem Kettenwachstumsschritt die Seite, was als *chain-migratory*-Mechanismus bezeichnet wird (Schema 24).^[204,205,206]



Schema 24: Arlmann-Cossee-Mechanismus für die Polymerisation von Ethen an einem Zirkonocenkatalysator.

Von Green und Rooney kam 1975 der Vorschlag einer Wasserstoffübertragung von der Polymerkette auf das Metallzentrum, um anschließend durch einen Metathesemechanismus die Polymerkette zu erweitern (Schema 25).^[207] Grubbs *et al.* konnten 1985 mittels Isotopenuntersuchungen jedoch experimentell zeigen, dass kein Metatheseschritt bei der Ziegler-Natta-Polymerisation vorliegt.^[208]



Schema 25: Green-Rooney-Mechanismus.

Auch dieser Mechanismus wurde seitdem noch mehrmals verfeinert und erweitert. So wurden unter anderem α -agostische Wechselwirkungen zwischen einer C-H-Bindung der Polymerkette und dem Metallzentrum von Brookhart und Green postuliert,^[209] welche auch heute noch, zusammen mit weiteren agostischen Wechselwirkungen diskutiert werden.^[210,211,212,213]

Beendet wird die Polymerisation durch den sogenannten Kettenabbruchschritt. Für diesen gibt es verschiedene Möglichkeiten wie zum Beispiel Hydrolyse, β -Hydrid-Eliminierung oder Übertragung der Polymerkette auf den Cokatalysator.^[160]

Bei den Mechanismen häufig zu Unrecht ignoriert, aber für die Polymerisation von entscheidender Rolle, ist der Cokatalysator. Für die frühen, heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren wurde Trialkylaluminium als Cokatalysator eingesetzt, welcher aber bei Metallocenkatalysatoren zu nur sehr geringer Aktivität führt.^[106] Die Entdeckung von MAO als Cokatalysator führte zu einer Steigerung der Aktivität um 10^4 und mehr.^[112,214] Bis heute wird MAO in Forschung und Industrie verwendet, auch wenn seine genaue Struktur immer noch unaufgeklärt bleibt. Diskutiert wird eine Mischung aus cyclischen, linearen und oligomeren Strukturen sowie Clustern, wobei von einer Hauptzusammensetzung von $\text{Al}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$ ausgegangen wird (Abbildung 14).^[215,216] Auch andere Cokatalysatoren finden heutzutage Anwendung, wobei meist sterisch anspruchsvolle Lewisäuren wie MAO-Derivate, Perfluoroarylborane und Fluoroarylalane verwendet werden.^[203]

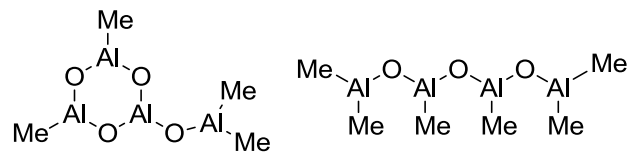


Abbildung 14: Strukturvorschlag für cyclisches und lineares MAO (6).

Wird als Monomer Ethen eingesetzt, so entstehen lange, gleichmäßige Ketten. Wird ein α -Olefin polymerisiert, so können bei den Polymeren unterschiedliche Anordnungen der Substituenten an den Stereozentren auftreten. Die Anordnung der aufeinanderfolgenden Stereozentren wird als Taktizität bezeichnet (Abbildung 15).^[190]

Die Taktizität wird durch den Aufbau der Katalysatoren beeinflusst. Große, sperrige Ringliganden begrenzen sowohl die Lagemöglichkeit der Polymerkette um das aktive Zentrum des Katalysators, als auch die Richtung aus der sich die Monommoleküle nähern können. Durch den Einbau der Brücke bei Metallocenophanen werden die Ringliganden in ihrer Anordnung fixiert, was eine bessere Kontrolle der Geometrie des Katalysators und somit der Taktizität des entstehenden Polymers ermöglicht. Vorhergesagt werden kann die Taktizität durch die sogenannten „Ewens symmetry rules“.^[190]

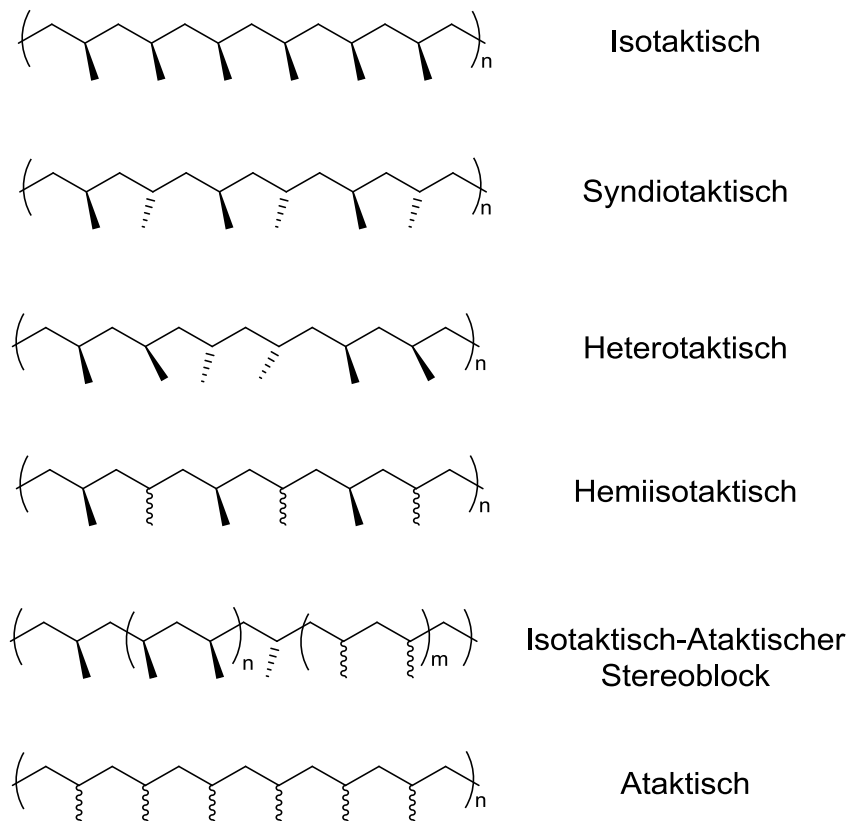


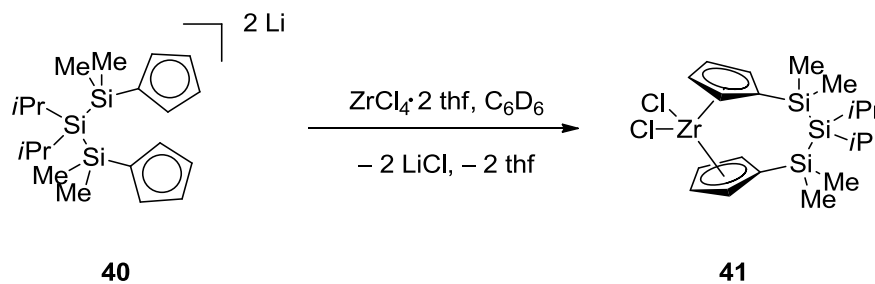
Abbildung 15: Mögliche Taktizitäten von Polypropylen.

Die Polymerisation von Ethen wurde mit den von Braunschweig *et al.* dargestellten $[n]$ Borametalloenophanen ($n = 1,2$) schon gut untersucht.^[173,174,175,217] Jedoch wurden bislang keine Studien über den Einfluss der Borbrücke auf die Aktivität der Katalysatoren und die Taktizität der Polymere bei der Polymerisation von Propen gemacht. Um dies zu erforschen sollen mit bekannten $[n]$ Borametalloenophanen der vierten Gruppe Polymerisationsstudien durchgeführt werden. Außerdem sollen mit den in Kapitel II.1 synthetisierten Ligandenvorstufen neue Metallocenophane synthetisiert und untersucht werden.

2.1 Synthese neuer Trisilametalloenophane der vierten Gruppe

Die in Kapitel II.1 dargestellten lithiierten Liganden wurden mit $ZrCl_4 \cdot 2thf$ und $HfCl_4$ umgesetzt. Jedoch führte weder eine Veränderung des Lösungsmittels noch der Reaktionstemperatur zu einer im 1H -NMR-Spektrum erkennbaren Umsetzung.

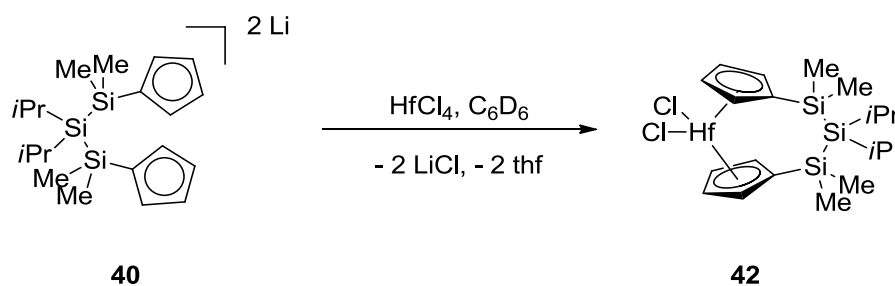
Die Umsetzung der von Tobita *et al.*^[167] publizierten Bis(cyclopentadienid)trisilans **40** mit $ZrCl_4 \cdot 2thf$ führte jedoch zu dem gewünschten Trisilametalloenophan **41** in 15% Ausbeute in Form eines farblosen Feststoffs (Schema 26).



Schema 26: Synthese von **41**.

Im 1H -NMR-Spektrum weist **41** zwei Multipletts bei 6.49 ppm und 1.37 ppm für die acht Cp-Protonen, ein Septett bei 1.37 ppm und ein Dublett bei 1.19 ppm für die *iso*Propyl-Protonen sowie ein Singulett für die Methylgruppen bei 0.34 ppm auf. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum können zwei Signale bei -22.8 ppm und -29.9 ppm für die äußeren und das innere Siliciumatom gefunden werden.

Die Reaktion von **40** mit $HfCl_4$ in C_6D_6 lieferte **42** in 20% Ausbeute als weißem Feststoff (Schema 27). Die NMR-Spektren von **42** zeigen dasselbe Muster wie bei **41**. Im 1H -NMR-Spektrum liegen die Signale bei 6.42, 6.24, 1.39, 1.20 und 0.35 ppm und im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei -22.9 ppm und -30.4 ppm.



Schema 27: Synthese von **42**.

2.2 Polymerisationsstudien

Mit den in unserem Arbeitskreis bekannten Borametalloccenophanen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ (**43**),^[175] $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{CpFluZrCl}_2$ (**44**),^[217] $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2$ (**45**),^[174] $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{CpOctafluZrCl}_2$ (**46**),^[176] $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{CpOctafluHfCl}_2$ (**47**),^[176] $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCp}_2\text{ZrCl}_2$ (**48**)^[217], $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCp}_2\text{HfCl}_2$ (**49**)^[217] und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBInd}_2\text{HfCl}_2$ (**50**)^[217] sowie den käuflich erwerblichen Katalysatoren $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ (Eurecen® 5037, **51**) und $t\text{Bu}_2\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (Eurecen® 5031, **52**) wurden erste Polymerisationsstudien mit Propylen durchgeführt. Dabei wurde ein Aufbau verwendet, der an den von A. Öchsner beschriebenen Aufbau angelehnt ist.^[218]

Die Polymerisationen wurden in einem 100 mL Büchi Picoclave Reaktor mit magnetischer Rührwelle und Tropftrichter in Toluol mit MAO als Cokatalysator durchgeführt. Unter Propenatmosphäre wurde der Katalysator zugegeben und der Ansatz 15 min gerührt. Nach Beenden der Reaktion durch Hydrolyse wurde das Polymer gewaschen und anschließend bei 60 °C getrocknet.

$$A = \frac{m(\text{Polymer})}{n(\text{Kat.}) \times t \times p}$$

Formel 1: Berechnung der Aktivität der Katalysatoren.

Anschließend wurde die Aktivität (Formel 1) der Katalysatoren als Quotient der Ausbeute an Polymer ($m(\text{Polymer})$) und Produkt der Stoffmenge an Katalysator ($n(\text{Kat.})$), der Zeit t und des Drucks p bestimmt (Tabelle 1). Die Aktivitäten der $[n]$ Borametalloccenophane sind im Vergleich zum käuflich erwerblichen Eurecen® 5037 $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ (**51**) um mehr als eine Größenordnung kleiner. Nur $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBInd}_2\text{HfCl}_2$ (**50**) sticht mit einer Aktivität von 848 $\text{kg}_{\text{PP}}/\text{mol}_{\text{kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ heraus.

Tabelle 1: Aktivität der Katalysatoren bei der Polymerisation von Propen.

Katalysator	Aktivität [kg _{PP} /mol _{kat} ·h·bar]
43	406
44	306
45	360
46	330
47	278
48	356
49	377
50	848
51	4473
52	283

Erste Polymere wurden von der LyondellBasell, Frankfurt Höchst mittels Hochtemperatur-GPC-Analyse hinsichtlich der Polymerkettenlängen (Massenmittel M_w , Zahlenmittel M_n) und deren Verteilung (PDI) untersucht (Tabelle 2). Aufgrund personeller Veränderungen im Unternehmen konnten nach diesen ersten Messungen keine weiteren mehr durchgeführt werden.

$$M_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

M = Molmasse, n = Anzahl, i = Laufzahl

Formel 2: Berechnung von M_w , M_n und PDI.

Tabelle 2: Massenmittel, Zahlenmittel und Polydispersität der von der LyondellBasell, Frankfurt untersuchten Polymere.

Katalysator	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	PDI
44	60449	37116	1.63
46	123032	56881	2.16
47	88997	61661	1.44
51	41044	22208	1.85

Wie auch schon bei der Polymerisation von Ethen,^[173,218] produzierten die beiden Komplexe mit dem Octaflu-Liganden **46** und **47** sehr hohe Massenmittel im Vergleich zum industriellen Katalysator **51**. Die durchschnittlichen Molekulargewichte (M_w) der dargestellten Polypropylene mit Komplex **44** sind im Gegensatz zur Polymerisation von Ethen^[218] jedoch deutlich niedriger als die mit **46** und **47** dargestellten.

Die Polydispersität (PDI) der hergestellten Polymere ist für alle vier untersuchten Katalysatorsysteme sehr klein, was einer schmalen Verteilung der Polymerlängen entspricht.

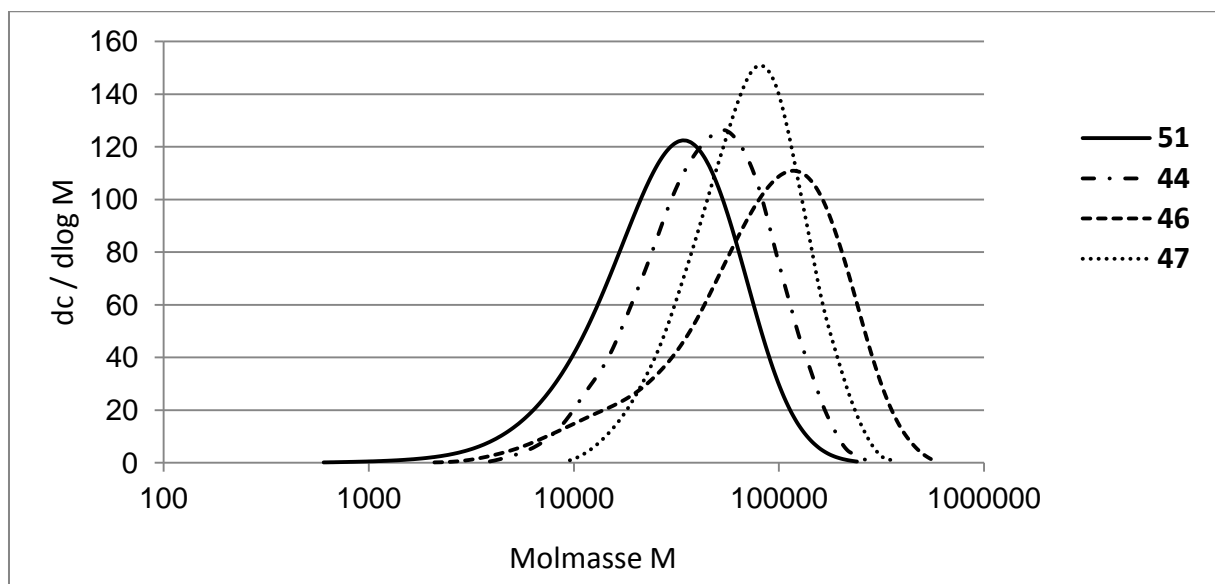


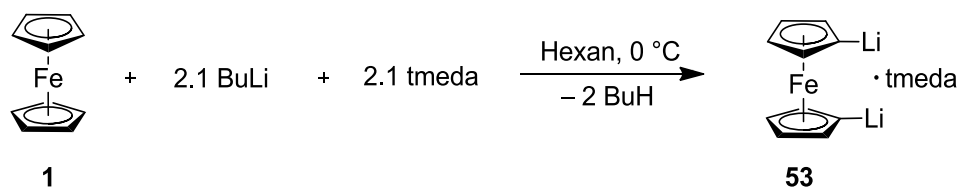
Abbildung 16: Molmassenverteilung der mit den Katalysatoren **51**, **44**, **46** und **47** erhaltenen Polymere.

In diesem Kapitel konnte die Synthese der [3]Silametallophenane **41** und **42** gezeigt werden. Des Weiteren konnten erste Studien zur Polymerisation von Propen mit [n]Borametallophenanen der 4. Gruppe durchgeführt und ein Teil der entstandenen Polymere untersucht werden. Aufgrund eines Personalwechsels bei der LyondellBasell, Frankfurt wurden diese Untersuchungen jedoch nicht weiter durchgeführt.

3 Metallocenophane der Gruppe 8

3.1 Dilithiometalloce der Gruppe 8

Die Dilithierung von Ferrocen ist schon seit den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts bekannt. Der Versuch, Ferrocen mittels 2 Äquivalenten einer starken Base in thf oder Et₂O zu deprotonieren, liefert vor allem das einfach lithiierte Produkt, während das dilithiierte Produkt nur in sehr geringen Mengen entsteht. Rausch *et al.* gelang es durch den Einsatz von tmeda als Hilfsbase das zweifach lithiierte 1,1'-Dilithioferrocen-tmeda (**53**) selektiv darzustellen.^[219] Dabei wurde BuLi zuerst mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin eine Stunde gerührt und anschließend bei 0 °C zu einer Suspension von Ferrocen (**1**) in Hexan getropft (Schema 28). Mittlerweile gibt es viele verschiedene Vorschriften, die sich vor allem in den Äquivalenten an tmeda und dem Lösungsmittel unterscheiden und zu 1,1'-Dilithioferrocen mit unterschiedlichem Gehalt an koordiniertem tmeda führen.^[219,72,220]



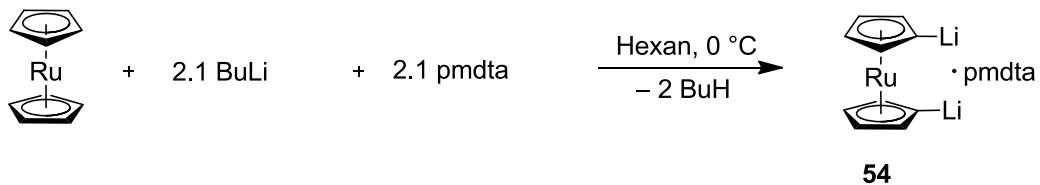
Schema 28: Synthese von **53**.

Im Gegensatz zur gut etablierten Synthese von 1,1'-Dilithioferrocen erwies sich die Dilithierung von Ruthenocen und die Isolierung des Produkts bisher deutlich schwieriger, da hierbei immer ein Produktgemisch aus mono-, di-, und trilithiertem Ruthenocen beobachtet wird.^[221] 1,1'-Dilithioosmocen konnte bisher nur *in situ* mit tmeda als Hilfsbase dargestellt werden.^[222] Von weiteren dilithiierten Übergangsmetalloce der Zusammensetzung ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li}$)₂M ist in der Literatur bis jetzt nichts bekannt.

Um neue Metallocenophane der höheren Homologe des Ferrocens zu synthetisieren, sollen Syntheserouten für 1,1'-Dilithioruthenocenophan und -osmocenophan entwickelt und deren Strukturen im Kristall ermittelt werden.

3.1.1 1,1'-Dilithioruthenocen

Angelehnt an die Synthese und Isolierung von 1,1'-Dilithiometalloarenophanen von Braunschweig *et al.* wurde *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin als Hilfsbase für die Synthese von 1,1'-Dilithioruthenocen verwendet, welche sich als besser koordinierende Base im Vergleich zu tmeda erwies.^[223] Hierfür wurde das Metallocen in Hexan und pmdta gelöst und anschließend bei 0 °C mit 2.1 Äquivalenten BuLi umgesetzt (Schema 29). Nach 16 h Rühren konnte ein farbloser pyrophorer Feststoff mit 94% Ausbeute erhalten werden, der sich nach Elementaranalyse und Abfangreaktionen als 1:1 Addukt mit der Formel $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}]_x$ (**54**) erwies.



Schema 29: Synthese von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}]$ (**54**).

Auch die NMR-Spektren der Verbindung **54** in D_8 -Toluol zeigen Signale passend für die Verbindung $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}]$. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich zwei Multipletts bei 5.04 und 4.44 ppm mit einer Integration von je 4, für die Cp-Protonen eines 1,1'-substituierten Metallocens sowie drei breite Singuletts bei 2.05, 1.81 und 1.68 ppm mit einer Integration von 15:4:4 für die Protonen des Liganden pmdta. Im ^7Li -NMR-Spektrum finden sich zwei Signale bei 5.1 und 1.1 ppm.

Durch langsames Verdampfen einer gesättigten thf-Lösung von **54** konnten farblose Kristalle gewonnen werden. **54** kristallisiert aus thf, wie von 1,1'-Dilithioferrocen-pmdta (**55**)^[224] bekannt, als Dimer des thf-Addukts mit der Formel $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\text{thf}_3]_2$ (**56**) (Abbildung 17).

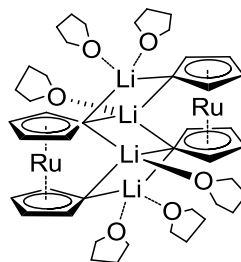


Abbildung 17: Schematische Abbildung von **56** im Kristall.

56 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die beiden Monomereinheiten sind symmetrieäquivalent und können durch eine Inversion ineinander überführt werden. Wie bei **55** sind die äußeren Lithiumatome Li1 und Li1_a an je zwei Cp-Ringe gebunden und von jeweils zwei thf-Molekülen koordiniert. Die mittleren Lithiumatome Li2 und Li2_a koordinieren an jeweils drei Cp-Ringe und sind zusätzlich von je einem thf-Molekül koordiniert (Abbildung 18).

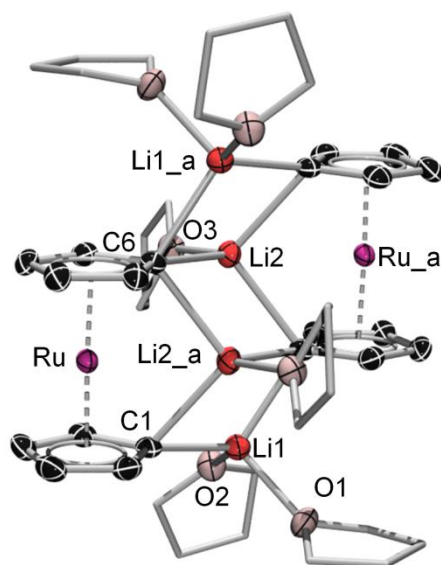


Abbildung 18: Molekülstruktur von **56**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Symmetrieverwandte Atompositionen sind mit *_a* angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Centroid–Centroid 3.634, C1–Li1 2.191(6), C1–Li2_a 2.322(6), C6–Li2 2.370(6), C6–Li2_a 2.252(6), C6–Li1_a 2.305(6), Li1–Li2_a 2.548(8), Li2_a–Li2 2.522(8), Li1–O 1.988(6) und 2.006(7), Li2–O3 2.058(7).

Der Ring-Ring Abstand liegt mit 3.634 Å im erwarteten Bereich für Ruthenocen. Die beiden Cp-Ringe einer Ruthenoceneinheit sind nicht ganz planar, sondern um 2.0° in Richtung des Lithiumatoms Li2 geneigt. Die Kohlenstoff-Lithium-Abstände von C1 betragen 2.191(6) Å (Li1) und 2.322(6) Å (Li2_a) und die Abstände von C6 betragen 2.370(6) Å (Li2_a), 2.252(6) Å (Li2) und 2.305(6) Å (Li1_a). Alle vier Lithiumatome liegen in einer Ebene während die Rutheniumatome stark aus der Ebene heraus geneigt sind. Die Lithium-Lithium-Abstände von 2.548(8) Å (Li1 und Li2_a) und 2.522(8) Å (Li2_a und Li2) sind vergleichbar mit denen von **55**. Die Koordinationsgeometrie um die Lithiumatome ist verzerrt tetraedrisch. Wie auch bei

55 liegen die äußeren Lithiumatome (Li1 und Li1_a) auf Positionen vergleichbar zu makrocyclischen 1,1-Ferrocenen, während die inneren Lithiumatome (Li2, Li2_a) vom Strukturmotiv vergleichbar zu [1]Ferrocenophanen liegen.^[224]

Um die Struktur des pmdta-Addukts **54** zu erhalten, wurde **54** aus Toluol bei Raumtemperatur kristallisiert. Die Verbindung kristallisiert in Form hellgelber Blöcke in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ als Dimer der Zusammensetzung $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\text{pmdta}]_2$ (Abbildung 19). Beide monomeren Einheiten können wie bei **56** mittels einer Symmetrieoperation ineinander überführt werden. Vergleichbar zu den Strukturen von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\text{pmdta}]_2$,^[224] $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})\text{pmdta}]_2$ ^[225] und $[\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})\text{pmdta}]_2$,^[226] binden die äußeren Lithiumatome Li1 und Li1_a an jeweils nur einen Cp-Ring, sind aber zusätzlich von allen drei Stickstoffatomen der Base pmdta tetraedrisch koordiniert. Die inneren Lithiumatome Li2 und Li2_a sind dagegen an drei Cp-Ringe koordiniert und nicht weiter durch eine Base stabilisiert. Mit einer Winkelsumme von 359.97° sind sie nahezu perfekt planar koordiniert (Abbildung 20).

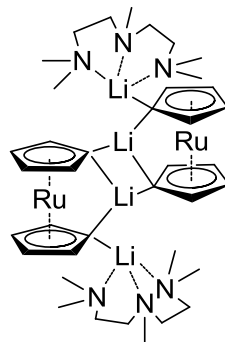


Abbildung 19: Schematische Abbildung von **54** im Kristall.

Der interplanare Ring-Ring Abstand liegt mit 3.631 \AA auch für **54** im erwarteten Bereich, wobei die Ringe um 3.2° zueinander geneigt sind. Alle Kohlenstoffatome sind im Gegensatz zum thf-Addukt **56** nur an zwei Lithiumatome gebunden. Die C–Li-Bindungsabstände liegen mit $2.147(3) \text{ \AA}$ (C1–Li1), $2.186(3) \text{ \AA}$ (C1–Li2_a), $2.128(3) \text{ \AA}$ (C6–Li2) und $2.294(3) \text{ \AA}$ (C6–Li2_a) im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit denen des Ferrocenanalogs.^[224] Auch bei **54** liegen alle vier Lithiumatome in einer Ebene, wobei die Rutheniumatome im Gegensatz zu **56** nur knapp aus dieser Ebene herausragen.

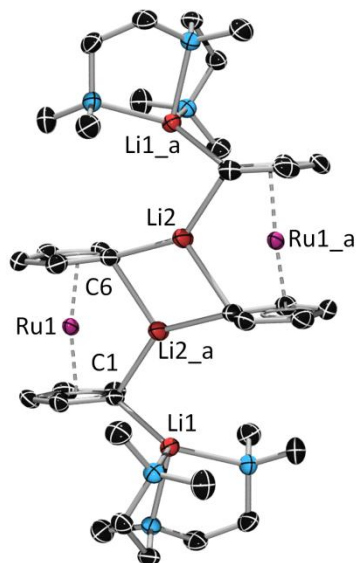


Abbildung 20: Molekülstruktur von **54**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Symmetrieverwandte Atompositionen sind mit *_a* angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Centroid–Centroid 3.631, C1–Li1 2.147(3), C1–Li2_a 2.186(3), C6–Li2 2.128(3), C6–Li2_a 2.294(3), Li–N 2.143(3), 2.132(3) und 2.113(3).

3.1.2 1,1'-Dilithioosmocen

Dieselbe Vorgehensweise wie für **54** konnte auch erfolgreich auf die Lithiierung von Osmocen (**57**) übertragen werden. Nach Lösen von **57** in Hexan und pmdta, der Zugabe von BuLi bei 0 °C, Rühren über Nacht, Extraktion des gebildeten Niederschlags und Waschen mit Hexan konnte $[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}]$ (**58**) als farbloser, pyrophorer Feststoff mit 95% Ausbeute rein erhalten werden. Die Elementaranalyse von **58** deutet auf eine 1:1 Zusammensetzung der Verbindung mit der Formel $[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}]_x$. Unter Schutzgasatmosphäre ist **58** für viele Monate stabil und zeigt keine Anzeichen von Zersetzung.

Auch die NMR-Spektren von **58** in D₈-Toluol sprechen für die Verbindung $[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}]$. Im ¹H-NMR-Spektrum finden sich zwei Multipletts bei 5.02 und 4.52 ppm mit einer Integration von je 4, für die Cp-Protonen sowie drei Multipletts bei 2.08, 1.89 und 1.70 ppm mit einer Integration von 15:4:4 für die Protonen des pmdtas. Im ⁷Li-NMR-Spektrum finden sich zwei Signale bei 4.8 und 1.1 ppm.

Auch von **58** konnten farblose Kristalle aus einer gesättigten Toluollösung erhalten werden (Abbildung 21). **58** kristallisiert ebenfalls wie **54** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 22) und auch die Struktur entspricht nahezu der von **54**. Dementsprechend liegt die Dilithioverbindung als Dimer vor, bei dem die Lithiumatome Li1 und Li1_a an einen Cp-Ring koordiniert sind und zusätzliche Wechselwirkungen zu drei pmdta-Stickstoffatomen eingehen, während die Lithiumatome Li2 und Li2_a nur dreifach koordiniert sind. Die vier Lithiumatome liegen in einer Ebene aus der die beiden Osmiumatome nur knapp herausstehen.

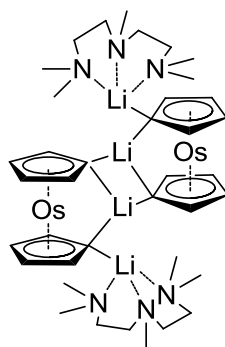


Abbildung 21: Schematische Abbildung von **58** im Kristall.

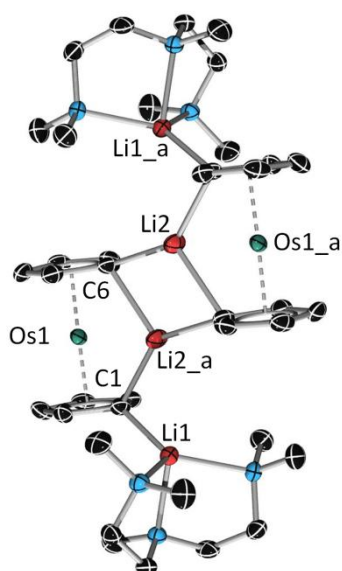


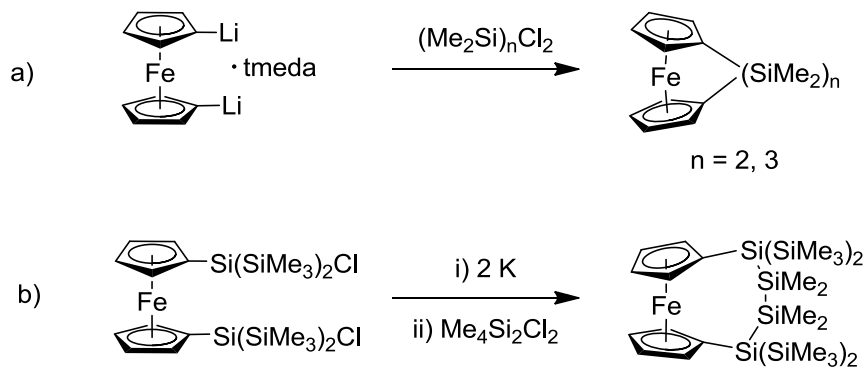
Abbildung 22: Molekülstruktur von **58**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Symmetrieverwandte Atompositionen sind mit *_a* angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Centroid–Centroid 3.634, C1–Li1 2.147(3), C1–Li2 2.186(3), C6–Li2 2.128(3), C6–Li2_a 2.294(3), Li1–N 2.143(3), 2.132(3) und 2.113(3).

Der interplanare Ring-Ring Abstand ist mit 3.634 Å vergleichbar mit dem des Osmocens (3.61 Å).^[227] Wie bei **54** sind die Cp-Ringe einer Osmoceneinheit leicht zueinander verdreht (3.23°) und von einem Lithiumatom mittig verbrückt (C-Li2-Abstände 2.147(3) Å und 2.186(3) Å). Die Li-Li-Abstände sind mit 2.935(8) Å (Li1-Li2_a) und 2.469(7) Å (Li2-Li2_a) fast identisch zu denen von **54** (2.951(3) Å und 2.457(3) Å).

In diesem Kapitel konnte die selektive Synthese von 1,1'-Dilithiometallocenen von Ruthenium und Osmium mit pmdta als Hilfsbase gezeigt werden.^[228] Außerdem wurde das Kristallisationsverhalten von 1,1'-Dilithioruthenocenophan·pmdta-Addukt (**54**) aus thf und Toluol untersucht, wobei **54** aus thf als Addukt der Zusammensetzung $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li}_2)_2\text{thf}_3]_2$ (**56**) und aus Toluol als $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li}_2)_2\text{pmdta}]_2$ (**54**) auskristallisiert. Vom 1,1'-Dilithioosmocenophan·pmdta-Addukt (**58**) konnte aus Toluol ebenfalls eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden.^[229]

3.2 Siliciumverbrückung

Bisher sind siliciumverbrückte Metallocenophane der 8. Gruppe hauptsächlich von Ferrocen mit einer Siliciumkettenlänge von 1 bis 4 bekannt. 1972 berichteten Kumada *et al.* von der ersten Synthese von Si₂- und Si₃-verbrückten Ferrocenophanen.^[54] Die erste Verbrückung mit nur einem Siliciumatom wurde kurze Zeit später von Osborne *et al.* berichtet.^[230] Die erfolgreiche Synthese des ersten Tetrasiliferrocenophans wurde 1997 von Marschner *et al.* publiziert.^[62] Während die Silaferrocenophane von Kumada *et al.* und Osborne *et al.* durch die Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen mit den entsprechenden Dichlorosilanen dargestellt wurden (Schema 30a), gingen Marschner *et al.* einen anderen Weg. Sie reduzierten 1,1'-Bis(chlorosila)ferrocen mit Kalium und ließen es anschließend mit 1,2-Dichlorodisilan reagieren (Schema 30b).^[62]



Schema 30: Syntheserouten von Kumada *et al.* beziehungsweise Osborne *et al.* (a) und von Marschner *et al.* (b).

An [3]Silaferrocenophanen sind bisher nur das Hexamethyltrisilaferrocenophan (**59**) von Kumada *et al.*^[54] und das von Marschner *et al.* synthetisierte 1,1,3,3-Tetrakis(trimethylsilyl)-2,2-dimethyltrisilaferrocenophan (**60**)^[62] bekannt (Abbildung 23). **59** ist ein orangefarbenes Öl, während **60** als orangener Feststoff isoliert wurde. Bislang existiert noch keine Einkristallröntgenstrukturanalyse eines trisilaverbrückten Ferrocens.

Mit Ruthenium als Zentralatom ist bisher nur das [2]Silaruthenocenophan **61** aus der Gruppe von Ian Manners bekannt,^[231] während es von Osmium noch keinen silaverbrückten *ansa*-Komplex gibt.

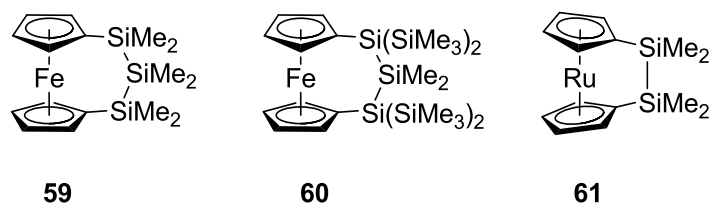
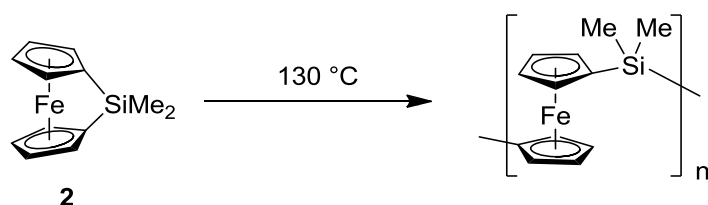


Abbildung 23: Die literaturbekannten Trisilaferrocenophane **59** und **60** sowie das Disilaruthenocenophan **61**.

Wie 1992 von Manners *et al.* gezeigt, polymerisiert [1]Silaferrocenophan (**2**) (Kippwinkel $\alpha = 19.2^\circ$)^[232] bei 130 °C zu einem gelben Feststoff (Schema 31). Gel-Permeations-Chromatographie-Analyse zeigt eine zahlenmittlere Molmasse M_n von $3.4 \cdot 10^5$ mit einer Polydispersität von 1.5.^[144,158] Die Ringspannung von [2]Silametalloccenophanen ist dagegen nicht mehr hoch genug, um eine Polymerisation zu begünstigen.^[233]

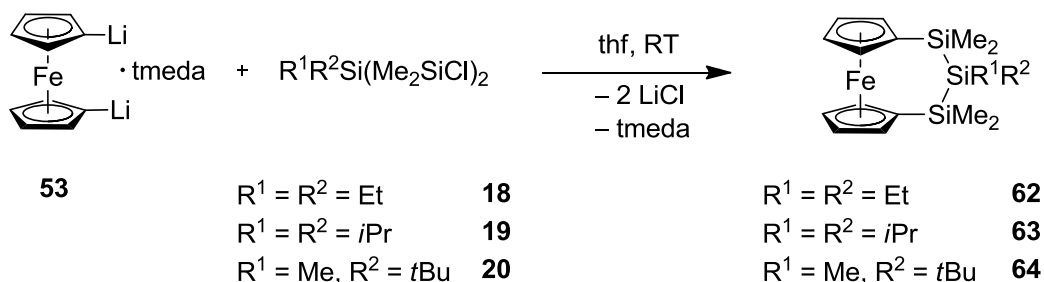


Schema 31: Polymerisation von **2**.

Um die Struktur von Trisilaferrocenophanen besser zu verstehen, sollen mit den in Kapitel II.1 beschriebenen 1,3-Dichlorotrisilanen **18** - **20** neue Trisilaferrocenophane synthetisiert werden und diese Synthese auch auf die höheren Homologe Ruthenium und Osmium ausgeweitet werden. Außerdem soll die Synthese von [2]Sila- und [1]Silametalloccenophanen auf Osmium ausgeweitet werden.

3.2.1 [3]Silametalloccenophane

Wie in Kapitel II.1 gezeigt, wurden verschiedene 1,3-Dichlorotrisilane dargestellt, die für die Umsetzung mit den 1,1'-dilithiierten Metalloccenen geeignet sind. Für die Synthese neuer [3]Silametalloccenophane wurden die 1,3-Dichlorotrisilane **18** – **20** bei Raumtemperatur in thf mit 1,1'-Dilithioferrocen (**53**) umgesetzt. Nach 16 h Rühren wurde das thf im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Hexan suspendiert und von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert (Schema 32).



Schema 32: Synthese der Trisilaferrocenophane **62** - **64**.

Das bei der Umsetzung von **53** mit $\text{Et}_2\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$ (**18**) entstandene Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum bei 120 °C gereinigt und das gewünschte Produkt **62** als orange-braunes Öl in 51% Ausbeute gewonnen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten zeigen die beiden Multiplettsignale für die Cp-Protonen bei 4.18 und 4.06 ppm, ein Triplett und ein Quartett für die Ethylprotonen bei 1.17 und 0.94 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 8.1 Hz sowie ein Singulett für die vier Methylgruppen bei 0.33 ppm. Im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum können zwei Signale bei -19.1 und -21.1 ppm beobachtet werden, wobei das Erstere mittels 2D-NMR-Spektroskopie ($^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -HMBC-Experimente) den an die Cp-Ringe gebundenen Siliciumatomen zugeordnet werden kann.

Das unsymmetrisch substituierte Produkt **64** konnte durch Säulenchromatographie über Silikagel mit Hexan in 41% Ausbeute als orangener Feststoff rein gewonnen werden. Durch die unsymmetrische Brücke spalten die Signale der Cp-Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weiter auf, weshalb drei Multipletts bei 4.18, 4.16 und 4.04 ppm für die 8 Protonen (Integralverhältnis 2:2:4) beobachten werden können. Das Signal der *tert*-Butyl-Gruppe kann bei 1.11 ppm, das der am gleichen Siliciumatom gebundenen Methylgruppe bei 0.41 ppm beobachtet werden. Für die diastereotopen Methylgruppen der am Kohlenstoffring gebundenen Siliciumatome können zwei Signale bei 0.42 und 0.30 ppm detektiert werden. Das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum zeigt auch für **64** zwei Signale. Das Signal bei -21.5 ppm kann den an den Kohlenstoffring gebundenen Siliciumatomen zugeordnet werden, während das Signal bei -23.1 ppm dem unsymmetrisch substituierten Siliciumatom zugerechnet werden kann.

63 mit zwei *iso*Propylgruppen am zentralen Siliciumatom konnte schließlich durch Sublimation bei 105 °C im Hochvakuum in 30% Ausbeute rein isoliert werden. Für diese Verbindung finden sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wieder die bekannten zwei Multipletts bei 4.18 und 4.04 ppm für die Cp-Protonen. Die α -Protonen der *iso*Propylgruppe können dem Septett

bei 1.28 ppm und die Methyl-Protonen dem Dublett bei 1.20 ppm zugeordnet werden, welche beide eine $^3J_{HH}$ -Kopplung von 6.4 Hz besitzen. Den 12 Methylprotonen an den äußeren Siliciumatomen kann wie bei **62** wieder ein Singulett zugeordnet werden (0.40 ppm). Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei -17.5 ppm für das mittlere Siliciumatom und bei -21.0 ppm für die beiden ringgebundenen Siliciumatome.

Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Hexanlösung gewonnen werden. **63** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ (Abbildung 24).

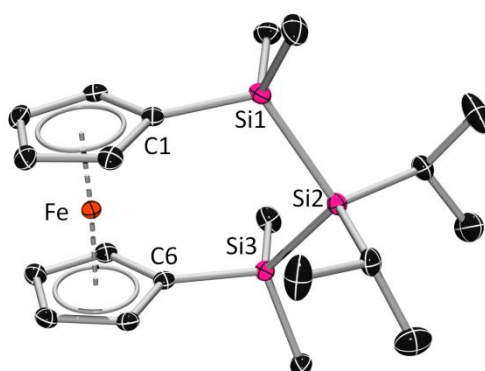
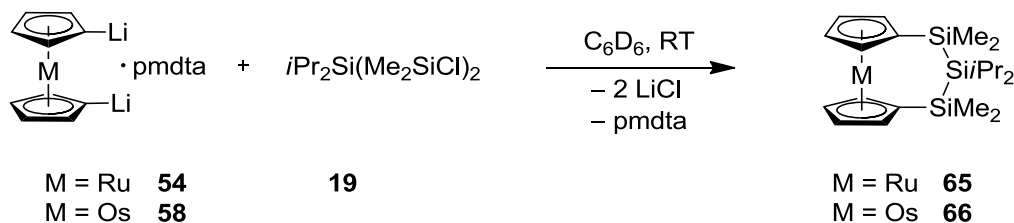


Abbildung 24: Molekülstruktur von **63**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–Si2 2.3581(7), Si2–Si3 2.3575(8), Si1–C1 1.867(2), Si3–C6 1.872(2), Si1–C_{Me} 1.877(2) und 1.886(2), Si3–C_{Me} 1.878(2) und 1.879(2), Si2–C_{iPr} 1.908(2) und 1.911(2), Si1–Si2–Si3 104.66(3), C1–Si1–Si2 113.37(5), C6–Si3–Si2 113.49(6).

Im Gegensatz zu den meisten gespannten Metallocenophanen mit einer ein- oder zweiatomigen Brücke, bei denen die Ringe zur Brücke hin geneigt sind, zieht die Trisilabrücke die *ipso*-Kohlenstoffatome auseinander. Dies resultiert in einem Kippwinkel $\alpha = -4.9^\circ$, was bedeutet, dass die Ringe von der Brücke weggeneigt sind. Die äußeren Siliciumatome sind aus der Cp-Ebene nach außen hin ausgelenkt, was in einem Winkel β von -5.3° resultiert. Während die beiden Cp-Ringe mit den äußeren Siliciumatomen nahezu gestaffelt stehen (3.0°), ist das mittlere Siliciumatom um 13° aus der Si1–Si3–Fe Ebene ausgelenkt. Der Centroid-Centroid-Abstand mit 3.287 Å, sowie die Si–Si-Abstände mit $2.3581(7)$ Å (Si1–Si2)

und 2.3575(8) Å (Si2–Si3) liegen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit denen von [2]Silaferrocenophan.^[158]

Anschließend wurde die gleiche Vorgehensweise wie für die Synthese von [3]Silaferrocenophan auf die höheren Homologen des Eisens angewandt. Für die Synthese des ersten [3]Silaruthenocenophans wurde 1,1'-Dilithioruthenocen·pmdta (**54**) mit *i*Pr₂Si(Me₂SiCl)₂ (**19**) in C₆D₆ umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, Suspendieren in Hexan und Abfiltrieren der Salze wurde das Rohprodukt im Hochvakuum bei 70 °C von allen Nebenprodukten befreit. [Ru(η^5 -C₅H₄)₂(SiMe₂)₂Si*i*Pr₂]-(**65**) konnte mit 42% Ausbeute als schwachbraunes Öl rein erhalten werden (Schema 33).



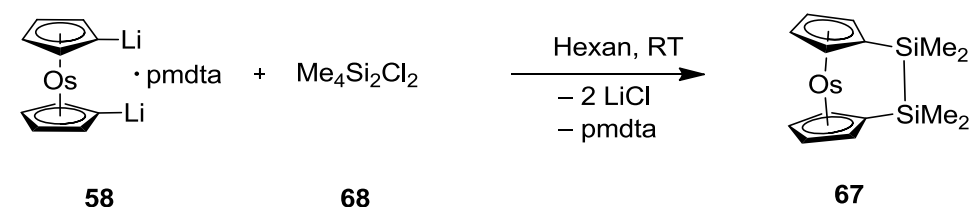
Schema 33: Synthese von **65** und **66**.

Die ¹H-NMR-Spektren zeigen die erwarteten Multiplets für symmetrische Metallocenophane bei 4.62 und 4.47 ppm für die Cp-Protonen, ein Septett und ein Dublett mit einer Kopplung von 6.8 Hz für die *iso*Propyl-Protonen bei 1.34 und 1.22 ppm sowie das Singulett für die Methylprotonen bei 0.37 ppm. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum kann das Signal bei –12.2 ppm mittels 2D-NMR-Spektroskopie dem *iso*Propyl-substituierten Si-Atom und das Signal bei –20.8 ppm den Si-Atomen am Cp-Ring zugeordnet werden.

Analog wurde aus dem 1,1'-Dilithioosmocen·pmdta-Addukt **58** und dem Dichlorodiisopropyltrisilan **19** [Os(η^5 -C₅H₄)₂(SiMe₂)₂Si*i*Pr₂] (**66**), das erste trisilaverbrückte Osmocenophan als schwachbraunes Öl in 19% Ausbeute dargestellt (Schema 33). **66** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum die erwarteten NMR-Signale die in ihren Verschiebungen nahezu denen von **65** entsprechen. Die Signale der Cp-Protonen können bei 4.62 ppm und 4.47 ppm, die der *iso*Propylgruppen bei 1.35 und 1.23 ppm sowie das Singulett für die Methylgruppen bei 0.40 ppm gefunden werden. Auch die ²⁹Si-NMR-Signale bei –12.4 und –20.9 ppm sind vergleichbar mit denen von **65**.

3.2.2 [2]Silaosmocenophan

Wie in der Einleitung zum Kapitel erwähnt, sind das [2]Silaferrocenophan und das [2]Silaruthenocenophan in der Literatur beschrieben worden.^[54,233] Allerdings gibt es bislang noch kein disilaverbrücktes Osmocenophan, beziehungsweise überhaupt kein [2]Osmocenophan. Um diese Lücke zu schließen, wurde **58** mit einem Äquivalent $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ in Hexan innerhalb von 16 h umgesetzt. Nach Sublimation bei 80 °C im Hochvakuum wurde $[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{SiMe}_2)_2]$ (**67**) mit 35% Ausbeute als farbloser, luft- und wasserstabiler Feststoff gewonnen (Schema 34). Dieser Komplex stellt das erste Beispiel eines Osmocenophans mit einer zweiatomigen Brücke dar.^[229]



Schema 34: Synthese von **67**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei 5.02 und 4.90 ppm, die dem AA'BB'-System der Cp-Protonen zugeordnet werden können. Des Weiteren kann das Singulett bei 0.19 ppm den Methylprotonen zugeordnet werden. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum findet sich ein Signal für die beiden äquivalenten Siliciumatome bei einer Verschiebung von -11.5 ppm. Eine DSC-Analyse von **67** zeigt ein endothermes Signal bei 142 °C welches dem Schmelzpunkt zugeordnet werden kann.

Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten bei -30 °C aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden (Abbildung 25). **67** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von farblosen Blöcken. Der Kippwinkel α ist mit 7.1° vergleichbar mit dem des Rutheniumderivats, welcher 7.8° beträgt^[233] und damit deutlich größer als bei der analogen Eisenverbindung **69** ($\alpha = 4.8^\circ$) ist.^[158] Der Centroid–Centroid Abstand entspricht mit 3.60 Å nahezu dem des Osmocens (3.61 Å)^[227] und die Si–Si-Bindung ist mit $2.367(1)$ Å vergleichbar mit der des Eisen- beziehungsweise Rutheniumanalogons ($2.351(1)$ Å und $2.770(2)$ Å). Wie durch den Torsionswinkel γ von 0.23° gezeigt, sind die Cp-Ringe nahezu perfekt gestaffelt angeordnet. Der intramolekulare Deformationswinkel δ beträgt 174.05° und die Auslenkung der Siliciumatome aus der Cp-Ebene (β) 12.99° .

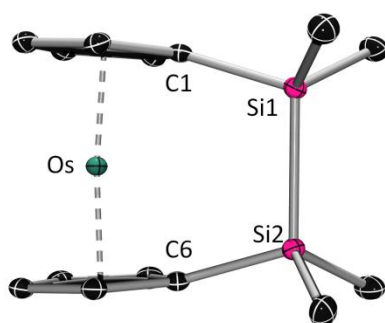
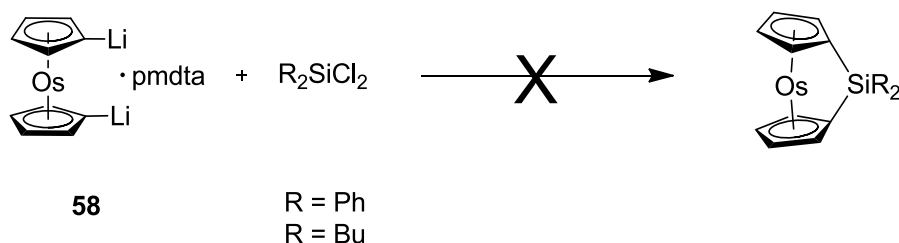


Abbildung 25: Molekülstruktur von **67**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–Si1 2.367(1), C1–Si1 1.881(3), C6–Si2 1.881(3), Si1–C_{Me} 1.871(3) und 1.872(3), Si2–C_{Me} 1.876(3) und 1.878(3), C1–Si1–Si2 106.83(8), C6–Si2–Si1 106.73(8).

3.2.3 Versuch der Synthese von [1]Silaosmocenophan

Angelehnt an die Synthese von Osborne *et al.* für das [1]Silaruthenocenophan^[234] wurde 1,1'-Dilithiosmocen (**58**) mit Diphenyldichlorosilan bei -78 °C in Hexan umgesetzt und nach Auftauen auf RT 10 Tage auf 100 °C erhitzt. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum konnte nur ein Produktgemisch verschiedener einfach und zweifach substituierter Osmocene beobachtet werden, welche jedoch nach Aufarbeitung nicht rein zu erhalten waren. Auch eine Umsetzung von **58** mit Dibutyldichlorosilan führte nicht zum gewünschten Ergebnis (Schema 35).

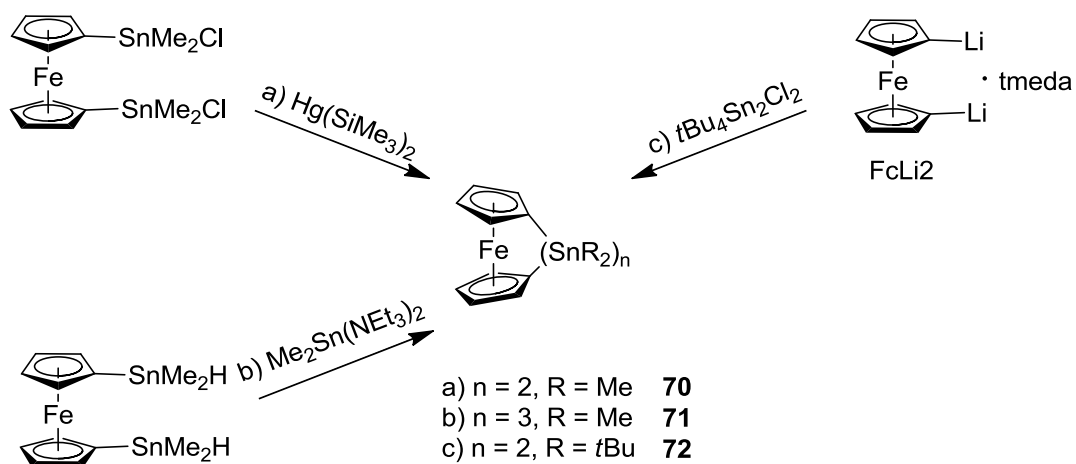


Schema 35: Versuch der Synthese von [1]Silaosmocenophanen.

In diesem Kapitel konnte die Synthese der neuen [3]Silaferrrocenophane **62** - **64** gezeigt, sowie die erste Einkristallröntgenstrukturanalyse eines solchen (**63**) im Kristall erhalten werden. Außerdem konnte die Synthese der ersten trisilaverbrückten Metallocenophane von Ruthenium (**65**) und Osmium (**66**) bewerkstelligt werden.^[228] Des Weiteren konnte die Synthese des ersten disilaverbrückten Osmocenophans (**67**), und damit des ersten Osmocenophans mit einer zweiatomigen Brücke gezeigt, sowie dessen Struktur im Kristall diskutiert werden.^[229]

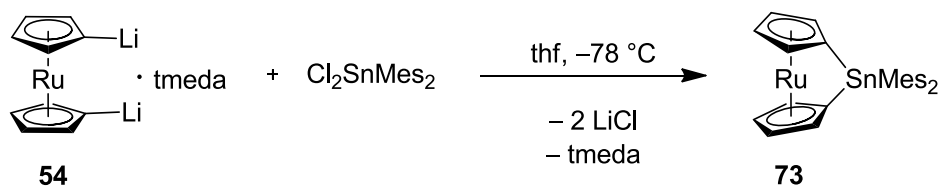
3.3 Zinnverbrückung

Für das höhere Homologe des Siliciums, Zinn, werden in der Literatur deutlich weniger Beispiele für entsprechend verbrückte Metallocenophane der Gruppe 8 genannt. Das erste Zinn-verbrückte Ferrocenophan war das [1]Stannaferrocenophan aus der Arbeitsgruppe von Ian Manners aus dem Jahr 1996. Durch Umsetzung von 1,1'-Dilithioferrocen mit $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ wurde das gespannte Metallocenophan in 65% Ausbeute erhalten.^[156] Im gleichen Jahr publizierten Wrackmeyer *et al.* die erfolgreiche Synthese von Tetramethyl[2]stanna- und Hexamethyl[3]stannaferrocenophan (**70**, **71**) durch die Reduktion von 1,1'-Bis(dimethylchlorostannyl)ferrocen mit $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ beziehungsweise die Reaktion von 1,1'-Bis(dimethylstannyl)ferrocen mit Bis(triethylamino)dimethylstannan (Schema 36a und b).^[55] Im Jahr 2010 wurde schließlich das Tetra-*tert*-butyldistannaferrocenophan (**72**) von Braunschweig *et al.* veröffentlicht, das durch eine Salzeliminierung aus 1,1'-Dilithioferrocen und dem dichlorierten Distannan dargestellt wurde (Schema 36c).^[70]



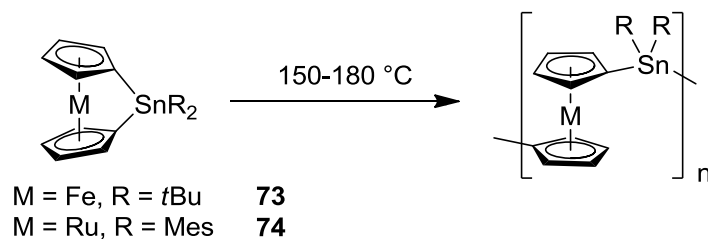
Schema 36: Synthese der bekannten [2]- und [3]Stannaferrocenophane **70**, **71** und **72**.

Von den höheren Homologen der 8. Gruppe ist bislang nur das 2004 von Manners *et al.* publizierte [1]Stannaruthenocenophan **73** bekannt (Schema 37).^[235]



Schema 37: Synthese von **73**.

Die [1]Stannametalloccenophane weisen durch ihre hohe Molekülspannung (**74**: α ca. 14.1° , **73** α ca. 20°) die Fähigkeit auf, ringöffnend zu polymerisieren (Schema 38). **74** polymerisiert bei 150°C zu einem Polymer mit hohem Molekulargewicht ($M_n = 8.3 \cdot 10^4$) und guter Polydispersität ($\text{PDI} = 1.6$).^[156] Durch Erhitzen von **73** auf 180°C konnten Manners *et al.* ein Polymer mit hohem Molekulargewicht ($M_n = 2.7 \cdot 10^5$) aber großer Polydispersität erhalten ($\text{PDI} = 2.28$).^[235]



Schema 38: Polymerisation von [1]Stannametalloccenophanen.

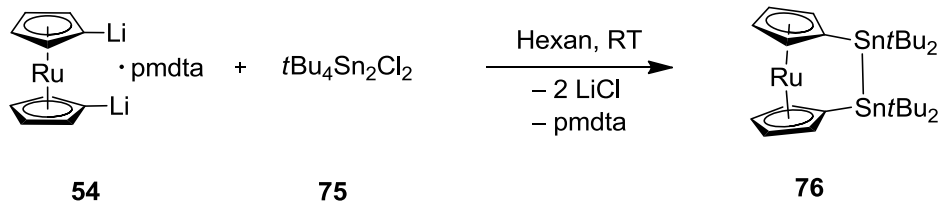
1977 wurde von Puff *et al.* die Insertion von elementaren Chalkogenen in die Zinn–Zinn–Bindung cyclischer Tetrastannane beschrieben.^[236] Herberhold *et al.* und Braunschweig *et al.* übertrugen diese Reaktivität auf [2]- und [3]Stannaferrocenophane.^[70,69,58]

Um die Chemie der Stannametalloccenophane zu erweitern, soll die Synthese von [2]Stannametalloccenophanen auf die 4. und 5. Periode ausgeweitet werden. Dafür soll [2]Stannaruthenocenophan und –osmocenophan synthetisiert und deren Verhalten gegenüber Chalkogenen untersucht werden.

3.3.1 [2]Stannametalloccenophane

1,1'-Dilithioruthenocen-pmdta-Addukt (**54**) reagiert mit $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ (**75**) in Hexan bei 0°C innerhalb von 16 h zum gewünschten Produkt $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{Sn}t\text{Bu}_2)_2]$ (**76**) (Schema 39). Nach Aufarbeitung und Kristallisation bei -30°C aus Pentan kann **76** in 24% Ausbeute gewonnen werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können wieder die zwei Multipletts für das AA'BB'-Spinsystem der Cp-Protonen bei 4.81 und 4.76 ppm sowie ein Singulett bei 1.45 ppm für die *tert*-Butylprotonen gefunden werden. Letzteres weist eine $^3J_{\text{HSn}}$ -Kopplung zu den NMR-aktiven Zinnisotopen ^{117}Sn und ^{119}Sn von 63 und 65 Hz auf sowie eine aufgelöste $^4J_{\text{HSn}}$ -Kopplung von 6 Hz. Im $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Spektrum findet sich ein Singulett bei 8.16 ppm für

die beiden äquivalenten Zinnatome der Brücke. Dieses weist eine $^1J_{\text{SnSn}}$ -Kopplung von 1925 Hz auf.



Schema 39: Synthese von **76**.

Eine DSC-Messung von **76** zeigt einen endothermen Schmelzpunkt bei 209 °C und ein exothermes Signal bei 279 °C (Abbildung 26). Dieses exotherme Signal kann ein Hinweis auf eine Polymerisationsreaktion sein. Deshalb wurde eine zweite DSC-Messung derselben Probe vorgenommen um den Schmelzpunkt des entstandenen Produktes zu ermitteln. Die zweite DSC-Messung zeigte ein endothermes Signal bei 231 °C, welches auch schon bei den DSC-Analysen von **72** zu finden war (Abbildung 26).^[237] Dieses Signal wurde entstandenem elementarem Zinn zugeordnet, welches bei der Zersetzung des Metallocenophans entsteht.^[237]

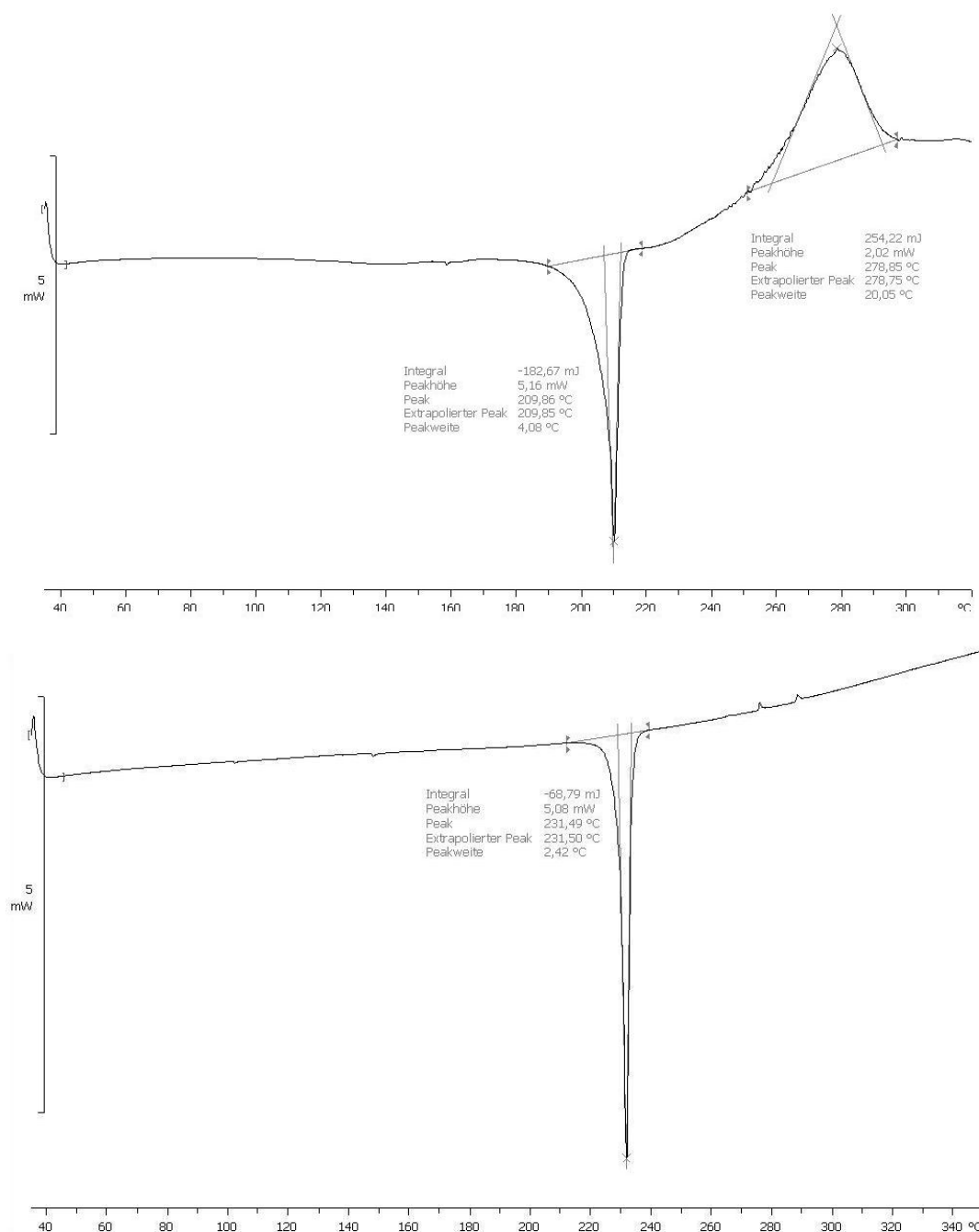


Abbildung 26: DSC-Messung von **76** (oben) und erneute Messung derselben Probe (unten).

Geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **76** können bei -30 °C aus einer gesättigten Pentanlösung gewonnen werden (Abbildung 27). **76** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von farblosen Blöcken. Mit 3.40° ist der Kippwinkel der Cp-Ringe zwar relativ klein, vor allem im Vergleich zum bekannten [1]Stannaruthenocenophan **73** mit $20 - 21^\circ$, aber trotzdem noch mehr als doppelt so groß wie in der vergleichbaren Eisenverbindung **72** ($\alpha = 1.40^\circ$).^[70] Der Kippwinkel β mit 8.29° und Torsionswinkel γ mit 11.04° sind ebenfalls größer wie die Winkel in **72** ($\beta = 7.6^\circ$, $\gamma = 9.9^\circ$).

Der Centroid-Centroid Abstand mit 3.626 Å und der Sn–Sn Abstand mit 2.8407(3) Å liegen im erwarteten Bereich.

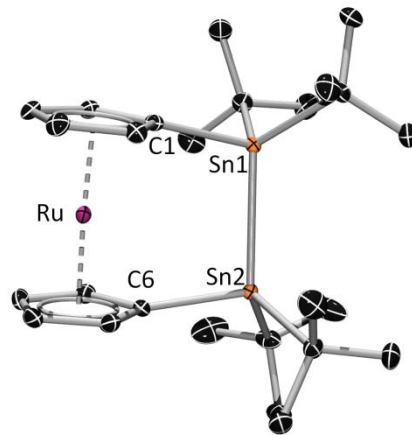
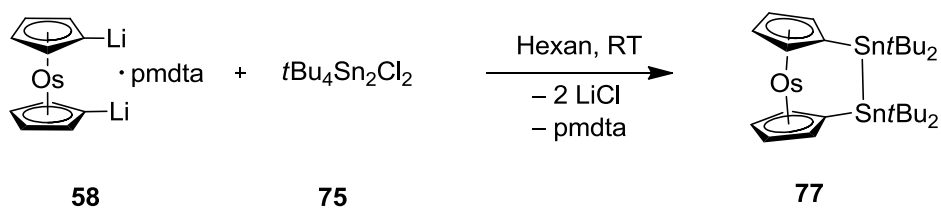


Abbildung 27: Molekülstruktur von **76**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Centroid–Centroid 3.626, Sn1–Sn2 2.8407(3), Sn1–C1 2.1637(17), Sn2–C6 2.1650(16), Sn1–C_{tBu} 2.2072(18) und 2.2113(17), Sn2–C'_{tBu} 2.1650(16) und 2.2048(17), C1–Sn1–Sn2 99.03(4), C6–Sn2–Sn1 99.25(4).

Auf die gleiche Weise wie **76** kann auch das Osmiumanalogon **77** gewonnen werden (Schema 40). Auch **77** zeigt die typischen zwei Multipletts für die vier Cp Protonen bei 5.10 und 4.90 ppm sowie ein Singulett für die neun *tert*-Butylprotonen bei 1.44 ppm mit $^3J_{\text{H}_{\text{Sn}}}$ -Kopplungen von 63 und 65 Hz (Abbildung 28).



Schema 40: Synthese von **77**.

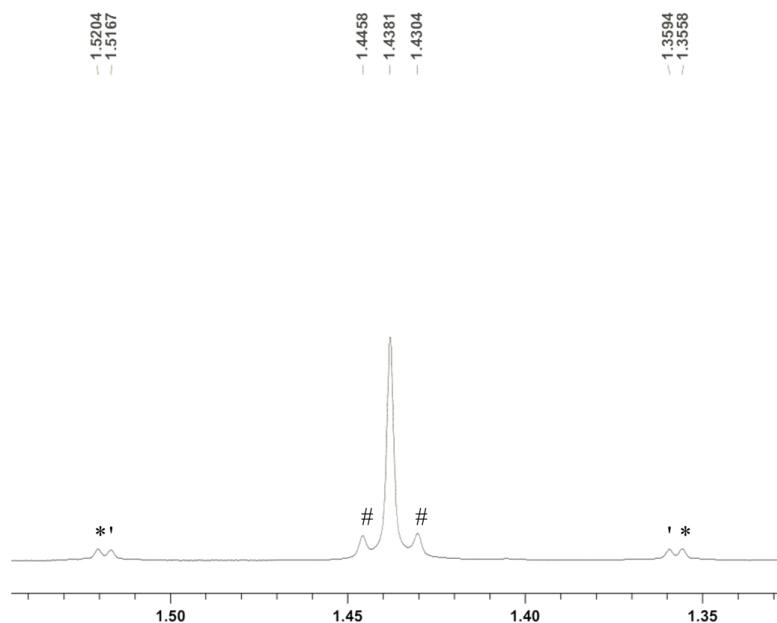


Abbildung 28: Ausschnitt auf dem ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , RT) von **77** mit dem Signal für die *t*Butyl-Protonen mit der $^3J_{\text{H119Sn}}$ (*), $^3J_{\text{H117Sn}}$ (') und der $^4J_{\text{HSn}}$ -Kopplung (#).

Das ^{119}Sn -NMR-Signal bei 21.32 ppm zeigt eine $^1J_{\text{SnSn}}$ -Kopplung von 2046 Hz (Abbildung 29). Damit kann bei [2]Stannametallophenanen der 8. Gruppe ein aufsteigender Trend beobachtet werden, der von **72** mit 1698 Hz über **76** mit 1925 Hz zu **77** ansteigt. Dieser Anstieg ist, wenn auch in geringerer Form, auch bei den [2]Stannametallophenanen der 4. Gruppe zu beobachten.^[197]

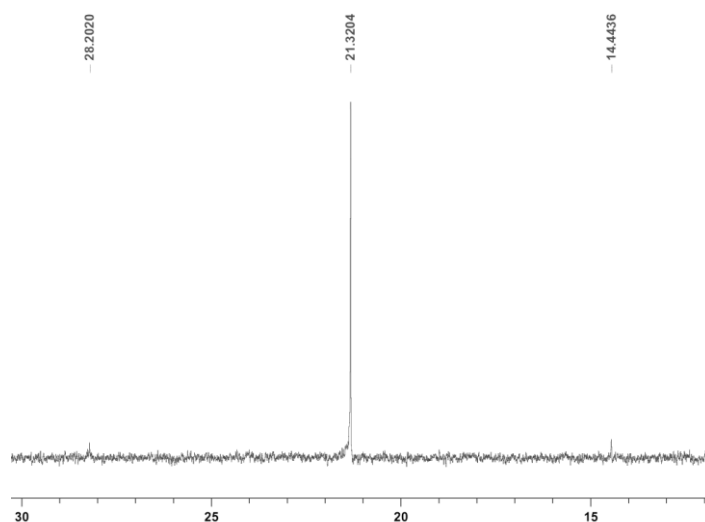


Abbildung 29: Ausschnitt aus dem ^{119}Sn -NMR-Spektrum (149 MHz, C_6D_6 , RT) von **77** mit den Satelliten der $^1J_{\text{SnSn}}$ -Kopplung.

Auch von **77** konnten geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse gewonnen werden, indem von einer gesättigten Pentanlösung langsam das Lösungsmittel entfernt wurde. **77** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von schwach gelben Blöcken (Abbildung 30).

Auch die Struktur von **77** zeigt nur einen geringen Kippwinkel von 3.6° . Der Sn-Sn-Abstand mit $2.853(2) \text{ \AA}$ und der Centroid-Centroid Abstand mit 3.649 \AA entsprechen nahezu den Abständen in **76** und liegen damit im erwarteten Bereich. Die Auslenkung β der Brückenatome aus der Cp-Ebene mit 8.7° und 9.1° sowie der Torsionswinkel γ mit 11.35° sind ebenfalls vergleichbar zu denen von **76**.

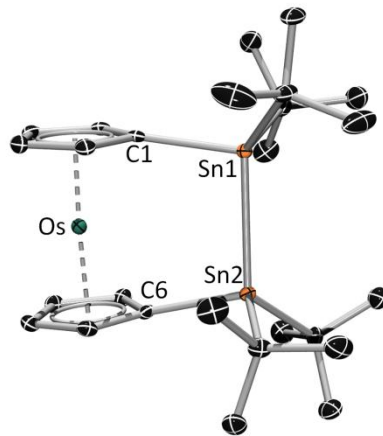


Abbildung 30: Molekülstruktur von **77**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Centroid-Centroid 3.649 , Sn1–Sn2 $2.8527(18)$, Sn1–C1 $2.1739(36)$, Sn2–C6 $2.1714(35)$, Sn1–C_{tBu} $2.2148(36)$ und $2.2203(36)$, Sn2–C_{tBu} $2.2189(35)$ und $2.2277(36)$, C1–Sn1–Sn2 $99.38(9)$, C6–Sn2–Sn1 $99.21(9)$.

Eine DSC-Analyse von **77** zeigt einen endothermen Schmelzpunkt bei $215 \text{ }^\circ\text{C}$ und ein exothermes Signal bei $260 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 31). Wie schon bei **72**^[237] und **76** zeigt eine erneute Messung derselben Probe wieder einen Schmelzpunkt bei $231 \text{ }^\circ\text{C}$, was auf einen Zerfall der Probe zu elementarem Zinn hindeutet.

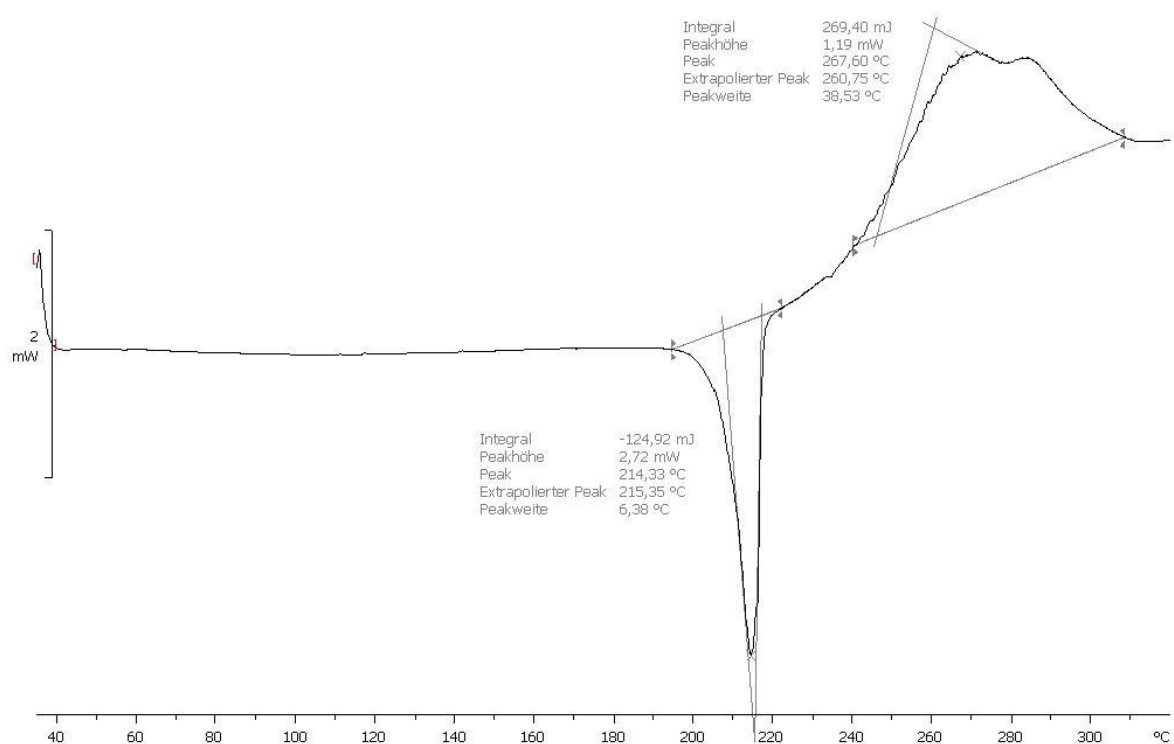
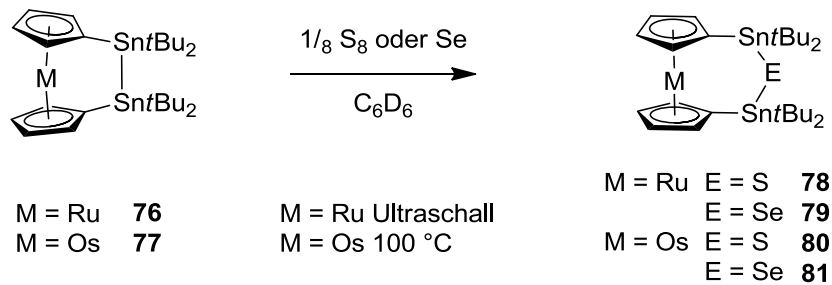


Abbildung 31: DSC-Messung von **77**.

3.3.2 Insertion von Chalkogenen in die Zinn-Zinn-Bindung

Die NMR-spektroskopische Kontrolle der Umsetzung von **76** mit zwei Äquivalenten elementarem Schwefel beziehungsweise Selen in C_6D_6 zeigt eine vollständige Umsetzung des Edukts nach 12 d bei 100 °C. Allerdings konnte durch Einsatz eines Ultraschallbads bei RT die Reaktionszeit auf 60 h reduziert werden. Die Umsetzung von **77** mit den Chalkogenen, ebenfalls in C_6D_6 , zeigt wie das Ferrocenophan keine Reaktion im Ultraschallbad, aber einen vollständigen Umsatz laut NMR-Spektroskopie nach 11 d bei 100 °C (Schema 41).



Schema 41: Insertion von Chalkogenen in die Zinn-Zinn-Bindung von **76** und **77**.

Eine drastische Beschleunigung der Reaktion konnte durch die Zugabe von einem Äquivalent pmdta erreicht werden. Die Insertion von Selen und Schwefel in die Zinn-Zinn-Bindung von **72**, **76** sowie **77** verläuft mit einem Äquivalent pmdta laut NMR-spektroskopischer Analyse innerhalb von 16 h bei 80 °C zur vollständigen Umsetzung. Interessanterweise bewirkt aber die Zugabe vom tmeda zur Reaktionslösung keine Beschleunigung der Reaktion (Tabelle 3).

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen und Dauer der Insertion von Chalkogenen in die Zinn-Zinn-Bindung der Metallocenophane (bis zum vollständigen Umsatz im NMR-Spektrum).

Metall	Chalkogen	Base	Temperatur	Zeit	Produkt
Fe	S		100 °C	5 d	82
	Se		100 °C	5 d	83
	Se	tmeda	100 °C	5 d	83
	Se	pmdta	80 °C	16 h	83
Ru	S		100 °C	12 d	78
	Se		100 °C	12 d	79
	S		Ultraschallbad	60 h	78
	Se		Ultraschallbad	60 h	79
	S	pmdta	80 °C	16 h	78
	Se	pmdta	80 °C	16 h	79
Os	S		100 °C	11 d	80
	Se		100 °C	11 d	81
	S	pmdta	80 °C	16 h	80
	Se	pmdta	80 °C	16 h	81

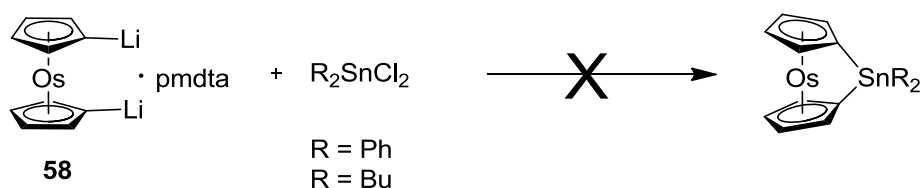
Die Insertion von Schwefel in die Zinn-Zinn-Bindung und die damit einhergehende Aufweitung der Brücke auf 3 Atome kann mittels NMR-Spektroskopie gut verfolgt werden. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **78** und **79** nur eine Verschiebung der Signale der vier Cp-Protonen in 3- und 4-Position um 0.1 ppm zu niedrigeren Frequenz im Vergleich zu **76** (4.70 ppm (**78**) und 4.69 ppm (**79**)). Die vier Cp-Protonen in 2- und 5- Position sind dagegen 0.23 ppm im Vergleich zu **76** zu niedrigeren Frequenzen verschoben (4.53 ppm (**78**) und

4.53 ppm (**79**)). Die *tert*-Butylprotonen sind mit einer Verschiebung von 1.41 ppm für beide Insertionsprodukte im Vergleich zu **76** nur minimal verschoben. Die deutlichsten Veränderungen lassen sich erwartungsgemäß im ^{119}Sn -NMR-Spektrum erkennen. So sind die Signale bei 26.27 (**78**) und 30.10 ppm (**79**) deutlich zu höherer Frequenz verschoben (**76**: 8.16 ppm). Außerdem wird die Zinn–Zinn-Kopplung durch den Einbau des Chalkogenatoms um eine Größenordnung im Vergleich zur Kopplung bei **76** verkleinert ($^2J_{\text{SnSn}} = 246$ Hz (**78**) und 220 Hz (**79**)). Dies ist vergleichbar zu den Befunden für das Eisenanalogon und durch die Ausweitung der Kopplung von einer $^1J_{\text{SnSn}}$ - zu einer $^2J_{\text{SnSn}}$ -Kopplung erklärbar.

Auch in den Osmiumverbindungen **80** und **81** lassen sich ähnliche Veränderungen in den NMR-Spektren erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum kann für beide Verbindungen eine Verschiebung der Cp Protonen in 3- und 4-Position um fast 0.20 ppm und in 2- und 5-Position um 0.22 ppm beobachtet werden. Die *tert*-Butylprotonen von **80** und **81** erfahren wie die der Rutheniumanaloge beide eine Verschiebung zu niedrigerer Frequenz um 0.3 ppm auf 1.41 ppm. Auch für diese beiden Verbindungen sind die deutlichsten Veränderungen in den ^{119}Sn -NMR-Spektren zu finden. Die Signale bei 29.9 ppm (**80**) und 26.6 ppm (**81**) sind im Vergleich zum Signal von **77** bei 21.32 ppm deutlich zu höherer Frequenz verschoben und die $^2J_{\text{SnSn}}$ -Kopplungen mit 235 Hz (**80**) und 208 Hz (**81**) sind auch wieder um eine Größenordnung kleiner als die der $^1J_{\text{SnSn}}$ -Kopplung von **77**.

3.3.3 Versuch der Synthese von [1]Stannaosmocenophan

58 wurde mit Diphenyl- und Dibutyldichlorostannan in Anlehnung an die Synthese von [1]Stannaruthenocenophan von Manners *et al.* umgesetzt (Schema 42).^[235] Hierfür wurde **58** in thf gelöst, bei tiefen Temperaturen mit dem jeweiligen Dichlorostannan versetzt und langsam auf RT erwärmt. In den ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösung wurden jedoch keine Signal für die gewünschten [1]Stannaosmocenophanen gefunden

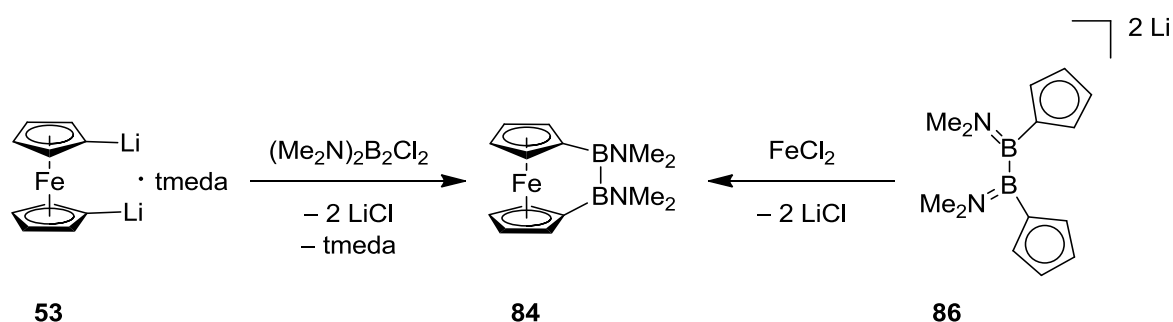


Schema 42: Versuch der Synthese von [1]Stannaosmocenophanen.

In diesem Kapitel konnte die Synthese, sowie die Molekülstrukturen der ersten [2]Stannametalloctenophane mit Metallen der 4. (Ruthenium, **76**) und 5. Periode (Osmium, **77**) gezeigt werden. Außerdem wurde ihre Reaktivität hinsichtlich der Insertion von Schwefel und Selen in die Zinn-Zinn-Bindung untersucht. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Insertion der Chalkogene in die Zinn-Zinn-Bindung der [2]Stannametalloctenophane der Gruppe 8 durch die Zugabe von pmdta drastisch beschleunigt werden kann.^[229]

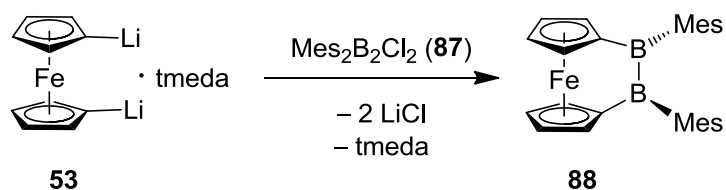
3.4 Borverbrückung

Die Synthese des ersten Diboraferrocenophans **84** wurde 1996 von Herberhold und Wrackmeyer publiziert.^[52] Dabei reagiert 1,1'-Dilithioferrocen (**53**) mit 1,2-Dichloro-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) (**85**) zum gewünschten Produkt **84** (Schema 43). 2007 konnte von Braunschweig *et al.* **84** durch eine *flytrap*-Synthese aus 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(lithiocyclopentadienid)diboran(4) (**86**) und Eisen(II)-chlorid dargestellt und die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden (Schema 43).^[185]



Schema 43: Syntheserouten für **84**.

2010 wurde von Braunschweig *et al.* das erste Diborametallophenan mit anderen Resten als Dimethylaminogruppen am Bor veröffentlicht. Durch die Umsetzung von **53** mit 1,2-Dichloro-1,2-dimesityldiboran(4) (**87**) konnte Dimesityldiboraferrocenophan (**88**) in guter Ausbeute erhalten werden (Schema 44).^[238]



Schema 44: Synthese von **88**.

Die ersten [1]Boraferrocenophane konnten 1997 von Braunschweig *et al.* synthetisiert werden. Mit einem Kippwinkel α von bis zu 32.4° sind sie die am stärksten gespannten Metallocene, die bisher in der Literatur bekannt sind.^[40,239] 2010 wurde von Nöth *et al.* die Synthese und die Molekülstruktur des ersten Triborametallophenans Tris(dimethylamino)triboraferrocenophan (**89**) publiziert, jedoch ohne weitere analytische Daten anzugeben. Dafür wurde Tris(dimethylamino)dichlorotriboran (**90**) mit Dilithioferrocen-tmeda-Addukt (**53**) zur Reaktion gebracht und **89** in 77% Ausbeute erhalten.

Dieses Metallocenophan weist aufgrund der dreiatomigen Brücke nur noch einen Kippwinkel von 1.9° auf (Abbildung 32).^[57]

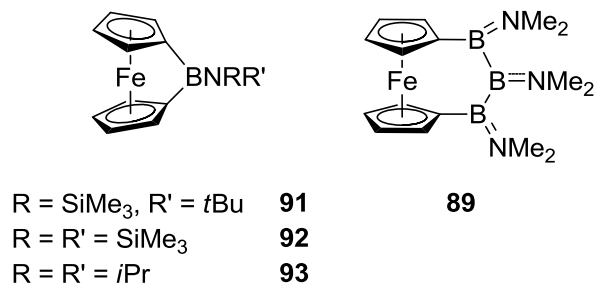
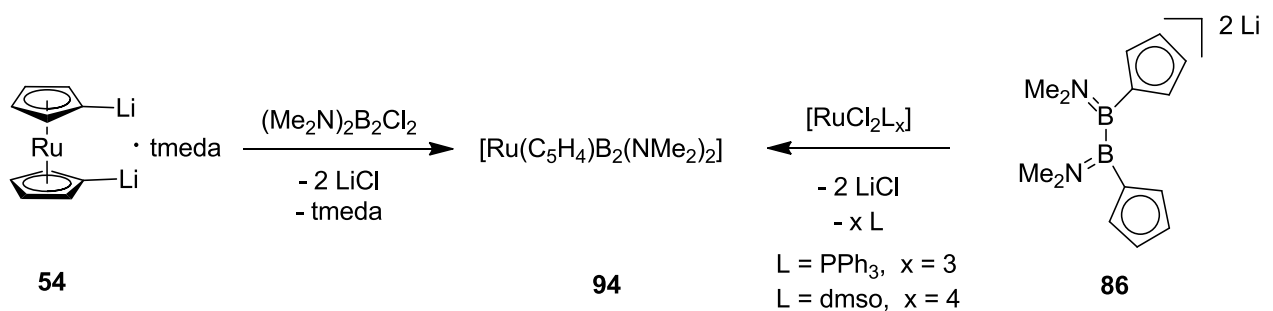


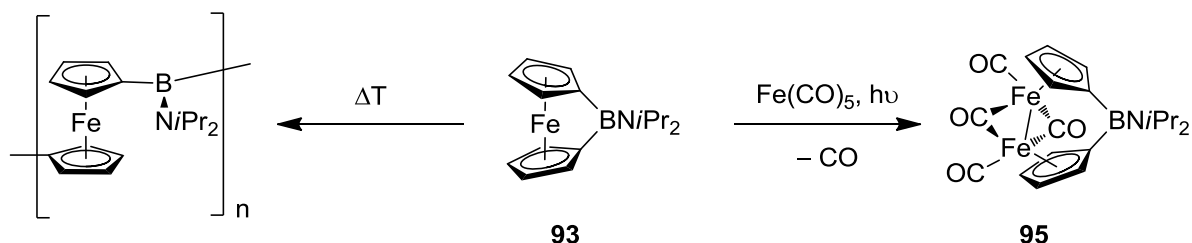
Abbildung 32: Die literaturbekannten [1]- und [3]Boraferrocenophane **91**, **92**, **93** und **89**.

Für die höheren Homologen des Eisens ist für eine Borverbrückung bislang nur der Versuch der Synthese von **94** bekannt. Wie in der Dissertation von R. Sigritz berichtet, wurde 1,1'-Dilithioruthenocen-tmeda-Addukt (**54**) mit Bis(dimethylamino)dichlorodiboran (**85**) umgesetzt (Schema 45).^[237] Als Produkt wurde ein gelbes Öl gewonnen, das neben dem Hauptprodukt noch Verunreinigungen enthielt, die nicht entfernt werden konnten. Die Signale der NMR-Spektren sprechen für eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2)_x]$ und sind im Vergleich zu den Signalen von **84** deutlich zu höherer Frequenz verschoben. Die Struktur konnte aber weder durch Elementaranalyse noch durch eine Kristallstruktur bestätigt werden. Die Umsetzung der dilithiierten Ligandenvorstufe 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(cyclopentadienidlithium)diboran(4) (**86**) mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ beziehungsweise $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ führt laut NMR-Spektroskopie zum gleichen Hauptprodukt, welches ebenfalls nicht sauber gewonnen werden konnte (Schema 45).^[237]



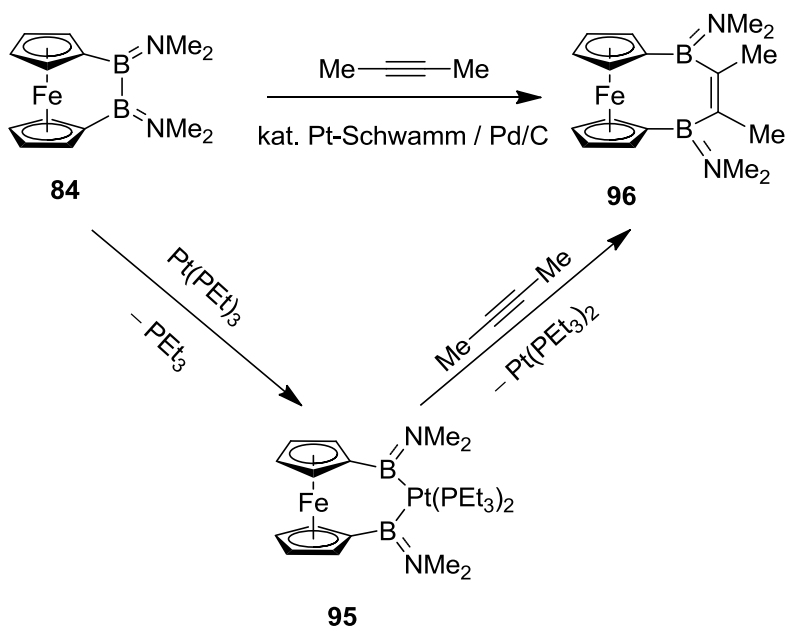
Schema 45: Versuchte Routen für die Synthese von **94**.

Borametalloferrocenophane weisen vielseitige Reaktivitäten auf. Die [1]Boraferrocenophane reagieren bei Erhitzen auf ca. 180-200 °C unter ringöffnender Polymerisation (ROP) zu Oligo- und Polymeren. Eine Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei gleichzeitiger UV-Belichtung liefert das Insertionsprodukt **95** durch eine Insertion des Eisenpentacarbonyls in die Fe-Cp-Bindung (Schema 46).^[239]



Schema 46: Reaktivität von **93**.

Bis(dimethylamino)diboraferrocenophan weist ebenfalls eine große Bandbreite an Reaktivitäten auf. So können sowohl Chalkogene^[70] wie auch Platin(0)-Verbindungen^[240] in die Bor-Bor-Bindung inseriert werden. Die Umsetzung der Platininsertionsprodukte mit Azobenzol,^[241] Alkinen (Schema 47),^[140] Dialkinen^[242] und Nitrilen^[139] liefert die jeweiligen Diborierungsprodukte, welche auch über homogene und, im Fall von Alkinen, über heterogene Platin- und Palladiumkatalyse zugänglich sind.

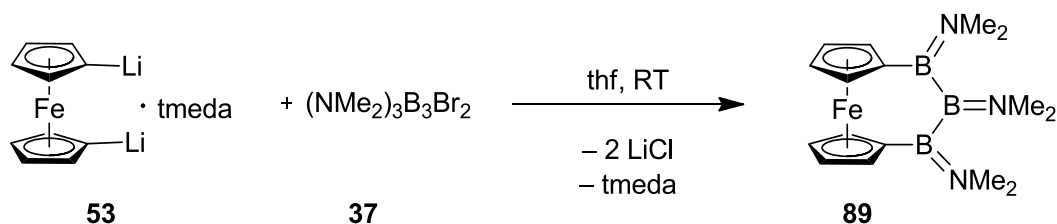


Schema 47: Katalysierte und stöchiometrische Diborierung von **84**.

Um die Chemie von $[n]$ Borametalloenophanen der höheren Homologe des Eisens näher zu untersuchen, sollen die bekannten Synthesen von $[n]$ Boraferrocenophanen auf Ruthenocen und Osmocen ausgeweitet werden. Da vom oben genanntem Triboraferrocenophan **89** keine spektroskopischen Daten vorliegen, soll auch diese Verbindung eingehender studiert werden. Außerdem soll die Reaktivität der neuen $[n]$ Borametalloenophane hinsichtlich einer Insertion in die Bor-Bor-Bindung untersucht werden.

3.4.1 [3]Borametalloenophane

Um die spektroskopischen Daten von **89** zu vervollständigen, wurde die Synthese von Nöth *et al.* mit dem in Kapitel II.1.2 beschriebenen **37** wiederholt und **89** als orangefarbenes Öl in 74% Ausbeute gewonnen (Schema 48).

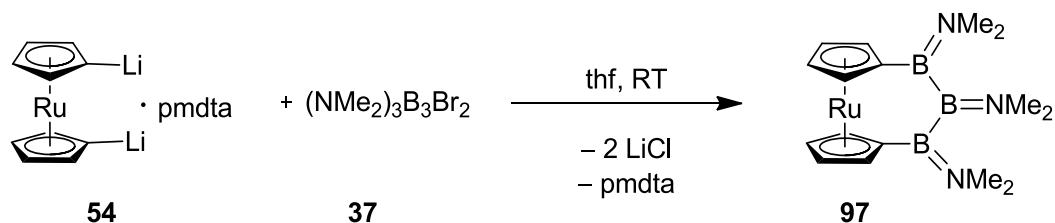


Schema 48: Synthese von **89**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **89** spalten die Cp-Protonen aufgrund der unsymmetrischen, dreiatomigen Brücke in vier Signalsätze auf, wobei drei der vier überlappen und deshalb nicht eindeutig zu trennen sind. So kann ein Signal bei 4.30 ppm, mit einer Integration von 6 und ein Signal bei 4.10 ppm mit einer Integration von 2 beobachtet werden. Die drei Dimethylaminogruppen ergeben drei getrennte Singulets bei 2.91, 2.81 und 2.74 ppm. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum finden sich zwei Signale bei 58.1 ppm (inneres Boratom) und bei 50.3 ppm (äußeres Boratom).

Zu beachten ist, dass bei (fast) allen Borametalloenophanen das borgebundene Kohlenstoffatom im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum durch quadrupolare Wechselwirkungen zwischen dem Bor- und dem Kohlenstoffatom sehr stark verbreitert ist, wodurch es kaum beziehungsweise nicht zu detektieren ist.^[243]

Auf ähnliche Weise wurden auch die höheren Homologe des Ferrocenophans **89** synthetisiert. So konnte in einem NMR-Experiment Tris(dimethylamino)-triboraruthenocenophan **97** durch die Reaktion von **54** mit **37** in C_6D_6 synthetisiert und in 17% Ausbeute als braunes Öl gewonnen werden (Schema 49).



Schema 49: Synthese von **97**.

Im Gegensatz zu **89** können bei **97** die ^1H -NMR-Signale für die 8 Cp-Protonen als 4 einzelne Multipletts mit einer Integration von je 2 bei 4.87, 4.84, 4.68 und 4.53 ppm gefunden werden (Abbildung 33). Die drei Signale mit einer Integration von je 6 Protonen für die NMe_2 -Gruppen können bei 2.81, 2.79 und 2.75 ppm gefunden werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum, zeigen sich wieder 2 Signale, bei 54.2 und bei 48.9 ppm, welche im Vergleich zu den Signalen von **89** deutlich zu niedrigerer Frequenz verschoben sind. Dabei kann das Signal bei 54.2 ppm dem mittleren Boratom und das Signal bei 48.9 den beiden äußeren Boratomen zugeordnet werden.

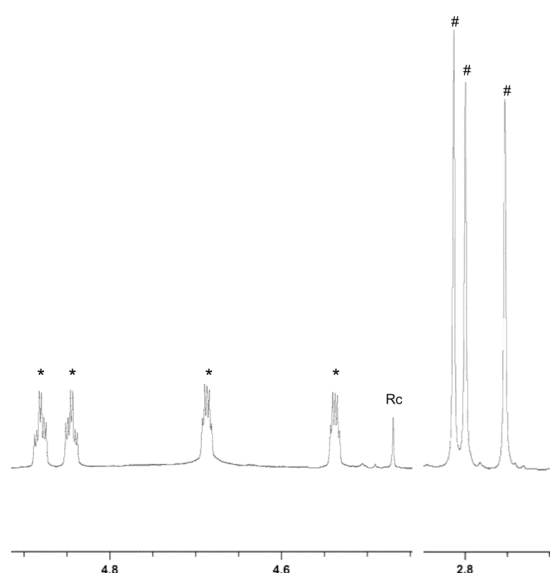
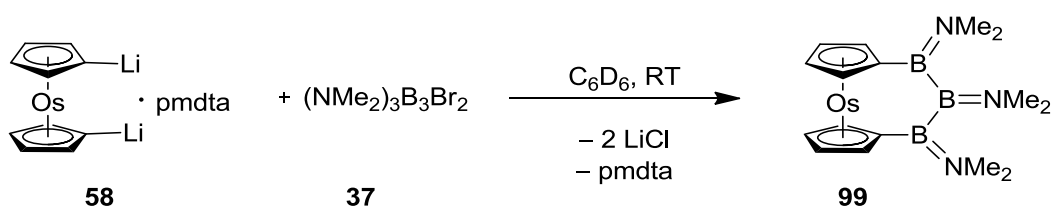


Abbildung 33: Die Cp-Signale (*) und die NMe_2 -Signale (#) von **97** im ^1H -NMR-Spektrum (Verschiebung in ppm) aufgenommen in C_6D_6 . Das Signal bei 4.47 kann geringen Verunreinigungen mit Ruthenocen (**98**) zugeordnet werden.

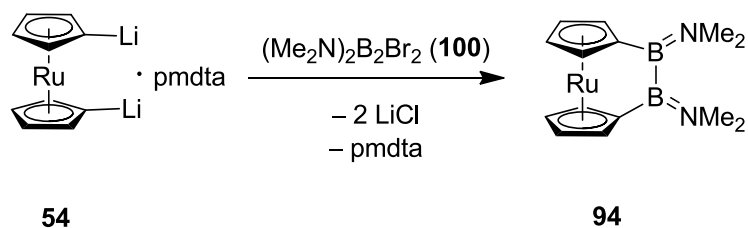
Die Umsetzung von 1,1'-Dilithiosmocen-pmdta-Addukt (**58**) mit dem Dibromotriboran **37** in einem NMR-Rohr in C_6D_6 lieferte **99** als braunes Öl in 10% Ausbeute (Schema 50). Auch im 1H -NMR-Spektrum von **99** können wieder die vier Multipletts für die acht Cp-Protonen beobachtet werden. Sie weisen eine Verschiebung von 5.10, 5.02, 4.83 und 4.66 ppm auf und können jeweils auf 2 integriert werden. Die NMe_2 -Gruppen können wieder den drei Singulets bei 2.73, 2.68 und 2.66 ppm zugeordnet werden. Der Trend, der im ^{11}B -NMR-Spektrum schon von **89** zu **97** bemerkt werden konnte, setzt sich bei **99** fort. Die Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum von **99** sind mit 50.7 und 41.1 ppm im Vergleich zu den Signalen von **89** noch weiter zu niedrigerer Frequenz verschoben als die Signale von **97**.



Schema 50: Synthese von **99**.

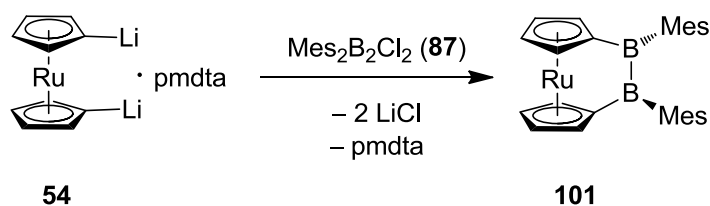
3.4.2 [2]Borametallophenane

Wie in der Einleitung zu Kapitel II.3.4 gezeigt, können [2]Borametallophenane auf zwei verschiedene Weisen dargestellt werden. Die Synthese über die *flytrap*-Methode und die Synthese ausgehend von dilithiierten Metallophenanen. Beide Synthesen eignen sich, wie R. Sigriz in seiner Dissertation gezeigt hat für die Synthese von **94**, welches allerdings als nicht analysenreines, gelbes Öl erhalten werden konnte.^[237] Deshalb wurde **54** mit pmdta als Hilfsbase für die Synthese von **94** verwendet, da es sich schon bei den [2]Stannametallophenanen als das Reagenz der Wahl erwiesen hat. Die Umsetzung des pmdta-Addukts von 1,1'-Dilithioruthenocen (**54**) mit Bis(dimethylamino)dibromodiboran(4) (**100**) in C_6D_6 lieferte nach Aufarbeitung ein gelbes Öl (Schema 51). Die 1H - und ^{11}B -NMR-Spektren sind vergleichbar den von R. Sigriz beschriebenen und ein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum konnte zusätzlich noch erhalten werden. Weder nach Destillation, Sublimation, Säulenchromatographie noch nach Kristallisationsversuchen aus verschiedenen Lösungsmitteln konnte das Hauptprodukt jedoch sauber isoliert werden.

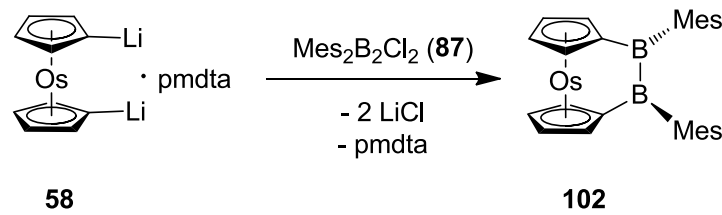
**Schema 51: Synthese von R**c**B2.**

Die Synthese des Osmiumanalogons durch die Umsetzung von **58** mit **37** in C_6D_6 zeigte in den NMR-Spektren nur Signale für eine Zersetzung.

Wird **54** mit Dimesityldichlorodiboran(4) **87** in C_6D_6 umgesetzt, kann nach 14 h Rühren, Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum, Aufnehmen des Rückstands in Pentan, Entfernen der unlöslichen Bestandteile und Kristallisation aus Pentan ein farblos-mikrokristalliner Feststoff in 12% Ausbeute gewonnen werden (Schema 52). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 6.83 ppm mit einer Integration von 4, das den Protonen des Mesitylrings zugeordnet werden kann. Die vier Multipletts bei 5.17, 4.97, 4.81 und 4.24 ppm mit einer Integration von je 2 können den Cp-Protonen zugeordnet werden. Die Signale bei 2.73 und 2.25 ppm mit einer Integration von 12:6 können den Methylgruppen der Mesitylreste zugeordnet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann nur ein Signal bei 61.8 ppm detektiert werden.

**Schema 52: Synthese von 101.**

Die Umsetzung des Diborans **87** mit **58** lieferte **102** einen farblosen Feststoff in 17% Ausbeute (Schema 53). Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann ein Signal bei 56.3 ppm für die Bor-Bor-Brücke gefunden werden. Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein Singulett bei 6.84 ppm für die Mesitylprotonen, vier Multipletts bei 5.23, 5.06, 4.64 und 4.44 ppm für die Cp-Protonen und zwei Singuletts bei 2.27 ppm und 2.19 ppm für die Methylprotonen auf.



Schema 53: Synthese von **102**.

Auch bei den dimesityldiboranverbrückten Metallocenophanen kann der gleiche Trend der Verschiebung der ^{11}B -NMR-Signale zu niedrigerer Frequenz wie bei den Triborametallocenophanen beobachtet werden. Die Eisenverbindung (**88**) weist ein ^{11}B -NMR-Signal bei 66.0 ppm auf, das Rutheniumanalogon (**101**) ist mit 61.8 ppm zu niedrigerer Frequenz verschoben und das Osmocenophan (**102**) weist nur noch eine ^{11}B -NMR-Verschiebung von 56.3 ppm auf. Im Gegensatz dazu zeigen die vier Signale der Cp-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum von der Eisen- zur Osmiumverbindung eine Verschiebung zu höherer Frequenz (**88**: 4.89, 4.36, 4.18 und 3.70 ppm, **101**: 5.17, 4.97, 4.81 und 4.24 ppm, **102**: 5.23, 5.06, 4.64 und 4.44 ppm).

Dieser Trend, der schon in den NMR-Spektren der Metallocene der Gruppe 8 zu beobachten ist, lässt sich über die ganze Breite der $[n]$ Borametallocenophane der Gruppe 8 feststellen. Die Signale der Cp-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum weisen eine Verschiebung hin zu höherer Frequenz, die ^{11}B -NMR-Signale dagegen weisen eine Verschiebung zu niedrigerer Frequenz auf, je weiter in der 8. Gruppe nach unten gegangen wird (Tabelle 4).

Um diesen Trend näher zu untersuchen wurden theoretische Berechnungen von Dr. Ashwini Phukan für **88** und **102** durchgeführt, um die Verbindungen auf eine mögliche Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und der Brücke hin zu untersuchen. DFT Berechnungen mit dem Program Gaussian09,^[245] BP86-^[244,245] und M062X-Funktional^[246] und dem def2-SVP Basissatz^[247] ergaben vergleichbare Strukturen zu denen im Kristall als Minima. Dies wurde durch eine Frequenzrechnung auf dem gleichen theoretischen Niveau bestätigt. Die Berechnung der ^{11}B -NMR-Verschiebungen ergab 63.4 ppm für **88** (Exp: 66.0 ppm) und 52.4 ppm (Exp: 56.3 ppm) für **102**. Es konnte jedoch keine Wechselwirkung zwischen den Metallatomen und den Boratomen der Brücke festgestellt werden.

Tabelle 4: ^1H - und ^{11}B -NMR-Verschiebungen der Metallocene und der $[n]$ Borametallophenane der 8. Gruppe.

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (1)	4.17 (10H)	
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (98)	4.47 (10H)	
$[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (57)	4.63 (10H)	
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{BNMe}_2)_2]$ (84) ^[52]	4.38 (4H), 4.26 (4H)	44.4
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{BNMe}_2)_2]$ (94)	5.05 (4H), 4.61 (4H)	41.6
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{BMes})_2]$ (88) ^[238]	4.89 (2H), 4.36 (2H), 4.18 (2H), 3.70 (2H)	66.0
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{BMes})_2]$ (101)	5.17 (2H), 4.97 (2H), 4.81 (2H), 4.24 (2H)	61.8
$[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{BMes})_2]$ (102)	5.23 (2H), 5.06 (2H), 4.64 (2H), 4.44 (2H)	56.3
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{BNMe}_2)_3]$ (89)	4.30 (6H), 4.10 (2H)	58.1, 50.3
$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{BNMe}_2)_3]$ (97)	4.87 (2H), 4.84 (2H), 4.68 (2H), 4.53 (2H)	54.2, 48.9
$[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{BNMe}_2)_3]$ (99)	5.10 (2H), 5.02 (2H), 4.83 (2H), 4.66 (2H)	50.7, 41.1

Von **102** konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei Raumtemperatur geeignete Einkristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse gewonnen werden. **102** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ in Form farbloser Blöcke (Abbildung 34). Der Kippwinkel α liegt mit 12.51° zwischen denen von **88** (10.5°) und **84** (12.8°), während der Deformationswinkel θ mit 173.6° etwas größer als der von **88** (173.4°) und über 3° größer als der von **84** (170.1°) ist.^[185,238] Trotzdem liegt die Verkippung von **102** deutlich unter der der $[1]$ Boraferrocenophane, welche mit Kippwinkeln α von 32.4° (**92**) und 31.4° (**93**) sowie intramolekularen Deformationswinkeln θ von 155.2° (**92**) sowie 155.9° (**93**) deutlich gespannter sind.

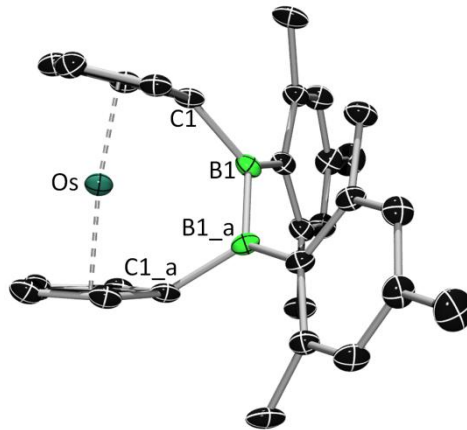
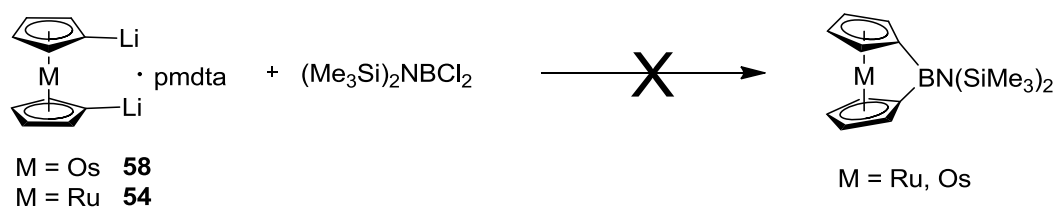


Abbildung 34: Molekülstruktur von **102**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Symmetrieverwandte Atompositionen sind mit *_a* angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Centroid–Centroid 3.609, B1–B2 1.710(6), C1–B1 1.594(4), B1–C_{Mes} 1.573(6).

Der Centroid-Centroid-Abstand ist mit 3.609 Å vergleichbar mit den entsprechenden anderen Osmocenophanen und damit deutlich größer als der Abstand in der analogen Eisenverbindung **102** (3.284 Å)^[238] sowie in **84** (3.272 Å).^[185] Der Bor-Bor-Abstand ist mit 1.710(6) Å dagegen vergleichbar zu dem von **102** (1.698(4) Å). Die Auslenkung der Brückenatome aus der Cp-Ebene β ist mit 33.64° signifikant größer als in **102** (25.3°), während der Torsionswinkel θ mit 159.9° annähernd gleich ist (**102**: 159.8°).

3.4.4 Versuche der Synthese von [1]Borametallocenophanen von Ruthenium und Osmium

Zur Synthese von [1]Borametallocenophanen von Ruthenium und Osmium wurde in Anlehnung an Braunschweig *et al.*^[40,239] **54** beziehungsweise **58** in Benzol mit (Me₃Si)₂NBCl₂ versetzt (Schema 54). Nach Aufarbeitung konnten in den NMR-Spektren keine Signale für die gewünschten [1]Borametallocenophane gefunden werden. Zudem gelang es nicht, die entstandenen Produkte voneinander zu trennen.

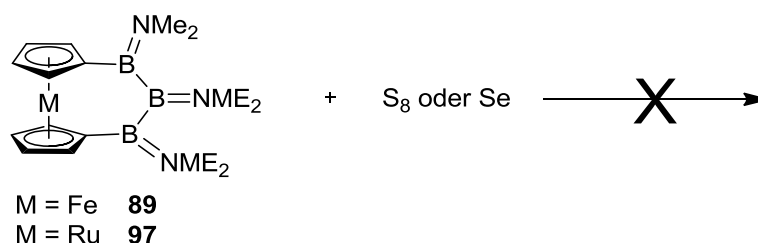


Schema 54: Versuch der Synthese von [1]Borametallocephenen von Ru und Os.

3.4.4 Insertionen in die Bor-Bor-Bindung

Wie in Kapitel II.3.4 erwähnt, können die Chalkogene Schwefel und Selen in die Bor-Bor-Bindung von **84** insertieren.^[70] Selbige Reaktivität sollte auf die in dieser Arbeit synthetisierten [*n*]Borametallocephenane (*n* = 2, 3) übertragen werden.

Bei der Umsetzung der Triborametallocephenane **89** und **97** mit elementarem Schwefel beziehungsweise rotem Selen bei bis zu 100 °C für mehrere Tage in einem J-Young-NMR-Rohr in C₆D₆ konnte keine Veränderung der Signale im ¹¹B- und ¹H-NMR-Spektrum festgestellt werden (Schema 55). Auch bei einer Umsetzung mit [Pt(PEt₃)₃] (**103**) zeigt **89** keine Reaktivität.

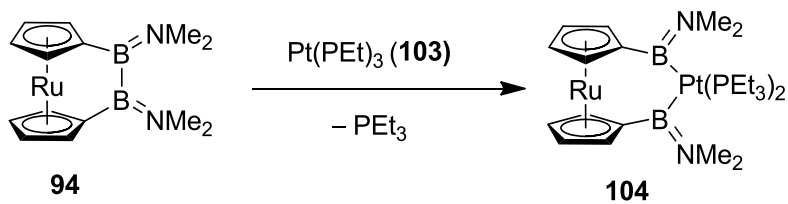


Schema 55: Versuch der Insertion von Schwefel beziehungsweise Selen in die Bor-Bor-Bindungen von **89** und **97**.

Ebenso unreaktiv gegenüber einer Insertion von Chalkogenen und **103** zeigte sich das [2]Boraruthenocenophan mit Mesitylresten an den Boratomen (**101**).

Im Gegensatz zu den unreaktiven [3]Borametallocephenanen und dem mesitylsubstituierten [2]Boraruthenocenophan (**101**) zeigt das Bis(dimethylamino)diboraruthenocenophan (**94**) eine Reaktion mit **103**. Hierfür wurde der farblose Feststoff [Pt(PEt₃)₄] im Hochvakuum für eine Stunde auf 50 °C erhitzt, wodurch sich unter PEt₃-Abspaltung der reaktive [Pt(PEt₃)₃]-Komplex (**103**) als rotes Öl bildete. Zu diesem wurde Diboraruthenocenophan **94** gelöst in

C_6D_6 gegeben und die Lösung für 2 Tage auf 60 °C erwärmt (Schema 56). **104** konnte als farbloser Feststoff in 20% Ausbeute gewonnen werden.



Schema 56: Oxidative Addition von **103** in die Bor-Bor-Bindung von **94**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann die Umsetzung sehr gut beobachtet werden. **104** weist ein Signal bei 9.46 ppm mit einer $^1J_{PtP}$ -Kopplung von 1040 Hz auf, während $Pt(PEt_3)_3$ eine Verschiebung von 41.95 ppm ($^1J_{PtP} = 4200$ Hz) aufweist. Im Gegensatz zum Insertionsprodukt von **103** in die Bor-Bor-Bindung von Diboraferrocenphan (**84**), ändert sich die ^{11}B -NMR-Verschiebung von **104** im Vergleich zu **94** kaum. Auch im 1H -NMR-Spektrum ändert sich bis auf die Signal der Ethylgruppen kaum etwas.

In diesem Kapitel konnte die Synthese der Tris(dimethylamino)triborametallophenane von Ruthenium (**97**) und Osmium (**99**), sowie die NMR-spektroskopischen Daten von **89** gezeigt werden. Außerdem konnte die Synthese der Dimesityldiborametallophenane **101** und **102** bewerkstelligt sowie die Struktur von **102** im Kristall untersucht werden. Des Weiteren konnte die Insertion von $Pt(0)$ in die Bor-Bor-Bindung von **94** NMR-spektroskopisch untersucht werden.

4 Metallocenophane der Gruppe 9 und 10

Während Metallocenophane der 8. Gruppe für alle Metalle der Gruppe und mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Brücken bekannt sind, ist die Auswahl an bekannten Metallocenen der 9. und 10. Gruppe gering. Bei Raumtemperatur stabile Metallocene gibt es nur von den Metallen der ersten Periode, Cobalt und Nickel sowie ein dikationisches Metallocen des Platins.^[248]

Da Metallocene der Gruppe 9 und 10 nicht deprotoniert werden können,^[91] wird zur Erzeugung von Metallocenophanen dieser Metalle meist die *flytrap*-Methode verwendet. Hierfür wird, wie in Kapitel I.3 erwähnt, der dianionische, verbrückte Ligand mit dem Metallsalz umgesetzt. So war es bisher möglich, Cobaltocenophane mit [4]Dicarbadiamino- (**105**),^[249] [n]Carba- (n = 2 (**106**) und n = 3 (**107**))^[250,251,155] und [2]Silabrücke (**108**)^[252] darzustellen (Abbildung 35).

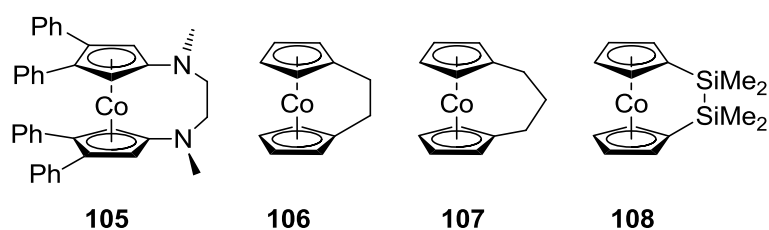
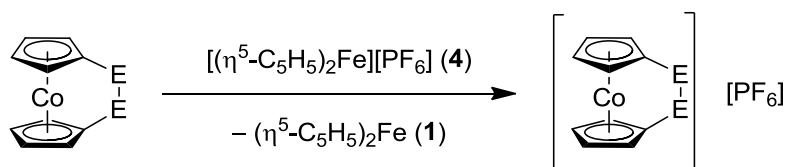


Abbildung 35: Literaturbekannte Cobaltocenophane **105** - **108**.

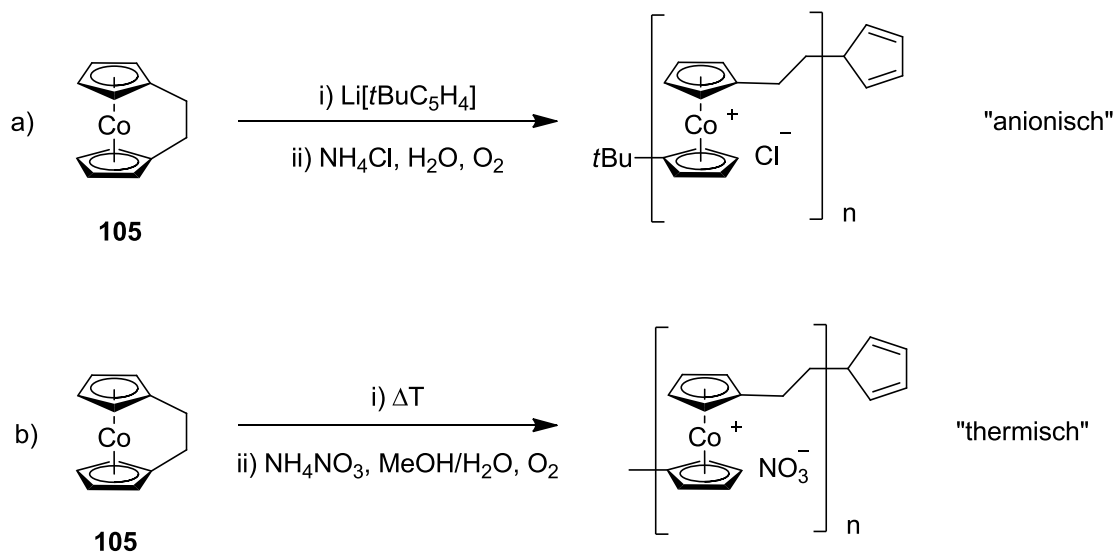
Cobaltocen, ein Komplex mit 19 Valenzelektronen (VE), ist paramagnetisch und daher nur beschränkt mittels NMR-Spektroskopie charakterisierbar. Jedoch gibt er sehr leicht ein Elektron ab, wodurch ein diamagnetisches 18 VE-Cobaltoceniumion erhalten wird. Diese Reaktivität ist von den meisten Cobaltocenophanen bekannt (Schema 57).^[155,251,252]



Schema 57: Oxidation eines Cobaltocenophans mit Ferroceniumhexafluorophosphat (**4**).

Daneben zeigen Cobaltocenophane noch weitere interessante Reaktivitäten. Wie von Manners *et al.* gezeigt, polymerisiert **106** sowohl anionisch (Schema 58a) als auch thermisch

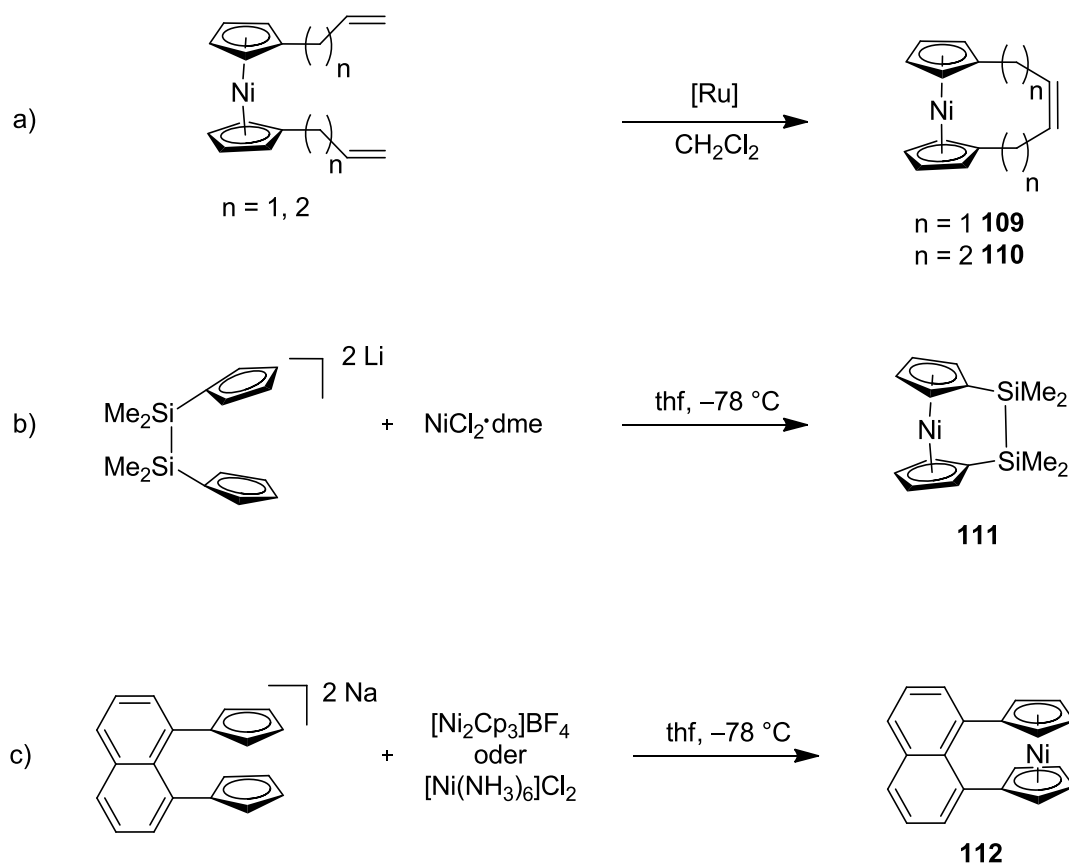
(Schema 58b), um nach Aufarbeitung Cobaltocenium-Oligomere beziehungsweise Polymere zu liefern.^[154]



Schema 58: Polymerisation von Dicarbacobaltocenophan (**106**).

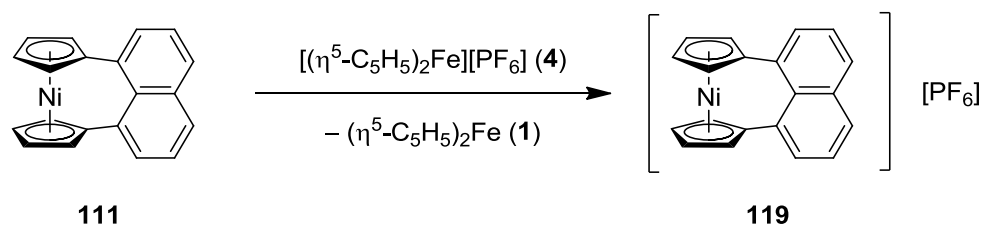
Von den Nickelocenophanen gibt es bislang nur vier Derivate. Das [4]Carbanickelocenophan **109** und das [6]Carbanickelocenophan **110** wurden von Buchowicz *et al.* durch eine mit dem Grubbs-Katalysator katalysierte Ringschlussmetathese aus 1,1'-Bisalkenylnickelocen dargestellt (Schema 59a).^[82] Das [2]Silanickelocenophan **111** wurde von Braunschweig *et al.* aus der dilithiierten Ligandenvorstufe Dicyclopentadienyltetramethyldisilan und Nickel(II)-chlorid dargestellt (Schema 59b).^[253] Ebenfalls über die *flytrap*-Route wurde das naphthalenverbrückte [3]Nickelocenophan **112** von Görlitz *et al.* dargestellt (Schema 59 c).^[254]

Nickelocenophan besitzt 20 Valenzelektronen. Werden die MOs, ausgehend vom 18 VE-Komplexe Ferrocen (Kapitel I.2 Abbildung 6) mit zwei Elektronen aufgefüllt, werden nach der Hundt'schen Regel die beiden entarteten e^*_{1g} Orbitale mit je einem ungepaarten Elektron besetzt. Daraus resultiert ein Triplettzustand der dem Nickelocen und den Nickelocenophanen paramagnetischen Charakter verleiht. Dies spiegelt sich in den NMR-Spektren deutlich wider. Nickelocen weist im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei sehr niedriger Frequenz (-254 ppm in $\text{D}_8\text{-thf}$) auf.^[255]



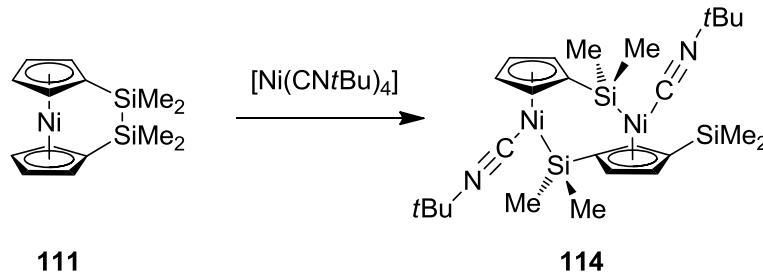
Schema 59: Synthese der literaturbekannten Nickelocenophane **109**, **110**, **111** und **112**.

Anders als die Cobaltocenophane sind die Nickelocenophane nur wenig untersucht. Die einfache Oxidation des 20 Valenzelektronen Nickelocenophanes zum 19 VE-Komplex ist bislang nur für **112** beschrieben,^[256] während die zweifache Oxidation zum 18 VE-Komplex bislang nicht literaturbekannt ist (Schema 60).



Schema 60: Oxidation von **112** zum 19 VE-Nickelocenophan **113**.

Braunschweig *et al.* zeigten, dass Disilanicenocphan (**111**) mit $[\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$ unter Bruch der Si–Si-Bindung zum diamagnetischen zweikernigen Halbsandwichkomplex **114** reagiert (Schema 61).^[253]



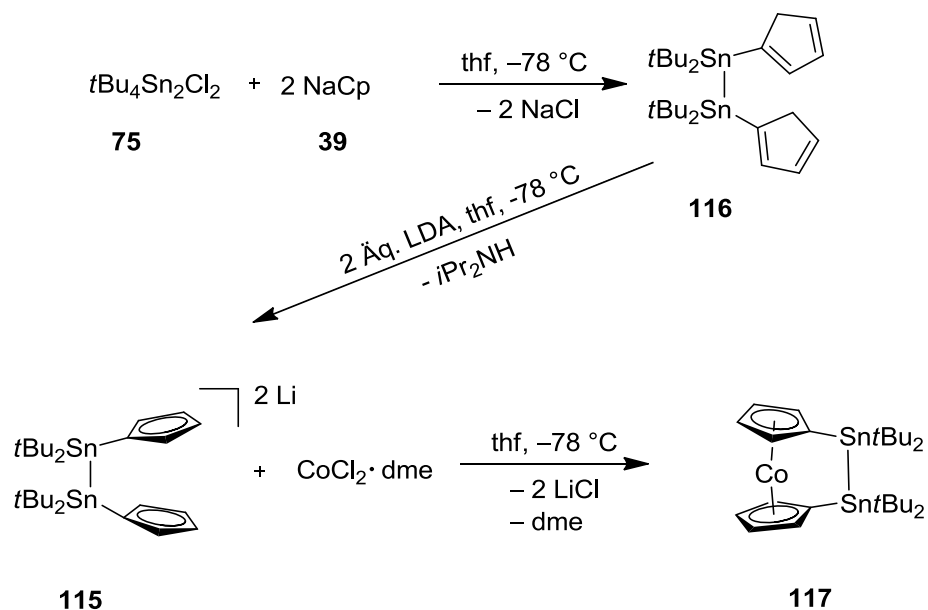
Schema 61: Umsetzung von **111** mit $[\text{Ni}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$.

Um die Chemie der Cobalt- und Nickelocenophane weiter zu untersuchen, sollen mit der von Braunschweig *et al.* beschriebenen dilithiierten Ligandenvorstufe 1,2-Bis(lithio-cyclopentadienid)-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldistannan (**115**) [2]Stannametalocenophane von Cobalt und Nickel synthetisiert und deren Oxidationsverhalten studiert werden.

4.1 [2]Stannacobaltocenophane

4.1.1 Tetra-*tert*-butyldistannacobaltocenophan

Für die Synthese von Tetra-*tert*-butyldistannacobaltocenophan wurde der Ligand **116** nach Literaturvorschrift aus 1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldistannan (**75**) und zwei Äquivalenten $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ (**39**) dargestellt und anschließend mit LDA bei 0 °C zu **115** umgesetzt.^[197] Eine Umsetzung mit $\text{CoCl}_2\cdot\text{dme}$ in thf bei -78 °C und anschließende Sublimation lieferte **117** in 62% Ausbeute in Form brauner Kristalle (Schema 62).



Schema 62: Synthese von **116**, **115** und **117**.

Aufgrund des Paramagnetismus des 19 VE-Komplexes konnten keine auswertbaren NMR-Spektren au\u00dfers einem ^1H -NMR-Spektrum erhalten werden. Das Singulett bei 1.9 ppm kann den *tert*-Butylprotonen zugeordnet werden, w\u00e4hrend die breiten, stark zu niedriger Frequenz verschobenen Signale bei -1.2 und -57.9 ppm, mit einer Integration von jeweils 4 den Cp-Protonen zugeordnet werden k\u00f6nnen. Diese Werte liegen in guter \u00dcbereinstimmung mit der literaturbekannten Disilaverbindung **108**.^[252]

Geeignete Kristalle f\u00fcr die Einkristallr\u00f6ntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Verdampfen einer ges\u00e4ttigten Pentanl\u00f6sung gewonnen werden. **117** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form brauner Bl\u00f6cke (Abbildung 36). Der Kippwinkel α von 2.64° ist sehr gering, womit die beiden Cp-Ringe fast parallel stehen. Die beiden Zinnatome der Br\u00fccke ragen um 7.4° aus den Cp-Ebenen heraus und der intramolekulare Deformationswinkel θ zeigt mit 177.2° eine fast vollst\u00e4ndige Linearit\u00e4t zwischen den Centroiden und dem Metall. Der Torsionswinkel γ mit 12.87° und der Zinn-Zinn-Abstand mit $2.8369(3)$ \u00c5 sind vergleichbar mit denen der distannaverbr\u00fcckten Metallocenophane mit Metallen der 8. Gruppe (**76** und **77**).

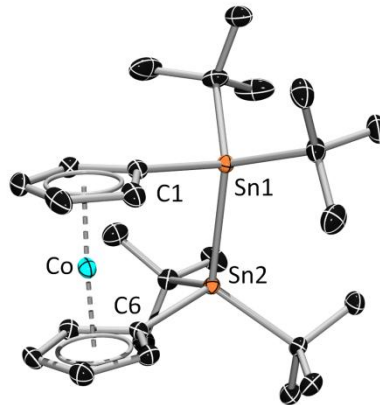


Abbildung 36: Molekülstruktur von **117**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Centroid–Centroid 3.441, Sn1–Sn2 2.8369(3), Sn1–C1 2.153(2), Sn2–C6 2.159(2), Sn1–C_{tBu} 2.212(3) und 2.204(3), Sn2–C_{tBu} 2.211(2) und 2.2207(3), C1–Sn1–Sn2 98.00(6), C6–Sn2–Sn1 97.76(7).

Die elektrochemischen Untersuchungen von **117** wurden in thf mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ([Bu₄N][PF₆]) als Leitsalz durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm zeigt eine reversible Oxidation bei –1.32 V (gegen Fc/Fc⁺) sowie eine reversible Reduktion bei –2.43 V (Abbildung 37). Diese sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Potentialen von Cobaltocen (–1.3 und –2.2 V)^[257,258,259] sowie mit denen des von Braunschweig *et al.* synthetisierten Disilacobaltocens **108** (–1.27 und –2.40 V)^[252].

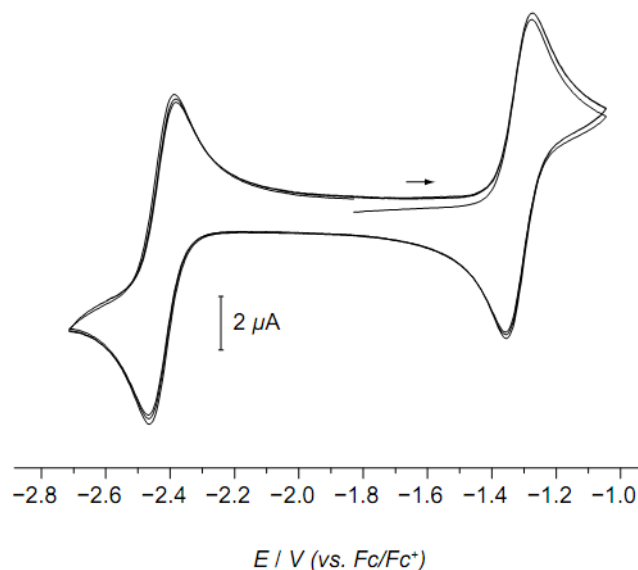


Abbildung 37: Cyclovoltammogramm von **117** in 0.1 M [Bu₄N][PF₆]-Lösung in thf mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mVs⁻¹.

Das ESR-Spektrum von **117** zeigt das erwartete Spektrum für ein 19 VE-Cobaltocenophan mit einem Co(II) Zentrum und effektivem Elektronenspin S von $\frac{1}{2}$ (Abbildung 38). Die spektralen Parameter stimmen aufgrund der rhombischen Symmetrie ($g_x \neq g_y \neq g_z$) und der Größe der Hyperfeinkopplungen zu ⁵⁹Co(II) ($I = 7/2$) gut mit der Struktur überein. Die Spin-Hamilton-Parameter mit $g_x = 2.147$, $g_y = 2.063$, $g_z = 1.881$ sind vergleichbar mit denen von Disilacobaltocenophan **111** ($g_x = 2.084$, $g_y = 2.005$, $g_z = 1.914$). Die Hyperfeinkopplungen, als magnetische Kopplung zwischen ungepaarten Elektronen und Kernspins, können im ESR-Spektrum als Abstände zwischen zusammengehörenden Signalen bestimmt werden. Für **117** betragen diese $A_x = 432$ MHz, $A_y = 67$ MHz und $A_z = 154$ MHz.

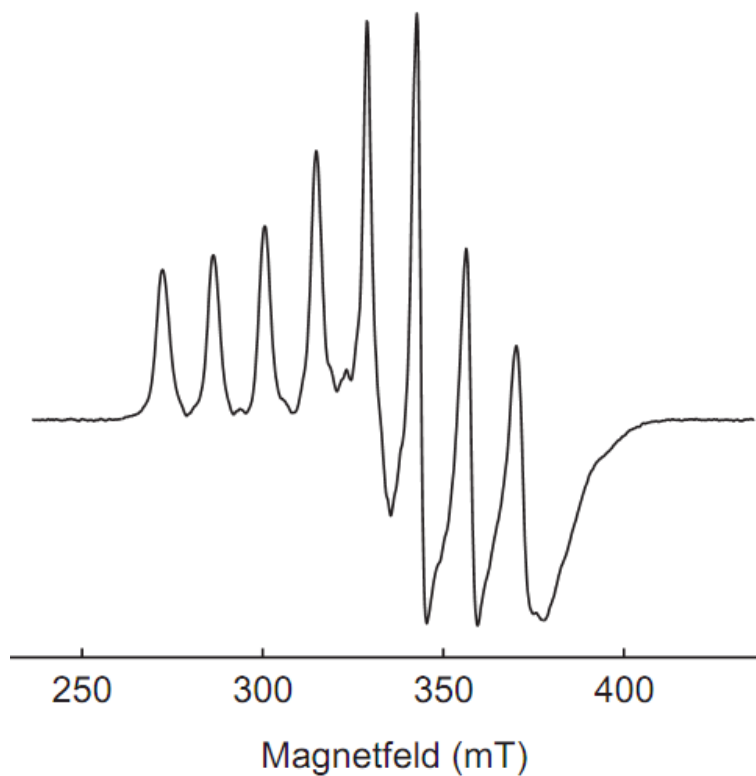
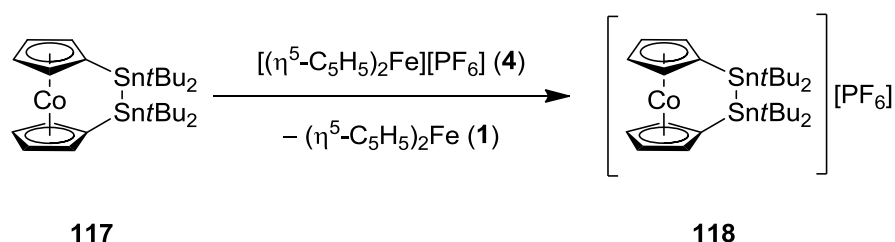


Abbildung 38: ESR-Spektrum von **117** in Toluol bei 70 K.

4.1.2 Tetra-*tert*-butyldistannacobaltocenophan-Kation

Wie in der Einleitung zu Kapitel II.4 erwähnt, geben die Cobaltocenophane mit ihren 19 Valenzelektronen sehr leicht ein Elektron ab, um einen stabilen 18 Valenzelektronenkomplex zu bilden. Durch die Untersuchung von **117** mittels CV-Messungen beziehungsweise Untersuchung des elektrochemischen Oxidationspotentials wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ (**4**) als geeignetes Oxidationsmittel ausgewählt. Für die Einelektronenoxidation wurde **117** mit 0.9 Äquivalenten des tiefblauen **4** versetzt. Nach wenigen Minuten konnte ein Farbumschlag von blau zu dunkelbraun beobachtet werden, wodurch die vollständige Reduktion von **4** zu Ferrocen erkennbar ist. Durch den Einsatz eines Unterschusses an Oxidationsmittel konnte das entstehende Ferrocen (**1**) mit Resten an **117** mit Pentan extrahiert werden, um das unlösliche Cobaltoceniumsalz **118** in 62% Ausbeute sauber zu gewinnen.



Schema 63: Oxidation von **117** mittels **4**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Signale für einen diamagnetischen 18 Valenzelektronen *ansa*-Cobaltoceniumkomplex. Das ^1H -Spektrum zeigt zwei schlecht aufgelöste Multipletts bei 6.06 und 5.46 ppm für das AA'BB'-Spinsystem der Cp-Protonen sowie ein Singulett bei 1.24 ppm für die *tert*-Butylprotonen. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum findet sich eine Resonanz bei -3.1 ppm mit einer $^1J_{\text{SnSn}}$ -Kopplung von 680 Hz für die Zinnatome der Brücke. Das Dublett im ^{19}F -NMR-Spektrum bei -70.0 ppm sowie das Septett bei -143.0 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum mit jeweils einer $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplung von 711 Hz können dem PF_6 -Anion zugeordnet werden.

Geeignete Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung **118** konnten direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Aus C_6D_6 kristallisiert **118** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Zelle (Abbildung 39).

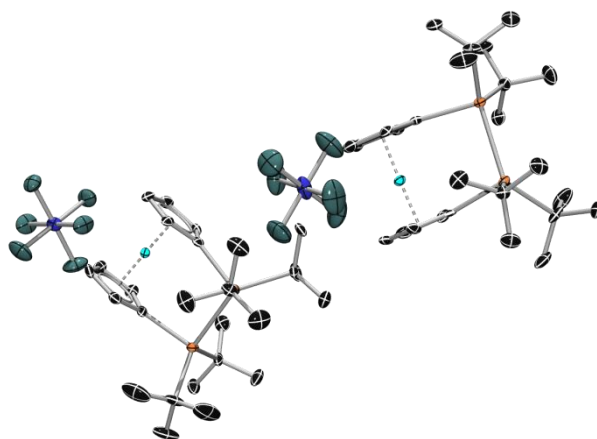


Abbildung 39: Asymmetrische Einheit von **118**.

Am Auffälligsten ist der Unterschied zwischen den beiden Molekülen im Cobalt-Phosphor Abstand, der in einem Molekül 4.935 \AA und im anderen 4.991 \AA beträgt. Außerdem weichen noch die Kippwinkel α voneinander ab, die 1.3° beziehungsweise 0.7° betragen. Aufgrund

der ansonsten sehr ähnlichen Strukturparameter wird im Folgenden nur eines der Moleküle eingehender diskutiert (Abbildung 40).

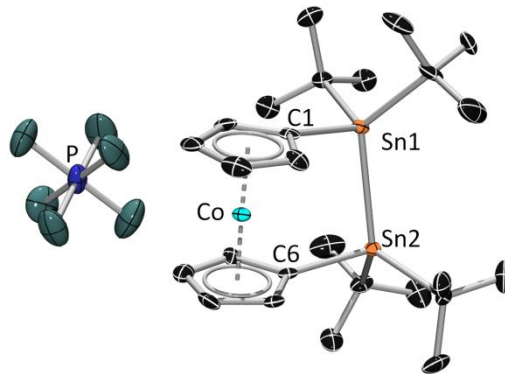


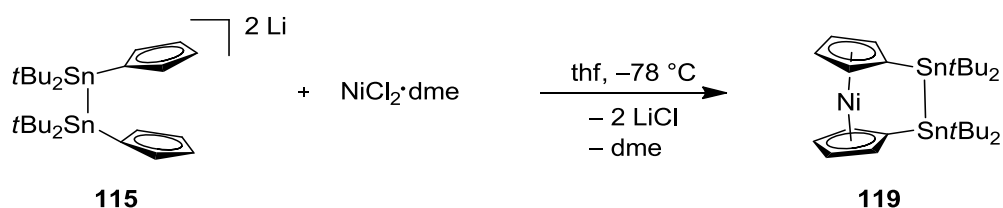
Abbildung 40: Molekülstruktur von **118**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Centroid-Centroid 3.263, Sn1–Sn2 2.8295(4), Sn1–C1 2.192(4), Sn2–C6 2.195(3), Sn1–C_{tBu} 2.212(3) und 2.204(3), Sn2–C'_{tBu} 2.198(5) und 2.2194(4), C1–Sn1–Sn2 95.2(1), C6–Sn2–Sn1 94.6(9).

Wie schon vom Disilacobaltocenophan berichtet, gehen mit einer Oxidation des 19 Valenzelektronenkomplexes leichte strukturelle Veränderungen einher.^[252] Durch die Entfernung des Elektrons aus dem antibindenden Orbital e^*_{1g} verstärkt sich die Metall–Cp-Bindung wodurch der Cp–Cp Abstand sinkt und dadurch auch der Kippwinkel α kleiner wird.^[260] Dies zeigt sich im Fall von **118** mit einem Kippwinkel α von gerade einmal 1.3° , ungefähr der Hälfte des Kippwinkels von **117**. Die Auslenkung der Zinnatome aus der Cp-Ebene verringert sich ($\beta = 6.9^\circ$), während sich der Deformationswinkel mit 179.02° leicht vergrößert. Durch die Verkleinerung des Ring–Ring-Abstands bei gleichbleibendem Zinn–Zinn-Abstand ($2.8295(4) \text{ \AA}$) vergrößert sich der Torsionswinkel γ deutlich von 12.87° auf 17.01° .

4.2 [2]Stannanickelocenophane

4.2.1 Tetra-*tert*-butyldistannanickelocenophan

Über die gleiche Route, wie sie bei der Synthese von **117** verwendet wurde, konnte Tetra-*tert*-butyldistannanickelocenophan aus der dilithiierten Vorstufe mit Nickel(II)-chlorid-dme synthetisiert werden. Die Umsetzung lieferte nach Umkristallisation aus Pentan bei -35 °C **119** in 50% Ausbeute in Form dunkelgrüner Kristalle (Schema 64).



Schema 64: Synthese von **119**.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des paramagnetischen 20 Valenzelektronenkomplexes zeigen erwartungsgemäß zwei stark zu tieferer Frequenz verschobene, breite Signale bei -238 und -255 ppm für die Cp-Protonen sowie ein leicht verbreitetes Signal bei 2.45 ppm für die *tert*-Butylgruppen, welche in guter Übereinstimmung zu denen der Disilaverbindung liegen.^[253] Weitere Heterokern-NMR-Spektren konnten aufgrund des Paramagnetismus nicht aufgenommen werden.

Bestätigt wurde die erwartete Struktur von **119** durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse für welche geeignete Kristalle durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung von **119** in Pentan gewonnen werden konnten (Abbildung 41). Das Nickelocenophan **119** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von dunkelgrünen Blöcken.

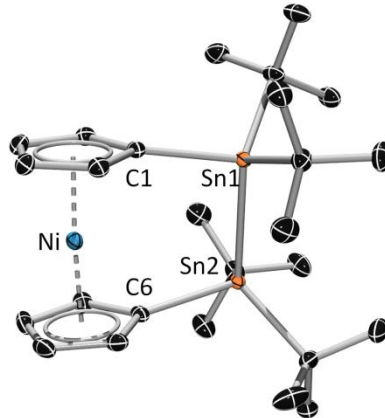


Abbildung 41: Molekülstruktur von **119**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Centroid-Centroid 3.628, Sn1–Sn2 2.848(2), Sn1–C1 2.156(2), Sn2–C6 2.157(1), Sn1–C'_{tBu} 2.204(2) und 2.2208(2), Sn2–C'_{tBu} 2.207(2) und 2.210(2), C1–Sn1–Sn2 98.9(4), C6–Sn2–Sn1 98.9(4).

Nickelocenophane zeigen, als 20 Valenzelektronenkomplexe, durch die zwei ungepaarten Elektronen in den antibindenden e^*_{1g} Orbitalen eine noch stärkere Schwächung der Zinn–Cp-Bindung als Cobaltocenophane. Dadurch wird im Vergleich zum äquivalenten Eisenkomplex **72** der Centroid–Centroid Abstand auf 3.628 Å aufgeweitet, wodurch sich der Kippwinkel α auf 4.60° erhöht und der Torsionswinkel γ auf 13.28° verkleinert. Die Auslenkung der Zinn-Atome aus der Cp-Ebene β erhöht sich auf 7.4° während sich der intramolekulare Deformationswinkel θ auf 175.9° verkleinert.^[70]

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen von Tetra-*tert*-butyldistannanickelocenophan (**119**) wurden in thf und CH₂Cl₂ durchgeführt (Abbildung 42). Das Cyclovoltammogramm in thf zeigt eine reversible Reduktion bei –2.30 V für die Bildung des 21 VE-Komplexes und einen reversiblen Oxidationsprozess bei –0.46 V für die Bildung des 19 VE-Komplexes. Die zweite Oxidation bei +0.39 V zum 18 VE Komplex konnte in thf aufgrund der Oxidation des Lösungsmittels nicht genauer untersucht werden, weshalb weitere Analysen in CH₂Cl₂ vorgenommen wurden (Abbildung 43).

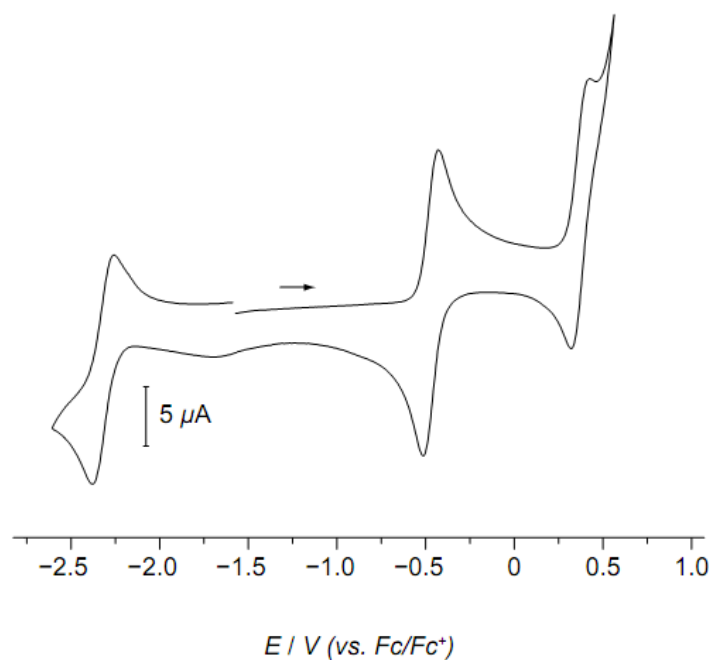


Abbildung 42: Cyclovoltammogramm von **119** in 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in thf, aufgenommen mit einer Scan-Geschwindigkeit von 200 mVs^{-1} .

Im Cyclovoltammogramm von **119** in CH_2Cl_2 kann gut die reversible Oxidation bei -0.52 V beobachtet werden, die in thf bei -0.46 V stattfindet (Abbildung 43). Die zweite Oxidation, welche in thf bei $+0.39 \text{ V}$ zu finden ist, findet in CH_2Cl_2 bei $+0.49 \text{ V}$ statt und ist ebenfalls elektrochemisch reversibel.

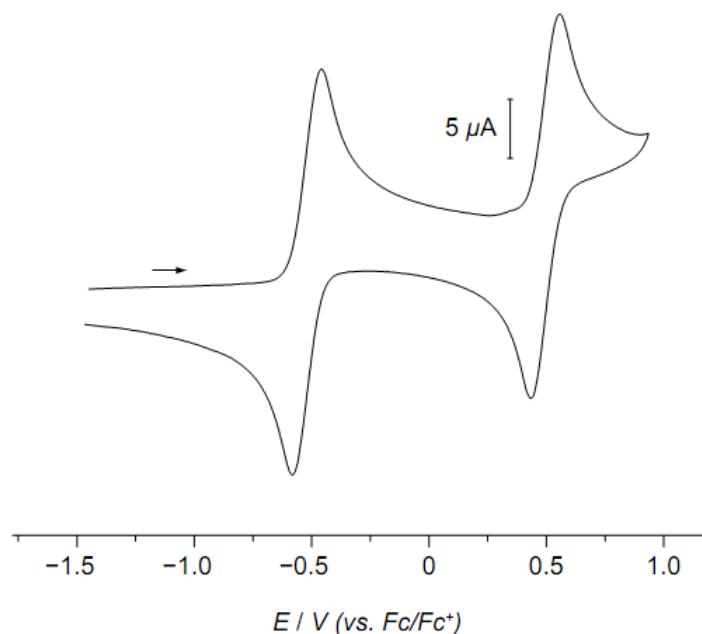
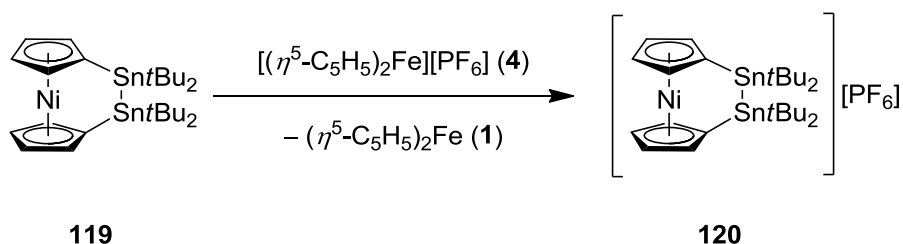


Abbildung 43: Cyclovoltammogramm von **119** in einer 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung in CH_2Cl_2 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mVs^{-1} .

4.1.2 Tetra-*tert*-butyldistannanickelocenophan-Kationen

Aufgrund dieser CV-Messungen wurde auch **119** mit Ferroceniumhexafluorophosphat (**4**) umgesetzt. Bei der Umsetzung eines Überschusses an dunkelgrünem **119** mit tiefblauem **4** in C_6D_6 in einem J-Young-NMR-Rohr konnte nach wenigen Minuten ein Farbumschlag von blau nach braunorange beobachtet werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und Waschen des Rückstands mit Hexan, konnte **120** in sehr guten Ausbeuten als brauner Feststoff gewonnen werden (Schema 65).



Schema 65: Oxidation von **120** mit **4**.

Das ESR-Spektrum von **120** in Toluol bei 60 K zeigt das erwartete Spektrum für einen Komplex mit einem Kernspin I von 0, einem Elektronenspin S von 1/2 und rhombischer Symmetrie ($g_x \neq g_y \neq g_z$) auf (Abbildung 44). Damit stimmt es sehr gut mit dem berechneten Spektrum überein, woraus die die Spin-Hamilton Parameter g_x mit 2.050, g_y mit 2.000 und g_z mit 1.831 ermittelt werden können. Die Werte stimmen damit auch mit dem einzigen weiteren bislang beschriebenen ansa-Nickelocenium **113** aus der Gruppe von Heck *et al.* gut überein.^[256]

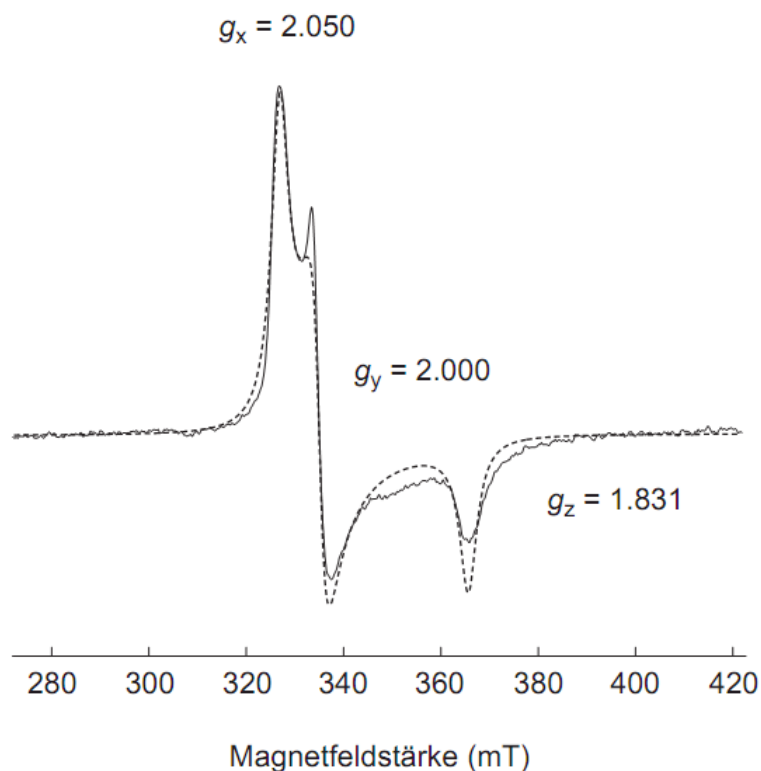


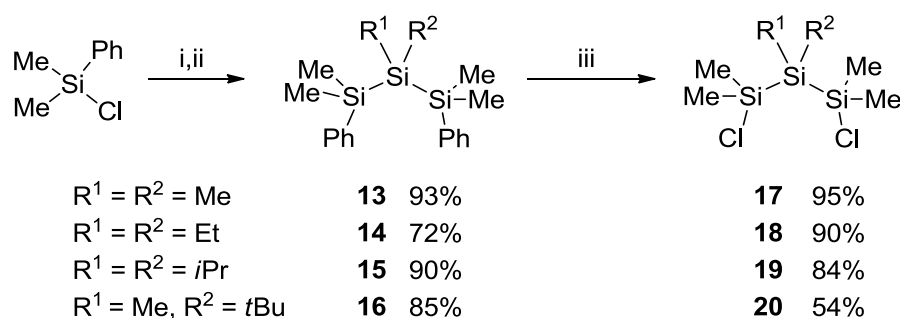
Abbildung 44: Berechnetes (gestrichelt) und gemessenes ESR-Spektrum von **120** in Toluol bei 60K.

In diesem Kapitel konnte die Synthese, die Struktur und die elektrochemischen Eigenschaften von [2]Stannametallophenanen von Cobalt (**117**) und Nickel (**119**) gezeigt werden. Des Weiteren konnte die Oxidation von **117** mittels Ferroceniumhexafluorophosphat gezeigt und die Struktur des entstandenen *ansa*-Cobaltoceniums **118** im Kristall untersucht werden. Auch Komplex **119** konnte erfolgreich chemisch oxidiert werden. Des Weiteren konnten die paramagnetischen Komplexe **117** und **120** mittels ESR-Spektroskopie untersucht werden.

III Zusammenfassung

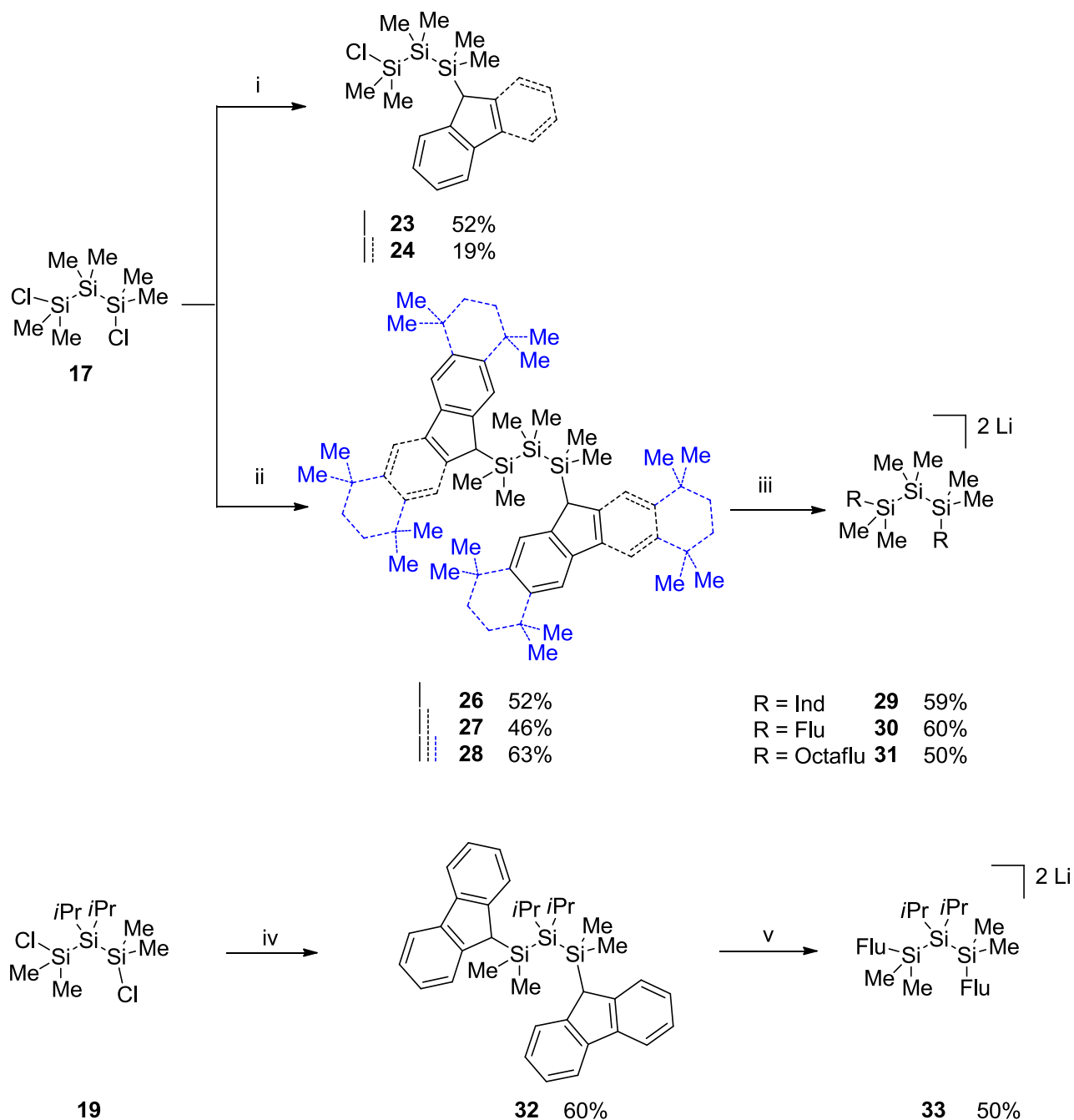
Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese und Charakterisierung neuer Metallocenophane mit Sila-, Bora- und Stannabrücken.

Sowohl für die Synthese über 1,1'-dimetallierte Metallocene als auch für die Synthese über die sogenannte *flytrap*-Methode sind dihalogenierte Brücken erforderlich. Für die Synthese neuer Trisilametallocenophane wurde deshalb eine verbesserte Synthese für 1,3-Diphenyl- und 1,3-Dichlorotrisilane erarbeitet. Hierfür wurde die bekannte Synthese von 1,3-Diphenyl- (**13**) und 1,3-Dichloro-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**17**) von Russell *et al.*^[169] durch den Einsatz von Lithiumsand verbessert, wodurch die Ausbeute deutlich gesteigert werden konnte. Mit dieser Synthesevorschrift wurden daraufhin die Ausbeuten der bekannten Trisilane **15** und **19** erhöht sowie die neuen Trisilane **14**, **16**, **18** und **20** dargestellt (Schema 66).



Schema 66: Synthese der 1,3-Diphenyl- und 1,3-Dichlorotrisilane **13** - **20**. Reagenzien: i) 2 Äq. Li, ii) 0.5 Äq. $R^1R^2\text{SiCl}_2$, iii) 2.5 Äq. AcCl/ 2.5 Äq. AlCl_3 .

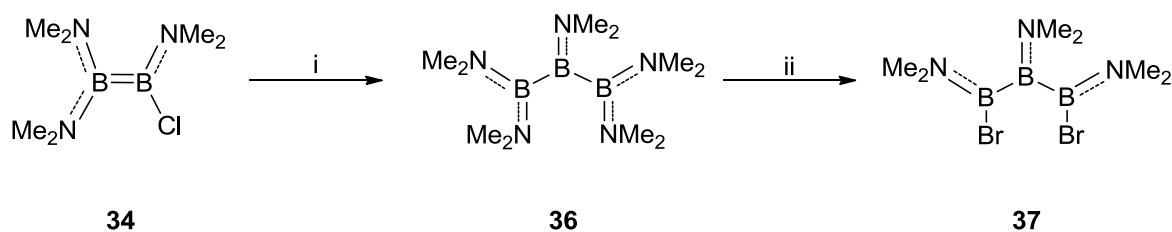
Die für die *flytrap*-Methode benötigten Liganden konnten aus **13** durch die Umsetzung mit den lithiierten Ringsystemen Lithiumindenid (**21**), Lithiumfluorenid (**22**) und Lithiumoctafluorenid (**25**) sowie durch die Umsetzung von **15** mit Lithiumfluorenid (**22**) erhalten werden. Die dadurch dargestellten, zweifach arylsubstituierten Trisilane **26**, **27**, **28** und **32** konnten anschließend erfolgreich mit BuLi zweifach lithiiert werden (Schema 67).



Schema 67: Synthese der arylsubstituierten Trisilane **23**, **24**, **26**, **27**, **28** und **32** sowie der dilithiierten Ligandenvorstufen **29**, **30**, **31**, **33**. Reagenzien: i) 1 Äq. LiR (R = Ind, Flu), ii) 2.5 Äq. LiR (R = Ind, Flu, Octaflu), iii) 2.2 Äq. BuLi, iv) 2.5 Äq. LiFlu, v) 2.2 Äq. BuLi.

Das für die Darstellung von Triborametallophenanen benötigte 1,3-Dibromo-1,2,3-tris(dimethylamino)triboran(5) (**37**) sowie dessen Vorstufe 1,1,2,3,3-Pentakis(dimethylamino)triboran(5) (**36**) wurde über die bekannte Syntheseroute von Nöth *et al.*^[187,189] dargestellt (Schema 68). Durch eine Verbesserung der

Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute an **36** von 23% auf 36% und die Ausbeute an **37** auf 71% erhöht werden. Außerdem wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von **36** erhalten.



Schema 68: Synthese von **36** und **37**. Reagenzien: i) Na/K, ii) 3.4 Äq. MeBBr₂.

Über die *flytrap*-Methode wurden aus 1,3-(Bis(lithiocyclopentadienid))-1,1,3,3-tetramethyl-2,2-diisopropyltrisilan (**40**) die Trisilametallophenane von Zirkonium (**41**) und Hafnium (**42**) dargestellt. Mit den von Braunschweig *et al.* bekannten [*n*]Borametallophenanen der vierten Gruppe (*n* = 1, 2, **43** – **49**)^[174,175,176,217] sowie den käuflichen Katalysatoren Eurecen® 5037 (**51**) und 5031 (**52**) wurden erste Versuche zur Polymerisation von Propen durchgeführt.

Metallophenane der 8. Gruppe werden meist durch Reaktion der 1,1'-dilithiierten Metallophenane mit dihalogenierten Brücken dargestellt. Um die Synthese von Rutheno- und Osmocenoen zu ermöglichen, wurden Ruthenocen und Osmocen mit BuLi und pmdta als Hilfsbase lithiiert und erstmals als Feststoffe **54** und **58** isoliert. Diese wurden mittels NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht, wodurch gezeigt wurde, dass sie wie 1,1'-Dilithioferrocen^[224] und 1,1'-Dilithometalloarenophane^[225,226] im Feststoff als dimere Verbindungen vorliegen. Aus thf konnte zusätzlich die Einkristallröntgenstrukturanalyse des thf-stabilisierten 1,1'-Dilithioruthenocen-Dimers **56** erhalten werden (Abbildung 45).

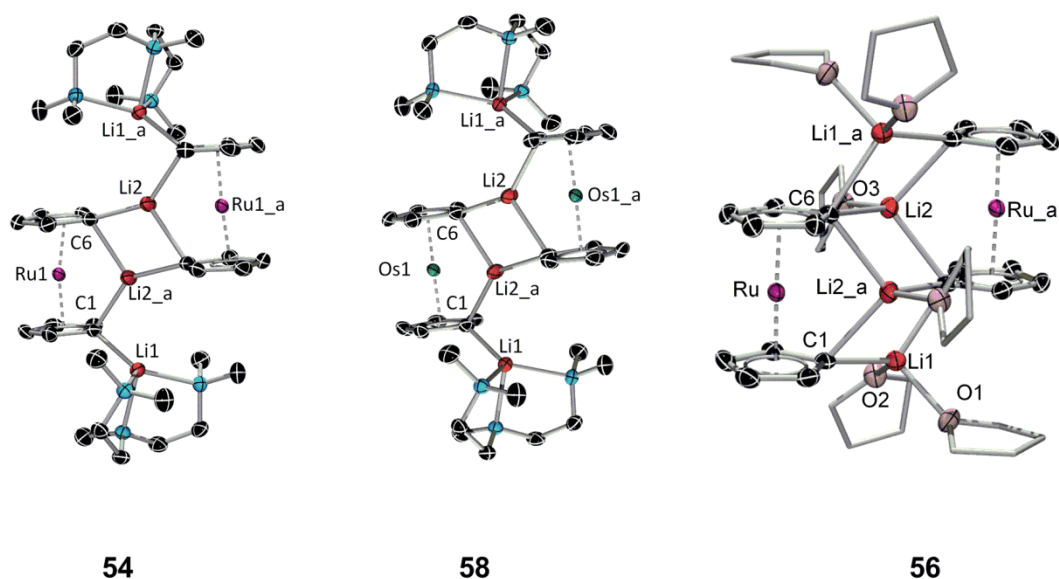


Abbildung 45: Molekülstrukturen der Dilithiometalloene **54**, **58** und **56**.

Mit den in dieser Arbeit synthetisierten Trisilanen **18** - **20** und 1,1'-Dilithioferrocen wurden die Trisilaferrocenophane **62** - **64** synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Von **63** konnte zusätzlich die erste Einkristallröntgenstrukturanalyse eines Trisilaferrocenophans erhalten werden. **63** weist aufgrund seiner langen, dreiatomigen Brücke eine Abwinkelung der Cp-Ringe von der Brücke weg auf, was im Kippwinkel α von -4.9° deutlich wird. Aus **54** und **58** konnten durch eine Umsetzung mit dem Diisopropyltrisilan **19** die ersten Trisilametalloenophane von Ruthenium und Osmium dargestellt werden (Abbildung 46).

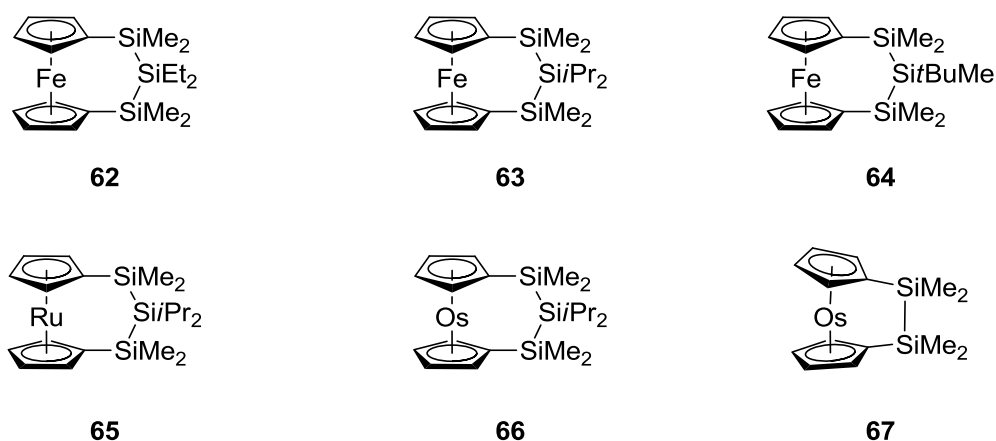
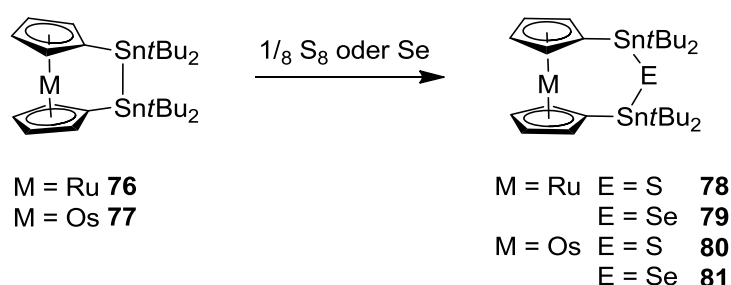


Abbildung 46: Die dargestellten Silametalloenophane **62** - **67**.

Durch die Umsetzung von **58** mit $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ gelang die Darstellung des ersten Osmocenophans mit einer zweiseitigen Brücke (**67**). Von Tetramethyldisilaosmocenophan **67** konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden. Verbindung **67** weist mit einem Kippwinkel α von 7.1° eine vergleichbare Spannung zum Rutheniumanalogon ($\alpha = 7.8^\circ$) auf und ist damit deutlich gespannter als das Eisenderivat ($\alpha = 4.8^\circ$). DSC-Analysen zeigen keinen Hinweis auf eine mögliche Polymerisation von **67**.

Die Syntheseroute von Tetra-*tert*-butyldistannaferrocenophan von Braunschweig *et al.*^[70] konnte erfolgreich auf die Synthese der Ruthenium- und Osmiumanaloga übertragen werden. Die zinnverbrückten Metallocenophane **76** und **77** konnten NMR-spektroskopisch und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. DSC-Analysen von **76** und **77** zeigten wie bei Distannaferrocenophan nur eine Zersetzung und die Entstehung von elementarem Zinn. Die von Wrackmeyer *et al.*^[69] und Braunschweig *et al.*^[70] bekannte Insertion von Chalkogenen in die Zinn-Zinn-Bindung konnte ebenfalls für die Verbindungen **76** und **77** gezeigt werden (Schema 69). Dabei konnte eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit von 10 d auf 1 d durch die Zugabe von einem Äquivalent pmdta zur Reaktionsmischung erreicht werden.



Schema 69: Insertion von S bzw. Se in die Zinn-Zinn-Bindung von **76** und **77**.

Das von Nöth *et al.* nur durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Tris(dimethylamino)triboraferrocenophan (**89**)^[57] konnte NMR-spektroskopisch untersucht werden. Über die gleiche Syntheseroute konnten auch das Rutheniumderivat **97** und das Osmiumderivat **99** dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Auch die von Braunschweig *et al.* bekannte Synthese von Dimesityldiboraferrocenophan (**88**)^[238] konnte auf die schwereren Homologe des Eisens ausgeweitet werden. Das Diboraruthenocenophan **101** wurde NMR-spektroskopisch untersucht und das Diboraosmocenophan **102** zudem durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. In die Bor-Bor-Bindung des von

Braunschweig *et al.*^[237] bekannten Bis(dimethylamino)diboraruthenocenophans (**94**) konnte ein Pt(0)-Fragment insertiert und die entstandene Verbindung **104** NMR-spektroskopisch untersucht werden.

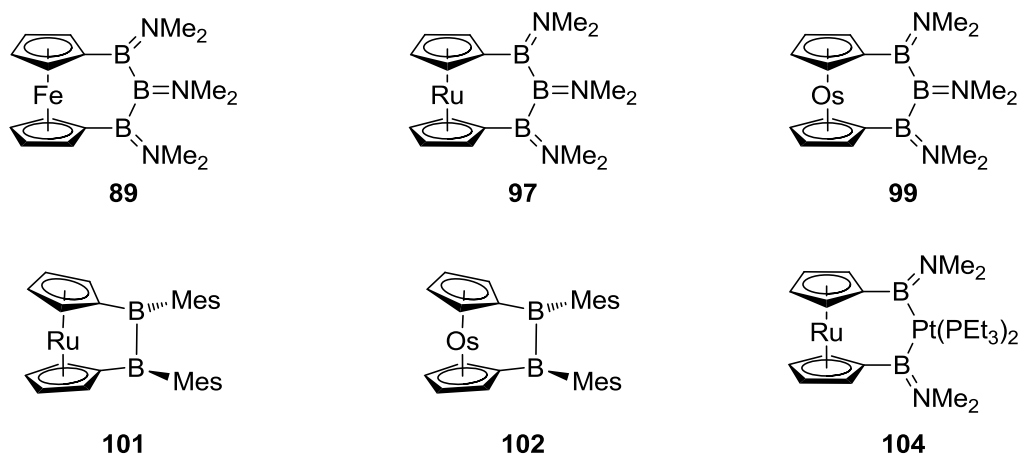
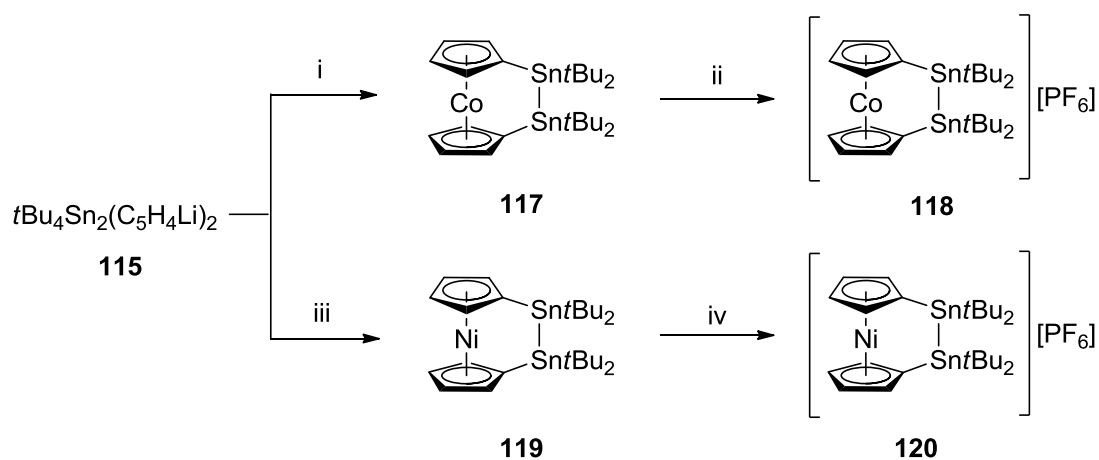


Abbildung 47: Die untersuchten $[n]$ Borametalocenophane **89**, **97**, **99**, **101**, **102** und **104**.

Mit der Ligandenvorstufe 1,2-Bis(lithio-cyclopentadienid)-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldistannan (**115**)^[197] konnten über die *flytrap*-Methode die Distannametalocenophane von Cobalt (**117**) und Nickel (**119**) synthetisiert werden. Zudem konnten beide Verbindungen mit Ferroceniumhexafluorophosphat (**4**) einfach oxidiert werden (Co: **118**, Ni: **120**). Die beiden 19-Valenzelektronenverbindungen **117** und **120** wurden mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Von beiden Cobaltocenophanen **117** und **118** sowie von dem Nickelocenophan **119** konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden.

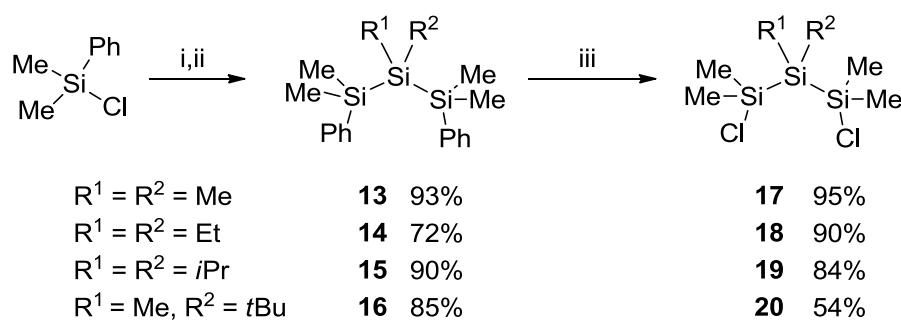


Schema 70: Synthese von **117** und **119** und deren Oxidation zu **118** und **120**. Reagenzien: i) $\text{CoBr}_2 \cdot \text{dme}$, ii) **4**, iii) $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$, iv) **4**.

IV Summary

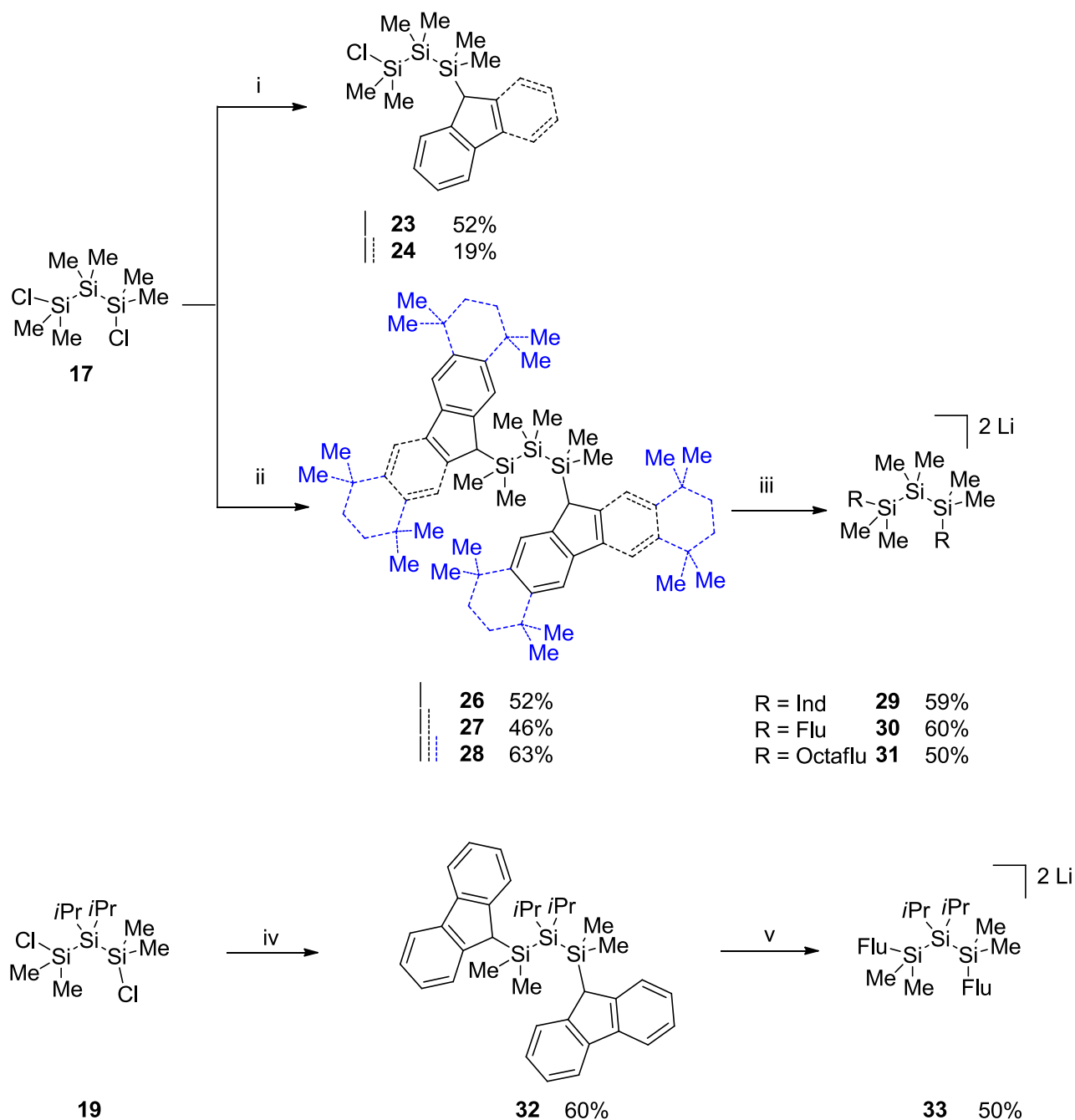
The aim of this work consisted in the synthesis and characterization of new metallocenophanes with sila-, bora-, and stanna-bridges.

Dihalogenated bridges are necessary both for the synthesis via 1,1'-dimetalated metallocenes and for the synthesis *via* the so-called *flytrap* method. Therefore, the first step consisted in the development of an improved synthetic procedure for the synthesis of 1,3-diphenyl-, and 1,3-dichlorotrisilanes. Therefore, the established synthesis of 1,3-diphenyl- (**13**) and 1,3-dichloro-1,1,2,2,3,3,-hexamethyltrisilane (**17**) by Russell *et al.*^[169] was improved by using lithium sand, resulting in considerably better yields. Using this method, the known trisilanes **15** and **19** were synthesised in significantly higher yields. Additionally, the new trisilanes **14**, **16**, **18**, and **20** were synthesised (Scheme 1).



Scheme 1: Synthesis of the 1,3-diphenyl- and 1,3-dichlorotrisilanes **13-20**. Reagents: i) 2 eq. Li, ii) 0.5 eq. $R^1R^2\text{SiCl}_2$, iii) 2.5 eq. AcCl/ 2.5 eq. AlCl_3 .

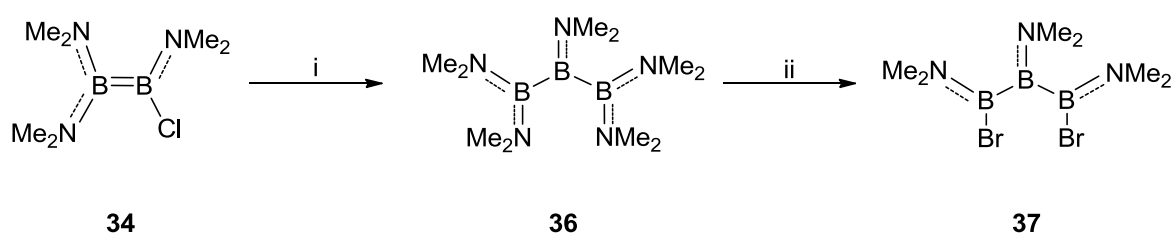
The ligands necessary for the *flytrap* method were obtained by reacting **13** with the lithiated ring systems lithium indenide (**21**), lithium fluorenone (**22**), and lithium octafluorenone (**25**). Additionally, **15** was reacted with lithium fluorenone (**22**). This resulted in the twofold aryl-substituted trisilanes **26**, **27**, **28**, and **32**. Subsequently, a twofold lithiation of these molecules was carried out successfully with BuLi (Scheme 2).



Scheme 2: Synthesis of the aryl-substituted trisilanes **23**, **24**, **26**, **27**, **28**, and **32** as well as the dilithiated ligand precursors **29**, **30**, and **31**. Reagents: i) 1 eq. LiR (R = Ind, Flu), ii) 2.5 eq. LiR (R = Ind, Flu, Octaflu), iii) 2.2 eq. BuLi, iv) 2.5 eq. LiFlu, v) 2.2 eq. BuLi.

1,3-Dibromo-1,2,3-tris(dimethylamino)triborane(5) (**37**), which is necessary for the synthesis of triborametallocenophanes, and its precursor 1,1,2,3,3,-pentakis(dimethylamino)-triborane(5) (**36**) were synthesised *via* the synthetic procedure of Nöth *et al.*^[187,189] (Scheme 3). By adjusting the reaction parameters, the yield of **36** was improved from 23% to

36%. The yield of **37** was increased to 71%. Additionally, a solid state structure of **36** was obtained.



Scheme 3: Synthesis of **36** and **37**. Reagents: i) Na/K, ii) 3.4 eq. MeBr_2 .

Via the *flytrap* method, the trisilazirconocenophane **41** and the trisilahafnocenophane **42** were synthesised from 1,3-(Bis(lithiocyclopentadienid))-1,1,3,3-tetramethyl-2,2-diisopropyltrisilane (**40**). Using the $[n]$ borametalloenophanes of group 4 ($n = 1, 2$; **43-49**)^[174,175,176,217] by Braunschweig *et al.* as well as the purchased catalysts Eurecen[®] 5037 (**51**) and Eurecen[®] 5031 (**52**), initial experiments regarding the polymerisation of propene were carried out.

Metalloenophanes of group 8 are generally synthesised by reacting 1,1'-dilithiated metallocenes with dihalogenated bridges. To achieve the synthesis of ruthenocenophanes and osmocenophanes, ruthenocene and osmocene were lithiated with BuLi and pmdta and isolated for the first time as solids **54** and **58**. These were analysed via NMR spectroscopy and molecular structure analysis. This showed that **54** and **58** are dimers in the solid state, similar to 1,1'-dilithioferrocene^[224] and 1,1'-dilithiometalloarenophane^[240,226]. Additionally, the solid state structure of the thf-stabilised 1,1'-dilithioruthenocene dimer **56** was obtained (Figure 1).

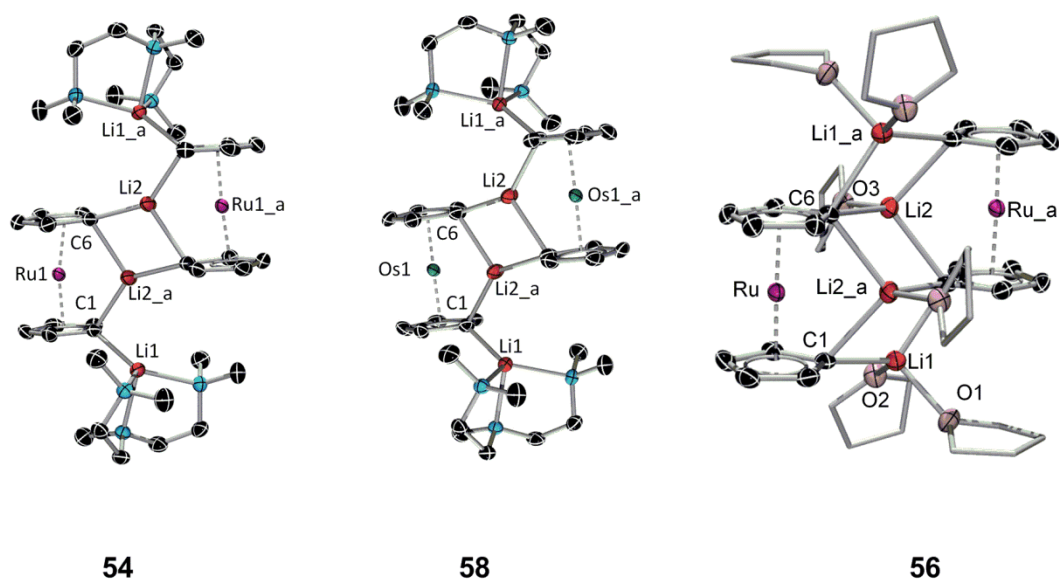


Figure 1: Molecular structures of **54**, **56**, and **58**.

Using the trisilanes **18-20** and 1,1'-dilithioferrocene, the trisilaferrocenophanes **62-64** were synthesised and analysed *via* NMR spectroscopy. Additionally, the first example of a crystal structure analysis of a trisilaferrocenophane was obtained from **63**. This molecule shows a bend of the Cp rings away from the bridge (tilt angle $\alpha = -4.9^\circ$) due to its long three-atomic bridge. By reacting **54** and **58** with diisopropyltrisilane **19**, the first trisilametallophenophanes of ruthenium and osmium were obtained (Figure 2).

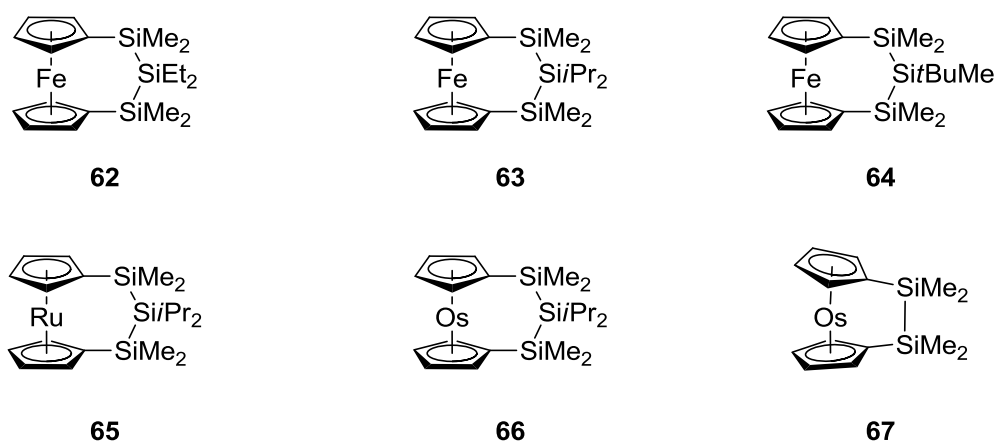
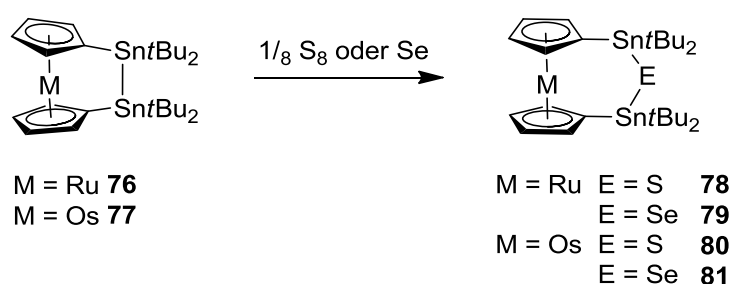


Figure 2: The synthesised silametallophenophanes **62 - 67**.

The reaction of **58** with $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ resulted in the first osmocenophane with a diatomic bridge (**67**). A crystal structure analysis of **67** shows a tilt angle α of 7.1° which is similar to the ruthenium analogue ($\alpha = 7.8^\circ$) and therefore significantly more strained than the iron derivative ($\alpha = 4.8^\circ$). DSC analyses do not show signs of polymerisation of **67**.

The earlier synthesis of tetra-*tert*-butyldistannaferrocenophane by Braunschweig *et al.*^[70] was successfully transferred to the synthesis of the ruthenium and osmium analogues. The tin-bridged metallocenophanes **76** and **77** were characterised by NMR spectroscopy and molecular structure analysis. DSC analyses of **76** and **77** show a decomposition and the formation of elemental tin, as known from distannaferrocenophane. The insertion of chalcogens into the tin-tin bond, previously reported by Wrackmeyer *et al.*^[69] and Braunschweig *et al.*^[70] was also shown for **76** and **77** (Scheme 4). By adding one equivalent of pmdta to the reaction mixture, the reaction time was shortened significantly from 10 d to 1 d.



Scheme 4: Insertion of S and Se into the tin-tin bond of **76** and **77**.

Tris(dimethylamino)triboraferrocenophane **89**, previously characterised by Nöth *et al.* *via* crystal structure analysis,^[57] was analysed *via* NMR spectroscopy. Using the same synthetic procedure, the ruthenium derivative **97** and the osmium derivative **99** were synthesised and characterised *via* NMR spectroscopy. Similarly, the synthesis of dimesityldiboraferrocenophane **88** by Braunschweig *et al.*^[238] was extended to the higher homologues of iron. The diboraruthenocenophane **101** and the diboraosmocenophane **102** were characterised by NMR spectroscopy. Additionally, a crystal structure analysis of **102** was obtained. Furthermore, the insertion of a Pt(0) fragment into the boron-boron bond of bis(dimethylamino)diboraruthenocenophane (**94**)^[237] was achieved and the resulting product **104** was characterised by NMR spectroscopy.

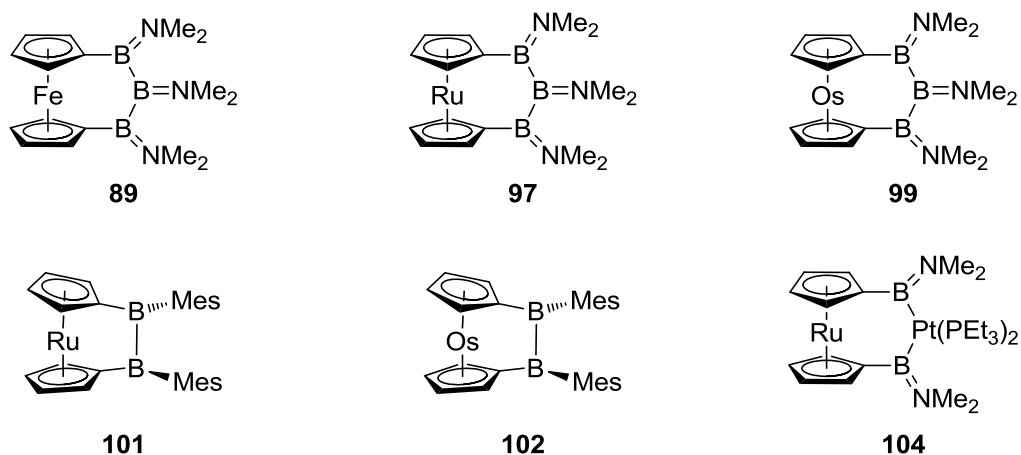
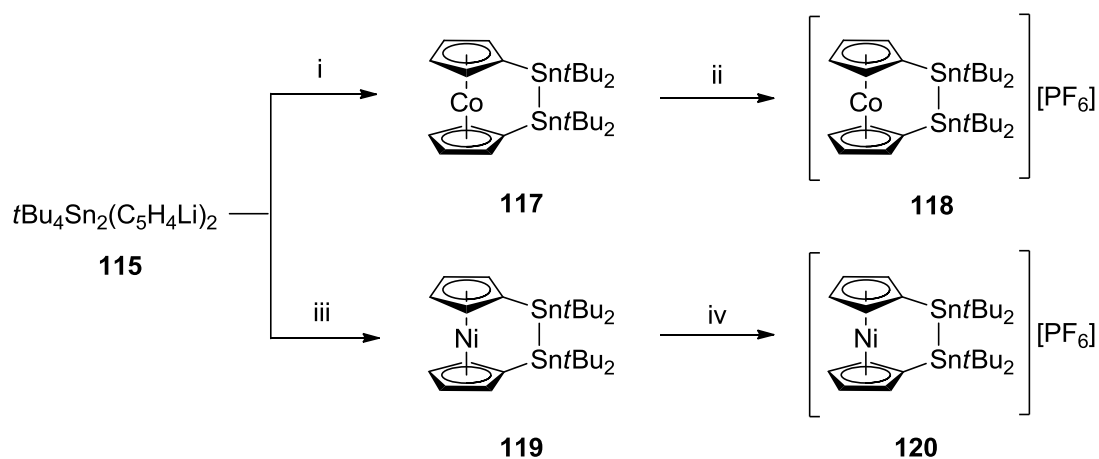


Figure 3: The studied [n]borametalocenophanes **89**, **97**, **99**, **101**, **102**, and **104**.

Using the ligand precursor 1,2-bis(lithio-cyclopentadienide)-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldistannane (**115**)^[197] and the *flytrap* method, the distannametalocenophanes of cobalt (**117**) and nickel (**119**) were synthesised. Additionally, both compounds were oxidised by one electron using ferrocenium hexafluorophosphate (**4**) (Co: **118**, Ni: **120**). The 19 valence electron compounds **117** and **120** were analysed *via* ESR spectroscopy. Crystal structure analyses were obtained from both cobaltocenophanes **117** and **118** as well as the nickelocenophane **119** (Scheme 5).



Scheme 5: Synthesis of **117** and **119** and their oxidation to **118** and **120**. Reagents: i) CoBr₂·dme, ii) **4**, iii) NiBr₂·dme, iv) **4**.

V Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Sämtliche Reaktionen wurden mit der üblichen Schlenk- und Kanülentechnik unter einer Argonatmosphäre oder in einer Glovebox der Firma MBraun durchgeführt. Alle nichthalogenierten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardmethoden absolutiert und vor der Verwendung entgast: Pentan, Hexan, Et₂O (Natrium-Kalium-Legierung), Benzol, Heptan, thf (Kalium), Toluol (Natrium). CH₂Cl₂ wurde durch ein Solvent Purification System der Firma MBraun getrocknet. Alle deuterierten Lösemittel (C₆D₆, CD₂Cl₂, CDCl₃, D₈-Toluol, D₈-thf) wurden vor der Verwendung durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und ebenso wie nichtdeuterierte Lösemittel über aktiviertem Molekularsieb (4 Å) gelagert.

6.1.2 Analytik

NMR-spektroskopische Messungen wurden auf Bruker Avance 200 (¹H: 200.13 MHz, ¹¹B: 64.29 MHz), Avance 400 (¹H: 400.13 MHz, ¹³C: 100.61 MHz, ¹¹B: 128.58 MHz, ¹⁹F: 376.46 Hz: ²⁹Si: 79.49 MHz, ³¹P: 161.96 MHz, ¹¹⁹Sn: 149.21 MHz) und Avance 500 Spektrometer (¹H: 500.13 MHz, ¹¹B: 160.46 MHz, ¹³C: 125.76 MHz, ²⁹Si: 99.36 MHz) durchgeführt. Alle aufgeführten ⁷Li-, ¹¹B-, ¹³C-, ²⁹Si-, ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren sind Protonenbreitbandenkoppelt. Als Standard der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurde das Restprotonensignal des Lösungsmittels (¹H) oder das Lösungsmittelsignal selbst (¹³C) herangezogen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm und bezieht sich auf SiMe₄ (¹H, ¹³C, ²⁹Si), LiCl (⁷Li), BF₃·OEt₂ (¹¹B), 85% H₃PO₄ (³¹P) oder SnMe₄ (¹¹⁹Sn, auf -1.99 ppm kalibriert) als externen Standard. Zuordnungen wurden durch die Analyse von ¹H, ¹H-COSY, ¹H, ¹³C-HMQC, ¹H, ¹³C-HMBC NMR-Experimenten getroffen.

Die quantitativen CHN-Bestimmungen wurden an einem Elementar Vario MICRO cube instrument (Elementar Analysensysteme GmbH) oder an einem CHNS-932 (Leco) durchgeführt.

Alle DSC-Untersuchungen wurden auf einem Kalorimeter der Firma TA Instruments (TA DSC Q1000, V 8.1, Build 261) unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von 25-300 °C durchgeführt. Die Proben wurden unter einer Argonatmosphäre in einer Glovebox in verschließbare Aluminiumtiegel eingewogen.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit einem Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat gemessen. Als Messaufbau wurde eine Dreielektrodenanordnung bestehend aus einer Platinscheibe als Messelektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode sowie einem Silberdraht, durch eine Vycor Spitze getrennt, als Referenzelektrode verwendet. Die Redoxpotentiale wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Paar als internen Standard kalibriert. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$) verwendet.

ESR-Messungen im X-Band (9.387GHz) wurden an einem Bruker ELEXSYS E580 CW/FT ESR-Spektrometer mit Oxford Instruments Heliumkryostat (ESR900) und MercuryITC Temperatureinheit durchgeführt. Cw-ESR-Spektren wurden mit 10 mW Leistung und 10 G Modulation bei 100 KHz gemessen.

6.1.3 Ausgangsverbindungen

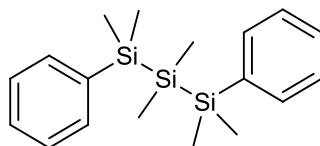
Die verwendeten Reagenzien $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$,^[261] $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$,^[262] $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ (**103**),^[263] PhMe_2SiCl , $i\text{Pr}_2\text{SiCl}_2$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Br}_2$ (**100**),^[264] 1,1'-Dilithioferrocen-tmeda (**53**),^[219] $\text{NiCl}_2\cdot\text{dme}$,^[265] $\text{CoCl}_2\cdot\text{dme}$,^[266] $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (**39**),^[267] $\text{Li}(\text{C}_9\text{H}_7)$ (**21**),^[268] $\text{Li}(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ (**22**),^[269] $\text{Na}(\text{C}_{29}\text{H}_{37})$ (**25**),^[270] MeBBr_2 ,^[271] $i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_5\text{H}_4\text{Li}))_2$ (**40**),^[167] $\text{Mes}_2\text{B}_2\text{Br}_2$ (**87**),^[272] und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBrCl}_2$ ^[273] wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt.

Alle weiteren Chemikalien wurden käuflich erworben und bei Bedarf entsprechend vor Verwendung gereinigt.

6.2 Synthese der Brücken- und Ligandenvorstufen

6.2.1 Synthese der Trisilane

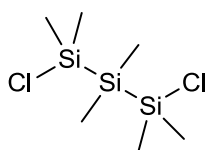
6.2.1.1 1,3-Diphenyl-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**13**)



Zu einer Suspension von 1.9 g (0.27 mmol) Lithiumsand in 120 mL thf werden bei 0 °C 22.8 g (133 mmol) PhMe_2SiCl innerhalb von 2 h getropft. Nach 1 d Rühren wird das übrige Lithium über Celite abfiltriert und die auf 0 °C gekühlte Lösung zu eine ebenfalls 0°C kalten Lösung von 8.62 g (66.8 mmol) Dimethyldichlorosilan in 40 mL thf innerhalb von 3 h zugetropft. Nach 1 d Rühren wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand mit 100 mL Hexan aufgenommen und von den ausgefallenen Salzen abfiltriert. Nach Entfernen des Hexans und Destillation bei 115 °C im HV können 20.3 g (61.8 mmol, 93%) einer farblosen Flüssigkeit gewonnen werden.

Die NMR-Spektren entsprechen den literaturbekannten Daten.^[169]

6.2.1.2 1,3-Dichloro-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**17**)



Zu 8.18 g (24.8 mmol) $\text{Me}_6\text{Si}_3\text{Ph}_2$ (**13**) in 60 mL Hexan werden bei -78 °C 4.36 g (61.9 mmol) Essigsäurechlorid gegeben. 8.26 g (61.9 mmol) AlCl_3 werden portionsweise dazugegeben und der Ansatz langsam auf RT erwärmt. Nach 16 h Rühren wird die Lösung vom Feststoff abfiltriert und das Hexan bei 0 °C im HV abgezogen. Nach Destillation bei 40 °C im HV können 5.78 g (23.6 mmol, 95%) **17** als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

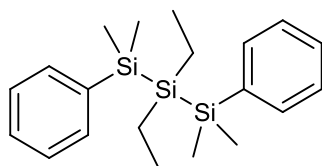
Die NMR-Spektren entsprechen den in der Literatur angegebenen Signalen.^[169]

$^1\text{H-NMR}$ (201 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 0.40 (s, 12H, CH_3), 0.16 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ 3.03, -7.72 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (60 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ 24.8, -43.9 ppm.

6.2.1.3 1,3-Diphenyl-1,1,3,3-tetramethyl-2,2'-diethyltrisilan (**14**)



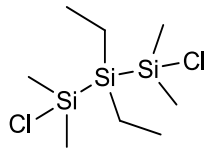
Zu einer Suspension von 0.90 g (0.13 mmol) Lithiumsand in 40 mL thf werden bei 0 °C 10.87 g (63.7 mmol) PhMe_2SiCl innerhalb von 1 h getropft. Nach 2 d Rühren wird das übrige Lithium über Celite abfiltriert und die auf 0 °C gekühlte Lösung zu eine ebenfalls 0 °C kalten Lösung von 5.00 g (31.8 mmol) Diethyldichlorosilan in 20 mL thf innerhalb von 3 h zugetropft. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt, der Rückstand mit 40 mL Hexan aufgenommen und von den ausgefallenen Salzen abfiltriert. Nach Entfernen des Hexans und Destillation bei 115 °C im HV können 8.26 g (23.2 mmol, 72%) einer farblosen Flüssigkeit gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (501 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ 7.37 (m, 4H, C_6H_5), 7.28 (m, 6H, C_6H_5), 0.94 (m, 6H, CH_2CH_3), 0.75 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.31 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ 140.72, 134.25, 128.60, 128.02, 10.18, 2.61, -1.77 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ -19.0 , -37.4 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Si}_3$ (356.73 g/mol): C: 67.34, H: 9.04; gef: C: 67.05, H: 8.65.

6.2.1.4 1,3-Dichloro-1,1,3,3-tetramethyl-2,2'-diethyltrisilan (**18**)

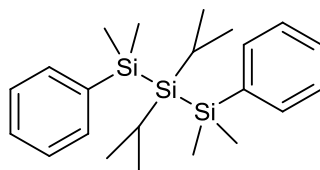
Zu 8.26 g (23.2 mmol) $\text{Et}_2\text{Me}_4\text{Si}_3\text{Ph}_2$ (**14**) in 75 mL Hexan werden bei -78°C 4.54 g (57.9 mmol) Essigsäurechlorid gegeben. 7.72 g (57.9 mmol) AlCl_3 werden portionsweise dazugegeben und der Ansatz langsam auf RT erwärmt. Nach 16 h Rühren wird die Lösung vom Feststoff abfiltriert und das Hexan bei 0°C im HV abgezogen. Nach Destillation bei 75°C im HV können 5.70 g (20.9 mmol, 90%) $\text{Et}_2\text{Me}_4\text{Si}_3\text{Cl}_2$ als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (501 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 1.10 (t, 6H, CH_2CH_3), 0.93 (q, 4H, CH_2CH_3), 0.59 (s, 12H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ 9.78, 4.55, 1.54 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ -25.6 , -34.0 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Si}_3$ (273.42 g/mol): C: 35.14, H:8.11; gef: C: 34.90, H: 8.01.

6.2.1.5 1,3-Diphenyl-1,1,3,3-tetramethyl-2,2-diisopropyltrisilan (**16**)

850 mg (0.12 mol) Lithiumsand werden in 40 mL thf suspendiert und bei 0°C mit 10.0 g (58 mmol) Me_2PhSiCl innerhalb von einer Stunde versetzt. Nach 16 h Rühren wird die Suspension über Celite abfiltriert, bei 0°C langsam zu einer Lösung von 5.43 g (29.0 mmol) $i\text{Pr}_2\text{SiCl}_2$ in 70 mL thf getropft und anschließend 16 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im HV wird der Rückstand in 20 mL Hexan aufgenommen und von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation bei 160°C im HV können 10.1 g (26.2 mmol, 90%) des gewünschten Produkts in Form eines farblosen Öls gewonnen werden.

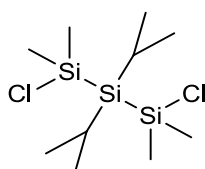
$^1\text{H-NMR}$ (501 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ 7.34 (m, 4H, C_6H_5), 7.22 (m, 6H, C_6H_5), 1.16 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, CH), 0.93 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.34 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ 140.96, 134.32, 128.42, 127.82, 21.06, 12.78, 0.04 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ -19.13, -27.81 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Si}_3$ (384.8 g/mol): C: 68.67, H: 9.43; gef: C: 68.96, H: 9.57.

6.2.1.6 1,3-Dichloro-1,1,3,3-tetramethyl-2,2'-diisopropyltrisilan (**19**)



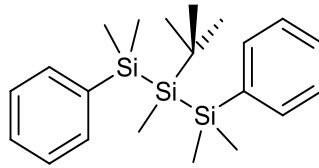
10.8 g (27 mmol) $i\text{Pr}_2\text{Me}_4\text{Si}_3\text{Ph}_2$ (**15**) werden in 60 mL Hexan vorgelegt und bei -70 °C erst mit 4.79 g (68 mmol) Acetylchlorid und anschließend mit 9.07 g (68 mmol) AlCl_3 versetzt. Nach Auftauen auf RT und 20 h Rühren wird die Lösung vom Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im HV bei 0 °C abgezogen. Nach Kurzwegdestillation im HV bei 40 °C können 6.84 g (25 mmol, 84%) als hellgelber öliges Feststoff gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 1.34 (m, 2H, CH), 1.20 (m, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.65 (s, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ 20.65, 11.96, 5.89 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ 25.5, -25.5 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Si}_3$ (273.42 g/mol): C: 35.14, H: 8.11; gef: C: 34.90, H: 8.01.

6.2.1.7 1,3-Diphenyl-1,1,2,3,3-pentamethyl-2-*tert*-butyltrisilan (**16**)

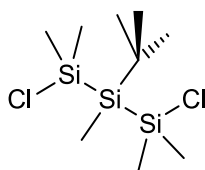
0.83 g (0.12 mol) Lithiumsand werden in 40 mL thf suspendiert und bei 0 °C mit 10 g (58 mmol) Me_2PhSiCl innerhalb von einer Stunde versetzt. Nach 16 h Rühren wird die Suspension über Celite abfiltriert, bei 0 °C langsam zu einer Lösung von 5.0 g (29 mmol) $t\text{BuMeSiCl}_2$ in 70 mL thf getropft und anschließend 16 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im HV wird der Rückstand in 60 mL Hexan aufgenommen und von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation bei 210 °C im HV können 9.25 g (25 mmol, 85%) des gewünschten Produkts in Form eines farblosen Öls gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) $\delta =$ 7.40 (m, 4H, C_6H_5), 7.303 (m, 6H, C_6H_5), 0.81 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.37 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.29 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.20 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) $\delta =$ 140.68, 134.15, 128.44, 127.83, 29.73, 20.00, -1.31, -1.44 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), -8.79 ($\text{CH}_3\text{Si}t\text{Bu}$) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3) $\delta =$ -19.4 (PhSi), -31.5 (SiSiSi) ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{Si}_3$ (370.2 g/mol): C: 68.03, H: 9.24; gef: C: 68.14, H: 9.38.

6.2.1.8 1,3-Dichloro-1,1,2,3,3-pentamethyl-2-*tert*-butyltrisilan (**20**)

7.83 g (21.2 mmol) $t\text{BuMe}_5\text{Si}_3\text{Ph}_2$ (**16**) werden in 60 mL Hexan vorgelegt und bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ erst mit 3.75 g (47.8 mmol) Acetylchlorid und anschließend mit 7.10 g (53.2 mmol) AlCl_3 versetzt. Nach Auftauen auf RT und 40 h Rühren wird die Lösung vom Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im HV bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgezogen. Nach Kurzwegdestillation bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ im HV können 3.09 g (10.8 mmol, 51%) als farblose Flüssigkeit gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 1.10 (s, 9H, $\text{CH}_3_{t\text{Bu}}$), 0.61 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.28 (s, 3H, SiCH_3) ppm.

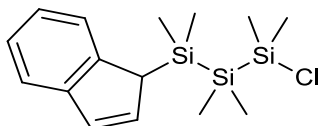
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 29.45, 19.66, 5.03, 4.94, -10.08 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 25.3, -28.8 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Si}_3$ (287.4 g/mol): C: 37.61, H: 8.42; gef: C: 38.01, H: 8.35.

6.2.2 Synthese der Trisilaligandenvorstufen

6.2.2.1 1-Chloro-3-Indenyl-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**23**)



1.5 g (6.1 mmol) $\text{Me}_6\text{Si}_3\text{Cl}_2$ (**17**) werden in 20 mL Toluol und 35 mL Et_2O vorgelegt und nach und nach mit 0.78 g (6.42 mg) $\text{Li}(\text{C}_9\text{H}_7)$ (**21**) versetzt und 3 d gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der Feststoff in 15 mL Hexan aufgenommen und von den Salzen abfiltriert. Nach Entfernen aller Verunreinigungen bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ im HV können 1.0 g (3.17 mmol, 52%) **23** als gelblicher Feststoff erhalten werden.

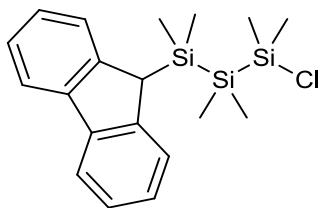
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 7.47 (m, 2H, C_9H_7), 7.24 (m, 1H, C_9H_7), 7.17 (m, 1H, C_9H_7), 6.91 (m, 1H, C_9H_7), 6.69 (m, 1H, C_9H_7), 3.61 (s, 1H, C_9H_7), 0.44 (s, 3H, CH_3), 0.43 (s, 3H, CH_3), 0.33 (s, 3H, CH_3), 0.08 (s, 3H, CH_3), 0.01 (s, 3H, CH_3), -0.11 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 145.95, 144.49, 136.40, 132.32, 129.40, 125.40, 124.15, 121.53, 46.25, 3.22, -2.13 , -3.74 , -6.46 , -6.97 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 27.6, -10.5 , -44.9 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{ClSi}_3$ (325.07 g/mol): C: 55.42, H: 7.75; gef: C: 55.41, H: 7.68.

6.2.2.2.2-Chloro-3-flourenyl-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**24**)



1.5g (6.11 mmol) $\text{Me}_6\text{Si}_3\text{Cl}_2$ (**17**) werden in 20 mL Toluol und 15 mL Et_2O vorgelegt und langsam mit 1.1 g (6.42 mmol) $\text{Li}(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ (LiFlu) versetzt. Nach 16 h Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der Rückstand in 15 mL Hexan aufgenommen und von den Salzen abfiltriert. Nach dem Entfernen der Verunreinigung durch mehrmaliges Sublimieren im HV bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ können 0.65 g (1.73 mmol, 19%) **24** als schwach gelber Feststoff gewonnen werden.

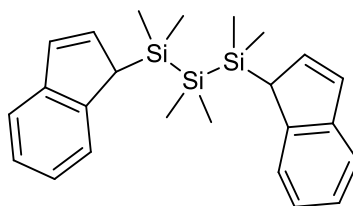
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 7.87 (m, 2H, C_{13}H_9), 7.55 (m, 2H, C_{13}H_9), 7.37 (m, 2H, C_{13}H_9), 7.30 (m, 2H, C_{13}H_9), 4.01 (m, 1H, C_{13}H_9), 0.42 (s, 6H, CH_3), 0.25 (s, 6H, CH_3), -0.52 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 146.25, 140.65, 126.59, 125.97, 124.76, 120.46, 42.88, 2.91, -1.74 , -7.50 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 28.0, -8.3 , -45.5 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{ClSi}_3$ (375.13 g/mol): C: 60.83, H: 7.25; gef: C: 60.52, H: 7.00.

6.2.2.3 1,3-Bisindenyl-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**26**)



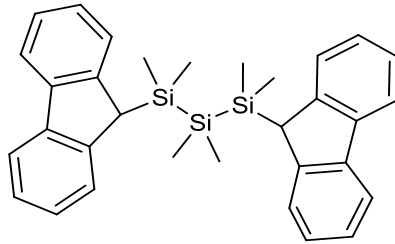
1.0 g (6.1 mmol) $\text{Me}_6\text{Si}_3\text{Cl}_2$ (**17**) werden in 20 mL Toluol und 35 mL Et_2O vorgelegt und nach und nach mit 0.78 g (6.42 mg) $\text{Li}(\text{C}_9\text{H}_7)$ (**21**) versetzt und 3 d gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der Feststoff in 15 mL Hexan aufgenommen und von den Salzen abfiltriert. Nach Entfernen des aller Verunreinigungen bei 95°C im HV können 1.3 g (3.2 mmol, 52%) **26** als gelblicher Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 7.37 (m, 4H, C_9H_7), 7.14 (m, 2H, C_9H_7), 7.05 (m, 2H, C_9H_7), 6.85 (m, 2H, C_9H_7), 6.69 (m, 1H, C_9H_7), 3.61 (s, 1H, C_9H_7), 0.54 (s, 12H, CH_3), 0.19 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 145.75, 144.01, 136.40, 132.01, 128.90, 124.83, 122.15, 121.12, 46.25, 3.25, -2.14 , -3.53 , -6.22 , -6.35 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -11.1 , -45.3 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Si}_3$ (404.18 g/mol): C: 71.22, H: 7.97; gef: C: 71.13, H: 7.97.

6.2.2.4 1,3-Bisfluorenyl-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**27**)

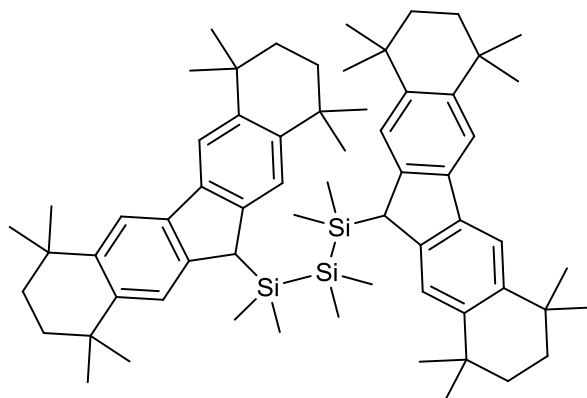
2.0 g (12 mmol) $\text{Li}(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ (**22**) werden in 40 mL thf gelöst und bei 0 °C langsam mit 1.1 g (4.49 mmol) $\text{Me}_6\text{Si}_3\text{Cl}_2$ (**17**) versetzt. Nach 16h Rühren wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Nach Abfiltrieren der Salze und Entfernen der Verunreinigungen im HV bei 100 °C können 1.2 g (2.05 mmol, 46%) **27** als gelber Feststoff gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 7.77 (m, 4H, C_{13}H_9), 7.39 (m, 4H, C_{13}H_9), 7.29 (m, 4H, C_{13}H_9), 7.22 (m, 4H, C_{13}H_9), 3.70 (s, 2H, C_{13}H_9), 0.16 (s, 12H, CH_3), -1.14 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 146.1, 140.43, 126.10, 125.52, 124.35, 120.10, 42.84, -1.75, -7.09 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -9.1, -46.0 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Si}_3$ (504.88 g/mol): C: 76.12, H:7.19; gef: C: 76.27, H: 7.40.

6.2.2.5 1,3-Bis(octafluorenyl)-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**28**)

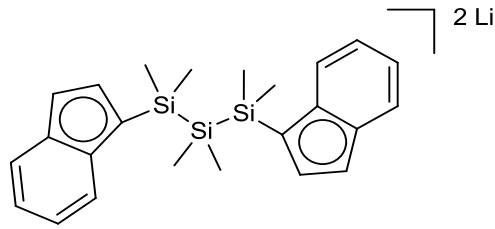
4.8 g (12 mmol) $\text{Li}(\text{C}_{29}\text{H}_{37})$ (**25**) in 60 mL thf werden tropfenweise mit 1.0 g (4.1 mmol) $\text{Me}_6\text{Si}_3\text{Cl}_2$ (**17**) umgesetzt. Nach 16 h Rühren, Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV, Aufnahmen des Rückstandes in Hexan und Abfiltrieren der Salze wird das Rohprodukt bei 165 °C im HV von Verunreinigungen befreit. Es können 2.5 g (2.6 mmol) **28** als orangener Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) $\delta =$ 7.59 (s, 4H, CH), 7.25 (s, 4H, CH), 3.58 (s, 2H, CH), 1.68 (m, 16H, CH_2), 1.34 (s, 12H, CH_3), 1.26 (d, 12H, CH_3), 1.23 (s, 12H, CH_3), 0.18 (s, 12H, CH_3), -1.85 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2) $\delta =$ 143.79, 142.72, 142.47, 138.31, 122.37, 117.27, 42.09, 35.75, 35.64, 34.77, 34.67, 32.58, 32.43, 32.19, 32.11, -1.14 , -9.01 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2) $\delta =$ -9.5 , -47.3 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{Si}_3$ (945.67 g/mol): C: 81.12, H: 9.81; gef: C: 81.12, H: 9.31.

6.2.2.6 1,3-Bis(lithiumindenid)-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**29**)

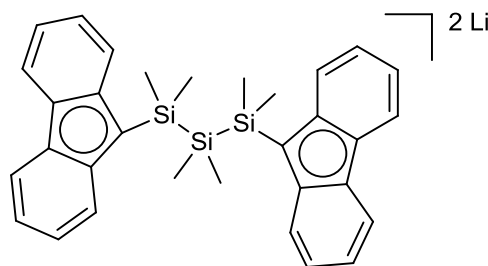
1.23 g (3.04 mmol) **26** werden in 30 mL Toluol und 15 mL Et₂O gelöst und bei 0 °C langsam mit 5 mL einer 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 16 h Rühren bei RT wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit 3 x 5mL Hexan gewaschen und anschließend im HV getrocknet. Es können 0.73 g (1.8 mmol, 59%) **29** in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen werden.

¹H-NMR (500 MHz, D₈-thf): δ = 7.30 (m, 1H, C₉H₇), 7.10 (m, 1H, C₉H₇), 6.41 (m, 2H, C₉H₇), 6.30 (m, 1H, C₉H₇), 5.62 (m, 1H, C₉H₇), 5.29 (m, 2H, C₉H₇), 5.15 (m, 2H, C₉H₇), 0.26 (s, 6H, SiCH₃), 0.22 (s, 6H, SiCH₃), 0.07 (s, 6H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, D₈-thf): δ = 135.15, 133.01, 124.10, 122.63, 120.95, 116.19, 115.95, 111.83, 109.48, 107.54, 97.78, 96.61, 0.00, -0.08, -3.61 ppm.

²⁹Si-NMR (99 MHz, D₈-thf): δ = -29.4, -29.7, -51.6 ppm.

⁷Li-NMR (194 MHz, D₈-thf): δ = -7.2 ppm.

6.2.2.7 1,3-Bis(lithiumfluorenid)-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**30**)

1.07 g (2.12 mmol) **27** werden in 60 mL thf gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam mit 2.8 mL einer 1.7 M BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 16 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand in 30 mL Hexan aufgenommen und abfiltriert. Nach Waschen mit 3 x 20mL Hexan und Trocknen im HV können 0.64 g (1.3 mmol, 60%) **30** in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen werden.

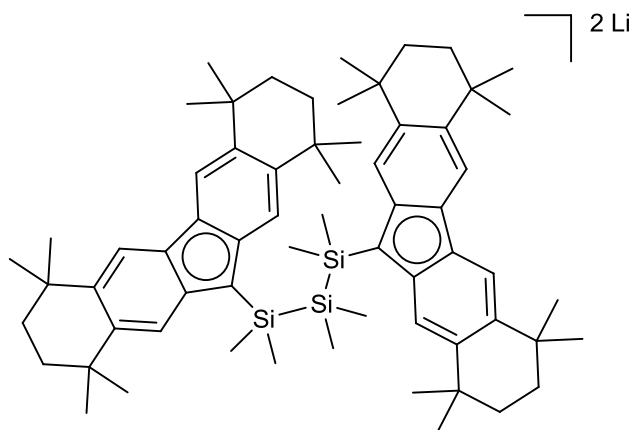
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{D}_8\text{-thf}$): $\delta =$ 7.76 (m, 4H, C_{13}H_9), 7.59 (m, 4H, C_{13}H_9), 6.79 (m, 4H, C_{13}H_9), 6.34 (m, 4H, C_{13}H_9), 0.55 (s, 12H, CH_3), -0.02 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{D}_8\text{-thf}$): $\delta =$ 145.03, 126.97, 119.03, 118.97, 118.15, 108.75, 84.15, 2.08, -3.27 , -1.75 , -7.09 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, $\text{D}_8\text{-thf}$): $\delta =$ -27.5 , -45.2 ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (194 MHz, $\text{D}_8\text{-thf}$): $\delta =$ -1.2 ppm.

6.2.2.8 1,3-Bis(lithiumoctafluorenid)-1,1,2,2,3,3-hexamethyltrisilan (**31**)



0.69 g (0.73 mmol) **28** werden in 20 mL Toluol und 4 mL Et_2O gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam mit 1.0 mL (1.6 mmol) einer 1.6 M *t*BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 16 h Rühren wurde der Großteil des Lösungsmittels im HV entfernt, der Rückstand mit 5 mL Hexan versetzt und der rote Feststoff extrahiert. Nach Waschen mit 5 x 10 mL Hexan können 0.38 g (0.36 mmol, 50%) **31** als roter Feststoff gewonnen werden.

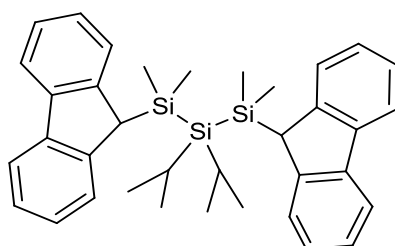
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{D}_8\text{-thf}$) $\delta =$ 7.74 (s, 4H, CH), 7.55 (s, 4H, CH), 1.73 (m, 16H, $\text{CH}_2_{\text{octaflu}}$), 1.38 (s, 12H, $\text{CH}_3_{\text{octaflu}}$), 0.65 (s, 12H, CH_3), 0.14 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{D}_8\text{-thf}$) $\delta =$ 144.99, 135.21, 126.33, 125.02, 114.41, 115.01 42.63, 37.61, 35.15, 33.73, 33.67, 23.31, 14.20, 2.18, -3.26 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, $\text{D}_8\text{-thf}$) $\delta =$ $-27.9, -45.7$ ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (194 MHz, $\text{D}_8\text{-thf}$) $\delta =$ -2.0 ppm.

6.2.2.9 1,3-Bisfluorenyl-2,2-diisopropyl-1,1,3,3-hexamethyltrisilan (**32**)

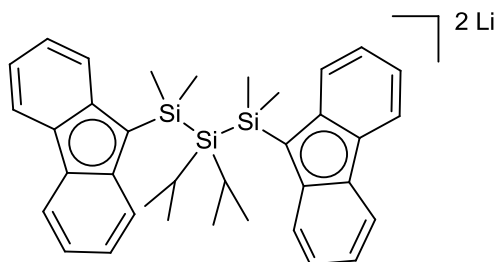


0.75 g (4.13 mmol) $\text{Li}(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ werden in 30 mL thf vorgelegt und mit 0.5 g (1.65 mmol) $i\text{Pr}_2\text{Me}_4\text{Si}_3\text{Cl}_2$ versetzt. Nach 16 h Rühren wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand mit 20 mL Hexan aufgenommen und von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Nach Entfernen überschüssigen Trisilans und entstandenen Fluorens durch Sublimation bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ im HV können 0.57 g (1.0 mmol, 61%) **32** als farbloser Feststoff gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 7.93 (m, 2H, C_{13}H_9), 7.64 (m, 2H, C_{13}H_9), 7.61 (m, 2H, C_{13}H_9), 7.35 (m, 2H, C_{13}H_9), 7.26 (kB, 8H, C_{13}H_9), 3.49 (s, 2H, C_{13}H_9), 1.71 (sept, 2H, CH), 1.29 (d, 12H, CH_3), -0.13 (s, 12H, CH_3) ppm.

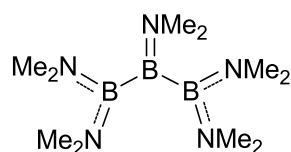
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ 148.84, 143.57, 142.21, 139.29, 127.07, 126.98, 125.48, 125.30, 124.65, 123.81, 120.47, 120.22, 36.97, 22.48, 13.06, -0.81 , ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CD_2Cl_2): $\delta =$ 0.7, -4.6 ppm.

6.2.2.10 1,3-Bis(lithiumfluorenid)-2,2-diisopropyl-1,1,3,3-hexamethyltrisilan (**33**)

0.96 g (1.7 mmol) **32** werden in 20 mL Hexan und 5 mL Et₂O gelöst und bei –78 °C über einen Zeitraum von 1.5 h 2.4 mL (3.8 mmol) BuLi zugetropft. Nach 16 h Rühren wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit 3 x 10 mL Hexan gewaschen. Es können 0.80 g (1.4 mmol, 82%) eines gelben Feststoffs gewonnen werden.

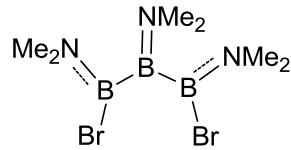
6.2.3 Synthese der Triborane

6.2.3.1 1,1,2,2,3,3-Pentakis(dimethylamino)triboran(5) (**36**)

In Anlehnung an die Synthese von Nöth *et al.*^[188] werden 27.0 g Na/K Legierung (Verhältnis Na/K: 1/4) in 180 mL Hexan vorgelegt und bei RT langsam mit 29.71 g (157 mmol) (Me₂N)₃B₂Cl und 71.75 g (534 mmol) (Me₂N)₂BCl versetzt. Nach 2 h Rühren bei 80 °C und anschließend über Nacht bei RT. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40 °C und Destillation des Produktgemischs bei 1·10⁻³ mbar und 130 °C können 15 g (67 mmol, 43%) Produkt mit geringen Spuren von Tetraboran gewonnen werden. Die NMR-Daten entsprechen denen der Literatur. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer Hexanlösung bei RT gewonnen werden.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.10 (s, 12H, N(CH₃)₂), 0.61 (s, 12H, N(CH₃)₂), 0.28 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ = 25.3, –28.8 ppm.

6.2.3.2 1,3-Dibromo-1,2,3-Tris(dimethylamino)triboran (**37**)

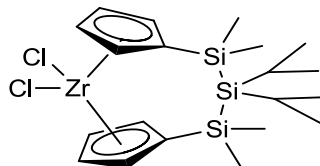
In Anlehnung an die Synthese von Nöth *et al.*^[189] wurden 7.75 g (30.7 mmol) $B_3(NMe_2)_5$ (**36**) werden in 70 mL Hexan vorgelegt und bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 10 min mit 11.40 g (61.38 mmol) $MeBBr_2$ versetzt. Nach Auftauen auf RT und 46 h Rühren wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Nach Kristallisation aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ können 7.02 g (21.7 mmol, 71%) eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta =$ 2.817, 2.719, 2.634 (s, je 6H, $N(CH_3)_2$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, $CDCl_3$): $\delta =$ 50.5, 40.8 ppm.

6.3 Metallocenophane der vierten Gruppe und Polymerisationsreaktionen

6.3.1 Synthese der Metallocenophane der vierten Gruppe

6.3.1.1 2,2-Diisopropyl-1,1,3,3-tetramethyltrisilazirkonocenophandichlorid (**41**)

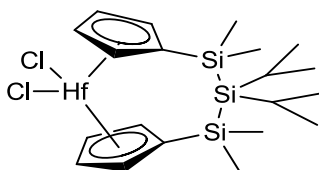
40 mg (0.10 mmol) $iPr_2Si(Me_2Si(C_5H_4Li)_2)$ (**40**) werden in 1 mL C_6D_6 mit 40 mg (mmol) $ZrCl_4 \cdot 2\text{ thf}$ versetzt. Nach 1 d wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand in 1 mL Hexan aufgenommen und von den ausgefallenen Salzen abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels können 7.7 mg (15 μmol , 15%) **41** als farbloser Feststoff gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 6.49 (m, 4H, C_5H_4), 6.33 (m, 4H, C_5H_4), 1.37 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.34 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 125.00, 121.67, 120.14, 22.12, 13.35, 1.47 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -22.8, -29.9 ppm.

6.3.1.2 2,2-Diisopropyl-1,1,3,3-tetramethyltrisilahafnocenophandichlorid (**42**)



100 mg (0.26 mmol) **40** werden in 20 mL Toluol mit 175 mg (0.26 mmol) HfCl_4 versetzt. Nach 1 d wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand in 1 mL Hexan aufgenommen und von den ausgefallenen Salzen abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels können 32 mg (52 μmol , 20%) **42** als farbloser Feststoff gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 6.42 (m, 4H, C_5H_4), 6.24 (m, 4H, C_5H_4), 1.39 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.35 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 124.36, 120.00, 117.78, 22.13, 13.38, 1.59 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -22.9, -30.4 ppm.

6.3.2 Polymerisationsreaktionen

6.3.2.1 Standardbedingungen für die Polymerisationen im Druckreaktor

Der 100 mL Büchi Reaktor aus Glas wird unter Argonatmosphäre mit 40 mL Toluol und 6 mL MAO befüllt und mit einem 60 °C warmen Heizbad erwärmt. Anschließend wird 1 mL der Katalysatorlösung (ca. 2 μ mol Katalysator gelöst in Toluol) im Tropftrichter vorgelegt. Nun wird der Reaktor mit Propylen für 2 min gespült und anschließend das Propylen mit einem Druck von 4 bar für 10 min aufgedrückt. Gleichzeitig mit der Zugabe des Katalysators in den Reaktor wird die Messung der Temperaturkurve gestartet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Druck abgelassen und die Reaktionsmischung mit 2 mL methanolischer HCl versetzt. Nach Extraktion des Reaktorinhalts mit 200 mL Methanol wird die farblose Suspension 16 h bei RT gerührt. Nach Filtration und waschen des Polymers mit 3 x 30 mL destilliertem H₂O und 2 x 30 mL Methanol wird das Polymer über Nacht bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

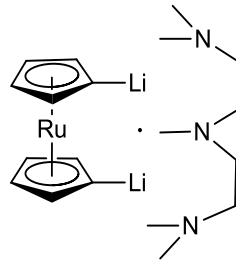
6.3.2.2 Polymerisationsergebnisse

Katalysator	Versuch	Ausbeute [g]	Aktivität [kg/mol·h·bar]
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (43)	1	1.66	406
	23	1.56	
	3	1.63	
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_2$ (44)	1	0.59	306
	2	0.66	
	3	0.59	
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8)_2\text{ZrCl}_2$ (45)	1	0.78	360
	2	0.58	
	3	0.80	
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{21}\text{H}_{37})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_2$ (46)	1	0.75	330
	2	0.66	
	3	0.56	
	4	0.67	

Katalysator	Versuch	Ausbeute [g]	Aktivität [kg/mol·h·bar]
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2(\eta^5\text{-C}_{21}\text{H}_{37})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{HfCl}_2$ (47)	1	0.49	278
	2	0.61	
	3	0.56	
	4	0.56	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (48)	1	1.39	356
	2	1.50	
	3	1.58	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2$ (49)	1	0.78	377
	2	0.69	
	3	0.65	
	4	0.63	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NB}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6)_2\text{HfCl}_2$ (50)	1	2.21	848
	2	3.74	
	3	4.17	
$\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (51)	1	12.94	4473
	2	11.97	
	3	7.40	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ (52)		0.53	283
		0.54	
		0.57	
		0.66	

6.4 Synthese der Dilithiometallocene

6.4.1 1,1'-Dilithioruthenocen·pmdta (**54**)



1.00 g (4.33 mmol) Ruthenocen (**98**) werden mit 2.26 mL (10.8 mmol) pmdta in 35 mL Pentan suspendiert und bei 0 °C mit 6.76 mL (10.6 mmol) einer 1.57 M BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 12 h Rühren wird der Feststoff auf einer Glasfritte gesammelt und mit 3 x 7 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknen im HV können 1.70 g (4.07 mmol, 94%) $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}$ (**54**) erhalten werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer Toluol-Lösung bei RT gewonnen werden.

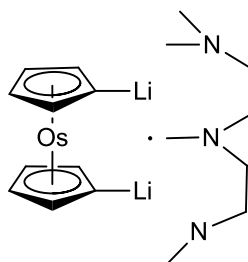
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{D}_8\text{-Toluol}$): $\delta = 5.05$ (m, 4H, C_5H_4), 4.44 (m, 4H, C_5H_4), 2.05 (bs, 15H, CH_3), 1.81 (bs, 4H, CH_2), 1.68 (bs, 4H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{D}_8\text{-Toluol}$): $\delta = 79.21, 71.36, 53.42, 45.69, 44.73$ ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (155 MHz, $\text{D}_8\text{-Toluol}$): $\delta = 5.1, 1.1$ ppm

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{Li}_2\text{N}_3\text{Ru}$ (417.2 g/mol): C: 54.80, H: 7.50, N: 10.09, gef: C: 54.59, H: 7.44, N: 10.36.

6.4.2 1,1'-Dilithioosmocen·pmdta (**58**)



570 mg (1.84 mmol) Osmocen (**57**) werden mit 0.93 mL (4.5 mmol) pmdta in 30 mL Pentan suspendiert und bei 0 °C mit 2.6 mL (4.1 mmol) einer 1.57 M BuLi-Lösung in Hexan versetzt.

Nach 1 h im Ultraschallbad und 5 h Rühren wird der Feststoff auf einer Glasfritte gesammelt und mit 3 x 5 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknen im HV können 857 mg (1.69 mmol, 92%) $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}$ (**58**) erhalten werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer Toluol-Lösung bei RT gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_8 -Toluol): $\delta = 5.20$ (t, 4H, C_5H_4), 4.52 (t, 4H, C_5H_4), 2.08 (m, 15 H, NCH_3), 1.89 (m, 8H, CH_2), 1.704 (m, 8H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_8 -Toluol): $\delta = 71.6, 65.6, 57.4, 53.4, 45.9$ ppm.

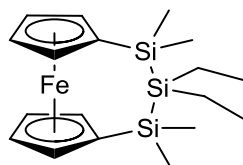
$^7\text{Li-NMR}$ (155 MHz, D_8 -Toluol): $\delta = 4.8$ (b), 1.1 ppm

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{Li}_2\text{N}_3\text{Os}$ (507.2 g/mol): C: 45.14, H: 6.18, N: 8.31, gef: C: 46.06, H: 6.46, N: 8.51.

6.5 Synthese der silaverbrückten Metallocenophane der 8. Gruppe

6.5.1 Synthese der [3]Silametalocenophane

6.5.1.1 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2-diethyltrisilaferrocenophan (**62**)



0.5 g (1.6 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{tmeda}$ (**53**) werden in 20 mL thf gelöst und innerhalb von 15 min mit 0.36 g (1.33 mmol) $\text{Et}_2\text{Me}_4\text{Si}_3\text{Cl}_2$ (**18**) versetzt. Nach 16 h Rühren wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 20 mL Pentan suspendiert. Die Salze werden abfiltriert, Pentan im HV entfernt und das Produkt bei 120 °C im HV mittels Kugelrohrdestillation gereinigt. Es können 0.31 g (0.80 mmol, 60%) eines braunen Öls gewonnen werden.

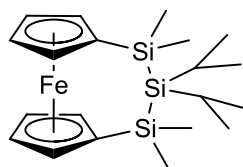
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 4.18 (m, 4H, C_5H_4), 4.06 (m, 4H, C_5H_4), 1.17 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, CH_2CH_3), 0.94 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, CH_2CH_3), 0.33 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 73.75, 72.34, 70.76, 10.68, 2.78, -0.94 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -19.1 , -21.2 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{FeSi}_3$ (386.53 g/mol): C: 55.93, H: 7.82; gef: C: 56.80, H: 7.62.

6.5.1.2 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2-diisopropyltrisilaferrocenophan (**63**)



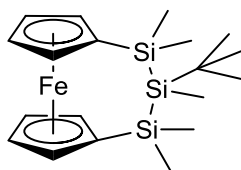
0.55 g (1.75 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2 \cdot \text{tmeda}$ (**53**) werden in 15 mL thf gelöst und innerhalb einer halben Stunde mit 0.44 g (1.5 mmol) $i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$ (**19**) in 5 mL thf versetzt und 16 h gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im HV wird der Rückstand in 10 mL Hexan suspendiert und die Lösung abfiltriert. Nach Kugelrohrdestillation bei 105 °C im HV können 0.2 g (30% Ausbeute) des gewünschten Produkts **63** als orange/brauner Feststoff gewonnen werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer Hexan-Lösung bei -30 °C gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 4.18 (m, 4H, C_5H_4), 4.08 (m, 4H, C_5H_4), 1.28 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.401 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 73.95, 72.22, 70.89, 22.29, 13.12, 0.75 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -17.5 , -21.0 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{FeSi}_3$ (414.59 g/mol): C: 57.94, H: 8.27; gef: C: 57.51, H: 8.31.

6.5.1.3 1,1,2,3,3-Pentamethyl-2-*tert*-butylltrisilaferrocenophan (**64**)

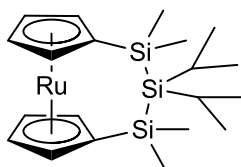
0.25 g (0.74 mmol) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{tmeda}$ (**53**) werden in 15 mL thf gelöst und innerhalb von 10 min mit 0.21 g (0.73 mmol) $t\text{BuMeSi}(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$ (**20**) versetzt. Nach 16 h Rühren wird das Lösemittel im HV entfernt, der Rückstand mit Hexan aufgenommen und von den Salzen abfiltriert. Das erhaltene braune Öl wird bei 100 °C im HV mittels Kugelrohrdestillation gereinigt. Es können 0.12 mg (0.30 mmol, 41%) **64** als orange-braunen Öls gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 4.18 (m, 2H, C_5H_4), 4.16 (m, 2H, C_5H_4), 4.04 (m, 4H, C_5H_4), 1.11 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.42 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.41 (s, 3H, SiCH_3), 0.30 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 74.25, 73.31, 71.67, 71.38, 70.31, 30.12, 20.07, 0.03, -0.73, -8.58 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -21.5, -23.1 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{FeSi}_3$ (400.60 g/mol): C: 56.97, H: 8.05; gef: C: 57.29, H: 8.16.

6.5.1.4 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2-diisopropyltrisilaruthenocenophan (**65**)

In einem J-Young-NMR Rohr werden 77 mg (0.18 mmol) $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}$ (**54**) mit 70 mg (0.18 mmol) $i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$ (**19**) und 0.8 mL C_6D_6 umgesetzt. Nach 1 d bei RT wird die Lösung von den Salzen abfiltriert und im HV bei 70 °C vom Lösungsmittel und dem nicht

umgesetzten Silan befreit. Es werden 36 mg (78 μ mol, 42%) Produkt in Form eines hellbraunen Öls erhalten.

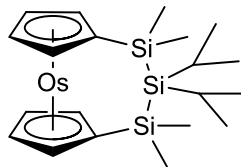
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 4.62 (m, 4H, C_5H_4), 4.47 (m, 4H, C_5H_4), 1.34 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (m, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.40 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 76.07, 75.04, 72.88, 22.40, 13.32, 0.99 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -12.2, -20.8 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{RuSi}_3$ (459.80 g/mol): C: 52.24, H: 7.45; gef: C: 51.55, H: 7.72.

6.5.1.5 1,1,3,3-Tetramethyl-2,2-diisopropyltrisilaosmocenophan (**66**)



Zu 0.20 mg (0.40 mmol) $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}$ (**58**) in 20 mL Hexan werden innerhalb von 1 h 0.14 mg (0.45 mmol) $i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$ (**19**) in 10 mL Hexan zugetropft. Nach 28 h Rühren bei RT wird die Lösung von den Salzen abfiltriert und im HV bei 100 °C vom Lösungsmittel und dem nicht umgesetzten Silan befreit. Es werden 80 mg (0.15 mmol, 38%) Produkt in Form eines hellbraunen Öls erhalten.

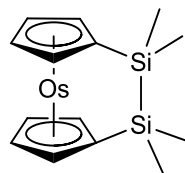
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 4.62 (m, 4H, C_5H_4), 4.47 (m, 4H, C_5H_4), 1.35 (sept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (m, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.40 (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 75.03, 72.86, 70.43, 22.36, 13.30, 0.95 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -12.4, -20.9 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{RuSi}_3$ (549.0 g/mol): C: 43.76, H: 6.24; gef: C:43.81, H: 6.32.

6.5.2 Synthese des [2]Silametalloccenophans

6.5.2.1 1,1,2,2-Tetramethyldisilaosmocenophan (**67**)

Zu 200 mg (0.39 mmol) $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}$ (**58**) in 60 mL Hexan werden innerhalb von 2 h 0.11 mg (0.45 mmol) $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ (**68**) in 15 mL Hexan zugetropft. Nach 16 h Rühren bei RT wird die Lösung von den Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Durch Sublimation bei 80 °C im HV werden 60 mg (0.14 mmol, 36%) Produkt in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer Pentan-Lösung bei RT gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 5.02 (m, 4H, C_5H_4), 4.90 (m, 4H, C_5H_4), 0.188 (s, 12H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 70.10, 68.13, 66.51, 0.20 ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -11.5 ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OsSi}_2$ (436.1 g/mol): C: 38.68, H: 4.64; gef: C: 39.03, H: 4.71.

6.5.3 Synthese der [1]Silametalloccenophane

6.5.3.1 Umsetzung von **58** mit Ph_2SiCl_2

10 mg (20 μmol) $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}$ (**58**) werden in einem J-Young-NMR-Rohr in 1 mL Hexan aufgenommen und bei -78 °C wird 1 Tropfen Ph_2SiCl_2 hinzugeben. Nach Auftauen auf RT und 2 h Erwärmen auf 50 °C werden alle festen Bestandteile abgetrennt, alle Flüchtigen im HV entfernt und der Rückstand in 1 mL C_6D_6 aufgenommen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen Signale für verschiedene einfach und zweifach substituierte Osmocene. Keines der Produkte konnte jedoch aus diesem Reaktionsgemisch sauber isoliert werden.

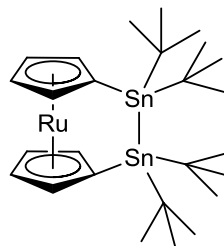
6.5.3.2 Umsetzung von **58** mit Bu_2SiCl_2

10 mg (20 μmol) $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}$ (**58**) werden in einem J-Young-NMR-Rohr in 1 mL Hexan aufgenommen und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1 Tropfen Bu_2SiCl_2 versetzt. Nach Auftauen auf RT und 2 h Erwärmen auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ werden alle festen Bestandteile abgetrennt, alle Flüchtigen im HV entfernt und der Rückstand in 1 mL C_6D_6 aufgenommen. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen Signale für verschiedene einfach und zweifach substituierte Osmocene. Keines der Produkte konnte aus diesem Reaktionsgemisch sauber isoliert werden.

6.6 Synthese der zinnverbrückten Metallocenophane der 8. Gruppe

6.6.1 Synthese der [2]Stannametallocenophane

6.6.1.1 Synthese von 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldistannaruthenocenophan (**73**)



Zu 0.10 g (0.24 mmol) $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}$ (**54**) in 20 mL Hexan werden 0.18 g (0.33 mmol) $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ (**75**) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Nach 16 h Rühren bei RT wird die Lösung von den Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Nach Ausfällen und Abfiltrieren der Salze aus Hexan und Sublimieren des restlichen Ruthenocens bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ im HV können 40 mg (57 μmol , 24%) **73** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer Pentan-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen werden.

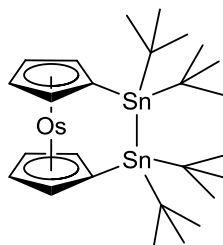
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 4.81 (m, 4H, C_5H_4), 4.76 (m, 4H, C_5H_4), 1.45 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{HSn}} = 63, 65 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HSn}} = 6 \text{ Hz}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 79.24, 76.23, 73.44, 32.89, 31.99 ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (149 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 8.2 (s, $^1J_{\text{SnSn}} = 1925 \text{ Hz}$) ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{RuSn}_2$ (698.1 g/mol): C: 43.76, H: 6.24; gef: C: 44.41, H: 6.45.

6.6.1.2 Synthese von 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldistannaosmocenophan (**77**)



Zu 166 mg (0.33 mmol) $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}$ (**58**) in 20 mL Toluol werden 160 mg (0.30 mmol) $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ (**75**) in 5 mL Hexan langsam zugetropft. Nach 16 h Rühren bei RT wird die Lösung von den Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Durch Ausfällen aus 4 mL Pentan bei -30°C können 40 mg (50 μmol , 17%) **77** in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer Pentan-Lösung bei -30°C gewonnen werden.

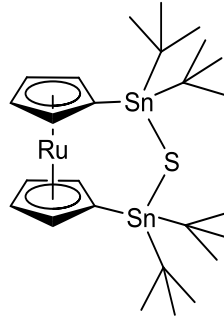
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 5.10 (m, 4H, C_5H_4), 4.90 (m, 4H, C_5H_4), 1.44 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{HSn}} = 63, 65 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HSn}} = 6 \text{ Hz}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 72.79, 69.89, 67.57, 32.81, 31.39 ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (149 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 21.3 (s, $^1J_{\text{SnSn}} = 2046 \text{ Hz}$) ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{OsSn}_2$ (788.1 g/mol): C: 39.82, H: 5.65; gef: C: 39.97, H: 5.73.

6.6.2 Insertion von Chalkogenen in die Zinn-Zinn-Bindung

6.6.2.1 Umsetzung von 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldistannaruthenocenophan (**76**) mit Schwefel

a) 20 mg (0.029 mmol) **76** in 1 mL C_6D_6 werden mit 1.9 mg (0.058 mmol) elementarem Schwefel versetzt. Nach 6 d im Ultraschallbad wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 5 mL Hexan aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren aller nichtlöslichen Bestandteile über Celite, wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Nach Kristallisation aus Pentan können 5 mg (7 μ mol, 24%) **78** als ein gelber Feststoff gewonnen werden.

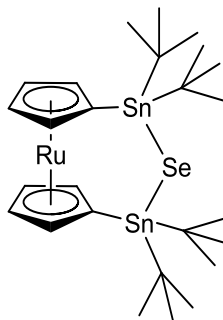
b) 30 mg (0.072 mmol) **54** werden in 1 mL C_6D_6 mit 0.039 mg (0.072 mmol) $tBu_4Sn_2Cl_2$ (**75**) versetzt. Nach 16 h werden alle unlöslichen Bestandteile mittels Filtration entfernt. Anschließend werden 4.49 mg (0.14 mmol) elementarer Schwefel hinzugefügt und die Lösung 16 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV wird der Rückstand in 2 mL Hexan aufgenommen und von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Nach Kristallisation aus Hexan –30°C können 9 mg (0.01 mmol, 18%) **78** in Form eines gelben Feststoffs gewonnen werden.

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 4.69 (m, 4H, C_5H_4), 4.53 (m, 4H, C_5H_4), 1.41 (s, 36H, $C(CH_3)_3$, $^3J_{SnH}$ = 75, 78 Hz) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 77.45, 73.05, 72.66, 32.34, 31.32 ppm.

^{119}Sn -NMR (149 MHz, C_6D_6): δ = 26.3 (s, $^2J_{SnSn}$ = 1409 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{26}H_{44}RuSSn_2$ (698.1 g/mol): C: 40.34, H: 5.73, S: 4.41; gef: C: 43.05, H: 6.11, S: 5.16.

6.6.2.2 Umsetzung von 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldistannaruthenocenophan (**76**) mit Selen

a) 20 mg (0.029 mmol) **76** in 1 mL C_6D_6 werden mit 4.6 mg (0.058 mmol) Selen versetzt. Nach 6 d in einem Ultraschallbad wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 5 mL Hexan aufgenommen. Nach Entfernen der unlöslichen Bestandteile über Celite wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Nach Kristallisation aus Pentan können 7 mg ($9 \mu\text{mol}$, 34%) **78** in Form eines gelben Feststoffs gewonnen werden.

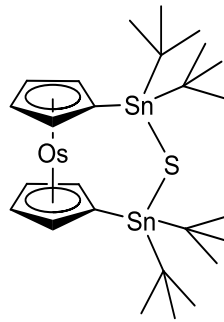
b) 30 mg (0.072 mmol) (**54**) in 1 mL C_6D_6 werden mit 0.039 mg (0.072 mmol) $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ versetzt. Nach 16 h werden alle festen Bestandteile durch Filtration entfernt und die Lösung mit 11.36 mg (0.14 mmol) rotem Selen versetzt. Nach Erhitzen auf 80°C über einen Zeitraum von 16 h wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 2 mL Hexan aufgenommen. Entfernen der Unlöslichen Bestandteile über Celite und Kristallisation aus Pentan ergeben 5 mg ($7 \mu\text{mol}$, 10%) **78** in Form eines gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 4.69 (m, 4H, C_5H_4), 4.53 (m, 4H, C_5H_4), 1.41 (s, 36H, $C(\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{SnH}} = 75, 78 \text{ Hz}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 77.45, 73.05, 72.66, 32.34, 31.32 ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (149 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 26.3 (s, $^1J_{\text{SnSn}} = 1409 \text{ Hz}$) ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{26}H_{44}RuSeSn_2$ (698.1 g/mol): C: 40.34, H: 5.73; gef: C: 41.14
H: 5.44.

6.6.2.3 Umsetzung von 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldistannaosmocenophan (**77**) mit Schwefel

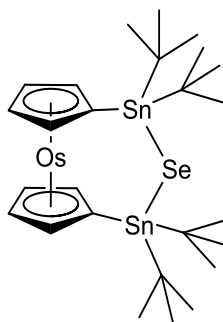
a) 30 mg (0.038 mmol) **77** in 1 mL C_6D_6 werden mit 2.44 mg (0.076 mmol) Schwefel 11 d auf 80 °C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wird der Rückstand in 5 mL Hexan aufgenommen und von den unlöslichen Bestandteilen über Celite abfiltriert. Kristallisation aus Pentan liefert 7 mg (9 μ mol, 24%) **80** eines gelblichen Feststoffs.

b) 30 mg (0.059 mmol) **58** in 1 mL C_6D_6 werden mit 31.7 mg (0.059 mmol) $tBu_4Sn_2Cl_2$ umgesetzt. Nach 16 h werden alle festen Bestandteile abfiltriert und 3.8 mg (0.118 mmol) elementarer Schwefel hinzugefügt. Nach 16 h bei 80 °C wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand in 2 mL Hexan aufgenommen und von allen unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Nach Kristallisation aus Pentan bei –30 °C können 9 mg (10 μ mol, 17%) **80** in Form eines gelben Pulvers gewonnen werden.

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 4.90 (m, 4H, C_5H_4), 4.68 (m, 4H, C_5H_4), 1.41 (s, 36H, $C(CH_3)_3$, $^3J_{SnH} = 74, 78$ Hz) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 70.40, 67.20, 65.22, 32.33, 31.36 ppm.

^{119}Sn -NMR (149 MHz, C_6D_6): δ = 26.5 (s, $^2J_{SnSn} = 235$ Hz) ppm.

6.6.2.4 Umsetzung von 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldistannaosmocenophan (**77**) mit Selen

a) 30 mg (0.038 mmol) **77** werden in 1 mL C_6D_6 gelöst und mit 6.0 mg (0.076 mmol) rotem Selen umgesetzt. Nach 6 d bei 80 °C wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand in 5 mL Hexan aufgenommen und von allen unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels können 8 mg (10 μ mol, 26%) **81** in Form eines gelblichen Feststoffs gewonnen werden.

b) 30 mg (0.059 mmol) **58** werden mit 31.7 mg (0.059 mmol) $tBu_4Sn_2Cl_2$ in 1 mL C_6D_6 umgesetzt. Nach 16 h wird der entstandene Feststoff abfiltriert und die Lösung mit 9.32 mg (0.072 mmol) rotem Selen versetzt. Die Suspension wird 16 h auf 80 °C erwärmt, anschließend das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in 2 mL Hexan aufgenommen. Nach Filtration und Kristallisation bei $-30^\circ C$ können 8 mg (10 μ mol, 26%) **81** in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen werden.

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 4.90 (m, 4H, C_5H_4), 4.68 (m, 4H, C_5H_4), 1.41 (s, 36H, $C(CH_3)_3$, $^3J_{SnH}$: 74, 78 Hz) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 70.41, 67.21, 65.21, 32.33, 31.36 ppm.

^{119}Sn -NMR (149 MHz, C_6D_6): δ = 26.59 (s, $^2J_{SnSn}$ = 208 Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{26}H_{44}OsSeSn_2$ (868.0 g/mol): C: 36.18, H: 5.14, gef: C: 37.18, H: 5.39.

6.6.3 Synthese der [1]Stannaosmocenophane

6.6.3.1 Umsetzung von **58** mit Ph_2SnCl_2

10 mg ($20 \mu\text{mol}$) $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}$ (**58**) werden in einem J-Young-NMR-Rohr in 1 mL thf aufgenommen und bei -78°C wird 6 mg (0.02 mmol) Ph_2SnCl_2 hinzugeben. Nach Auftauen auf RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand in 1 mL C_6D_6 aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt kein Signal, welches dem gewünschten Produkt zugeordnet werden kann.

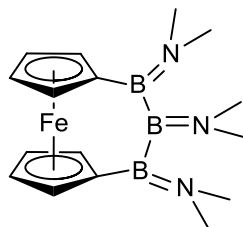
6.6.3.2 Umsetzung von **58** mit Bu_2SnCl_2

10 mg ($20 \mu\text{mol}$) $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\cdot\text{pmdta}$ (**58**) werden in einem J-Young-NMR-Rohr in 1 mL thf aufgenommen und bei -78°C wird 5 mg (0.02 mmol) Bu_2SnCl_2 hinzugeben. Nach Auftauen auf werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand in 1 mL C_6D_6 aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt kein Signal, welches dem gewünschten Produkt zugeordnet werden kann.

6.7 Borverbrückung

6.7.1 Synthese der [3]Borametallophenane

6.7.1.1 1,2,3-Tris(dimethylamino)triboraferrocenophan



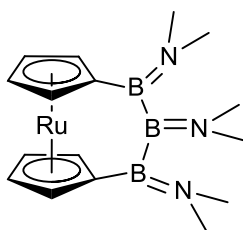
Zu 0.5 g (1.6 mmol) **53** in 30 mL Benzol werden 0.43 g (1.33 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}_3\text{Br}_2$ (**37**) in 15 mL Benzol zugetropft. Nach 16 h Rühren werden die ausgefallenen Salze abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt. Nach Entfernen des überschüssigen tmedas und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}_3\text{Br}_2$ bei 80°C im HV können 0.34 g (0.98 mmol, 74%) **89** als orangebrauner öliger Feststoff gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 4.30 (m, 6H, C_5H_4), 4.10 (m, 2H, C_5H_4), 2.91 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.81 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.74 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 75.18, 70.53, 69.99, 68.70, 46.11, 44.53, 39.96 ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 58.1, 50.3 ppm.

6.7.1.2 1,2,3-Tris(dimethylamino)triboraruthenocenophan (**97**)



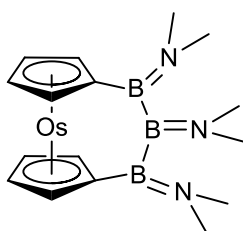
Zu 50 mg (0.1 mmol) **54** in 2 mL C_6D_6 werden 39 mg (1.33 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}_3\text{Br}_2$ (**37**) zugegeben. Nach 16 h werden die ausgefallenen Salze abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt. Nach Reinigung des Produktes bei 80 °C im HV können 9 mg (0.02 mmol, 17%) **97** als brauner öliges Feststoff gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 4.87 (m, 2H, C_5H_4), 4.84 (m, 2H, C_5H_4), 4.68 (m, 2H, C_5H_4), 4.53 (m, 2H, C_5H_4), 2.81 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.79 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.75 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 75.70, 72.86, 72.81, 71.05, 45.78, 44.31, 39.98 ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 54.2, 48.9 ppm.

6.7.1.3 1,2,3-Tris(dimethylamino)triboraosmocenophan (**99**)



Zu 50 mg (0.1 mmol) **58** in 2 mL C₆D₆ werden 32 mg (1.33 mmol) (Me₂N)₃B₃Br₂ (**37**) zugegeben. Nach 16 h werden die ausgefallenen Salze abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt. Nach Reinigung des Produktes bei 80 °C im HV können 5 mg (0.01 mmol, 10%) **99** als brauner öliger Feststoff gewonnen werden.

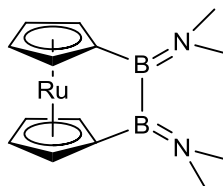
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 5.10 (m, 2H, C₅H₄), 5.02 (m, 2H, C₅H₄), 4.83 (m, 2H, C₅H₄), 4.66 (m, 2H, C₅H₄) 2.73 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.68 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.66 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 65.60, 65.15, 64.95, 63.40, 44.39, 40.93, 36.28 ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 50.7, 41.1 ppm.

6.7.2 Synthese der [2]Borametallophenane

6.7.2.1 1,2-Bis(dimethylamino)diboraruthenocenophan (**94**)



Zu 50 mg (0.12 mmol) **54** in 10 mL Toluol werden bei -78 °C 33 mg (0.12 mmol) (Me₂N)₂B₂Br₂ (**100**) gegeben. Nach 16 h Rühren bei RT wird die Lösung von den Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Weder durch Sublimation noch durch Säulenchromatographie über verschiedene Adsorptionsmittel und mit verschiedenen Lösungsmitteln kann das Produkt sauber erhalten werden. Es können 30 mg verunreinigtes Produkt als gelbes Öl erhalten werden.

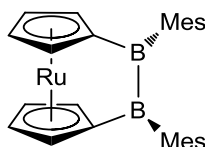
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 5.05 (bs, 4H, C₅H₄), 4.61 (m, 4H, C₅H₄), 2.79 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.67 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 71.03, 70.67, 43.41, 39.75 ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 41.6 ppm.

6.7.2.2 Versuch der Synthese von Bis(dimethylamino)diboraosmocenophan

Zu 10 mg (20 μmol) **58** in 1 mL D₈-Toluol werden 5.4 mg (20 μmol) (Me₂N)₂B₂Br₂ bei -78 °C gegeben. In den NMR-Spektren kann keine Umsetzung zum gewünschten Produkt beobachtet werden.

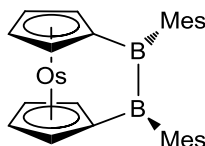
6.7.2.3 1,2-Dimesityldiboraruthenocenophan (**101**)

Zu 50 mg (0.12 mmol) **54** in 10 mL Toluol werden 39 mg (0.12 mmol) Mes₂B₂Br₂ (**87**) bei 0 °C gegeben. Nach 16 h Rühren bei RT wird die Lösung von den Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Nach Reinigung durch Sublimation bei 100 °C im HV können 7 mg (14 μmol , 12%) **101** in Form eines gelben, öligen Feststoffs erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 6.83 (m, 4H, C₆H₃), 5.17 (m, 2H, C₅H₄), 4.97 (m, 2H, C₅H₄), 4.81 (m, 2H, C₅H₄), 4.24 (m, 2H, C₅H₄), 2.73 (s, 12H, CH₃), 2.25 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 130.21, 123.43, 79.18, 79.05, 78.45, 74.18, 45.03, 26.64 ppm.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ = 61.8 ppm.

6.7.2.4 1,2-Dimesityldiboraosmocenophan (**102**)

Zu 50 mg (99 μmol) **58** in 10 mL Toluol werden 47 mg (0.12 mmol) Mes₂B₂Br₂ (**87**) bei 0 °C gegeben. Nach 16 h Rühren bei RT wird die Lösung von den Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Nach Reinigung durch Sublimation bei 100 °C im HV können 10 mg (17 μmol , 17%) **102** in Form eines gelben, öligen Feststoffs erhalten werden.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer Pentan-Lösung bei RT gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 6.84 (m, 4H, C_6H_3), 5.23 (m, 2H, C_5H_4), 5.06 (m, 2H, C_5H_4), 4.64 (m, 2H, C_5H_4), 4.44 (m, 2H, C_5H_4), 2.27 (s, 12H, CH_3), 2.19 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 148.6, 140.5, 130.4, 74.0, 73.0, 71.8, 71.0, 26.7, 21.2 ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 56.3 ppm.

6.7.3 Synthese der [1]Borametallophenane

6.7.3.1 Versuch der Synthese von [1]Boraruthenocenophan

a) 10 mg (0.20 mmol) **54** werden in 1 mL C_6D_6 und mit 1 Tropfen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCL}_2$ bei RT versetzt. Die Signale im NMR deuten auf das Entstehen mehrerer Produkte hin, die nicht getrennt werden können.

b) 10 mg (0.20 mmol) **54** werden in 1 mL Et_2O und mit 1 Tropfen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCL}_2$ bei RT versetzt. Die Signale im NMR deuten auf das Entstehen mehrerer Produkte hin, die nicht getrennt werden können.

6.7.3.2 Versuch der Synthese von [1]Boraosmocenophan

a) 10 mg (0.20 mmol) **58** werden in 1 mL C_6D_6 und mit 1 Tropfen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCL}_2$ bei RT versetzt. Die Signale im NMR deuten auf das Entstehen mehrerer Produkte hin, die nicht getrennt werden können.

b) 10 mg (0.20 mmol) **58** werden in 1 mL Et_2O und mit 1 Tropfen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCL}_2$ bei RT versetzt. Die Signale im NMR deuten auf das Entstehen mehrerer Produkte hin, die nicht getrennt werden können.

6.7.4 Reaktivität der [*n*]Borametalloccenophane

6.7.4.1 Versuch der Umsetzung von 1,2,3-Tris(dimethylamino)triboraferrocenophan (**89**) mit Pt(PEt₃)₃ (**103**)

5 mg (9 μmol) Pt(PEt₃)₄ werden in einem J-Young-NMR Rohr im HV für 1 h auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden 4 mg (9 μmol) (**89**) gelöst in 1 mL C₆D₆ hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 5 d auf 60 °C erwärmt. Die NMR-Spektren zeigen keine neuen Signale, die für eine Umsetzung sprechen.

6.7.4.2 Versuch der Umsetzung 1,2,3-Tris(dimethylamino)triboraruthenocenophan (**97**) mit Pt(PEt₃)₃ (**103**)

5 mg (9 μmol) Pt(PEt₃)₄ werden in einem J-Young-NMR Rohr im HV für 1 h auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden 4 mg (9 μmol) (**97**) gelöst in 1 mL C₆D₆ hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 5 d auf 60 °C erwärmt. Die NMR-Spektren zeigen keine neuen Signale, die für eine Umsetzung sprechen.

6.7.4.3 Versuch der Umsetzung von 1,2,3-Tris(dimethylamino)triboraferrocenophan (**89**) mit elementarem Schwefel

In einem J-Young-NMR Rohr werden 10 mg (13 μmol) **89** gelöst in 1 mL C₆D₆ mit 1 mg (31 μmol) elementarem Schwefel versetzt und für 5 d auf bis zu 120 °C erwärmt. Die NMR-Spektren zeigen keine neuen Signale, die für eine Umsetzung sprechen.

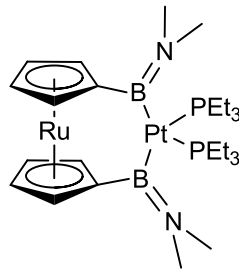
6.7.4.4 Versuch der Umsetzung von 1,2-Dimesityldiboraosmocenophan (**102**) mit Pt(PEt₃)₃ (**103**)

5 mg (9 μmol) Pt(PEt₃)₄ werden in einem J-Young-NMR Rohr im HV für 1 h auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden 6 mg (0.01 mmol) **102** gelöst in 1 mL C₆D₆ hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 7 d auf bis zu 100 °C erwärmt. Die NMR-Spektren zeigen keine neuen Signale, die für eine Umsetzung sprechen.

6.7.4.5 Versuch der Umsetzung von 1,2-Dimesityldiboraosmocenophan (**102**) mit elementarem Schwefel

In einem J-Young-NMR Rohr werden 5 mg (9 μmol) **102**, gelöst in 1 mL C_6D_6 , mit 1 mg (0.03 mmol) elementarem Schwefel versetzt und für 5 d auf bis zu 100 °C erwärmt. Die NMR-Spektren zeigen keine neuen Signale, die für eine Umsetzung sprechen.

6.7.4.6 Umsetzung von 1,2-Bis(dimethylamino)diboraruthenocenophan (**94**) mit $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ (**103**)



20 mg (30 μmol) $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4$ werden in einem J-Young-NMR Rohr im HV für 1 h auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden 15 mg verunreinigtes $\text{RcB}_2(\text{NMe}_2)_2$ (**94**) gelöst in 1 mL C_6D_6 hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 2 d auf 60 °C erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und Waschen des Feststoffs mit kaltem Pentan können 5 mg (6 μmol , 20%) **104** als farbloser Feststoff gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 5.05 (bs, 4H, C_5H_4), 4.61 (bs, 4H, C_5H_4), 2.79 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.67 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.64 (s, 12H, CH_2CH_3), 0.99 (s, 6H, CH_2C_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 77.87, 73.65, 71.03, 70.67, 43.39, 39.78, 18.21 (s, $J_{\text{CP}} = 17$ Hz), 8.75 (s, $J_{\text{CP}} = 16$ Hz) ppm.

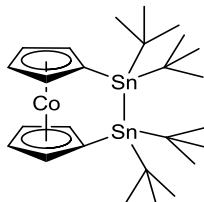
$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 41.4 ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 9.46 ($^1J_{\text{PtP}} = 1040$ Hz) ppm

6.8 Metallocenophane der 9. und 10. Gruppe

6.8.1 Synthese der [2]Stannacobaltocenophane

6.8.1.1 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldistannacobaltocenophan (**117**)

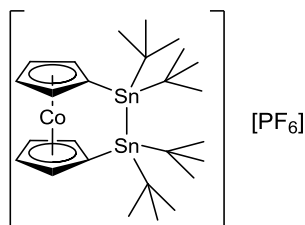


100 mg (0.254 mmol) $t\text{Bu}_4\text{Sn}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2$ **115** werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in thf mit 54 mg (0.250 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot \text{dme}$ versetzt. Nach 16 h wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und von den unlöslichen Feststoffen abfiltriert. Nach Sublimation im HV bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ können 101 mg (155 μmol , 62%) **117** als dunkelbraune Kristalle gewonnen werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer Pentan-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (501 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 2.5 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -1.2 (bs, 4H, C_5H_4), -57.9 (bs, 4H, C_5H_4) ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{CoSn}_2$ (655.1 g/mol): C: 47.82, H: 6.79, gef: C: 48.04, H: 6.72.

6.8.1.2 Oxidation von 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldistannacobaltocenophan (**117**) mit Ferroceniumhexafluorophosphat (**4**)



20 mg (31 μmol) **117** werden bei RT mit 10 mg (0.059 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat (**4**) in 1 mL C_6D_6 umgesetzt. Nach 6 h wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der erhaltene Feststoff fünfmal mit 1 mL Pentan gewaschen. Nach Kristallisation aus Benzol werden 17 mg (21 μmol , 68%) **118** in Form eines rotbraunen Feststoffs gewonnen werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer Toluol-Lösung bei RT gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 6.06 (bs, 4H, C_5H_4), 5.46 (bs, 4H, C_5H_4), 1.24 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{SnH}} = 71, 74$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 99.50, 91.67, 87.66, 34.04, 32.51 ppm.

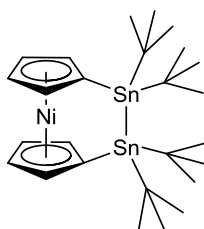
$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -70.0 (d, $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -143.0 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 711$ Hz) ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (149 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 3.1 ($^1J_{\text{SnSn}} = 680$ Hz) ppm.

6.8.2 Synthese der [2]Stannanickelocenophane

6.8.2.1 Tetra-*tert*-butyldistannanickelocenophan (**119**)

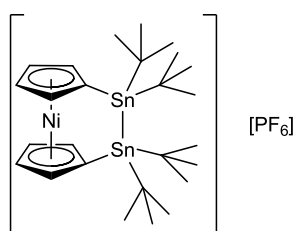


100 mg (0.254 mmol) **115** werden bei -78°C in 20 mL thf mit 55 mg (0.250 mmol) $\text{NiCl}_2\text{-dme}$ versetzt. Nach 16 h wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und von den unlöslichen Feststoffen abfiltriert. Nach Kristallisation aus Pentan bei -30°C werden 81.8 mg (0.125 mmol, 50%) **119** in Form dunkelgrüner Kristalle gewonnen. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus einer Pentan-Lösung bei -30°C gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (501 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 2.45 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -238 (bs, 4H, C_5H_4), -255 (bs, 4H, C_5H_4) ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{NiSn}_2$ (654.1 g/mol): C: 47.84, H: 6.79, gef: C: 48.44, H: 6.96.

6.8.2.2 Oxidation von Tetra-*tert*-butyldistannanickelocenophan (**119**) mit Ferroceniumhexafluorophosphat (**4**)



5 mg ($8 \mu\text{mol}$) **119** werden bei RT mit 2.5 mg ($7.5 \mu\text{mol}$) Ferroceniumhexafluorophosphat (**4**) in 1 mL C_6D_6 umgesetzt. Nach 6 h wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der erhaltene Feststoff fünfmal mit 1 mL Pentan gewaschen. Nach Kristallisation aus Toluol können 3 mg (0.02 mmol , 68%) **120** in Form eines dunkelbraunen Feststoffs gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 2.5 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -5.0 (bs, 4H, C_5H_4), -60.0 (bs, 4H, C_5H_4) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -70.0 (d, $^1J_{\text{PF}} = 711 \text{ Hz}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta =$ -143.0 (s, $^1J_{\text{PF}} = 711 \text{ Hz}$) ppm.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{PNiSn}_2$ (799.0 g/mol): C: 39.15, H: 5.56, gef: C: 39.91, H: 5.31.

6.8.2.3 Versuch der -Elektronen-Oxidation von 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldistanna-nickelocenophan (**119**) mit Ferroceniumhexafluorophosphat (**4**) und AgBAR^f (**121**)

10 mg (8 μ mol) **119** werden bei RT mit 2.5 mg (7.5 μ mol) Ferroceniumhexafluorophosphat (**4**) in 1 mL C₆D₆ umgesetzt. Nach 6 h wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der erhaltene Feststoff fünfmal mit 1 mL Pentan gewaschen. Danach wird der Feststoff in thf aufgenommen, in ein Braunglas-J-Young-NMR-Rohr gegeben und mit 2 mg (7.5 μ mol) AgBAR^f (**121**) versetzt. Im ¹H-NMR-Spektrum kann keine weitere Umsetzung beobachtet werden.

6.8.2.4 Versuch der zwei-Elektronen-Oxidation von 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldistanna-nickelocenophan (**119**) mit Silberhexafluorophosphat (**121**)

5 mg (8 μ mol) **119** in 1 mL C₆D₆ werden bei RT mit 4 mg (0.02 mmol) Silberhexafluorophosphat (**121**) versetzt. Im ¹H-NMR-Spektrum können keine Signale des gewünschten Produkts beobachtet werden.

VI Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Die Kristalldaten wurden mittels $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung und CCD-Flächendetektor mit einem Bruker D8 APEX I-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator oder mit einem Bruker X8 APEX II-Diffraktometer mit Multilayer-Spiegel-Monochromator gesammelt. Die Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, mit dem Shelx Software Paket verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt.^[274] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Allen Wasserstoffatomen wurden soweit nicht anders vermerkt idealisierte Positionen zugewiesen und diese wurden in die Berechnung der Struktur Faktoren mit einbezogen. Kristallographische Daten (CIF) wurden bei der Crystallographic Database Cambridge (CCDC) hinterlegt und können unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif angefordert werden. Im Folgenden sind wichtige Daten und Parameter der Strukturbestimmungen sowie die CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen angegeben.

Verbindung	36	56	54
CCDC-Nummer		929183	929186
Empirische Formel	$C_{10}H_{30}B_3N_5$	$C_{44}H_{64}Li_4O_6Ru_2$	$C_{38}H_{62}Li_4N_6Ru_2$
M [$g \cdot mol^{-1}$]	252.82	918.85	832.84
Temperatur [K]	174(2)	293(2)	193(2)
Wellenlänge, λ [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P-1$	$P2_1/c$
a (Å)	17.073(15)	9.964(11)	8.5778(5)
b (Å)	7.180(6)	10.737(12)	17.2387(9)
c (Å)	13.395(12)	11.29(2)	14.0546(8)
α (°)	90.00	101.23(5)	90.00
β (°)	93.174(13)	98.60(5)	100.259(2)
γ (°)	90.00	111.73(4)	90.00
Volumen, [Å ³]	1640(2)	1067(3)	2045.0(2)
Z	4	1	2
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.024	1.430	1.353
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.061	0.752	0.771
$F(000)$	560	476	864
Beugungsbereich	2.39 bis 28.58	1.90 bis 26.37°	1.89 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	15890	14520	23362
Unabhängige Reflexe	2086	4375	4176
Minimale / maximale Transmission	0.6654/1.0	0.6505/0.7458	0.6176/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	2086 / 88 / 0	4375 / 263 / 162	4176 / 231 / 145
“Goodness-of-fit” von F^2	1.076	1.025	1.057
Finaler R-Wert [$ >2\sigma(I) $]	$R_1 = 0.0509$ $\omega R^2 = 0.1408$	$R_1 = 0.0325$ $\omega R^2 = 0.0698$	$R_1 = 0.0176$ $\omega R^2 = 0.0441$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0583$ $\omega R^2 = 0.1484$	$R_1 = 0.0422$ $\omega R^2 = 0.0737$	$R_1 = 0.0205$ $\omega R^2 = 0.0460$
Maximale / minimale Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.354 / -0.123	0.454 / -0.480	0.273 / -0.250

Verbindung	58	63	67
CCDC-Nummer	929184	887330	928379
Empirische Formel	C ₃₈ H ₆₂ Li ₄ N ₆ Os ₂	C ₂₀ H ₃₄ FeSi ₃	C ₁₄ H ₂₀ OsSi ₂
M [g·mol ⁻¹]	1011.10	414.59	434.68
Temperatur [K]	193(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge, λ [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>P2₁/n</i>
a (Å)	8.561(6)	18.704(5)	12.3312(9)
b (Å)	17.202(12)	13.274(4)	8.3327(7)
c (Å)	14.003(9)	8.821(4)	14.8501(12)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	100.20(2)	90.00	109.441(4)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
Volumen, [Å ³]	2030(2)	2190.1(13)	1438.9(2)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.654	1.257	2.007
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.287	0.853	9.005
$F(000)$	992	888	832
Beugungsbereich	1.89 bis 26.37°	1.88 bis 26.06°	1.87 bis 26.77°
Gemessene Reflexe	15536	68845	3058
Unabhängige Reflexe	4134	4271	3107
Minimale / maximale Transmission	0.5129/0.7454	0.6384/0.7453	0.548490/0.745431
Daten / Parameter / Einschränkungen	4134 / 231 / 145	4271 / 225 / 1	3107 / 159 / 0
“Goodness-of-fit” von F^2	1.034	1.307	1.060
Finaler R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0207 ωR^2 = 0.0457	R ₁ = 0.0168 ωR^2 = 0.0500	R ₁ = 0.0142 ωR^2 = 0.0342
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0273 ωR^2 = 0.0480	R ₁ = 0.0202 ωR^2 = 0.0646	R ₁ = 0.0152 ωR^2 = 0.0345
Maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.782 / -0.761	0.491 / -0.519	0.708 / -0.506

Verbindung	76	66	102
CCDC-Nummer	929185	929182	
Empirische Formel	C ₂₆ H ₄₄ RuSn ₂	C ₂₆ H ₄₄ OsSn ₂	C ₂₈ H ₃₀ B ₂ Os
M [g·mol ⁻¹]	695.06	784.19	578.34
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge, λ [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kβ} 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	16.7387(14)	16.831(11)	18.7149(13)
<i>b</i> (Å)	9.1760(7)	9.216(6)	11.7125(9)
<i>c</i> (Å)	18.5670(15)	18.629(12)	11.1754(8)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	110.2720(10)	110.178(15)	112.355(2)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
Volumen, [Å ³]	2675.1(4)	2712(3)	2265.5(3)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.726	1.920	1.696
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.420	6.510	5.642
<i>F</i> (000)	1376	1504	1136
Beugungsbereich	1.41 bis 26.81°	1.41 bis 26.59°	2.10 bis 26.76°
Gemessene Reflexe	207784	20098	8442
Unabhängige Reflexe	5707	5667	2401
Minimale / maximale Transmission	0.6115/0.7454	0.5286/0.7454	0.4055/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	5707 / 274 / 0	5667 / 274 / 0	2401 / 144 / 0
“Goodness-of-fit” von <i>F</i> ²	1.070	1.053	1.151
Finaler R-Wert [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0136 ωR ² = 0.0483	R ₁ = 0.0213 ωR ² = 0.0430	R ₁ = 0.0233 ωR ² = 0.0563
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0143 ωR ² = 0.0489	R ₁ = 0.0289 ωR ² = 0.0450	R ₁ = 0.0298 ωR ² = 0.0593
Maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.566 / -0.334	1.094 / -0.766	2.907 / -0.781

Verbindung	117	118	119
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₂₆ H ₄₄ CoSn ₂	C ₂₆ H ₄₄ CoF ₆ PSn ₂	C ₂₆ H ₄₄ NiSn ₂
M [g·mol ⁻¹]	652.92	797.89	652.70
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge, λ [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	16.7838(15)	37.404(3)	16.7500(10)
<i>b</i> (Å)	9.1993(8)	17.1777(13)	9.2037(6)
<i>c</i> (Å)	18.4042(16)	9.5402(7)	18.4955(11)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	110.145(3)	90.00	110.252(3)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
Volumen, [Å ³]	2667.8(4)	6129.8(8)	2675.0(3)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.626	1.729	1.621
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.482	2.255	2.559
<i>F</i> (000)	1308	3168	1312
Beugungsbereich	1.42 bis 26.85°	1.30 bis 26.78°	1.42 bis 26.78°
Gemessene Reflexe	30880	57855	50389
Unabhängige Reflexe	5722	12547	5703
Minimale / maximale Transmission	0.5671/0.7454	0.6498/0.7454	0.6321/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	5722 / 274 / 0	12547 / 674 / 1	5703 / 274 / 0
“Goodness-of-fit” von <i>F</i> ²	1.028	1.028	1.053
Finaler R-Wert [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0223 ωR ² = 0.0542	R ₁ = 0.0318 ωR ² = 0.0530	R ₁ = 0.0147 ωR ² = 0.0357
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0273 ωR ² = 0.0570	R ₁ = 0.0387 ωR ² = 0.0551	R ₁ = 0.0174 ωR ² = 0.0368
Maximale / minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.238 / -0.379	0.504 / -0.579	0.688 / -0.241

VII Literaturverzeichnis

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [3] G. Wilkinsons, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- [4] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B.* **1952**, *7*, 377–379.
- [5] G. Wilkinsons, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6148–6149.
- [6] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Nature* **1953**, *171*, 121–122.
- [7] H. Werner, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6156–6162.
- [8] P. Jutzi, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 342–353.
- [9] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990.
- [10] N. J. Long, *Metallocenes - An introduction to sandwich complexes*, Blackwell Science Ltd., Oxford, **1998**.
- [11] R. Haltermann, A. Togni, *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [12] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 263–272.
- [13] E. O. Fischer, W. Hafner, H. O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 47–62.
- [14] F. A. Cotton, J. L. Calderon, B. G. DeBoer, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3592–3597.
- [15] J. H. Burns, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 225–233.
- [16] W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119–2136.
- [17] H. Werner, A. Salzer, *Synth. React. Inorg., Met. -Org., Nano-Met. Chem.* **1972**, *2*, 239–248.
- [18] K. L. Rinehart Jr., R. J. Curby Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3290–3291.
- [19] A. Lüttringhaus, W. Kullick, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 438–438.
- [20] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *43*, 455–465.
- [21] D. Herbert, U. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060–5081.
- [22] U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700–716.

- [23] S. Prashar, A. Antinolo, A. Otero, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 133–154.
- [24] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Priermeier, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1946–1949.
- [25] H. Braunschweig, C. von Koblinski, F. M. Breitling, K. Radacki, C. Hu, L. Wesemann, T. Marx, I. Pantenburg, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 467–474.
- [26] J. Okuda, F. Amor, K. E. du Plooy, T. Eberle, K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1073–1080.
- [27] A. Barretta, F. G. Cloke, A. Feigenbaum, M. L. H. Green, A. Gourdon, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 156–158.
- [28] K. S. Chong, M. L. H. Green, *Organometallics* **1982**, *1*, 1586–1590.
- [29] H. Braunschweig, M. Gross, K. Radacki, C. Rothgaengel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9979–9981.
- [30] T. Arnold, H. Braunschweig, M. Gross, M. Kaupp, R. Müller, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3014–3020.
- [31] H. Braunschweig, H. Bera, B. Geibel, R. Dörfler, D. Götz, F. Seeler, T. Kupfer, K. Radacki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3416–3424.
- [32] H. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Hammond, A. Oechsner, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12092–12098.
- [33] H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5383–5385.
- [34] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1326–1327.
- [35] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Organometallics* **2006**, *25*, 3969–3973.
- [36] H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Hammond, T. Kramer, J. Mies, K. Radacki, M. Schäfer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1225–1227.
- [37] H. Braunschweig, R. Dörfler, J. Mies, K. Radacki, M. Schmitt, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *699*, 26–30.
- [38] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691–2720.
- [39] B. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242–258.
- [40] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2338–2340.
- [41] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 785–787.

- [42] C. L. Lund, J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2006**, *25*, 5817–5823.
- [43] T. J. Katz, N. Acton, G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2934–2939.
- [44] C. S. Bajgur, W. Tikkanen, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2539–2546.
- [45] N. Suzuki, Y. Masubuchi, Y. Yamaguchi, T. Kase, T. K. Miyamoto, A. Horiuchi, T. Mise, *Macromolecules* **2000**, *33*, 754–759.
- [46] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, H. F. Herrmann, F. Küber, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 115–117.
- [47] D. Seyferth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275–1282.
- [48] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1506–1508.
- [49] R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976–10986.
- [50] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817–1822.
- [51] I. Matas, G. R. Whittell, B. M. Partridge, J. P. Holland, M. F. Haddow, J. C. Green, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13279–13289.
- [52] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [53] T. S. Tan, J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 771–772.
- [54] M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, M. Ishikawa, K. Yamamoto, S. Ikeda, M. Kondo, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 293–305.
- [55] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1803–1804.
- [56] A. Fihri, P. Meunier, J. C. Ierso, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2017–2055.
- [57] A. Appel, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2329–2342.
- [58] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 386–392.
- [59] R. Bashforth, A. J. Boyall, K. B. Dillon, P. K. Monks, J. C. Potts, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *376*, 325–331.
- [60] R. E. Hollands, A. G. Osborne, I. Townsend, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, L541–.
- [61] P. J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 67–81.

- [62] H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Organometallics* **2007**, *26*, 1762–1770.
- [63] S. Chao, J. L. Robbins, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 181–188.
- [64] R. Resendes, J. M. Nelson, A. Fischer, F. Jäkle, A. Bartole, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2116–2126.
- [65] M. D. Curtis, J. J. D'Errico, D. N. Duffy, P. S. Epstein, L. G. Bell, *Organometallics* **1983**, *2*, 1808–1814.
- [66] J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, *15*, 2195–2197.
- [67] K. Temple, J. Lough, B. Sheridan, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2799–2806.
- [68] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1508–1510.
- [69] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 109–115.
- [70] H. Bera, H. Braunschweig, A. Oechsner, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2609–2613.
- [71] U. Siemeling, O. Kuhnert, B. Neumann, A. Stammler, H. G. Stammler, B. Bildstein, M. Malaun, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 913–916.
- [72] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241–249.
- [73] H. Braunschweig, M. Friedrich, K. Radacki, J. Wolf, *Organometallics* **2012**, *31*, 3027–3034.
- [74] U. Siemeling, L. R. Klapp, C. Bruhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 539–542.
- [75] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, *Chem. Commun.* **2009**, 98–100.
- [76] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742.
- [77] G. V. Loukova, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *353*, 244–252.
- [78] P. Eilbracht, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1429–1435.
- [79] P. Eilbracht, P. Dahler, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, C23–C25.
- [80] M. L. H. Green, D. O'Hare, L. L. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2031–2038.
- [81] D. Hüerländer, N. Kleigrewe, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2633–2642.
- [82] W. Buchowicz, L. B. Jerzykiewicz, A. Krasińska, S. Losi, A. Pietrzykowski, P. Zanello, *Organometallics* **2006**, *25*, 5076–5082.

- [83] A. Patti, S. Pedotti, A. Forni, G. Casalone, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3049–3058.
- [84] J. Pinkas, R. Gyepes, J. Kubista, M. Horáček, K. Mach, *Organometallics* **2011**, *30*, 2581–2586.
- [85] S. Zürcher, V. Gramlich, A. Togni, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 355–364.
- [86] C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 684–685.
- [87] T.-C. Aucha, H. Braunschweig, K. Radackib, R. Siegritz, U. Siemeling, S. Stellwag, *Z. Naturforsch. B.* **2008**, *63b*, 920–922.
- [88] U. Siemeling, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Mücke, R. F. Winter, B. Sarkar, M. von Hopffgarten, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4607–4612.
- [89] M. J. Carney, J. S. Lesniak, M. D. Likar, J. R. Pladziewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2565–2569.
- [90] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [91] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2003**.
- [92] A. E. G. Cass, G. Davis, G. D. Francis, H. A. Hill, W. J. Aston, I. J. Higgins, E. V. Plotkin, L. D. L. Scott, A. P. F. Turner, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 667–671.
- [93] N. C. Foulds, C. R. Lowe, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2473–2478.
- [94] R. H. Fish, G. Jaouen, *Organometallics* **2003**, *22*, 2166–2177.
- [95] M. J. Clarke, F. Zhu, D. R. Frasca, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2511–2534.
- [96] G. Gasser, I. Ott, N. Metzler-Nolte, *J. Med. Chem.* **2010**, *54*, 3–25.
- [97] C. G. Hartinger, N. Metzler-Nolte, P. J. Dyson, *Organometallics* **2012**, *31*, 5677–5685.
- [98] P. Köpf-Maier, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **1988**, *114*, 250–258.
- [99] P. M. Abeysinghe, M. M. Harding, *Dalton Trans.* **2007**, *0*, 3474–3482.
- [100] S. Gómez-Ruiz, G. N. Kaluderovic, Z. Zelijko, I. Besu, Z. D. Juranic, S. Prashar, M. Fajardo, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1981–1987.
- [101] P. Köpf-Maier, T. Klapötke, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **1992**, *118*, 216–221.
- [102] C. Biot, D. Taramelli, I. Forfar-Bares, L. A. Maciejewski, M. Boyce, G. Nowogrocki, J. S. Brocard, N. Basilico, P. Olliaro, T. J. Egan, *Mol. Pharm.* **2005**, *2*, 185–193.
- [103] D. Dive, C. Biot, *ChemMedChem* **2008**, *3*, 383–391.

- [104] P. F. Salas, C. Herrmann, C. Orvig, *Chem. Rev.* **2013**.
- [105] H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205–1222.
- [106] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.
- [107] G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*.
- [108] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072–5073.
- [109] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81–86.
- [110] K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163–176.
- [111] W. P. Long, D. S. Breslow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, *1975*, 463–469.
- [112] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396–402.
- [113] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233–247.
- [114] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355–6364.
- [115] W. Kaminsky, Kl. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 507–508.
- [116] R. Kleinschmidt, M. Reffke, G. Fink, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 284–288.
- [117] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253–1346.
- [118] O. V. Gusev, T. A. Peganova, A. M. Kalsin, N. V. Vologdin, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, A. V. Tsvetkov, I. P. Beletskaya, *Organometallics* **2006**, *25*, 2750–2760.
- [119] Colacot T.J., *Platinum Metals Rev.* **2001**, *45*, 22–30.
- [120] C. Herrera-Álvarez, V. Gómez-Benítez, R. Redón, J. J. García, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2464–2472.
- [121] W. J. Thompson, J. H. Jones, P. A. Lyle, J. Thies, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2052–2055.
- [122] T. Ohe, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2201–2208.
- [123] T. Kobayashi, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 333–334.
- [124] M. Shen, G. Li, B. Z. Lu, A. Hossain, F. Roschangar, V. Farina, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4129–4132.
- [125] M. Rottländer, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 203–208.
- [126] T. Bach, S. Heuser, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5789–5795.

- [127] A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. A. Harbison, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3039–3042.
- [128] V. Bonnet, F. Mongin, F. Trécourt, G. Quéguiner, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5717–5719.
- [129] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585–9595.
- [130] V. Percec, J. Y. Bae, D. H. Hill, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6895–6903.
- [131] J. J. Song, N. K. Yee, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 519–521.
- [132] N. Kataoka, Q. Shelby, J. P. Stambuli, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5553–5566.
- [133] R. G. Arrayáyas, J. Adrio, J. C. arretero, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7674–7715.
- [134] D. K. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267–2270.
- [135] U. Siemeling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3523–3536.
- [136] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [137] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, S. Fürmeier, T. Schulz, M. Kurlemann, S. Tripp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1413–1422.
- [138] M. Herberhold, U. Steffl, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 76–81.
- [139] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab, *Organometallics* **2010**, *29*, 934–938.
- [140] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Gruss, T. Kupfer, *Organometallics* **2011**, *30*, 2869–2884.
- [141] H. Braunschweig, P. Brenner, M. Gross, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11343–11349.
- [142] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926–1927.
- [143] D. L. Compton, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1994**, *13*, 4367–4376.
- [144] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- [145] G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 176–188.
- [146] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797–798.
- [147] I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1565–1568.
- [148] Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637–641.

- [149] K. Onitsuka, H. Katayama, K. Sonogashira, F. Ozawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2267–2268.
- [150] A. Berenbaum, I. Manners, *Dalton Trans.* **2004**, 2057–2058.
- [151] C. J. Adams, H. Braunschweig, M. Fuß, K. Kraft, T. Kupfer, I. Manners, K. Radacki, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10379–10387.
- [152] Al. Presa Soto, L. Chabanne, J. Zhou, J. B. Gilroy, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 592–596.
- [153] J. B. Gilroy, S. K. Patra, J. H. Mitchels, M. A. Winnik, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5851–5855.
- [154] U. F. J. Mayer, J. B. Gilroy, D. O'Hare, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10382–10383.
- [155] U. F. J. Mayer, J. P. H. Charmant, J. Rae, I. Manners, *Organometallics* **2008**, *27*, 1524–1533.
- [156] R. Rulken, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1805–1807.
- [157] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem* **1995**, *37*, 131–168.
- [158] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823–829.
- [159] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Science* **2000**, *287*, 1460–1463.
- [160] E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [161] M. Kasper, K. Siegmann, *Combust. Sci. Technol.* **1998**, *140*, 333–350.
- [162] A. M. Danilov, *Chem. Technol. Fuels Oils* **2001**, *37*, 444–455.
- [163] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359–1410.
- [164] F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc.* **1921**, *119*, 830–847.
- [165] M. Fujino, M. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1988**, *26*, 109–113.
- [166] K. H. Pannell, Y. Zhang, *Organometallics* **2002**, *21*, 503–510.
- [167] H. Tobita, H. Kurita, H. Ogino, *Organometallics* **1998**, *17*, 2850–2856.
- [168] A. G. Moiseev, W. J. Leigh, *Organometallics* **2007**, *26*, 6268–6276.
- [169] A. G. Russell, T. Guveli, B. M. Kariuki, J. S. Snaith, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 137–141.

- [170] A. P. Panarello, O. Vassilyev, J. G. Khinast, *Synlett* **2005**, 2005, 0797–0800.
- [171] H. G. Alt, W. Milius, S. J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 113–118.
- [172] O. Pérez-Camacho, S. Knjazhanski, G. Cadenas, M. J. Rosales-Hoz, M. A. Leyva, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 18–25.
- [173] H. Braunschweig, R. Dörfler, M. Friedrich, M. Kraft, A. Oechsner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 2125–2128.
- [174] H. Braunschweig, M. Kraft, K. Radacki, S. Stellwag, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 2754–2759.
- [175] H. Braunschweig, M. Gross, M. Kraft, M. O. Kristen, D. Leusser, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3282–3283.
- [176] H. Braunschweig, R. Dörfler, J. Mies, A. Oechsner, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12101–12107.
- [177] M. Ishikawa, J. Iyoda, H. Ikeda, K. Kotake, T. Hashimoto, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4845–4850.
- [178] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 2–13.
- [179] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1925**, 58, 643–657.
- [180] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3265–3266.
- [181] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5293–5298.
- [182] E. Wiberg, W. Ruschmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1937**, 70, 1393–1402.
- [183] R. J. Brotherton, A. L. McClosekey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6242–6245.
- [184] H. Nöth, W. Meister, *Z. Naturforsch. B.* **1962**, 17, 714–718.
- [185] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2354–2356.
- [186] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15927–15931.
- [187] K. H. Hermannsdörfer, E. M. Und, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 516–527.
- [188] H. Nöth, G. Geisberger, G. Linti, D. Loderer, W. Rattay, E. Salzbrenner, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 351–355.
- [189] G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1909–1922.
- [190] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1223–1252.
- [191] J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 2497–2499.

- [192] H. Köpf, W. Kahl, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *64*, C37–C40.
- [193] H. Braunschweig, F. M. Breitling, E. Gullo, M. Kraft, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 31–42.
- [194] G. K. Anderson, M. Lin, *Organometallics* **1988**, *7*, 2285–2288.
- [195] J. A. Smith, J. von Seyerl, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 175–185.
- [196] Y. Wang, S. Xu, X. Zhou, R. Wang, X. Yao, *Huaxue Xuebao* **1988**, *46*, 674–.
- [197] T. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, K. Größ, I. Krummenacher, K. Radacki, *in Vorbereitung*.
- [198] M. Hillman, A. J. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, 123–128.
- [199] X. Zhou, Y. Wang, S. Xu, H. ang, R. ang, *Sci. China, Ser. B* **1991**, *34*, 1047–1054.
- [200] Alt, .G., K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 109–114.
- [201] M. T. Reetz, R. Brummer, M. Kessler, J. Kuhnigk, *Chimia* **1995**, *49*, 501–503.
- [202] T. Gutmann, E. Dombrowski, N. Burzlaff, W. A. Schenk, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 91–98.
- [203] E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [204] P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80–88.
- [205] E. J. Arlman, *J. Catal.* **1964**, *3*, 89–98.
- [206] E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99–104.
- [207] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604–606.
- [208] L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3377–3378.
- [209] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1–124.
- [210] M. Dahlmann, G. Erker, K. Bergander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7986–7998.
- [211] J. Saßmannshausen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1919–1923.
- [212] J. Saßmannshausen, *Dalton Trans.* **2009**, *0*, 8783–8783.
- [213] M. Lein, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 625–634.
- [214] W. Kaminsky, *Macromol.* **2012**, *45*, 3289–3297.

- [215] V. Busico, *Dalton Trans.* **2009**, 8794–8802.
- [216] W. Kaminsky, A. Funck, H. Hahnsen, *Dalton Trans.* **2009**, 8803–8810.
- [217] H. Braunschweig, M. Gross, K. Hammond, M. Friedrich, M. Kraft, A. Oechsner, K. Radacki, S. Stellwag, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8972–8979.
- [218] A. Öchsner, Dissertation, Uni Würzburg, **2009**.
- [219] M. D. Rausch, D. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127–136.
- [220] I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. J. Retti, *Organometallics* **1985**, *4*, 2196–2201.
- [221] L. Bednarik, E. Neuse, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, C8–C12.
- [222] E. W. Abel, N. J. Long, A. G. Osborne, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 117–122.
- [223] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1655–1658.
- [224] A. S. Perucha, J. Heilmann-Brohl, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6170–6177.
- [225] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630–1633.
- [226] H. Braunschweig, F. Breher, S. Capper, K. Dück, M. Fuß, J. O. Jimenez-Halla, I. Krummenacher, T. Kupfer, D. Nied, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 270–281.
- [227] J. C. A. Bobyens, D. C. Levendis, M. Bruce, M. L. Williams, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1986**, *16*, 519–524.
- [228] H. Braunschweig, A. Damme, K. Hammond, J. Mager, *Organometallics* **2012**, *31*, 6317–6321.
- [229] H. Braunschweig, F. Hupp, T. Kramer, J. Mager, *Chem. Eur. J.* **2013**, submitted.
- [230] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27–C28.
- [231] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 3703–3710.
- [232] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2402–2406.
- [233] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 3703–3710.
- [234] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345–357.
- [235] U. Vogel, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3321–3325.
- [236] H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt, R. Zimmer, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 556–557.
- [237] R. Sigritz, Dissertation, Universität Würzburg, **2010**.

- [238] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4423–4426.
- [239] 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.
- [240] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [241] H. Braunschweig, T. Kupfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4242–4243.
- [242] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Groß, C. Lambert, Kr. K. Pandey, K. Radacki, D. Reitzenstein, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5230–5233.
- [243] B. Wrackmeyer, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1979**, *12*, 227–259.
- [244] J. P. Perdew, *PRB* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [245] A. D. Becke, *PRA* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [246] Y. Zhao, D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [247] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [248] O. V. Gusev, T. A. Peganova, M. G. Peterleitner, S. M. Peregudova, L. I. Denisovich, N. A. Ustynyuk, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, c16–c17.
- [249] H. Plenio, D. Burth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 800–803.
- [250] M. J. Drewitt, A. Barlow, D. O'Hare, J. M. Nelson, P. Nguyen, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, 2153–2154.
- [251] S. Fox, J. P. Dunne, M. Tacke, S. Schmitz, R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3039–3046.
- [252] H. Braunschweig, F. Breher, M. Kaupp, M. Gross, T. Kupfer, D. Nied, K. Radacki, S. Schinzel, *Organometallics* **2008**, *27*, 6427–6433.
- [253] H. Braunschweig, M. Gross, K. Radacki, *Organometallics* **2007**, *26*, 6688–6690.
- [254] S. Trtica, E. Meyer, M. H. Prosenc, J. Heck, T. Böhnert, D. Görlitz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4486–4493.
- [255] J. J. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1908–1912.
- [256] S. Tritica, Dissertation, Universität Hamburg, **2011**.
- [257] W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2632–2634.
- [258] N. El Murr, R. Dabard, E. Laviron, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, C13–C16.
- [259] T. Gennett, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, *186*, 179–190.

- [260] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [261] L. E. Manxzer, J. Deaton, P. Sharp, R. R. Schrock, *Inorg. Synth.* **1982**, 135–140.
- [262] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, G. W. Parshall, W. G. Peet, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 122–123.
- [263] U. Englich, U. Hermann, I. Prass, T. Schollmeier, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 271–276.
- [264] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401–410.
- [265] L. G. L. Ward, J. R. Pipal, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 154–164.
- [266] G. W. A. Fowles, D. A. Rice, R. A. Walton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 3119–3131.
- [267] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877–878.
- [268] H. Wang, H. Wang, H. W. Li, Z. Xie, *Organometallics* **2004**, *23*, 875–885.
- [269] H. P. S. Chauhan, H. Kawa, R. J. Lagow, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1632–1633.
- [270] J. Mager, Diplomarbeit, Universität Würzburg **2010**.
- [271] W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, *J. Chem. Soc.* **1964**, 740–745.
- [272] R. Hunold, Dissertation, Universität Marburg, **1988**.
- [273] B. Anand, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, A. Troll, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3186–3199.
- [274] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.