

# **Untersuchungen zur Reaktivität der Kondensationsreaktion dihalogenborylierter aromatischer Verbindungen mit Triethylsilan**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie

der Johann Wolfgang Goethe – Universität

in Frankfurt am Main

von

Urs David Eckensberger

aus Saarbrücken

Frankfurt am Main, 2009

vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der  
Johann Wolfgang Goethe – Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Dieter Steinhilber

Gutachter: (1) Prof. Dr. Matthias Wagner

(2) Prof. Dr. Max C. Holthausen

Datum der Disputation: 17.09.2009

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2006 bis April 2009 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe – Universität Frankfurt am Main.

*Für Silke*

# I) Inhaltsverzeichnis

I) Inhaltsverzeichnis	I
II) Abkürzungsverzeichnis	III
1) Einleitung	1
1.1) Metallorganische Polymere	1
1.2) Poly(ferrocenylene)	3
1.3) Borverbrückte Poly(ferrocenylene)	6
1.4) Zielsetzung	8
2) Allgemeiner Teil	10
2.1) Ferrocenyl-substituierte Borane – Untersuchung der sterischen Faktoren	10
2.1.1) Mono- und bis(dihalogenborylierte) mononukleare Pentamethylferrocenylborane	11
2.1.2) Dinukleare Ferrocenylborane	16
2.1.2.1) Bis(pentamethylferrocenyl)borane	16
2.1.2.2) Diferrocenylborinsäure	21
2.1.2.3) Ferrocenyl(pentamethylferrocenyl)borane	24
2.1.2.4) Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen der Borinsäuren <b>19</b> , <b>27</b> und <b>17</b>	27
2.1.2.5) Cyclovoltammetrische Untersuchungen der dinuklearen Aminoborane <b>18</b> , <b>26</b> und <b>16</b>	31
2.1.3) Trinukleare Ferrocenylborane	34
2.2) Cymantrenyl-substituierte Borane – Untersuchung der elektronischen Faktoren	39
2.2.1) Mononukleare Cymantrenylborane	40
2.2.2) Dinukleare Cymantrenylborane	45
2.3) Aryl-substituierte Borane – Untersuchungen zu Reaktivität und Regioselektivität	53
2.3.1) Unsubstituierte Phenylborane – Untersuchungen ihrer Reaktivität mit Et <sub>3</sub> SiH	53
2.3.1.1) Untersuchung der Reaktivität von PhBBr <sub>2</sub> gegenüber Et <sub>3</sub> SiH	54
2.3.1.2) Untersuchung der Reaktivität von PhBCl <sub>2</sub> gegenüber Et <sub>3</sub> SiH	65
2.3.1.3) Diskussion der Kristallstrukturen von <b>[44]</b> <sub>2</sub> und <b>[45]PF<sub>6</sub></b>	67

2.3.2) Trimethylsilyl-substituierte Phenylborane – Untersuchungen zur Regioselektivität	70
2.3.2.1) <i>para</i> -Trimethylsilyl-substituierte Phenylborane	71
2.3.2.2) <i>meta</i> -Trimethylsilyl-substituierte Phenylborane	76
3) Zusammenfassung	79
4) Experimentalteil	84
4.1) Allgemeine Arbeitstechniken	84
4.2) Charakterisierungen der Verbindungen	85
4.2.1) NMR-Spektroskopie	85
4.2.2) Einkristall-Röntgendiffraktometrie	86
4.2.3) Massenspektrometrie	86
4.2.4) Elementaranalyse	86
4.3) Arbeitsvorschriften	87
5) Literaturverzeichnis	102
6) Anhang	106
6.1) Abbildungsverzeichnis	106
6.2) Verzeichnis der Schemata	108
6.3) Tabellenverzeichnis	109
6.4) Kristallstrukturdaten	110
6.5) Vollständige Publikationsliste	120
6.5.1) Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Journalen	120
6.5.2) Tagungsteilnahmen	120
6.6) Tabellarischer Lebenslauf	121
6.7) Danksagung	122
6.8) Eidesstattliche Versicherung	124
6.9) Erklärung	125

## II) Abkürzungsverzeichnis

°	Grad (Winkelmaß)
°C	Einheit der Temperatur; Grad Celsius
$\Delta$	Erhöhte Temperatur bzw. Siedehitze
$\delta$	Chemische Verschiebung (in ppm)
Å	Ångström ( $10^{-10}$ m)
Abb.	Abbildung
abs.	absolutiert
Anal.	(Elementar)Analyse
Anm.	Anmerkung
Äq.	Äquivalente
Ber.	berechnet
bspw.	beispielsweise
Bu	Butyl-Rest; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
bzw.	Beziehungsweise
Cp	Cyclopentadienyl; ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl; ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ )
COSY	Correlation Spectroscopy; ein 2D-NMR-Experiment
CV	Cyclovotammetrie; Cyclovoltammogramm
Cym	Cymantrenyl-; $(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-})$
DCM	Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
d	Tag(e)
dest.	destilliert
d.h.	das heißt
exc.	Überschuss
Fc	Ferrocenyl-Rest; $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-})$
Fc <sup>#</sup>	Monosubstituierter Pentamethylferrocenyl-Rest; $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-})$
fc <sup>#</sup>	1,3-disubstituierter Pentamethylferrocenyl-Rest; $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{-C}_5\text{H}_3\text{-})$
h	Stunde
$h_{1/2}$	Halbhöhenbreite eines NMR-Signals (in Hz)
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation/Coherence; ein 2D-NMR-Experiment
Hz	Hertz
IR	Infrarot (Spektroskopie)
$J$	Skalare Kopplungskonstante (in Hz)
Kap.	Kapitel

$\mu\text{A}$	Mikroampère
M	molar
MALDI	Matrix unterstützte Laser-Desorptions-Ionisation (Massenspektrometrie)
Me	Methyl; $-\text{CH}_3$
Mes	Mesityl-Rest; 2,4,6-Trimethylphenyl
mg	Milligramm
MHz	MegaHertz
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
mV	Millivolt
NMR	Nuclear Magnetic Resonance; Kernspin-Magnetresonanz
ÖV	Ölpumpenvakuum
Ph	Phenyl-Rest; $-\text{C}_6\text{H}_5$
ppm	parts per million
R	Variabler, üblicherweise organischer Rest
$\text{R}^n$	Zur Differenzierung von „R“ (siehe dort) bei Mehrfachverwendung; $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde(n)
Tab.	Tabelle
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan ( $\text{SiMe}_4$ )
TOF	time-of-flight; Massenunterscheidung im MALDI mittels der Flugzeit der Fragmente
V	Volt
Vgl.	Vergleich
vgl.	vergleiche
vs.	versus; im Vergleich zu
z.B.	zum Beispiel

## 1) Einleitung und Zielsetzung

### 1.1) Metallorganische Polymere

Der Begriff des „Polymers“ beschränkte sich bis vor einigen Jahrzehnten noch auf rein organische Makromoleküle und klassisch anorganische Verbindungen wie Polysilane, Polysiloxane oder Polyphosphazene. Mittlerweile erstreckt er sich auch auf Verbindungen, in denen Übergangsmetallatome mit klassisch organischen Makromolekülen wechselwirken bzw. in das Polymergerüst integriert sind. Die derart aufgebauten hochmolekularen Substanzen stellen vor allem aufgrund ihrer interessanten elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften ein Forschungsgebiet von großem Interesse dar.<sup>[1-4]</sup>

Nun gestaltet sich die Definition des „Metallorganischen Polymers“ jedoch weitaus schwieriger als im Fall der organischen und anorganischen Verbindungen, deren Definition in der Literatur einheitlich gehandhabt wird. Als unstrittiger Kernpunkt wird gemeinhin die Inkorporation von Metallionen über Metall-Kohlenstoff-Bindungen ( $\sigma$  und/oder  $\pi$ ) in das Makromolekül gesehen. Je nach Auffassung bzw. Strenge der Definition umfasst dieses Gebiet also Verbindungen mit Metallatomen in den Haupt- oder Seitenketten des Polymers. Die metallorganischen Polymere können dabei durch spontane Adduktbildung zwischen geeigneten difunktionellen Brückenliganden und Metallionen unterschiedlicher Wertigkeit  $M^{n+}$ , durch Komplexierung von Metallionen an polymere Lewis-Basen oder mit Hilfe präformierter metallorganischer Monomere erzeugt werden. Unabhängig davon, auf welche Art die metallorganischen Polymere hergestellt wurden, wählt man als Differenzierungsmerkmal die Position des Metallatoms innerhalb des Polymers. Unter diesem Gesichtspunkt bilden sich die folgenden Kategorien heraus:

- Polymere mit Metallionen in den Seitenketten (Typ **A**; Abb. 1).
- Polymere mit Metallionen in der Hauptkette (Typ **B**; Abb. 1).
- Dendritische oder hochverzweigte Molekülstrukturen, in denen die Metallionen sowohl als Verzweigungseinheiten als auch als rein endständige Substituenten zum Einsatz kommen können (Typ **C**; Abb. 1).

## 1) Einleitung und Zielsetzung

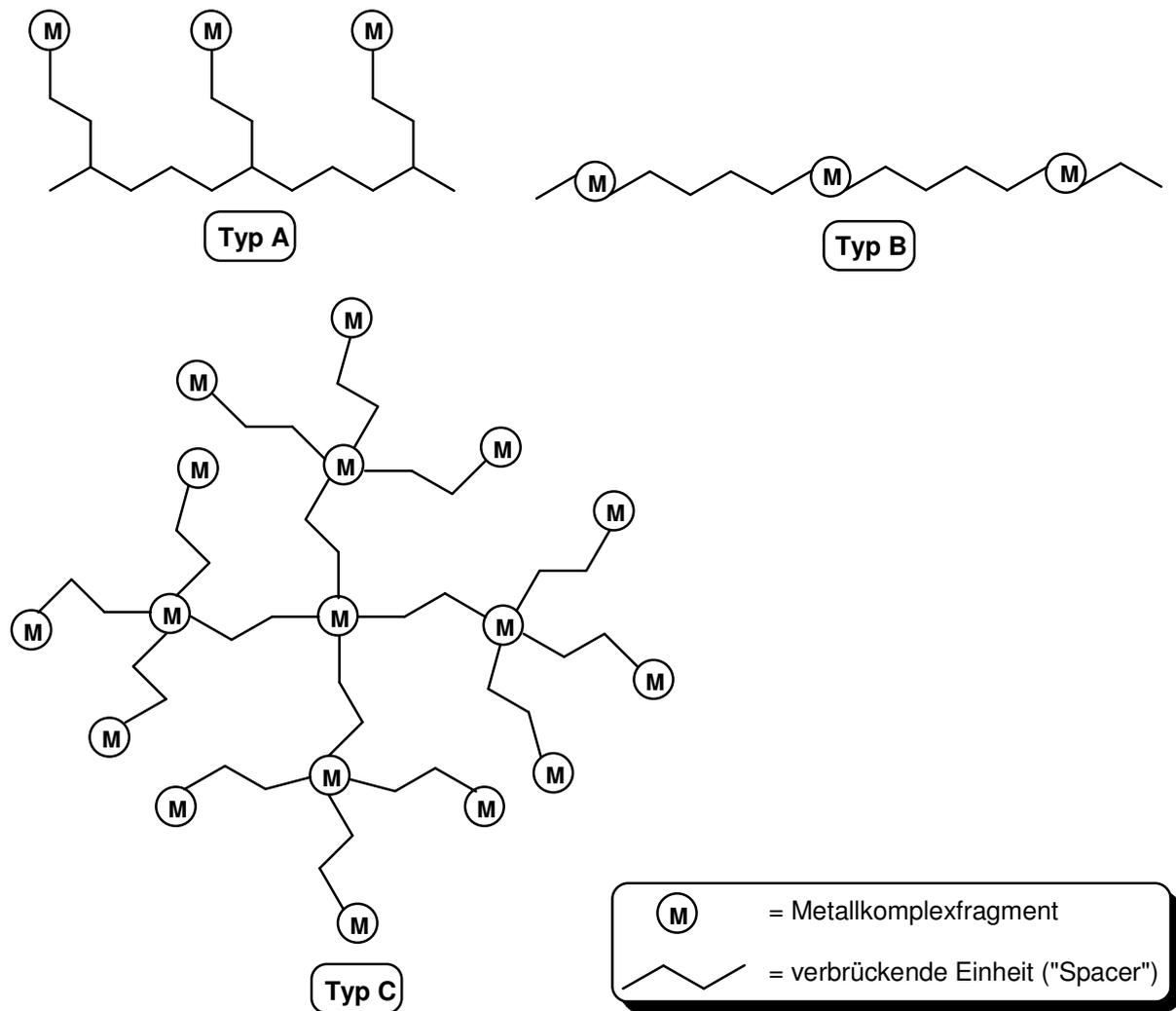


Abb. 1 – Strukturelle Einteilung metallhaltiger Polymere (analog <sup>[4]</sup>).

Die beiden Typen **A** und **B** unterscheiden sich in ihren Eigenschaften zum Teil drastisch, so dass im Folgenden näher auf sie eingegangen wird, wohingegen Dendrimere des Typs **C** im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter behandelt werden.

Unabhängig davon, wo sie sich innerhalb des Polymers befinden, weisen Übergangsmetallionen verglichen mit Kohlenstoff einzigartige strukturelle, elektronische, magnetische und optische Eigenschaften auf. Während Kohlenstoffatome von maximal vier Substituenten umgeben sein können und dabei nur drei mögliche Geometrien (tetraedrisch, trigonal-planar, linear) einzunehmen vermögen, zeigen Übergangsmetallionen eine Vielzahl an Koordinationszahlen und –geometrien. Weiter bilden sie häufig stabile paramagnetische Ionen aus und besitzen oft mehr als nur eine beständige Oxidationsstufe. Kohlenstoff hingegen bevorzugt, bis auf wenige Ausnahmen, einen spin-gepaarten, also diamagnetischen, Singulett-Grundzustand.

## 1) Einleitung und Zielsetzung

Bei geeigneter Verknüpfung der einzelnen metallhaltigen Monomere zum Polymer kann es zur Ausbildung kooperativer Effekte kommen, so dass sich beispielsweise die magnetischen Momente der einzelnen Ionen zu ferro-, antiferro- oder ferrimagnetischen Ensembles koppeln.<sup>[5, 6]</sup> Um solche kooperativen Effekte ausbilden zu können, spielt, neben der Positionierung des Metallatoms in der Seiten- oder Hauptkette des Polymers, vor allem die Natur der verbrückenden Einheiten (Spacer) eine große Rolle. Bei mehratomigen Spacern gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten, und zwar, dass es sich um lokalisierte elektronische Systeme mit Einfachbindungen handelt, oder dass die Spacer aus konjugierten Elektronensystemen (z. B. Doppel- oder Dreifachbindungen) bestehen. Vor allem letztere können sehr effektiv elektronische Wechselwirkungen zwischen den koordinierten Metallionen vermitteln, was vor allem dann gilt, wenn die Metallatome direkt im bzw. möglichst nahe am Konjugationspfad in das Polymer eingebaut sind (Typ **B**; Abb. 1).

Im Hinblick auf einatomige Spacer besitzt der Einsatz von Bor als verbrückendem Element große Vorteile, denn Bor verfügt als Element der Gruppe 13 im neutralen, dreifach koordinierten Zustand über ein leeres p-Orbital, welches zur  $\pi$ -Wechselwirkung mit seinen Substituenten fähig ist.

### 1.2) Poly(ferrocenylen)e

In der Arbeitsgruppe Wagner interessieren wir uns für metallorganische Polymere, die Ferrocen als Baustein enthalten. Ferrocen weist eine hohe chemische und thermische Stabilität auf, lässt sich vielfältig derivatisieren und ist darüber hinaus in der Lage, reversibel ein Elektron abzugeben und wieder aufzunehmen, ohne dabei eine grundlegende Strukturänderung zu durchlaufen. Aus diesen Gründen kann Ferrocen als Ladungsspeicher fungieren. Ferrocen-Polymere existieren sowohl als Verbindungen des Typs **A** wie auch des Typs **B**.

Ein Beispiel für ein Typ **A**-Polyferrocen ist das bereits 1955 in die Literatur eingeführte Poly(vinylferrocen).<sup>[7-9]</sup> Der Nachteil dieses Polymers besteht darin, dass sich die Ferrocen-Einheiten zwar oxidieren lassen, die Eisenatome aber nicht bzw. nur in sehr geringem Umfang miteinander wechselwirken können.

Als einfachstes Beispiel für einen Vertreter des Polymer-Typs **B** dient Poly(ferrocenylen) (**1**; Abb. 2), bei welchem die Ferrocen-Einheiten gemeinsam die Hauptkette des Polymers bilden und über ihre 1,1'-Positionen miteinander verknüpft sind. Die Synthese von

## 1) Einleitung und Zielsetzung

Poly(ferrocenylen) erfolgte anfänglich unter Verwendung von *tert.*-Butylperoxid bei 200 °C als Radikalquelle im Sinne einer Polyrekombinationsreaktion<sup>[10]</sup>. Später wurde dann der Weg über die Reaktion von 1,1'-Dihalogenferrocen (Halogen = Brom, Iod) mit 1,1'-Dilithioferrocen<sup>[11]</sup> gewählt oder das Polymer im Sinne einer reduktiven Kupplung von 1,1'-Dihalogenferrocen mit Magnesium<sup>[12, 13]</sup> erzeugt. Die auf diesem Wege erhaltenen Makromoleküle weisen jedoch eine sehr schlechte Löslichkeit auf und lassen sich nur eingeschränkt derivatisieren. Die Einbringung von verbrückenden Elementen E löst diese Probleme und führt zu Poly(ferrocenylen)en (**2**) des Typs **B** (Abb. 2), wobei bislang vor allem Elemente der Gruppen 14 (Si, Ge, Sn)<sup>[14-19]</sup>, 15 (P)<sup>[20-22]</sup> und 16 (S, Se, Te)<sup>[23, 24]</sup> zum Einsatz kamen.

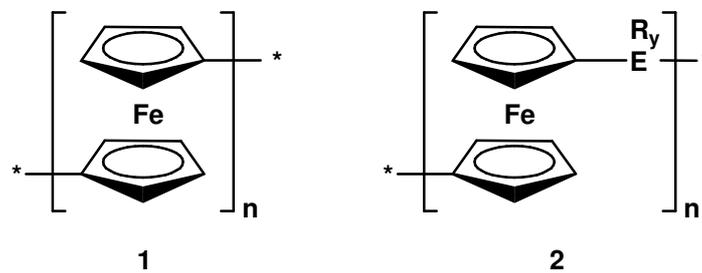
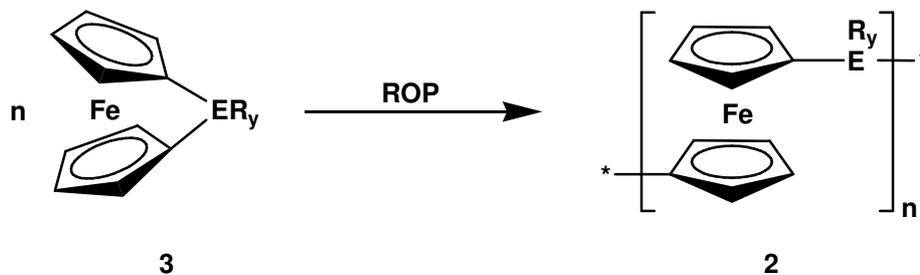


Abb. 2 – Poly(ferrocenylen) **1** und  $ER_y$ -verbrückte Poly(ferrocenylen)e **2**;  $y = 2$  (E = Si, Ge, Sn),  $y = 1$  (E = P),  $y = 0$  (E = S, Se, Te).

Die Synthesen von **2** erfolgten dabei zunächst analog zu **1** z. B. durch Reaktion von 1,1'-Dilithioferrocen mit der entsprechenden halogenierten  $X_2ER_y$ -Verbindung<sup>[25-28]</sup>. In den meisten Fällen erzeugten diese Reaktionen jedoch Produktgemische, niedermolekulare und ebenfalls schlecht lösliche Verbindungen. Erst mit der Entdeckung durch Manners *et al.*<sup>[29]</sup>, dass sich gespannte *ansa*-Ferrocene (**3**) thermisch induziert über eine ringöffnende Polymerisation (ring-opening polymerization; ROP) zu hochmolekularen Polymeren (**2**) mit Molmassen bis zu  $10^6$  verknüpfen lassen,<sup>[30-32]</sup> gelang der Durchbruch bei der Suche nach einem effizienten Zugang zu Poly(ferrocenylen)en (Schema 1).



Schema 1 – Synthese von Poly(ferrocenylen)en (**2**) mittels ROP ausgehend von *ansa*-Ferrocenen (**3**).

## 1) Einleitung und Zielsetzung

Die hohe Spannung innerhalb der *ansa*-Ferrocene resultiert aus der Verkippung der beiden Cp-Ringe zueinander.<sup>[33, 34]</sup> Im Zuge der ROP wird diese Spannung aufgehoben, was die Triebkraft dieser Reaktion liefert. Die Vielseitigkeit der ROP zeigt sich darin, dass sie sich nicht allein thermisch<sup>[16, 24, 29, 35-39]</sup>, sondern auch anionisch<sup>[40-44]</sup> (bspw. mittels Organolithium-Verbindungen), durch ein neutrales Nukleophil unterstützt<sup>[45]</sup>, Übergangsmetall-katalysiert<sup>[46-52]</sup> oder auch photoinduziert<sup>[22, 53]</sup> durchführen lässt, wodurch unterschiedlichste Makromoleküle – darunter auch Block-Copolymere – zugänglich sind. Bei all diesen Vorteilen, weist die ROP jedoch auch Nachteile auf: So liefert sie im Fall borverbrückter *ansa*-Ferrocene nur unbefriedigende Ergebnisse.<sup>[54, 55]</sup> Zudem lässt sich auf diesem Weg nur ein 1,1'-Verknüpfungsmuster der Ferrocen-Monomere erreichen (vgl. **4**; Abb. 3).

Wie bereits oben angesprochen, ist aber gerade Bor aufgrund seines leeren p-Orbitals für die Vermittlung einer effizienten  $\pi$ -Wechselwirkung<sup>[56]</sup> als Brückenelement von besonderem Interesse (vgl. hierzu auch organische bordotierte Polymere<sup>[57]</sup>). Darüber hinaus gilt eine 1,3-Verknüpfung der Cp-Ringe (vgl. **5**; Abb. 3) im Hinblick auf eine effektive  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ferrocen-Einheiten gegenüber der 1,1'-Verknüpfung als vorteilhafter.<sup>[58-60]</sup>

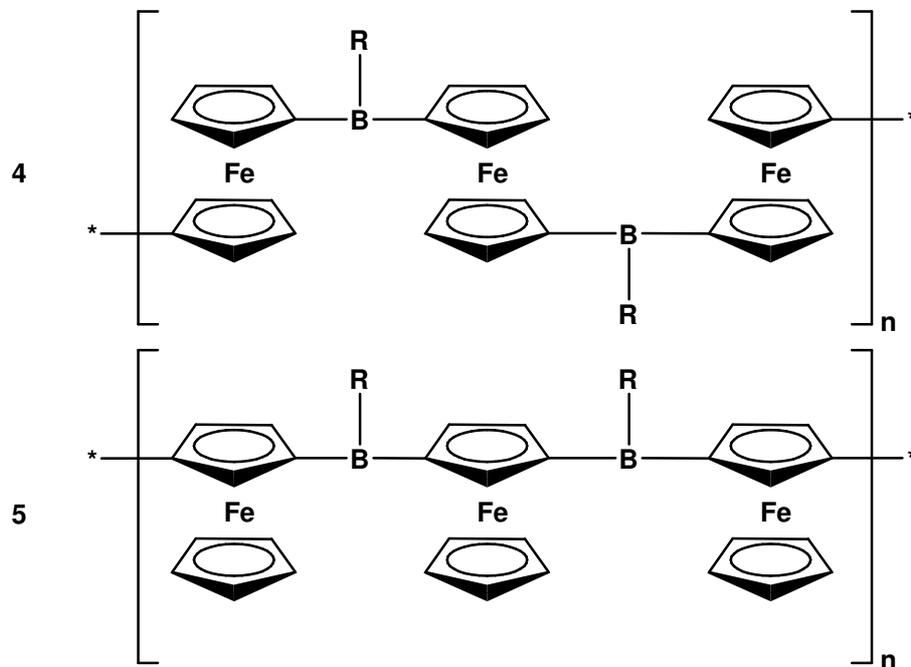
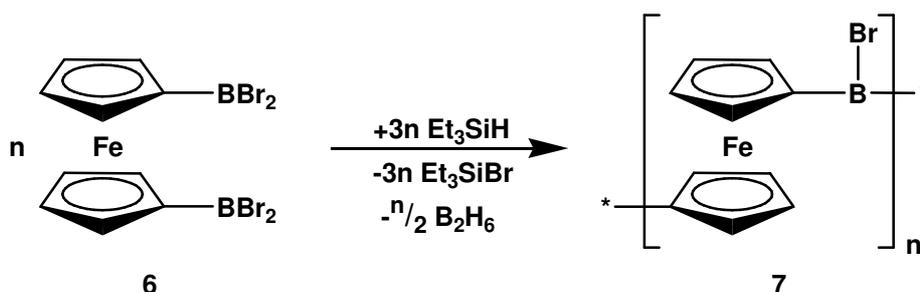


Abb. 3 – Borverbrückte Poly(ferrocenylene)s **4** mit 1,1'-Verknüpfungsmuster und **5** mit 1,3-Verknüpfungsmuster.

### 1.3) Borverbrückte Poly(ferrocenylene)

Einen Zugang zu Derivaten des Polymers **4** eröffnete Matthias Scheibitz aus der Arbeitsgruppe Wagner. Ausgehend von 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen (**6**; Schema 2) gelang es ihm unter Verwendung von Triethylsilan als Hydrid-Quelle und Freisetzung von Diboran die diborylierten Ferrocen-Moleküle zu einem borverbrückten Poly(ferrocenylene) **7** zu kondensieren (Schema 2).<sup>[61-63]</sup>



Schema 2 – Polymerisation von 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen (**6**) zum borverbrückten Poly(ferrocenylene) **7** unter Verwendung von Triethylsilan.

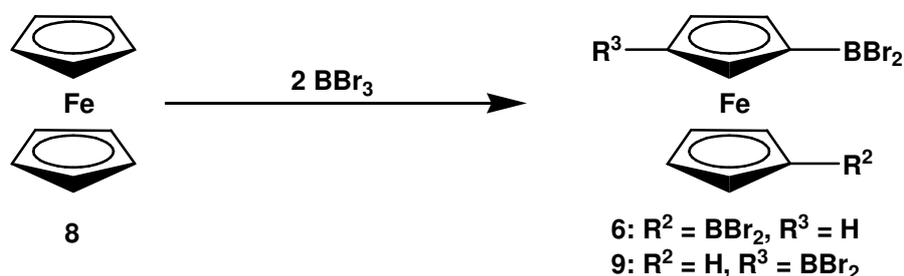
Im Polymer **7** ist noch eine reaktive B-Br-Bindung vorhanden, so dass sich die erhaltenen Makromoleküle vielseitig derivatisieren lassen. Am Beispiel niedermolekularer di- und trinuklearer Modellsysteme ließ sich zeigen, dass durch Reaktion mit Organolithium-Verbindungen<sup>[61]</sup>, 5-Fluor-2-(2'-pyridyl)indolyl-Natrium<sup>[61]</sup>, 2,2'-Bipyridyl<sup>[61]</sup> oder 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridyl<sup>[64]</sup> Verbindungen mit vierfach-koordinierten anionischen, neutralen oder kationischen Boratomen zugänglich sind.

Im Hinblick auf elektronische Wechselwirkungen der Ferrocenyl-Einheiten sind Verbindungen mit dreifach-koordinierten Boratomen von noch größerem Interesse. Auch hier bietet **7** einen guten Zugang, wie sowohl an niedermolekularen Modellsystemen als auch am Polymer selbst gezeigt werden konnte. Durch Umsetzung mit Mesitylkupfer wird beispielsweise eine löslichkeitsvermittelnde Gruppe eingeführt, welche zudem das Boratom sehr effektiv sterisch abschirmt, ohne jedoch einen ungünstigen Einfluss auf dessen elektronische Eigenschaften zu nehmen.<sup>[62]</sup> Auch die Reaktion von **7** mit Tetrahydrofuran ist möglich, welche Brombutoxy-substituierte Polymere erzeugt.<sup>[63]</sup>

Um die Kondensationsreaktion auch für die Synthese 1,3-verbrückter Poly(ferrocenylene) einsetzen zu können, ist es notwendig, zusätzlich zur 1,1'-diborylierten Verbindung **6** auch 1,3-Bis(dibromboryl)ferrocen **9** zur Verfügung zu haben. Die etablierte Synthese von Ferrocenylboranen<sup>[65-69]</sup> verläuft über eine elektrophile Substitution an den Cp-Ringen mit Bortribromid. Bei der Verwendung von 2 Äquivalenten Bortribromid entsteht aber nahezu

## 1) Einleitung und Zielsetzung

ausschließlich 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen (**6**). Zwar konnten Wrackmeyer *et al.* auch Spuren des 1,3-Bis(dibromboryl)ferrocens (**9**) NMR-spektroskopisch in der Reaktionsmischung nachweisen, es jedoch nicht als reine Verbindung isolieren.<sup>[67]</sup>



**Schema 3 – Produkte der elektrophilen Borylierung von Ferrocen mit 2 Äq.  $\text{BBr}_3$ ; 9 entsteht nur in Spuren (< 5 %) als Nebenprodukt von 6.**

Um selektiv zu einem 1,3-diborylierten Ferrocen zu gelangen, muss demnach einer der beiden Cp-Ringe so derivatisiert werden, dass eine Substitution ausschließlich am anderen Ring erfolgen kann. Diese Vorgabe wird von Pentamethylferrocen ( $\text{Fc}^\# \text{H}$ ;  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ) erfüllt. Die Möglichkeit,  $\text{Fc}^\# \text{H}$  selektiv ein- oder zweifach zu borylieren (in letzterem Fall in der gewünschten 1,3-Position), wurde bereits im Rahmen der Diplomarbeit nachgewiesen.<sup>[70]</sup> Erste Versuche zur Kondensation von 1-Dibromboryl-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen ( $\text{Fc}^\# \text{BBr}_2$ ) sowie zur Polymerisation von 1,3-Bis(dibromboryl)-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen ( $\text{fc}^\#(\text{BBr}_2)_2$ ) fanden ebenfalls im Rahmen der Diplomarbeit statt. In beiden Fällen zeigte sich, dass die Kondensationsreaktion zwar abläuft, jedoch verglichen mit den Ferrocenyl-substituierten Verbindungen signifikant längere Zeiträume benötigt. Im Fall der Polymerisation führte sie zudem zu einem schlecht charakterisierbaren Produkt. Ferner war es nicht gelungen, das Bromatom im dinuklearen Modellsystem Brom[bis(pentamethylferrocenyl)]boran ( $\text{Fc}^\#_2\text{BBr}$ ) selektiv gegen Substituenten auszutauschen, die eine größere Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit vermittelt hätten. Allerdings konnte im Rahmen der Diplomarbeit gezeigt werden, dass mittels der Kondensationsreaktion nach Schema 2 auch die gemischt-substituierte Verbindung Brom(ferrocenyl)(pentamethylferrocenyl)boran<sup>[70]</sup> ( $\text{FcB}(\text{Br})\text{Fc}^\#$ ) zugänglich ist. Insbesondere dieser Befund deutete darauf hin, dass die Kondensationsreaktion maßgeblich durch sterische und elektronische Faktoren beeinflusst wird.

#### 1.4) Zielsetzung

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, erfolgreiche und effiziente Derivatisierungsreaktionen für Pentamethylferrocenyl-substituierte Bromborane zu erarbeiten und die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen zu untersuchen (I – III; Abb. 4). Zusätzlich galt es, einen selektiven Zugang zu gemischt-substituierten di- und trinuklearen Verbindungen mit Ferrocenyl- und Pentamethylferrocenyl-Einheiten innerhalb des selben Moleküls zu finden, und diese ebenfalls einer effizienten Derivatisierung zu unterziehen (IV, V; Abb. 4).

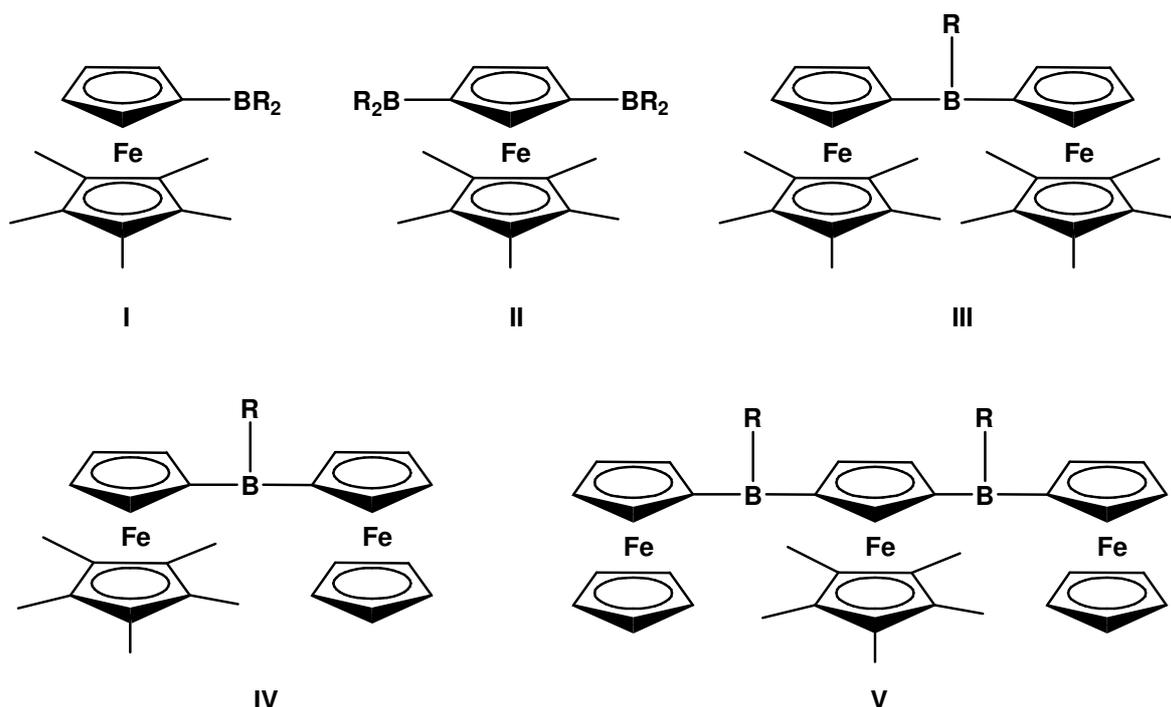


Abb. 4 – Schematischer Überblick über die Pentamethylferrocenyl-substituierten Zielmoleküle I – V.

Nachdem sich im Zuge der Untersuchungen während der Diplomarbeit gezeigt hatte, dass die Kondensationsreaktion keineswegs nur auf borylierte Ferrocene beschränkt zu sein scheint,<sup>[70]</sup> richtete sich der Fokus des zweiten Teils der vorliegenden Arbeit darauf, ein weitergehendes Verständnis der elektronischen Faktoren zu gewinnen, welche die Kondensationsreaktion beeinflussen.

Zu diesem Zweck sollte geklärt werden, wie sich eine elektronenarme organometallische Borverbindung unter den Bedingungen der Kondensationsreaktion verhält. Als Modellsystem wurde Cymantren (CymH) gewählt, da es eine stabile Verbindung darstellt, welche ähnlich dem Ferrocen gut zu borylieren ist.<sup>[65, 71]</sup> Neben Kondensationsversuchen zum dinuklearen Brom(dicymantrenyl)boran (VI,  $R = Br$ ;  $Cym_2BBr$ ; Abb. 5) stellte sich die Frage, ob man

### 1) Einleitung und Zielsetzung

Cymantrenylboran (**VII**;  $\text{CymBH}_2$ ; Abb. 5) gezielt synthetisieren kann, um es anschließend in Hydroborierungspolymerisationen (vgl. Arbeiten von Chujo *et al.*)<sup>[57]</sup> einzusetzen. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass im Falle des elektronenreicheren Ferrocens das Boran  $\text{FcBH}_2$  nur als Addukt stabil ist und ansonsten unter Freisetzung von Diboran zum Diferrocenylboran ( $\text{Fc}_2\text{BH}$ ) kondensiert.<sup>[72]</sup>

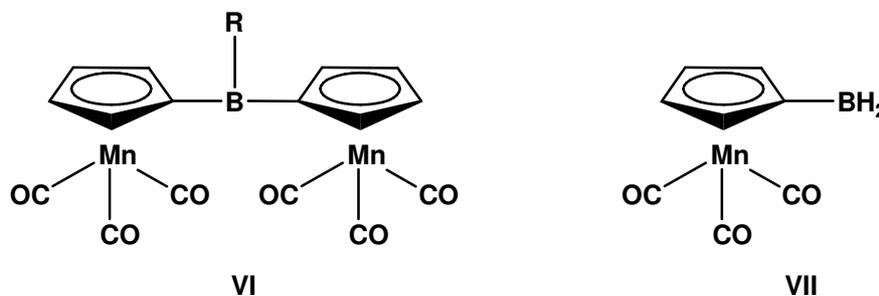


Abb. 5 – Cymantrenyl-substituierte Zielmoleküle VI und VII.

Um die Anwendbarkeit der Kondensationsreaktion auch auf metallfreie borylierte Aromaten näher zu untersuchen, war im dritten Teil der Arbeit eine Reihe von Experimenten mit Phenylboranen<sup>[73]</sup> durchzuführen. Hierbei sollte das Hauptaugenmerk zunächst darauf liegen, wie sich die Reaktion selektiv zu den unterschiedlichen Reaktionsprodukten **VIII** – **X** (Abb. 6) steuern lässt.

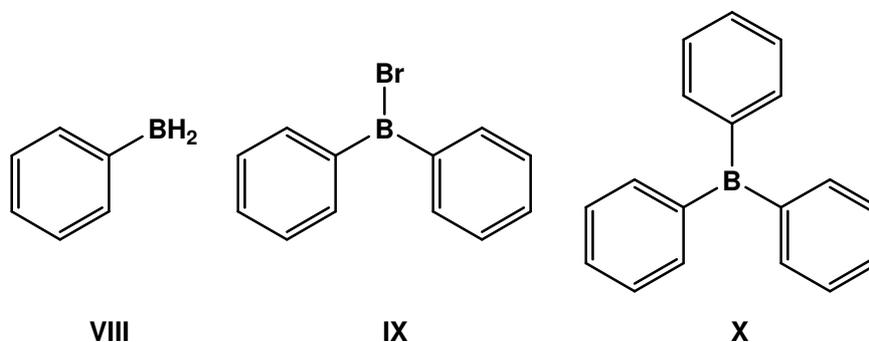


Abb. 6 – Mögliche Produkte einer Reaktion von Dibromborylbenzol mit Triethylsilan.

Anhand substituierter Phenylborane galt es abschließend zu prüfen, in welchem Ausmaß die Kondensationsreaktion regioselektiv abläuft.

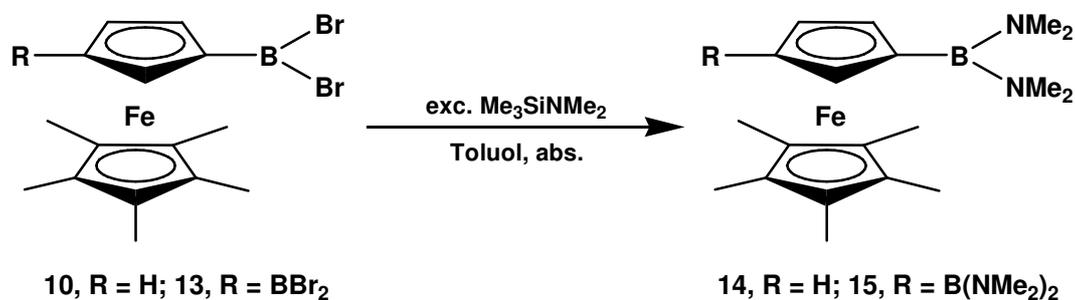
## 2) Allgemeiner Teil

### 2.1) Ferrocenyl-substituierte Borane – Untersuchung der sterischen Faktoren

Die Tatsache, dass sich Pentamethylferrocen ( $\text{Fc}^{\#}\text{H}$ ) selektiv ein- bzw. zweifach borylieren lässt, konnte bereits in der Diplomarbeit gezeigt werden. Ebenso gelang die Kondensation zweier Dibromborylpentamethylferrocen-Moleküle ( $\text{Fc}^{\#}\text{BBr}_2$ ; **10**) zu Brom[bis(pentamethylferrocenyl)]boran ( $\text{Fc}^{\#}_2\text{BBr}$ ; **11**), wobei sich der Nachweis vornehmlich auf eine Tieffeldverschiebung des  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Signals von **11** um etwa 8 ppm im Vergleich zu **10** stützte (auch die beobachteten Signale von **10** und **11** in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigten unterschiedliche chemische Verschiebungen; diese Unterschiede waren allerdings nicht sehr ausgeprägt). Trotz intensiver Bemühungen war es jedoch bislang nicht möglich, in den halogenborylierten mono- und dinuklearen Verbindungen die Halogenfunktion(en) gegen andere Substituenten auszutauschen. Entsprechende Versuche ergaben stets undefinierte Produktgemische oder endeten mit der Zersetzung der borylierten Ausgangsverbindungen. Die Einführung eines weiteren NMR-aktiven Substituenten am Boratom würde aber ein von den Pentamethylferrocenyl-Fragmenten unabhängiges NMR-Signal und über die dann beobachteten Integralverhältnisse einen eindeutigen Nachweis der Molekülkonfiguration ermöglichen. Bei den Arbeiten mit halogenborylierten organometallischen Verbindungen im Arbeitskreis Wagner – insbesondere auf dem Gebiet der Skorpionat-Liganden<sup>[74-77]</sup> – hat sich der Einsatz des Silylamins  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  (**12**) als milder und äußerst effizienter Weg erwiesen, um Halogenborane in Dimethylaminoborane zu überführen. Um zu prüfen, ob diese Methode auch bei den sterisch sehr anspruchsvollen Pentamethylferrocenylboranen anwendbar ist, wurde im Rahmen dieser Dissertation zunächst versucht, die mononuklearen ein- und zweifach borylierten Verbindungen durch Reaktion mit **12** zu den entsprechenden Dimethylaminoboranen umzusetzen. Die auf diesem Weg erhaltenen Produkte sollten sich zudem cyclovoltammetrisch untersuchen lassen und so Informationen über die elektronische Struktur der borylierten Pentamethylferrocene liefern.

### 2.1.1) Mono- und bis(dihalogenborylierte) mononukleare Pentamethylferrocenylborane

Die mononuklearen Verbindungen **14** und **15** (Schema 4) stellen die einfachsten Vertreter des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzkatalogs dar. Sie sind in sehr guter Ausbeute durch die Reaktion von **10** bzw. **13** (Schema 4) mit einem Überschuss an Dimethylaminotrimethylsilan ( $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ ; **12**) in abs. Toluol zugänglich und werden nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum als orangefarbene Feststoffe isoliert. Im Zuge der vorliegenden Arbeit gelang es zudem, die Synthese der diborylierten Ausgangsverbindung  $\text{fc}^\#(\text{BBr}_2)_2$ <sup>[71]</sup> (**13**) signifikant zu verbessern. Versuche, die aminierten Verbindungen in ihre korrespondierenden Boronsäuren zu überführen, endeten jedoch stets mit undefinierten Produktgemischen.



Schema 4 – Synthese der mononuklearen Verbindungen **14** und **15**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** erscheinen vier Signale. Die Protonen des permethylierten Cp-Rings kommen bei geringfügig tieferem Feld ( $\Delta\delta(^1\text{H}) = 0.21$ ) im Vergleich zur Startverbindung  $\text{Fc}^\#\text{BBr}_2$  (**10**) zur Resonanz. Im Gegensatz dazu sind die Protonensignale der borylierten Cp-Ringe leicht zu höherem Feld verschoben (siehe Tabelle 1). Insgesamt sind die beobachteten Differenzen der chemischen Verschiebungen jedoch gering. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kommen die Cp\*-Methylkohlenstoffatome, analog zu den Protonen der Methylgruppen, bei leicht tieferem Feld zur Resonanz ( $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 11.4$ ) als in **10** (10.7 ppm). Im Vergleich zu unsubstituiertem Pentamethylferrocen (11.6 ppm) ändern sich die Signallagen nur marginal. Die Signale der Cp\*- und der Cp-Ringkohlenstoffatome hingegen erfahren beim Übergang von der  $\text{BBr}_2$ - zu der  $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ -substituierten Verbindung eine deutliche Hochfeldverschiebung um ca. 3 ppm, woran sich die veränderte elektronische Struktur im Molekül zeigt: Während der Dibromboryl-Substituent stark elektronenziehend wirkt und so die  $\pi$ -Ladungsdichte im Cp-Ring senkt, ist dieser Effekt beim  $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ -Rest schwächer ausgeprägt, da hier die beiden Stickstoffatome mit ihren freien Elektronenpaaren den Elektronenmangel am Bor weitgehend kompensieren können. Folglich ist die Lewis-Azidität des Boratoms verringert und es entzieht dem Cp-Ring weniger Ladungsdichte, was sich

## 2) Allgemeiner Teil

letztlich in den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome bemerkbar macht. Nichtsdestotrotz sind die Resonanzen der Cp-Kohlenstoffatome in **14** (75.5 ppm, 79.2 ppm) verglichen mit  $\text{Fc}^{\#}\text{H}$  (68.3 ppm) noch immer deutlich entschirmt. Das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms ist aufgrund der  $^1J_{\text{CB}}$ -Kopplung und der schnellen Quadrupol-Relaxation des Boratoms extrem verbreitert und wird nicht beobachtet. Die guten Donor-Eigenschaften der Dimethylamino-Gruppen gegenüber dem Boratom zeigen sich im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum am deutlichsten: Die Resonanz des Boratoms verschiebt sich von 49.9 ppm für **10** um 16.2 ppm zu höherem Feld und erscheint im Falle von **14** bei  $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 33.7$  im charakteristischen Bereich für Verbindungen des Typs  $\text{R}^1\text{B}(\text{NR}_2)_2$ <sup>[78]</sup>.

Bei der diborylierten Verbindung **15** wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Signal der Cp\*-Methyl-Gruppen von **15** verglichen mit **13** leicht zu tieferem Feld verschoben beobachtet ( $\Delta\delta^1\text{H} = 0.24$ ), während die Resonanzen der Cp-Wasserstoffatome eine Hochfeldverschiebung erfahren. Im Gegensatz zum Übergang von **10** zu **14**, wo die Änderungen nur gering waren, erscheint das Signal der Cp-H<sub>4,5</sub>-Protonen beim Übergang von **13** nach **15** um 0.34 ppm, das des zwischen den beiden Boryl-Substituenten befindlichen Protons Cp-H<sub>2</sub> sogar um 0.60 ppm abgeschirmt. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **15** verschiebt sich das Signal der Cp\*-Ringkohlenstoffatome beim Übergang von **13** zu **15** um rund 4 ppm von 83.5 ppm (**13**) nach 79.4 ppm (**15**) und erscheint somit wieder im Bereich unsubstituierter Pentamethylferrocens (80.0 ppm). Bei den Signalen der Cp-Ringatome zeigt sich ein signifikanter Unterschied zwischen den Positionen Cp-C<sub>4,5</sub> (83.8 ppm) und Cp-C<sub>2</sub> (87.7 ppm).

Die Tatsache, dass die Borylierung des Cp-Rings von Pentamethylferrocen im Fall der  $\text{BBr}_2$ -Substituenten nur eine geringe, im Fall der Bis(dimethylamino)boryl-Reste nahezu keine Auswirkung auf die chemischen Verschiebungen der Cp\*-Kohlenstoffatome hat, ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass das Eisenatom keine ausgeprägte elektronische Interaktion zwischen seinen beiden koordinierten Cyclopentadienyl-Ringen vermittelt. Es ist somit auch ein Indiz dafür, dass metallorganische Polymere (bspw. Poly(ferrocenylen)) im Falle einer 1,3-Verknüpfung ihrer Monomere eine bessere elektronische Kommunikation aufweisen sollten, als bei einer 1,1'-Verknüpfung.

Die beiden chemisch äquivalenten Boratome von **15** kommen im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 33.9 ppm zur Resonanz, was einer deutlichen Hochfeldverschiebung von 19.9 ppm im Vergleich zu **13** ( $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 53.8$ ) entspricht und mit dem Wert der einfach borylierten Verbindung **14** (33.7 ppm) praktisch identisch ist. Dieser Befund ist dahingehend interessant, als sich bei der Einführung der  $\text{BBr}_2$ -Substituenten ein additiver elektronenziehender Effekt

## 2) Allgemeiner Teil

bemerkbar machte und zu einem deutlichen Unterschied ( $\Delta\delta^{11\text{B}\{^1\text{H}\}} = 3.9$ ) zwischen Mono- und Bis(dibromboryl)-Verbindung führte. Dieser Effekt wird nach der Aminierung im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht mehr beobachtet.

Die chemischen Verschiebungen der NMR-aktiven Kerne von **14** und **15** sowie die jeweiligen Differenzen im Vergleich zu den  $\text{BBr}_2$ -substituierten Ausgangsverbindungen **10** und **13** sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

## 2) Allgemeiner Teil

$\delta(^1\text{H})$	10	14	$\Delta\delta_{10\rightarrow 14}$
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	1.61	1.82	+ 0.21
NMe <sub>2</sub>	-	2.82	-
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	4.03	3.82	- 0.21
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	4.11	4.00	- 0.11
$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	10	14	$\Delta\delta_{10\rightarrow 14}$
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	10.7	11.4	+ 0.7
NMe <sub>2</sub>	-	41.6	-
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	78.9	75.5	-3.4
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	82.2	79.2	-3.0
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	82.7	79.7	- 3.0
$\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\})$	10	14	$\Delta\delta_{10\rightarrow 14}$
	49.9	33.7	- 16.2

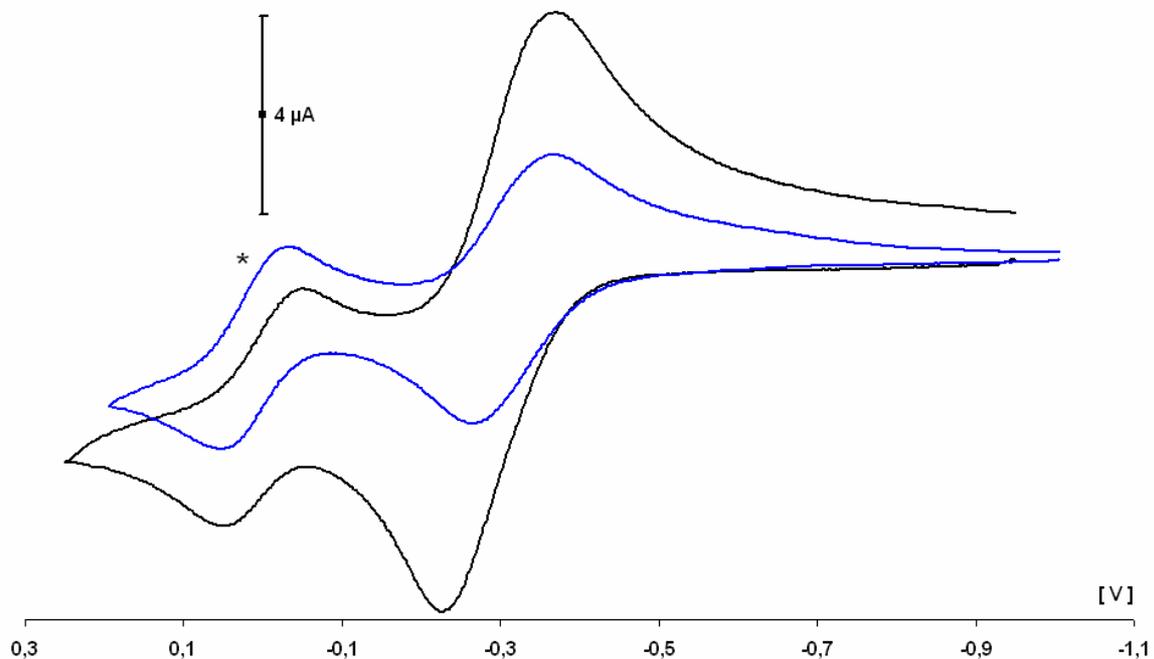
  

$\delta(^1\text{H})$	13	15	$\Delta\delta_{13\rightarrow 15}$
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	1.56	1.80	+ 0.24
NMe <sub>2</sub>	-	2.89	-
Cp-H <sub>4,5</sub>	4.46	4.12	- 0.34
Cp-H <sub>2</sub>	4.96	4.36	- 0.60
$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	13	15	$\Delta\delta_{13\rightarrow 15}$
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	10.4	11.0	+ 0.6
NMe <sub>2</sub>	-	41.7	-
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	83.5	79.4	- 4.1
Cp-C <sub>4,5</sub>	87.1	83.8	- 3.3
Cp-C <sub>2</sub>	88.3	87.7	- 0.6
$\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\})$	13	15	$\Delta\delta_{13\rightarrow 15}$
	53.8	33.9	- 19.9

Tab. 1 – NMR-Daten der Verbindungen 14 und 15 im Vergleich mit den Ausgangsverbindungen 10 und 13, sowie die jeweiligen Unterschiede  $\Delta\delta$  der Resonanzen beim Übergang von BBr<sub>2</sub> nach B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; + = Tieffeldverschiebung; - = Hochfeldverschiebung); <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten vs. TMS, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten vs. externes BF<sub>3</sub> × OEt<sub>2</sub>.

## 2) Allgemeiner Teil

Die Überführung der extrem luft- und wasserempfindlichen B-Br-Bindungen in stabilere B-N-Bindungen ermöglicht es auch, die Verbindungen **14** und **15** cyclovoltammetrisch zu untersuchen. Das Cyclovoltammogramm von **14** (Abb. 7, schwarze Linie) zeigt, ebenso wie jenes von **15** (Abb. 7, blaue Linie), nur eine Redoxwelle. Die zugehörigen Halbwellenpotentiale (vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ) betragen  $E_{1/2} = -0.30 \text{ V}$  (**14**) bzw.  $E_{1/2} = -0.32 \text{ V}$  (**15**). Verglichen mit der gemeinsamen Stammverbindung Pentamethylferrocen ( $E_{1/2} = -0.26 \text{ V}^{[79]}$ ) sind die borylierten Moleküle **14** und **15** somit leichter zu oxidieren. Die Differenz  $\Delta E$  zwischen dem Peakpotential  $E_{pa}$  der anodischen und  $E_{pc}$  der kathodischen Welle gilt als Maß für die Reversibilität eines Redox-Ereignisses, wobei der theoretische Wert bei vollständiger Reversibilität  $\Delta E = 59 \text{ mV}$  beträgt. Um eine Aussage hinsichtlich der Reversibilität unter den konkreten experimentellen Bedingungen treffen zu können, wurde bei den Messungen jeweils Ferrocen als interner Standard zugegeben, die Potentiale gegen das vollständig reversible Redoxpaar  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  geeicht ( $E_{1/2} = 0.00 \text{ V}$ ) und die  $\Delta E$ -Werte von **14** und **15** mit dem Wert des internen Standards verglichen. Die für **14** und **15** bestimmten Peak-zu-Peak-Abstände ergeben sich zu  $\Delta E = 141 \text{ mV}$  (**14**) und  $\Delta E = 103 \text{ mV}$  (**15**), was in beiden Fälle für einen reversiblen Prozess spricht (Ferrocen:  $\Delta E = 108 \text{ mV}$ ).

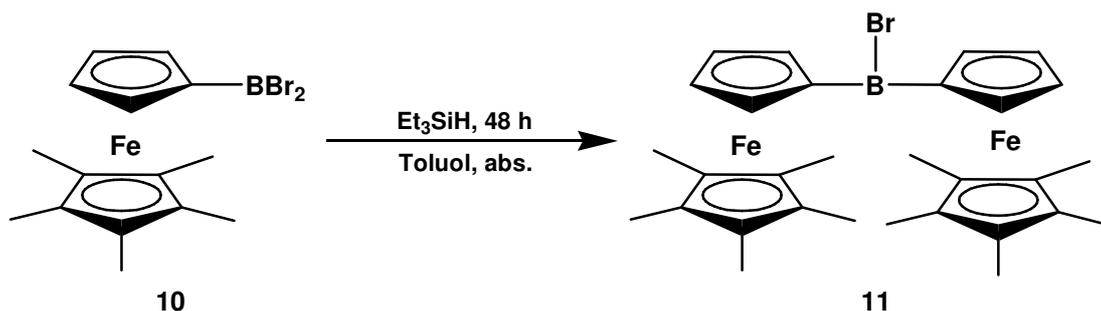


**Abb. 7 – Cyclovoltammogramme von 14 (schwarz) und 15 (blau). \* =  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ -Standard. Halbwellenpotentiale vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ , gemessen bei RT in DCM, Leitsalz: 0.1 M  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ , 2 mm Pt-Scheibenelektrode, Spannungsvorschub 200 mV/s.**

## 2.1.2) Dinukleare Ferrocenylborane

### 2.1.2.1) Bis(pentamethylferrocenyl)borane

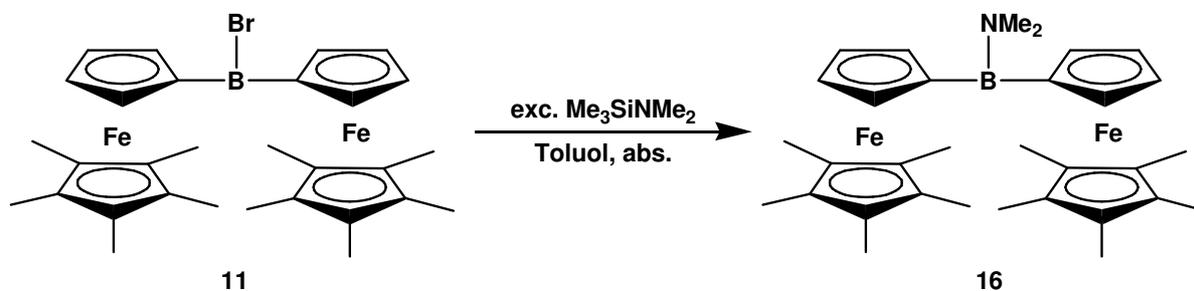
Wie unter Kapitel 2.1 angesprochen, konnte die dinukleare Verbindung  $\text{Fc}^{\#}_2\text{BBr}$  (**11**) bereits in der Diplomarbeit synthetisiert werden.<sup>[70]</sup> Während die Kondensation von  $\text{FcBBr}_2$  innerhalb einiger Stunden erfolgt, dauert es im Fall von **10** hingegen zwei Tage bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist.



Schema 5 – Synthese von Brom[bis(pentamethylferrocenyl)]boran **11**.

Der einzige damals erbrachte Nachweis für die erfolgreiche Synthese von **11** basierte auf der Tieffeldverschiebung des  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals um 8.2 ppm im Vergleich zur Ausgangsverbindung **14** ( $\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}_{14}$ : 49.9;  $\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}_{11}$ : 58.1). Durch die Einführung einer Dimethylamino-Gruppe würde nun ein weiteres Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen, so dass über einen Vergleich der Integralverhältnisse Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Moleküls möglich sind.

Eine Umsetzung von **11** mit einem Überschuss an **12** (Schema 6) liefert in guter Ausbeute Dimethylamino[bis(pentamethylferrocenyl)]boran ( $\text{Fc}^{\#}_2\text{BNMe}_2$ ; **16**).



Schema 6 – Synthese von **16**.

## 2) Allgemeiner Teil

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **16** weist vier Signale auf, die zueinander in einem Integralverhältnis von 30:6:4:4 stehen, womit zweifelsfrei nachgewiesen ist, dass sich zwei Pentamethylferrocenyl-Untereinheiten im Molekül befinden und die Kondensationsreaktion zu **11** erfolgreich war. Tabelle 2 listet die NMR-Daten von  $\text{Fc}^\#_2\text{BNMe}_2$  (**16**) im Vergleich zum Bromboran **11** auf.

$\delta(^1\text{H})$	<b>11</b>	<b>16</b>	$\Delta\delta_{11\rightarrow 16}$
$\text{C}_5\text{Me}_5$	1.73	1.77 (30H)	+ 0.04
$\text{NMe}_2$	-	3.16 (6H)	-
$\text{C}_5\text{H}_4$	4.08	3.90 (4H)	- 0.18
$\text{C}_5\text{H}_4$	4.43	4.27 (4H)	- 0.16

$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	<b>11</b>	<b>16</b>	$\Delta\delta_{11\rightarrow 16}$
$(\text{C}_5\text{Me}_5)$	11.3	11.6	+ 0.3
$(\text{C}_5\text{Me}_5)$	81.3	79.9	- 1.4

$\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\})$	<b>11</b>	<b>16</b>	$\Delta\delta_{11\rightarrow 16}$
	58.1	41.6	- 16.5

**Tab. 2 – Chemische Verschiebungen von 16 im Vergleich zu 11, sowie die jeweiligen Unterschiede  $\Delta\delta$  der Resonanzen beim Übergang von  $\text{Fc}^\#_2\text{BBr}$  nach  $\text{Fc}^\#_2\text{BNMe}_2$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ; + = Tieffeldverschiebung; - = Hochfeldverschiebung);  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten vs. TMS,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten vs. externes  $\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$ .**

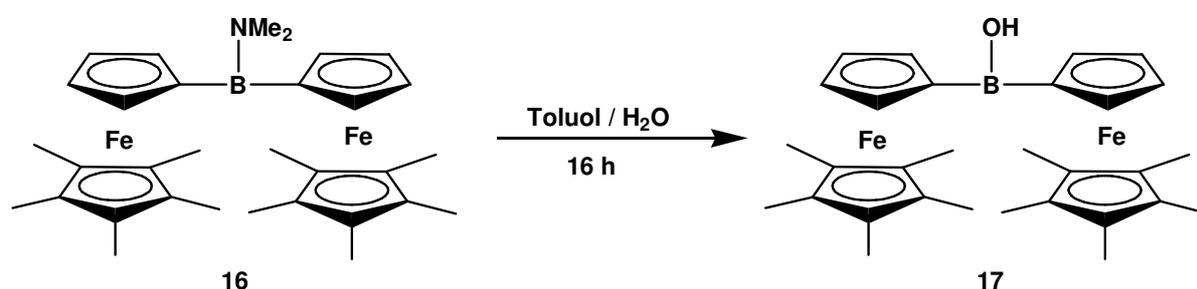
Die Resonanzen von **16** zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur geringe Veränderungen im Vergleich zum Brom[bis(pentamethylferrocenyl)]boran **11**. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind, wie schon beim Bromboran **11**<sup>[70]</sup>, nur die Resonanzen der Cp\*-Liganden zu beobachten, welche in ihren chemischen Verschiebungen mit denen von unsubstituiertem  $\text{Fc}^\#\text{H}$  (11.6 ppm; 80.0 ppm) übereinstimmen. Die Tatsache, dass die den Cp-Ringen sowie den  $\text{NMe}_2$ -Kohlenstoffatomen zugehörigen Signale nicht detektiert werden, könnte ein Hinweis auf eine mögliche Rotationshinderung im Molekül sein. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **16** verschiebt sich, ähnlich wie auch schon im Fall der mononuklearen Verbindungen **14** und **15**, um 16.5 ppm zu höherem Feld im Vergleich zum Edukt **11** (58.1 ppm) und liegt damit im charakteristischen Bereich für Borane des Typs  $\text{R}^1_2\text{BNR}_2$ <sup>[78]</sup>. Der gemessene Wert von 41.6 ppm stimmt zudem sehr gut mit der chemischen Verschiebung der literaturbekannten

## 2) Allgemeiner Teil

Verbindung  $\text{Fc}_2\text{BNMe}_2$  (**18**: 41.0 ppm, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ; [74] 41.2 ppm, gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) überein.

$\text{Fc}^\#_2\text{BNMe}_2$  wurde auch mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Eine vergleichende Diskussion findet sich in Kapitel 2.1.2.5.

Um die Stabilität des  $\text{Fc}^\#_2\text{B}$ -Fragments gegenüber Luft und Feuchtigkeit weiter zu erhöhen und einen Einblick in die Reaktivität des Moleküls **16** zu gewinnen, wurde der Versuch unternommen, den Dimethylamino-Rest gegen eine Hydroxy-Gruppe auszutauschen. Durch Hydrolyse der Verbindung in einem Zweiphasengemisch aus Toluol und dest. Wasser gelangt man in sehr guter Ausbeute zur Borinsäure ( $\text{Fc}^\#_2\text{BOH}$ ; **17**; Schema 7).



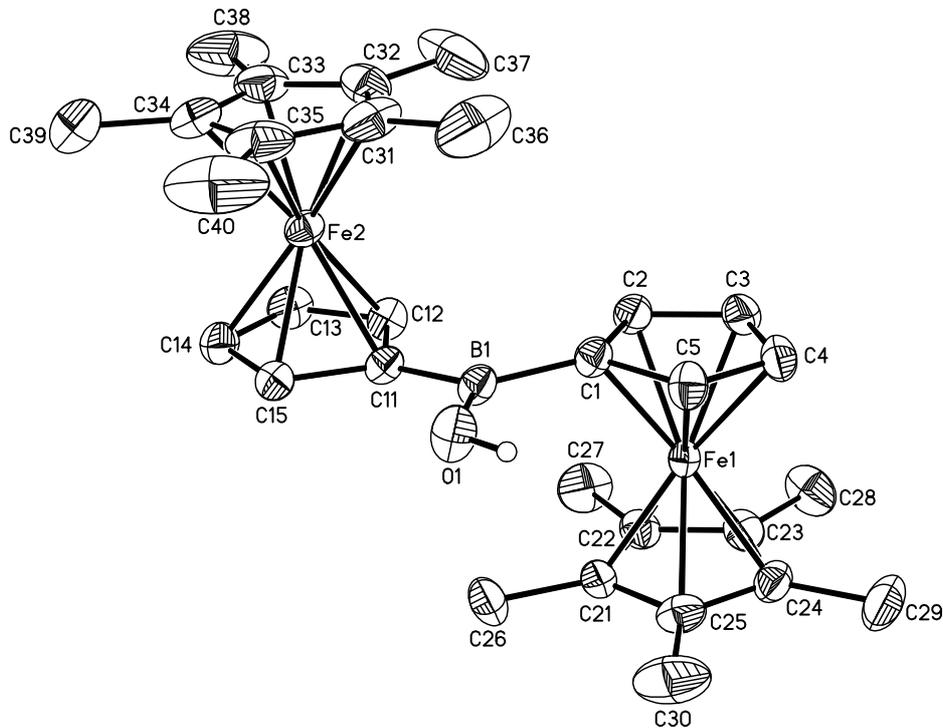
Schema 7 – Synthese der Borinsäure **17**.

Die Borinsäure **17** bildet sich auch im Verlauf mehrerer Monate aus dem Aminoboran **16**, wenn man dessen  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung langsam an der Luft verdunsten lässt. **17** stellt somit die stabilste Verbindung in der hier diskutierten Reihe von Bis(pentamethylferrocenyl)-Derivaten dar. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **17** sind vier Signale zu beobachten ( $\delta(^1\text{H}) = 1.78, 3.94, 4.09, 4.51$ ), die zueinander im Integralverhältnis von 30:4:4:1 stehen. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen sich nun ebenfalls die vier erwarteten Signale beobachten. Die Kohlenstoffatome der  $\text{Cp}^*$ -Ringe kommen bei den zu erwartenden chemischen Verschiebungen (11.4 ppm, 80.4 ppm) zur Resonanz und gleichen in ihren Werten wiederum jenen des unsubstituierten  $\text{Fc}^\#\text{H}$ . Die den  $\text{Cp}$ -Ringen zugehörigen Signale werden bei 76.2 ppm und 76.6 ppm beobachtet. Das Signal der *ipso*-Kohlenstoffatome ist aufgrund der durch das Boratom verursachten Linienverbreiterung nicht zu erkennen. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kommt das Boratom bei  $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 47.9$  zur Resonanz und ist damit verglichen zum Dimethylamino-Derivat (**16**: 41.6 ppm) um 6.3 ppm entschirmt.

Die bereits mehrfach erwähnte hohe sterische Belastung des  $\text{Fc}^\#_2\text{B}$ -Gerüsts lässt sich an der Molekülstruktur der Borinsäure **17** im Einkristall (Abb. 8) ersehen. Die für eine Strukturanalyse benötigten Einkristalle wurden nach langsamem Einengen einer  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung

## 2) Allgemeiner Teil

von **17** an Luft gewonnen.  $\text{Fc}^\#_2\text{BOH}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P-1$  mit zwei Molekülen in der triklinen Elementarzelle. Pro Molekül Borinsäure ist in dem Kristallgitter ein Molekül Wasser eingebaut, welches über Wasserstoffbrücken zwei Moleküle  $\text{Fc}^\#_2\text{BOH}$  miteinander verbindet (Abb. 9).



**Abb. 8 – Molekülstruktur von 17 im Kristall (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %; H-Atome der Pentamethylferrocenyl-Fragmente und das Kristallwasser zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen).**

Das Boratom besitzt eine trigonal-planare Konfiguration (Winkelsumme:  $360^\circ$ ), wobei die  $\text{O1-B1-C}$ -Winkel mit  $118.1(2)^\circ$  (C1) und  $116.6(2)^\circ$  (C11) deutlich kleiner sind als der  $\text{C1-B1-C11}$ -Winkel von  $125.4(2)^\circ$ , was durch die sterische Wechselwirkung der Ferrocenyl-Substituenten hervorgerufen wird. Die gefundenen  $\text{Fe-C}_{\text{Cp}^-}$ ,  $\text{Fe-C}_{\text{Cp}^{*-}}$ , sowie die C-C-Bindungslängen und deren zugehörigen Bindungswinkel entsprechen den Erwartungen für Pentamethylferrocen-Derivate. Die durch die borylierten Cp-Ringe aufgespannten Ebenen schließen einen Diederwinkel von  $0.5^\circ$  ein. Von besonderem Interesse bei borylierten Metallocenen ist der Winkel  $\alpha = 180^\circ - \alpha^*$  ( $\alpha^* = \text{COG-C}_{\text{ipso}}\text{-B}$ ; COG = berechneter Schwerpunkt des Cp-Rings), welcher den Grad der Abwinkelung des Boratoms aus der Ebene des Cyclopentadienyl-Ringes in Richtung des Übergangsmetallatoms widerspiegelt. Diese Abwinkelung kommt durch die Wechselwirkung gefüllter d-Orbitale – hier am Eisenatom –

## 2) Allgemeiner Teil

mit dem leeren p-Orbital des Boratoms zustande und gilt als Maß für die Lewis-Azidität des Boratoms.<sup>[80]</sup> In der Borinsäure **17** findet man zwei nahezu identische Knickwinkel  $\alpha$  von  $6.1^\circ$  (COG-C1-B1) bzw.  $6.0^\circ$  (COG-C11-B1). Verglichen zu anderen dreifach koordinierten Diferrocenylboranen sind die gefundenen Werte verhältnismäßig klein. So weist Brom(diferrocenyl)boran Werte für  $\alpha$  von  $11.0^\circ$  und  $15.3^\circ$  auf<sup>[80]</sup>, in der Stammverbindung Diferrocenylboran ( $\text{Fc}_2\text{BH}$ ) ist  $\alpha = 14.4^\circ$  und  $12.6^\circ$ <sup>[72]</sup>.

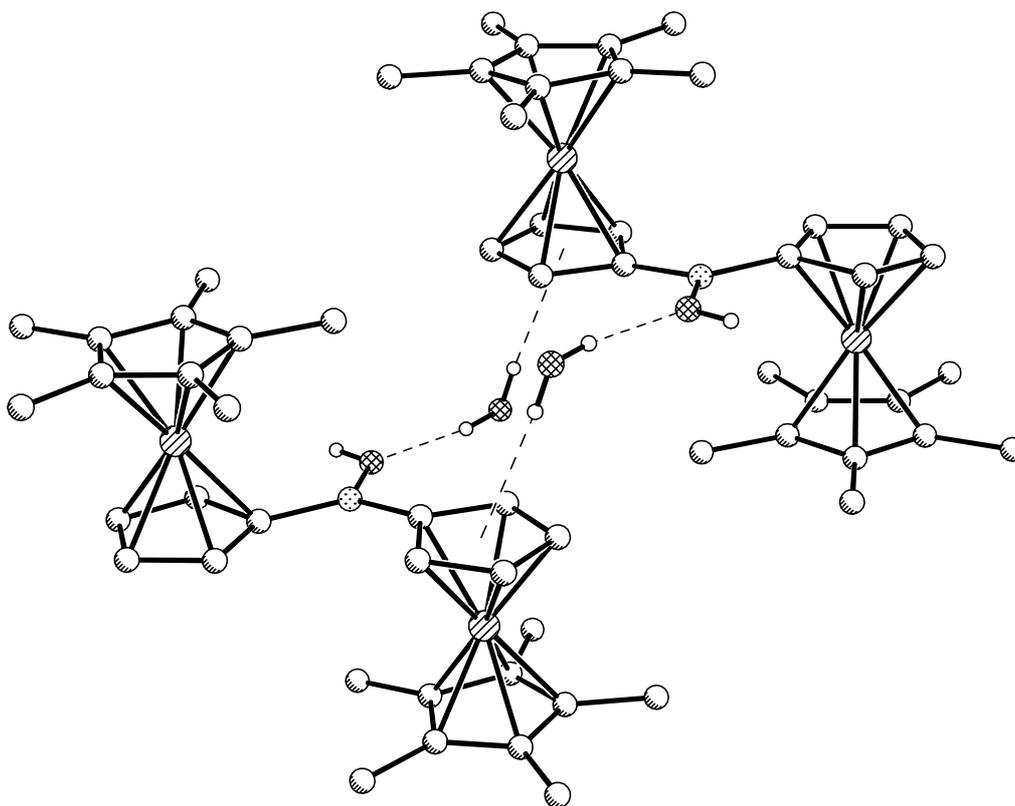


Abb. 9 –  $\text{H}_2\text{O}$ -verbrückte Dimere von **17** im Kristall.

## 2) Allgemeiner Teil

### 2.1.2.2) Diferrocenylborinsäure

Diferrocenylborinsäure ( $\text{Fc}_2\text{BOH}$ ; **19**) stellt das sterisch weniger belastete Analogon zu **17** dar. Ein Vergleich der Kristallstrukturen der beiden Borinsäuren wäre daher aufschlussreich und aus diesem Grund wurde **19** synthetisiert und versucht, einkristallines Material zu gewinnen.

$\text{Fc}_2\text{BOH}$  (**19**) wurde bereits vor gut 40 Jahren in der Literatur erwähnt und massenspektrometrisch nachgewiesen,<sup>[81]</sup> fand anschließend jedoch kaum weitere Beachtung. Die Präparation erfolgte zum damaligen Zeitpunkt<sup>[81, 82]</sup> über die Reaktion von Monolithioferrocen mit Bortrifluorid und erzeugt mehrere Nebenprodukte, unter anderem Triferrocenylboran. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ließ sich zeigen, dass **19** in sehr guter Ausbeute ausgehend von der aminierten Verbindung<sup>[74]</sup> (**18**) als orangefarbener Feststoff gewonnen werden kann, indem man eine Hexanlösung von **18** mit destilliertem Wasser versetzt, woraufhin das Produkt **19** sofort ausfällt.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** sind alle erwarteten Resonanzen zu beobachten (siehe Tabelle 3), wobei sich die durch die Ferrocenyl-Einheiten hervorgerufenen Signale in ihren chemischen Verschiebungen nicht signifikant von denen des Aminoborans **18** unterscheiden. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum ist das Signal des Boratoms von **19** (46.8 ppm) um 5.6 ppm zu tieferem Feld verschoben als die Resonanz von **18** (41.2 ppm).

$\delta(^1\text{H})$	<b>18</b>	<b>19</b>
$\text{NMe}_2$	3.05	-
$\text{C}_5\text{H}_5$	4.04	4.02
$\text{C}_5\text{H}_4$	4.30	4.32
$\text{C}_5\text{H}_4$	4.51	4.50
OH	-	4.67

$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	<b>18</b>	<b>19</b>
$\text{NMe}_2$	42.7	-
$\text{C}_5\text{H}_5$	69.0	69.0
$\text{C}_5\text{H}_4$	70.5	72.6
$\text{C}_5\text{H}_4$	76.3	74.1

$\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\})$	<b>18</b>	<b>19</b>
	41.2	46.8

Tab. 3 – Chemische Verschiebungen der Borinsäure **19** im Vergleich zum Aminoboran **18**<sup>[74]</sup> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten vs. TMS,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten vs. externes  $\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$ .

## 2) Allgemeiner Teil

Auch von der Diferrocenylborinsäure **19** konnten Einkristalle erhalten und deren Struktur mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt werden.  $\text{Fc}_2\text{BOH}$  (**19**) kristallisiert durch langsames Verdunsten einer  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung von **19** in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Molekülen in der monoklinen Elementarzelle. Im Gegensatz zu **17** enthält das Kristallgitter von **19** kein Wasser. Die Moleküle von **19** liegen auf Inversionszentren und sind über zwei Positionen fehlgeordnet, so dass eine genaue Bestimmung aller Bindungslängen und -winkel nicht möglich ist. Jedes Boratom ist von seinen Substituenten trigonal-planar umgeben (Winkelsumme:  $360^\circ$ ). Die Knickwinkel  $\alpha$  unterscheiden sich im Gegensatz zu den bei **17** gefundenen deutlich voneinander und belaufen sich auf  $6.3^\circ$  und  $10.5^\circ$ . Abbildung 10 und Abbildung 11 zeigen die Molekülstruktur der Diferrocenylborinsäure **19** sowie einen Ausschnitt aus der Kristallpackung.

## 2) Allgemeiner Teil

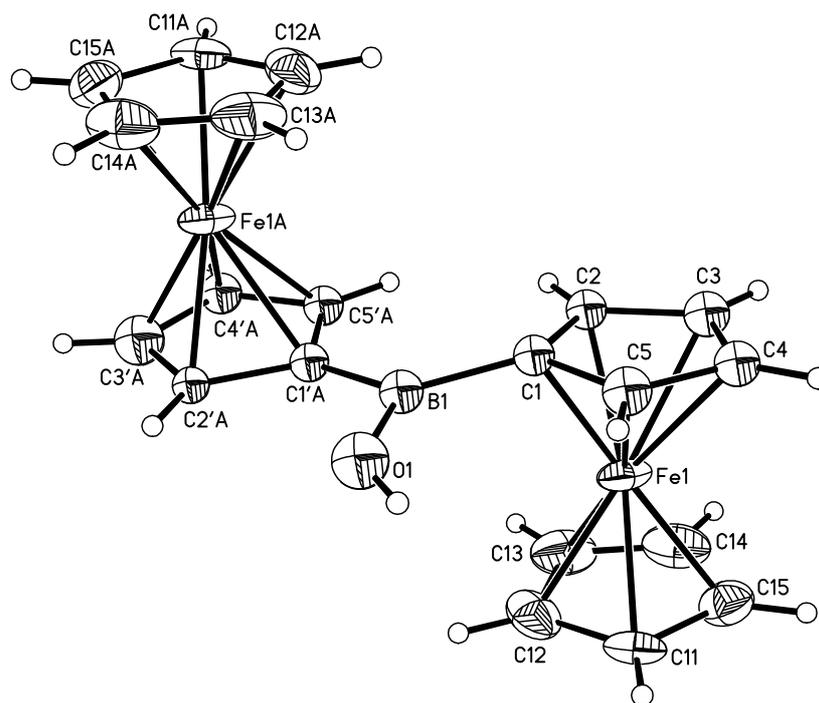


Abb. 10 – Molekülstruktur von 19 im Einkristall (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %).

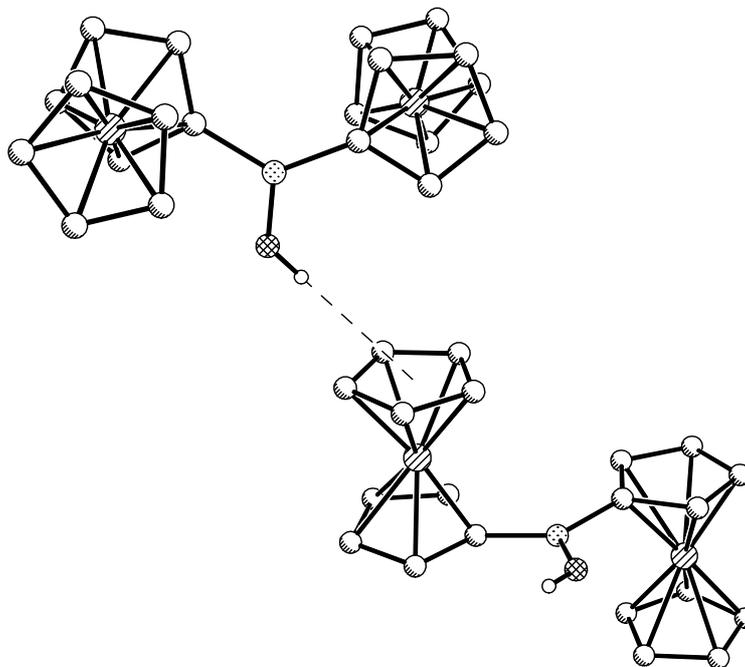
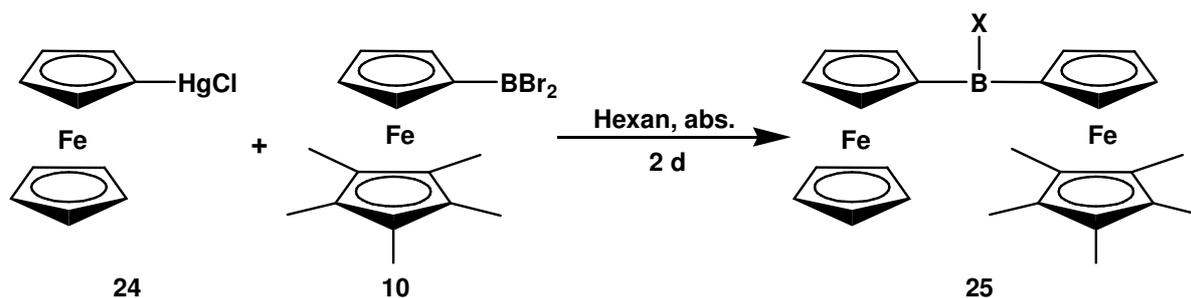


Abb. 11 – Ausschnitt aus der Kristallpackung von 19.

## 2.1.2.3 Ferrocenyl(pentamethylferrocenyl)borane

Neben den symmetrischen dinuklearen Verbindungen mit je zwei Ferrocenyl- oder Pentamethylferrocenyl-Gruppen, sind vor allem auch gemischt-substituierte Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Ferrocen-Untereinheiten von Interesse, da sich hier leichter die Möglichkeit ergibt, gemischtvalente Spezies herzustellen. Im Rahmen der Diplomarbeit erhielten wir bereits Hinweise darauf, dass die dinukleare Verbindung Brom(ferrocenyl)(pentamethylferrocenyl)boran (**20**;  $\text{FcB}(\text{Br})\text{Fc}^\#$ ) sowohl über die Kondensationsreaktion eines Gemisches von  $\text{FcBBR}_2$  (**21**) und  $\text{Fc}^\#\text{BBR}_2$  (**10**) mit Triethylsilan als Hydridquelle als auch durch Umsetzung von **10** mit  $\text{FcSnBu}_3$  (**22**) zugänglich ist.<sup>[70]</sup> Allerdings kommt es in ersterem Fall, wenngleich nur in geringem Maße, auch zur Bildung der symmetrischen Kondensationsprodukte  $\text{Fc}^\#_2\text{BBR}$  (**11**)<sup>[70]</sup> und  $\text{Fc}_2\text{BBR}$  (**23**)<sup>[61]</sup>. Im zweiten Fall, der Reaktion mit einem Stannylferrocen, ist das  $\text{BrSnBu}_3$  nur sehr schwer vollständig vom Produkt zu trennen. Um diese Probleme zu vermeiden und dennoch einen selektiven Zugang zu **20** zu erhalten, wurde eine Umsetzung von **10** mit Ferrocenylquecksilberchlorid (**24**) in Hexan durchgeführt.



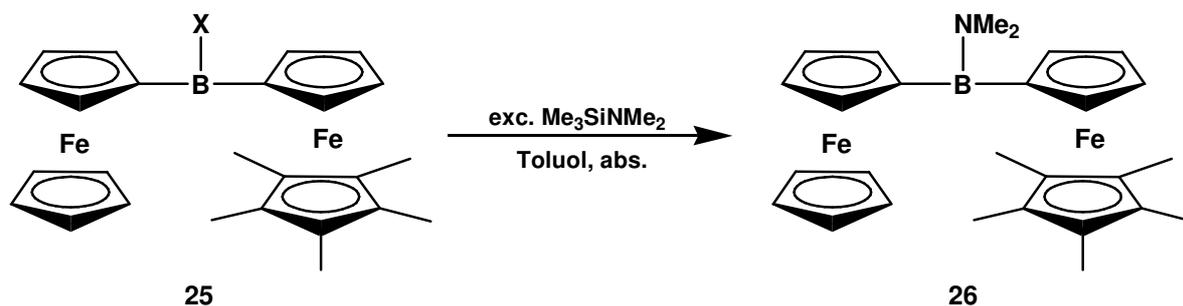
Schema 8 – Synthese des gemischt-substituierten Halogenborans **25** (X = Cl, Br).

Das Ergebnis dieser Umsetzung war jedoch vermutlich nicht  $\text{FcB}(\text{Br})\text{Fc}^\#$  (**20**; im Rahmen der Diplomarbeit<sup>[70]</sup> auf dem Wege der Kondensationsreaktion synthetisiert) sondern das entsprechende Chlorboran ( $\text{FcB}(\text{Cl})\text{Fc}^\#$ ), da sich Bromborane bekanntermaßen durch Reaktion mit  $\text{HgCl}_2$  unter Bildung von  $\text{HgBr}_2$  quantitativ in die entsprechenden Chlorborane überführen lassen.<sup>[83]</sup> Zudem konnte im Rahmen einer Bachelorarbeit<sup>[84]</sup> in der Arbeitsgruppe Wagner eindeutig nachgewiesen werden, dass die Umsetzung von Dibromborylcymantren mit **24** zur heterodinuklearen Verbindung  $\text{CymB}(\text{Cl})\text{Fc}$  führt. Um das entsprechende  $\text{CymB}(\text{Br})\text{Fc}$  zu erhalten, musste anstelle von **24** von Ferrocenylquecksilberbromid ausgegangen werden.<sup>[84]</sup> Die NMR-Spektren von **25** entsprechen im Wesentlichen denen von **20**<sup>[70]</sup>. Wir vermuten dennoch einen Brom-Chlor-Austausch, was nicht im Widerspruch zu den NMR-Daten steht, da die NMR-Spektren der heterodinuklearen Verbindungen  $\text{CymB}(\text{Cl})\text{Fc}$ <sup>[84]</sup> und

## 2) Allgemeiner Teil

CymB(Br)Fc<sup>[84]</sup> trotz unterschiedlicher Substitution am Boratom ebenfalls eine große Ähnlichkeit aufweisen. Für die geplanten Umsetzungen ist die genaue Substitution (X = Cl oder Br) am Boratom in **25** jedoch unwichtig.

Für weitere Untersuchungen, insbesondere per Cyclovoltammetrie, wurde das dinukleare Halogenboran **25**, wie auch schon die symmetrische Verbindung **17**, in das entsprechende Aminoboran FcB(NMe<sub>2</sub>)Fc<sup>#</sup> (**26**) überführt. Die Synthese verläuft nahezu quantitativ nach dem bereits mehrfach beschriebenen Verfahren einer Umsetzung des Halogenborans mit einem Überschuss **12** in absolutem Toluol.



Schema 9 – Synthese von **26**.

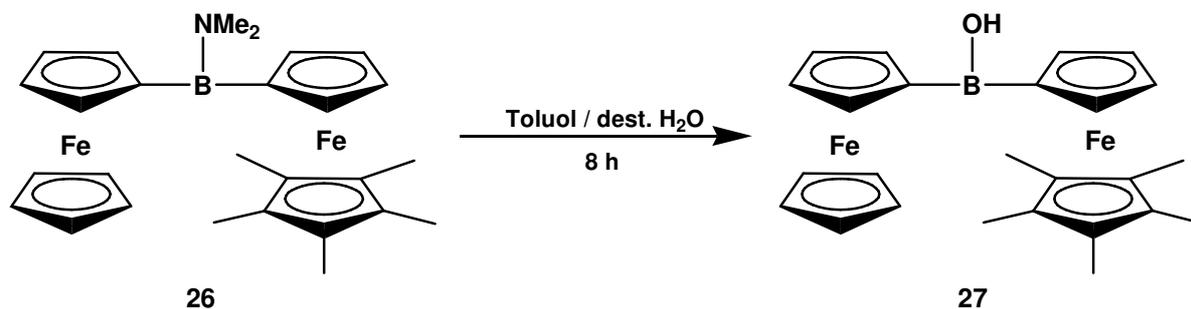
Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der aminierten Verbindung **26** erscheinen neben den Signalen der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- ( $\delta^1\text{H}$ ) = 4.02; 5H) und der C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Protonen ( $\delta^1\text{H}$ ) = 1.77; 15H) nun zwei separate Signale für die beiden Methylgruppen des Amino-Substituenten (3.05 ppm, 3H; 3.18 ppm, 3H). Dieser Befund ist auf eine gehinderte Rotation um die B-N-Bindung aufgrund ihres ausgeprägten Doppelbindungscharakters zurückzuführen. Die Resonanzen der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringe sind gut voneinander zu unterscheiden ( $\delta^1\text{H}$ ) = 3.87, 4.27, 4.29, 4.46;  $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) = 69.8, 76.0, 76.2, 79.5). Das Signal des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rings erscheint bei 69.1 ppm, die beiden Resonanzen des Cp\*-Rings bei 11.5 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) und 79.8 ppm (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). Das Signal des Boratoms verschiebt sich, ähnlich wie auch schon bei den symmetrisch-substituierten Dimethylaminoboranen **16** und **18**, verglichen mit **25** deutlich zu höherem Feld ( $\Delta\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ) = -16.9) und wird nun bei 41.3 ppm ( $h_{1/2}$  = 430 Hz) beobachtet.

Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchung an **26** werden in Kapitel 2.1.2.5, im Kontext mit den symmetrischen dinuklearen Aminoboranen **16** und **18** diskutiert.

Um die Stabilität des FcBFC<sup>#</sup>-Gerüsts weiter zu erhöhen, wurde **26** anschließend in die korrespondierende Borinsäure FcB(OH)Fc<sup>#</sup> (**27**; Schema 10) überführt. Auch hier wird die Zielverbindung erhalten, indem man ein Zweiphasengemisch Toluol/dest. Wasser über

## 2) Allgemeiner Teil

mehrere Stunden heftig rührt. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Man isoliert **27** als orangefarbenen Feststoff in guter Ausbeute.



Schema 10 – Synthese der gemischt-substituierten Borinsäure **27**.

Die Signale des Ferrocenyl- und des Pentamethylferrocenyl-Fragments erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\delta(^1\text{H}) = 1.79$  (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 3.94, 4.00 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.13, 4.31, 4.47) bei ähnlichen chemischen Verschiebungen wie im Dimethylaminoboran **26** und sind gut voneinander zu unterscheiden. Das Proton der OH-Gruppe kommt bei 4.59 ppm zur Resonanz. Insgesamt weisen die beobachteten Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zueinander ein Verhältnis ihrer Integrale von 15:10:2:2:2:2:1 auf. Auch im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ( $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})_{27} = 11.4$  (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 69.0 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 72.5, 73.8, 76.5, 76.8, 80.4 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)) gibt es nur geringe Änderungen bei den chemischen Verschiebungen der beobachteten Signale wenn man die Werte von **26** und **27** miteinander vergleicht. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum schließlich kommt das Boratom nach dem Übergang von B-NMe<sub>2</sub> nach B-OH bei  $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 46.8$  und damit um 5.5 ppm zu tieferem Feld verschoben zur Resonanz. Sowohl Tendenz als auch Bereich entsprechen damit gut den Beobachtungen an den anderen Ferrocenyl-substituierten Verbindungen.

## 2) Allgemeiner Teil

### 2.1.2.4) Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen der Borinsäuren **19**, **27** und **17**

Die Borinsäure  $\text{Fc}_2\text{BOH}$  (**19**) wurde bereits früher massenspektrometrisch untersucht, wobei neben **19** auch der Massepeak des Anhydrids  $\text{Fc}_2\text{B-O-BFc}_2$ , welches durch Kondensation unter Ausbildung einer B-O-B-Bindung entsteht<sup>[81]</sup>, auftrat. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die gemischt-substituierte Borinsäure  $\text{FcB(OH)Fc}^\#$  (**27**) mit einem Ferrocenyl- und einem Pentamethylferrocenyl-Substituenten ebenso wie das sterisch noch anspruchsvollere Derivat  $\text{Fc}^\#_2\text{BOH}$  (**17**) synthetisiert. Ein Vergleich der Massenspektren von **19**, **27** und **17** könnte nun weitere Erkenntnisse über die sterische Abschirmung des Boratoms innerhalb der drei Verbindungen geben, wobei die Intensität des jeweiligen Anhydrid-Peaks als diagnostisches Kriterium dient.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum von **19** (Matrix: 6-Aza-2-thiothymin (ATT); Abb. 12) weist Peaks bei  $m/z = 144, 168, 284, 397, 426$  und  $778$  auf. Die Peaks bei  $m/z = 144, 168$  und  $284$  stammen von der Matrix, die Zielverbindung **19** erscheint bei  $m/z = 397$  und bei  $m/z = 426$  die Ausgangsverbindung **18**. Der Hauptpeak des Massenspektrums bei  $m/z = 778$  entspricht dem Anhydrid von **19**.

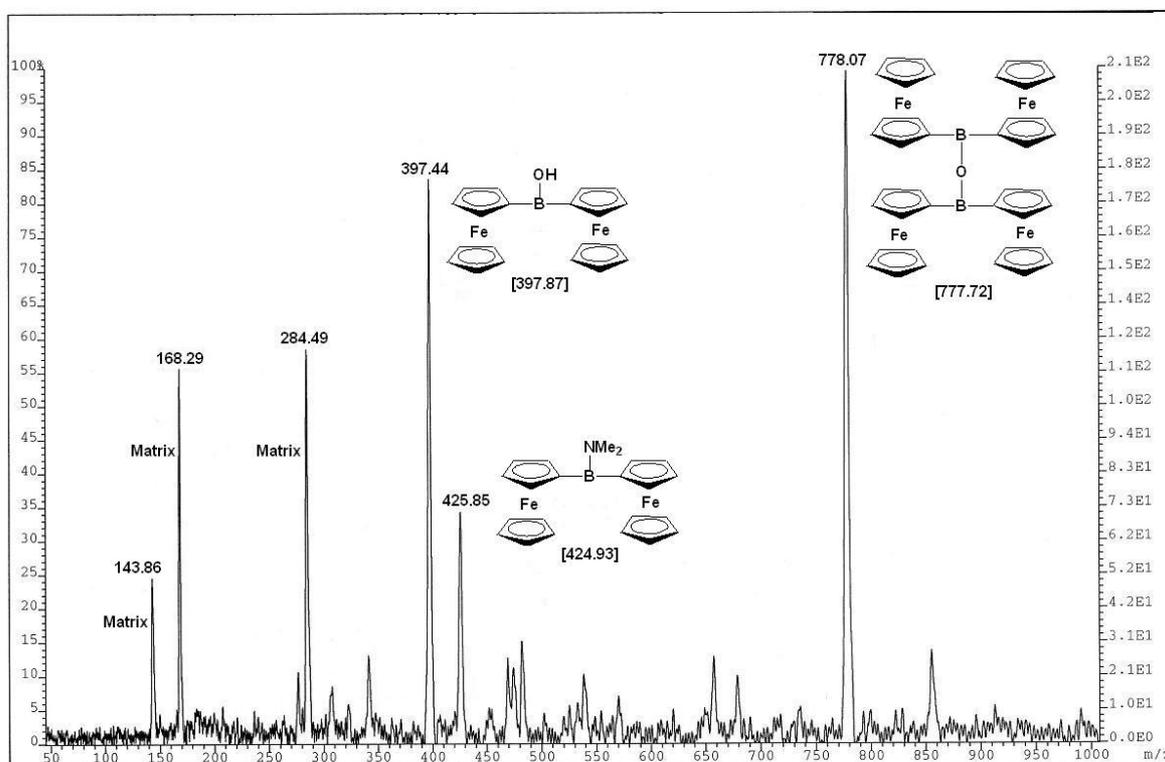


Abb. 12 – MALDI-TOF-Massenspektrum von **19** (Matrix: ATT).

## 2) Allgemeiner Teil

Bemerkenswert ist, dass im Massenspektrum auch ein Peak bei  $m/z = 426$  erscheint, welcher dem Aminoboran  $\text{Fc}_2\text{BNMe}_2$  (**18**) entspricht, denn die NMR-Spektren von **19** weisen ausschließlich die Resonanzen von **19** auf. Eine Elementaranalyse von **19** (berechnet: C, 60.38; H, 4.81; gefunden: C, 60.31; H, 4.83) bestätigt ebenfalls, dass die isolierte Borinsäure **19** von hoher Reinheit ist. Das  $\text{B}(\text{NMe}_2)$ -Derivat kann demnach nur in Spuren vorhanden sein (**19** : **18**  $\geq$  30 : 1) und geht vermutlich verglichen mit der Borinsäure unter den Bedingungen der MALDI-TOF-Massenspektrometrie deutlich leichter in die Gasphase über.

Das zur gemischt-substituierten Borinsäure **27** zugehörige MALDI-TOF-Massenspektrum (6-Aza-2-thiothymin-Matrix; Abb. 13) zeigt Peaks bei  $m/z = 144$  (Matrix), 287 (Matrix), 468 (70 %; **27**), 496 (100%; **26**), 540 und 917 (70 %). Während der Massenpeak bei  $m/z = 540$  von einer unbekanntem Verbindung stammt, entspricht der Peak bei  $m/z = 917$  dem Anhydrid der Borinsäure **27**. In diesem Fall stellt das Edukt **26** sogar den Hauptpeak dar, wenngleich wiederum weder die NMR-spektroskopischen Befunde noch die Elementaranalyse von **27** auf eine Verunreinigung mit dem Aminoboran hindeuten. Wichtig ist jedoch das Ergebnis, dass auch das gegenüber **19** sterisch anspruchsvollere **27** noch zum Anhydrid kondensieren kann, auch wenn die Neigung verglichen mit **19** weniger stark ausgeprägt zu sein scheint.

Wechselt man die Matrix zu nor-Harman (nH; Abb. 14), so beobachtet man Peaks bei  $m/z = 169$  (Matrix), 468, 497, 582 und 751. Der Peak bei  $m/z = 468$  (100 %) entspricht der Zielverbindung  $\text{FcB}(\text{OH})\text{Fc}^\#$  (**27**), der bei  $m/z = 497$   $\text{FcB}(\text{NMe}_2)\text{Fc}^\#$  (**26**). Eine Kondensation zum Anhydrid wird hingegen nicht mehr beobachtet.

## 2) Allgemeiner Teil

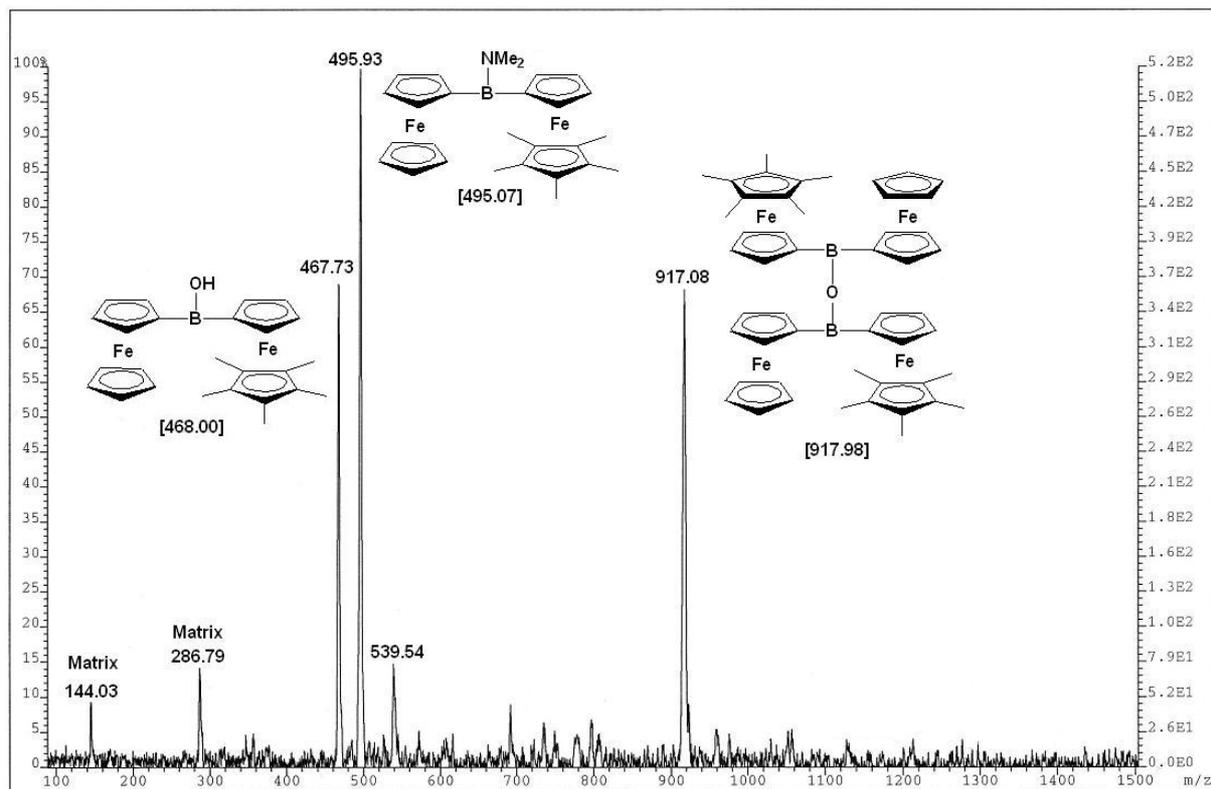


Abb. 13 – MALDI-TOF-Massenspektrum von 27 (Matrix: ATT).

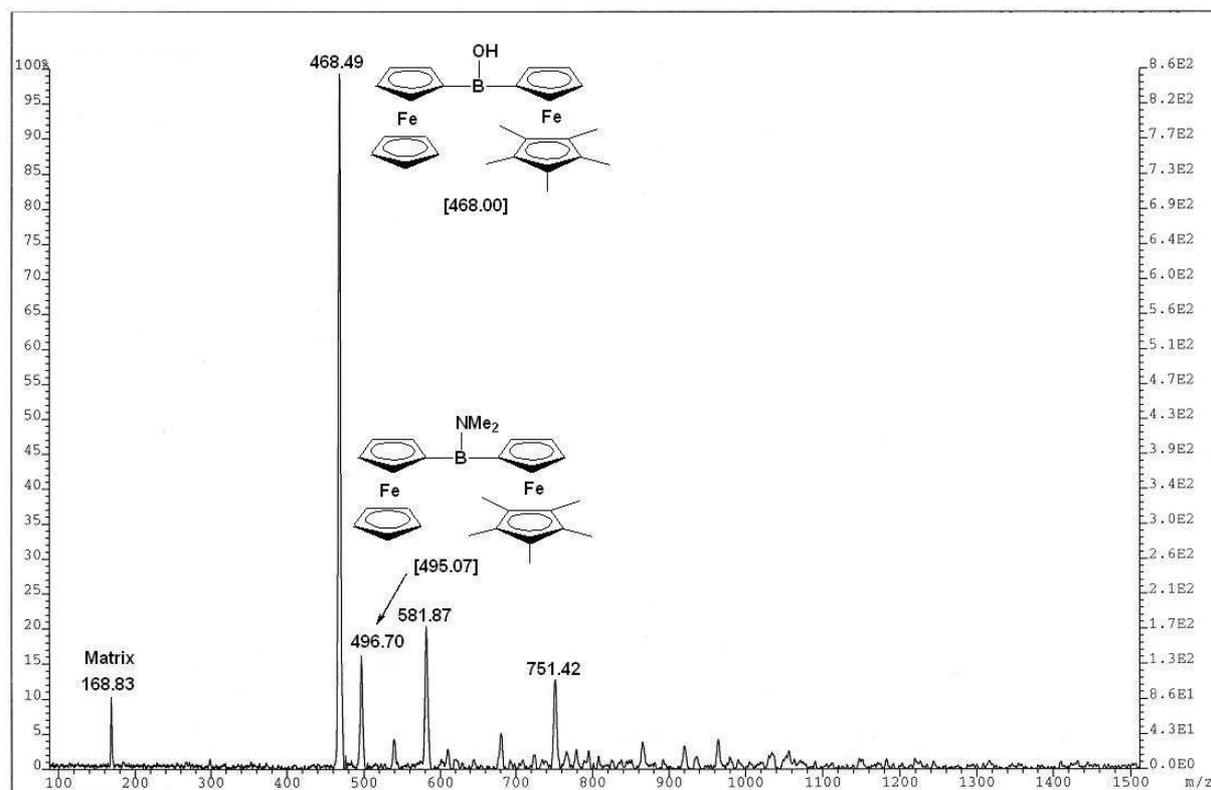


Abb. 14 – MALDI-TOF-Massenspektrum von 27 (Matrix: nH).

## 2) Allgemeiner Teil

Die massenspektrometrische Untersuchung der sterisch anspruchvollsten Borinsäure  $\text{Fc}^{\#}_2\text{BOH}$  (**17**) schließlich ergibt bei Verwendung einer 6-Aza-2-thiothymin-Matrix Peaks bei  $m/z = 538$  (100 %; **17**) und  $566$  (30 %; **16**). Auch hier wird demnach in geringem Umfang das  $\text{B}(\text{NMe}_2)$ -Derivat beobachtet, jedoch gibt es keinerlei Hinweise auf eine Kondensation von **17** zum Anhydrid. Die Änderung der Matrix zu nor-Harman führt zu einem Massenspektrum, in welchem nur mehr Peaks bei  $m/z = 168$  (Matrix),  $538$  (100 %; **17**) und  $823$  (15 %) erscheinen (der Peak bei  $m/z = 823$  ließ sich keiner eindeutigen Verbindung zuordnen).

Damit deuten die massenspektrometrischen Untersuchungen – wie auch schon die kristallographischen Befunde bei **17** – darauf hin, dass das Boratom im  $\text{Fc}^{\#}_2\text{B}$ -Fragment sterisch sehr gut abgeschirmt wird.

### 2.1.2.5) Cyclovoltammetrische Untersuchungen der dinuklearen Aminoborane **18**, **26** und **16**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die dinuklearen Aminoborane **18**, **26** und **16** mittels Cyclovoltammetrie näher untersucht, um Informationen über den Grad einer möglichen elektronischen Kommunikation zwischen den Eisenzentren zu erhalten. Die entsprechenden Borinsäuren eignen sich, aufgrund ihrer Tendenz Wasser einzulagern bzw. Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen, nicht für cyclovoltammetrische Untersuchungen.

Für das sterisch am wenigsten belastete Boran **18**<sup>[74]</sup> lassen sich zwei unvollständig separierte Redoxwellen bei ca.  $E_{1/2} = -0.02$  V und  $E_{1/2} = -0.17$  V beobachten (Abb. 15a). Die leicht kathodische Verschiebung beider Wellen im Vergleich zum FcH/FcH<sup>+</sup>-Standard zeigt, dass die Oxidation der Eisenzentren im Vergleich zum Ferrocen etwas erleichtert ist. Da sich **18** mit der Zeit zersetzt (dies gilt sowohl für Messungen bei Raumtemperatur als auch bei -78 °C) und aufgrund der unvollständigen Separation der beiden Wellen konnten keine verlässlichen  $\Delta E$ -Werte ermittelt werden. Die errechnete Differenz zwischen den beiden Halbwellenpotentialen ist mit  $\Delta E_{1/2} = 150$  mV sehr klein und spricht daher gegen eine ausgeprägte elektronische Kommunikation der Eisenkerne über das Boratom hinweg. Aufgrund der vergleichsweise geringen sterischen Belastung innerhalb von **18** kann man davon ausgehen, dass zwischen dem Dimethylamino-Substituenten und dem elektronendefizitären Boratom ein ausgeprägter  $\pi$ -Überlapp besteht, was letztlich das p-Orbital am Bor mit Elektronendichte füllt und damit die  $\pi$ -Konjugation der Ferrocenyl-Substituenten über das Boratom hinweg schwächt. Diferrocenylborane, welche keinen starken  $\pi$ -Donor am Boratom tragen, weisen einen höheren Grad an elektronischer Kommunikation zwischen den Eisenatomen auf (bspw. Fc<sub>2</sub>BMes,  $\Delta E_{1/2} = 420$  mV)<sup>[62]</sup>.

Beim Übergang vom symmetrischen Fc<sub>2</sub>BNMe<sub>2</sub> (**18**) zum unsymmetrisch substituierten FcB(NMe<sub>2</sub>)Fc<sup>#</sup> (**26**) separieren sich die beiden beobachteten Redoxwellen im Cyclovoltammogramm (Abb. 15b) deutlich voneinander. Zudem zersetzt sich **26** im Gegensatz zu **18** unter den Bedingungen der cyclovoltammetrischen Messungen nicht.

2) Allgemeiner Teil

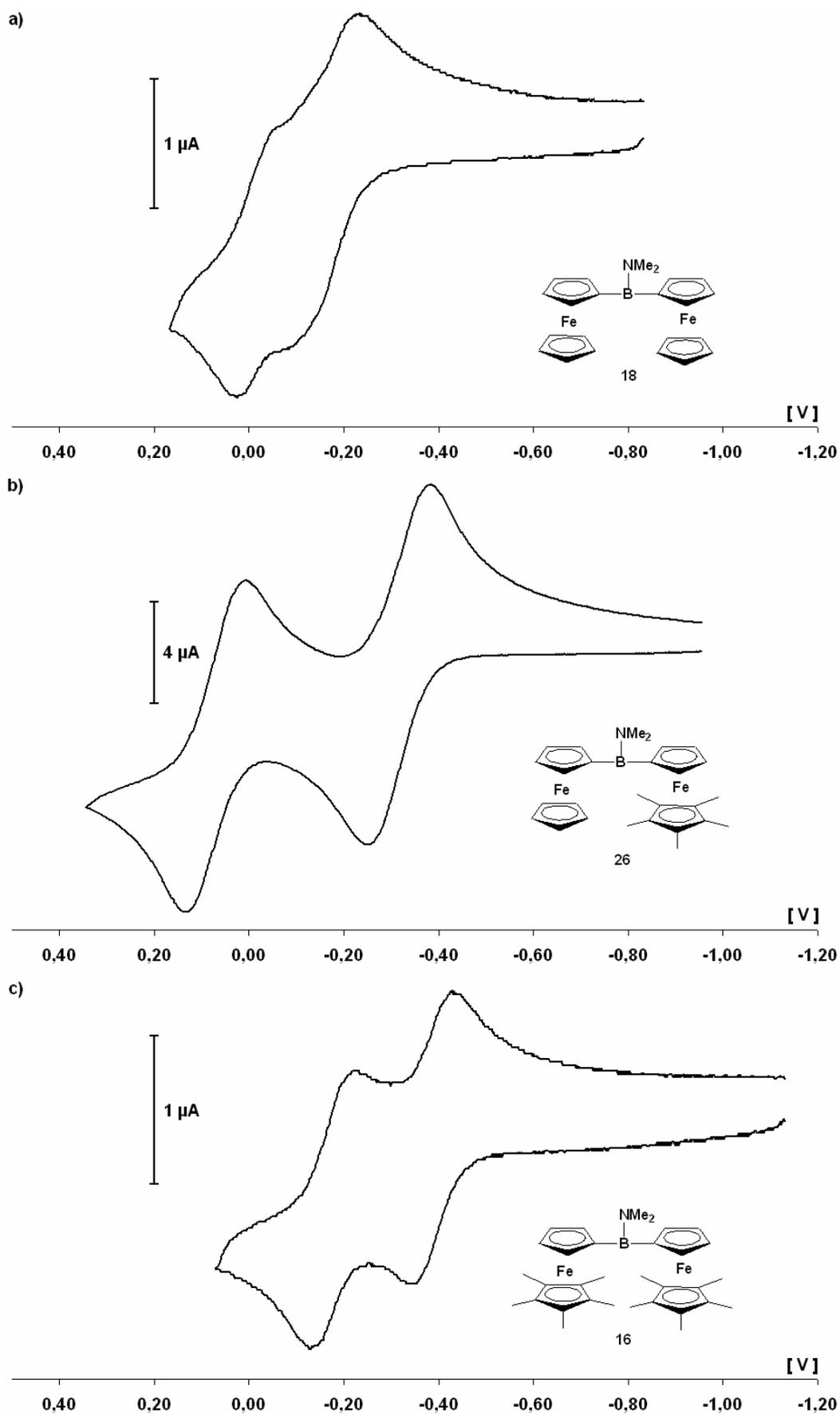


Abb. 15 – CVs der dinuklearen Aminoborane 18 (a), 26 (b) und 16 (c). Halbwellenpotentiale vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ , gemessen bei RT in DCM, Leitsalz: 0.1 M  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ , 2 mm Pt-Scheibenelektrode, Spannungsvorschub 200 mV/s.

## 2) Allgemeiner Teil

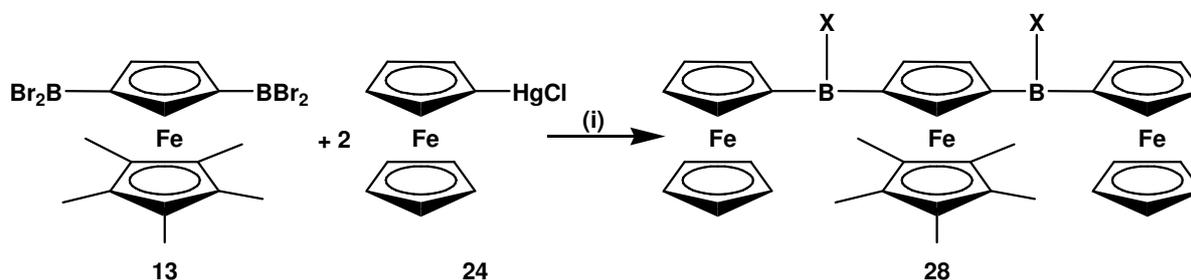
Der Pentamethylferrocenyl-Substituent in **26** wird bei  $E_{1/2} = -0.33$  V ( $\Delta E = 135$  mV) oxidiert. Im Verhältnis 1:1 erscheint dann eine weitere Redoxwelle bei  $E_{1/2} = 0.07$  V ( $\Delta E = 124$  mV), welche durch die Oxidation der Ferrocenyl-Untereinheit hervorgerufen wird. Die gefundenen  $\Delta E$ -Werte weisen beide Redox-Vorgänge als reversibel aus. Will man aus dem Abstand der obigen Halbwellenpotentiale ( $\Delta E_{1/2} = 400$  mV) das Ausmaß der Fe-Fe-Wechselwirkung ableiten, so ist zunächst zu bedenken, dass sich Pentamethylferrocen aufgrund seines stärker elektronendonierenden Cp\*-Rings verglichen mit Ferrocen um etwa 260 mV leichter oxidieren lässt<sup>[79]</sup>. Unter der Annahme, dass diese Differenz auch in dem gemischt-substituierten Boran **26** erhalten bleibt, reduziert sich der Wert für  $\Delta E_{1/2}$  auf ca. 140 mV, was deutlich gegen eine starke elektronische Kommunikation der Eisenzentren spricht. Der Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie oben für  $\text{Fc}_2\text{BNMe}_2$  (**18**) bestimmt und spricht dafür, dass auch in der unsymmetrischen Verbindung  $\text{FcB}(\text{NMe}_2)\text{Fc}^\#$  (**26**) der Überlapp des gefüllten p-Orbitals am Stickstoffatom mit dem leeren p-Orbital des Boratoms sehr gut ist und die elektronische Kommunikation zwischen den beiden redoxaktiven Untereinheiten über das verbrückende Borzentrum hinweg erschwert.

Für das dinukleare symmetrische Aminoboran **16** mit der höchsten sterischen Belastung findet man ebenfalls zwei vollständig reversible Redoxwellen (Abb. 15c) bei Potentialen von  $E_{1/2} = -0.19$  V ( $\Delta E = 96$  mV) und  $E_{1/2} = -0.40$  V ( $\Delta E = 88$  mV), woraus sich  $\Delta E_{1/2}$  zu 210 mV errechnet. Gegenüber den  $\Delta E_{1/2}$ -Werten von **18** (150 mV) und **26** (140 mV) liegt dieser Wert etwas höher. Die  $\pi$ -Interaktion zwischen dem Stickstoff- und dem Boratom in  $\text{Fc}^\#_2\text{BNMe}_2$  (**16**) scheint demnach gestört zu sein, was den Elektronenmangel am Bor und damit auch die  $\pi$ -Konjugation der Pentamethylferrocenyl-Reste erhöht.

## 2) Allgemeiner Teil

### 2.1.3) Trinukleare Ferrocenylborane

Neben den gemischt-substituierten dinuklearen Boranen **25**, **26** und **27** wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch die trinukleare Verbindung **28** synthetisiert, welche ebenfalls Ferrocenyl- und Pentamethylferrocenyl-Einheiten in einem Molekül vereint. Die Synthese von **28** gelingt, analog zum Halogenboran **25**, in guter Ausbeute unter Verwendung von  $\text{FcHgCl}$  (**24**) bei Einsatz des 1,3-diborylierten Pentamethylferrocens **13**. Für eine quantitative Umsetzung ist eine Reaktionszeit von drei Tagen erforderlich. Aus den gleichen Gründen, welche in Kapitel 2.1.2.3 diskutiert wurden, ist auch hier davon auszugehen, dass die isolierte Verbindung B-Cl- anstelle von B-Br-Bindungen aufweist.



Schema 11 – Synthese von **28** (X = Cl, Br). (i) abs. Hexan, RT, 3 Tage.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **28** werden sieben Signale beobachtet, die zueinander in einem Integralverhältnis von 15:10:4:2:2:2:1 stehen. Aufgrund der Symmetrie der Verbindung werden jedoch nur sechs Signale im Integralverhältnis von 15:10:4:4:2:1 erwartet. Vermutlich spaltet daher ein Signal der borylierten Cp-Ringe der Ferrocenyl-Untereinheiten nochmals auf.

Die Signale mit den Integralen 15H (1.75 ppm) bzw. 10H (4.00 ppm) sind den Protonen des Cp\*-Liganden bzw. der beiden unsubstituierten Cp-Ringe zuzuordnen. Aufgrund der Tatsache, dass eines der Signale im  $\text{C}_5\text{H}_n$ -Bereich ( $n = 3, 4$ ) nur ein Integral von 1H besitzt und mit Hilfe eines COSY-NMR-Spektrums (Abb. 16) lassen sich auch die weiteren vom Pentamethylferrocenyl-Fragment stammenden Signale identifizieren ( $\delta(^1\text{H}) = 4.80, 5.39$ ). Das COSY-NMR-Spektrum zeigt weitere Kreuzpeaks zwischen dem Signal mit Integral 4H (4.45 ppm) und den beiden verbliebenen Signalen mit Integralen von 2H ( $\delta(^1\text{H}) = 4.74, 4.91$ ). Bei starker Vergrößerung erkennt man schließlich noch Kreuzpeaks zwischen letzteren beiden Resonanzen. Diese Befunde stützen die oben genannte Theorie einer Symmetriebrechung durch Rotationshinderung und schließen eine Verunreinigung als Ursache des siebten Signals aus.

2) Allgemeiner Teil

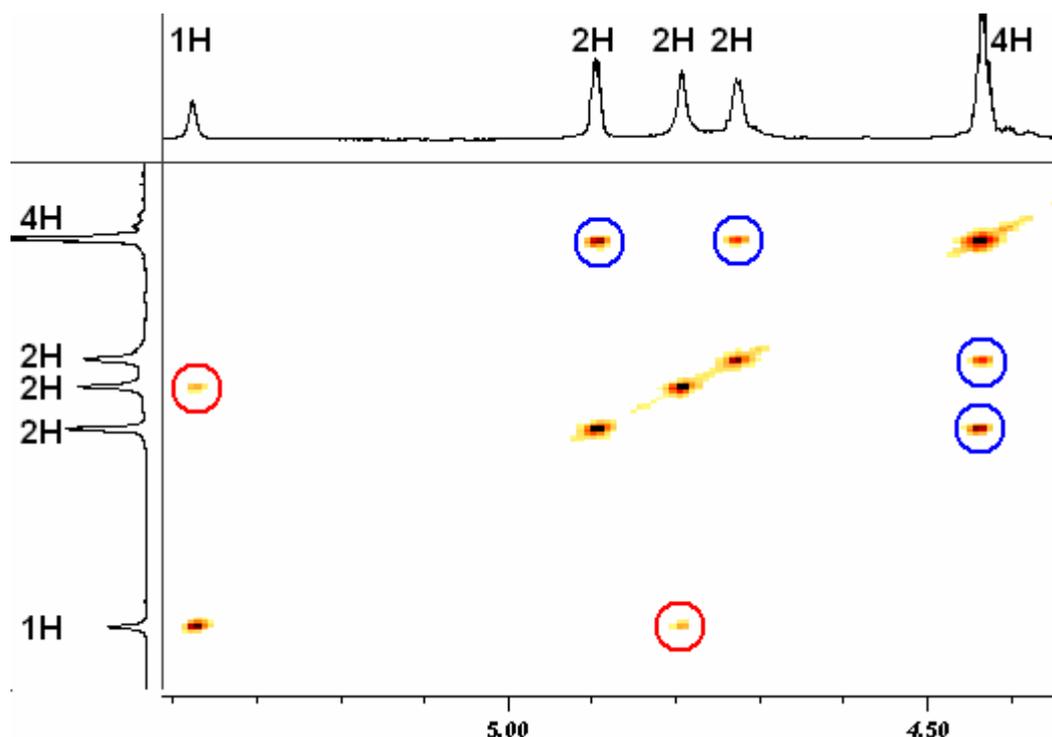
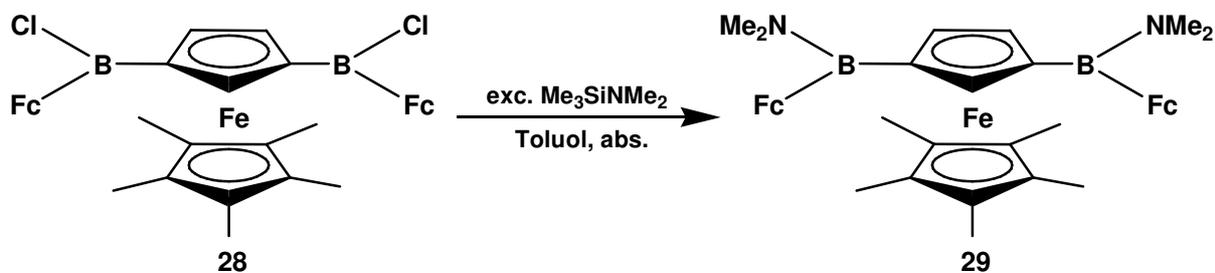


Abb. 16 – Ausschnitt eines COSY-NMR-Spektrums von **28** ( $C_6D_6$ ;  $\delta$  vs. TMS;  $\circ$  = Kreuzpeaks des  $fc^\#$ -Fragments;  $\circ$  = Kreuzpeaks der Fc-Reste).

Auch im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal mehr beobachtet als ursprünglich erwartet, welches man aber mittels eines HSQC-NMR-Experiments zweifelsfrei mit dem zusätzlichen Signal im  $^1H$ -NMR-Spektrum korrelieren kann. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum kommen die chemisch äquivalenten Borzentren bei 58.7 ppm ( $h_{1/2} = 990$  Hz) zur Resonanz. Dieser Wert entspricht dem des dinuklearen gemischt-substituierten Halogenborans **25** (58.2 ppm).

**28** kann nach der bewährten Strategie mit  $Me_3SiNMe_2$  (**12**) umgesetzt werden. Der signifikante Farbumschlag von rot nach orange wenige Minuten nach dem Vereinigen der Reaktanden ist ein deutlicher Hinweis auf die erfolgreiche Derivatisierung zum Aminoboran  $FcB(NMe_2)fc^\#B(NMe_2)Fc$  (**29**; Schema 12).



Schema 12 – Synthese des Aminoborans **29**. Fc =  $(C_5H_4)Fe(C_5H_5)$ .

## 2) Allgemeiner Teil

Ebenso deutlich zeigt sich der Erfolg der Umsetzung im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Das Signal der neuen Verbindung erscheint bei 42 ppm und damit im selben Bereich wie die Resonanzen der Boratome in den dinuklearen Verbindungen (**18**: 41.2 ppm; **26**: 41.3 ppm; **16**: 41.6 ppm). Die außerordentlich große Halbhöhenbreite der Bor-Resonanz von 1350 Hz deutet auf eine ausgeprägte Rotationshinderung im Molekül hin, ein Umstand der in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren noch weit deutlicher zu beobachten ist. So lässt sich das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **29** aufgrund extrem verbreiteter Signale nicht mehr interpretieren. Zwar finden sich in den zu erwartenden Bereichen Signale, welche den Cp<sup>\*</sup>-, NMe<sub>2</sub>- und Cp-Protonen zuzuordnen sein könnten, jedoch sind beispielsweise im Bereich der Cp<sup>\*</sup>-Resonanz zwei Signale zu beobachten, deren Integrale sich allerdings zum korrekten erwarteten Gesamtintegral von 15H aufaddieren. Analoge Beobachtungen werden auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gemacht, wo bei 11.3 bzw. 11.4 ppm zwei gut zu unterscheidende Signale im für die Cp<sup>\*</sup>-Methylkohlenstoffatome typischen Bereich erscheinen, wenngleich nur eines erwartet wird. Dennoch gibt es deutliche Indizien dafür, dass es sich beim isolierten Produkt der Umsetzung von **28** mit **12** um sauberes Aminoboran **29** handelt. So stehen cyclovoltammetrische Untersuchungen an der isolierten Substanz im vollen Einklang mit der postulierten Struktur (Abb. 17).

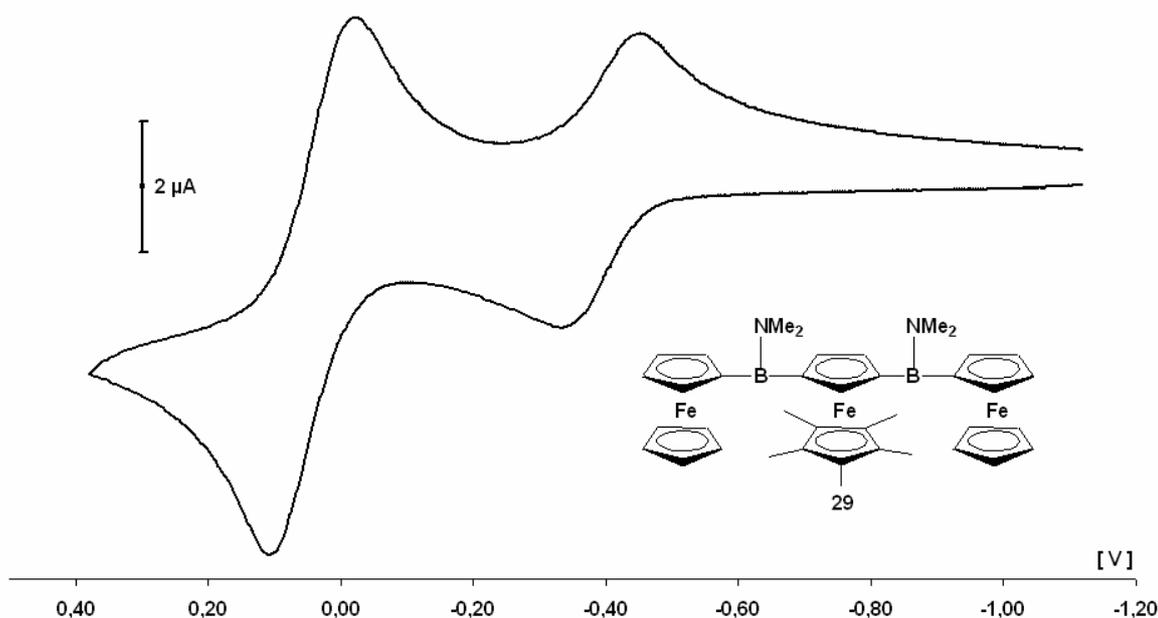
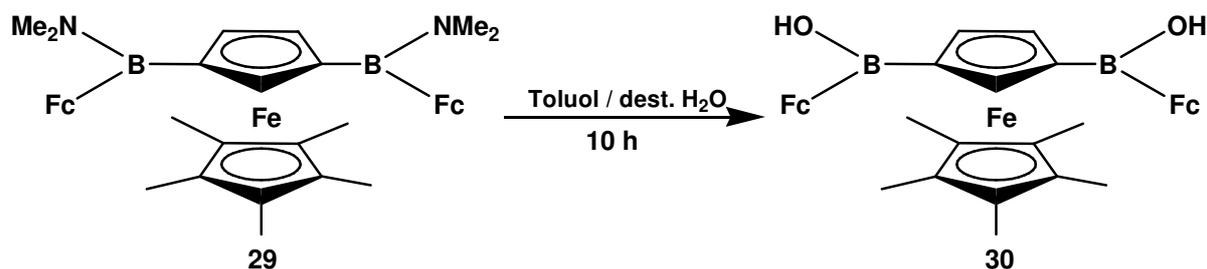


Abb. 17 – CV des trinuklearen Aminoborans **29**. Halbwellenpotentiale vs. FcH/FcH<sup>+</sup>, gemessen bei RT in DCM, Leitsalz: 0.1 M [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>], 2 mm Pt-Scheibenelektrode, Spannungsvorschub 200 mV/s.

## 2) Allgemeiner Teil

Man beobachtet zwei Redoxwellen in einem Verhältnis von 2:1, wobei die kleinere Welle bei  $E_{1/2} = -0.39$  V ( $\Delta E = 118$  mV) und somit deutlich kathodischer verschoben als die zweite bei  $E_{1/2} = 0.04$  V ( $\Delta E = 128$  mV) erscheint. Aufgrund des Integralverhältnisses und der Halbwellenpotentiale kann man die kathodischere Welle dem Pentamethylferrocenyl-Fragment zuordnen, während jene bei 0.04 Volt von den beiden Ferrocenyl-Untereinheiten stammt, welche offensichtlich beim gleichen Potential oxidiert bzw. reduziert werden. Verglichen mit der dinuklearen gemischt-substituierten Verbindung **26** ( $\text{FcB}(\text{NMe}_2)\text{Fc}^\#$ ;  $E_{1/2} = -0.33$  V;  $0.07$  V) ist die Lage der Wellen nur minimal verschoben.  $\Delta E_{1/2}$  errechnet sich (unter Berücksichtigung der in Kap. 2.1.2.4 erwähnten leichteren Oxidierbarkeit des  $\text{fc}^\#$ -Fragments gegenüber den Fc-Resten) zu 170 mV.

Die Umsetzung von **29** in einem Zweiphasengemisch aus Toluol und destilliertem Wasser liefert den abschließenden Beleg für die Richtigkeit des Strukturvorschlags. Wie schon im Fall der dinuklearen Verbindungen **16**, **18** und **26** kann auf diesem Weg auch das trinukleare Aminoboran **29** in seine korrespondierende Borinsäure **30** ( $\text{FcB}(\text{OH})\text{fc}^\#\text{B}(\text{OH})\text{Fc}$ ; Schema 13) überführt werden.



Schema 13 – Synthese der trinuklearen Borinsäure **30**.  $\text{Fc} = (\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **30** lässt sich – im Einklang mit dem nun wieder reduzierten sterischen Anspruch beim Übergang von  $\text{B-NMe}_2$  nach  $\text{B-OH}$  – gut interpretieren und weist, wie auch schon das Halogenboran **28**, ein Signal mehr auf als erwartet. Auch hier lässt sich mit Hilfe eines COSY-NMR-Experiments belegen, dass dieses zusätzliche Signal von den borylierten Cp-Ringen der Ferrocenyl-Fragmente herrührt und seinen Ursprung vermutlich in einer intramolekularen Rotationshinderung hat. Die Hydroxy-Protonen sind gut zu beobachten und kommen bei 4.76 ppm zur Resonanz. Die postulierte Rotationshinderung zeigt sich im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum noch deutlicher als im Falle von **28**, da hier sogar zwei Signale mehr als erwartet beobachtet werden, die jedoch alle mit Hilfe eines HSQC-NMR-Experiments den Multipletts im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden können und somit auch von der Zielverbindung stammen. Die Boratome in **30** ( $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 47.1$ ) kommen im

## 2) Allgemeiner Teil

Vergleich zu **29** um 5.3 ppm bei tieferem Feld zur Resonanz, sind aber um 11.6 ppm besser abgeschirmt als in **28**. Somit folgen sie dem bei den dinuklearen Verbindungen beobachteten Trend beim Übergang von B-X (X = Halogen) nach B-NMe<sub>2</sub> nach B-OH. Mit  $h_{1/2} = 2100$  Hz ist das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Signal extrem stark verbreitert. Tabelle 4 führt alle NMR-Daten von **30** auf.

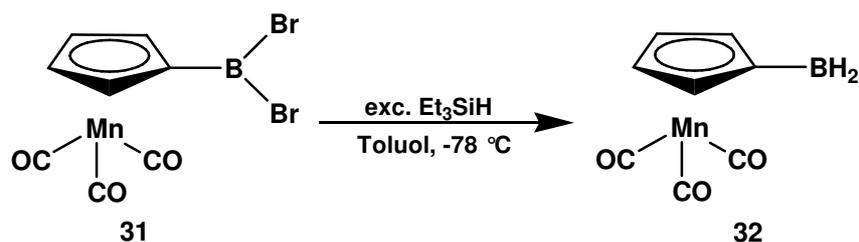
$\delta^1\text{H}$	fc <sup>#</sup> (B(OH)Fc) <sub>2</sub> ( <b>30</b> )
	1.79 (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )
	4.00 (2 × C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
	4.33
	4.46 (fc <sup>#</sup> Cp-H4,5)
	4.49
	4.58
	4.76 (2 × OH)
	4.78 (fc <sup>#</sup> Cp-H2)
$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	fc <sup>#</sup> (B(OH)Fc) <sub>2</sub> ( <b>30</b> )
	11.4 (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )
	69.1 (2 × C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
	72.6
	72.7
	73.8
	73.9
	80.7 (fc <sup>#</sup> Cp-C4,5)
	81.2 (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )
	82.2 (fc <sup>#</sup> Cp-C2)
$\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$	fc <sup>#</sup> (B(OH)Fc) <sub>2</sub> ( <b>30</b> )
	47.1 ( $h_{1/2} = 2052$ Hz)

Tab. 4 – NMR-Daten von **30** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Werte vs. TMS, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten vs. externes BF<sub>3</sub> × OEt<sub>2</sub>). Zuordnungen mittels COSY- und HSQC-NMR-Experimenten.

## 2.2) Cymantrenyl-substituierte Borane – Untersuchung der elektronischen Faktoren

Quantenchemische Rechnungen<sup>[85]</sup> zu der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Kondensationsreaktion legen nahe, dass neben sterischen auch elektronische Faktoren den Reaktionsverlauf beeinflussen sollten. Daher galt es im Folgenden zu klären, wie sich ein elektronenarmes metallorganisches Boran unter den Bedingungen der Kondensationsreaktion verhält. Da Cymantren eine elektronenarme aber stabile und gut zu borylierende<sup>[65]</sup> Organometall-Verbindung ist, wurde die Kondensationsreaktion mit Dibromborylcymantren (CymBBr<sub>2</sub>; **31**)<sup>[65]</sup> versucht. Im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit<sup>[70]</sup> hatte sich bereits gezeigt, dass **31** mit einem deutlichen Überschuss an Triethylsilan nicht zum dinuklearen Kondensationsprodukt reagiert, sondern das Cymantrenylboran (CymBH<sub>2</sub>; **32**; Schema 14) bildet, welches als Dimer [**32**]<sub>2</sub> auskristallisiert. Zwar konnte im Rahmen der Diplomarbeit die Molekülstruktur von [**32**]<sub>2</sub> mit Hilfe der Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmt werden, es gelang jedoch nicht, weitere analytische Daten zu sammeln oder eine fundierte Synthesestrategie für **32** auszuarbeiten. Daher galt es nun, sowohl die Synthese von **32** zu optimieren, als auch zu untersuchen, ob eine Variation der Reaktionsbedingungen den Zugang zu Brom(dicymantrenyl)boran (Cym<sub>2</sub>BBr; **36**; Schema 16; Seite 45) ermöglicht.

## 2.2.1) Mononukleare Cymantrenylborane



Schema 14 – Synthese von Cymantrenylboran 32.

**32** ist in guter Ausbeute zugänglich, indem man bei  $-78 \text{ } ^\circ\text{C}$  langsam eine hochkonzentrierte Lösung von **31** in Toluol zu einem Überschuss (15 Äq.) an reinem  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (**33**) tropft. Beginnend mit der Zugabe bildet sich schnell ein gelber Niederschlag, welcher 5 Minuten nach Beendigung des Zutropfens mittels Schlenkfiltration isoliert werden muss. Wird bei der Zugabe nicht gerührt, erhält man die bereits früher beobachteten und kristallographisch charakterisierten nadelförmigen Kristalle. Eine an diesen erneut gewonnenen Kristallnadeln durchgeführte Zellbestimmung bestätigte zweifelsfrei, dass es sich dabei um Verbindung  $[\mathbf{32}]_2$  handelt.

Die zu **32** gehörigen NMR-Spektren lassen sich nur unter Verwendung von perdeutertem THF als Lösungsmittel aufnehmen, da in Nicht-Donor-Solventien wie  $\text{C}_6\text{D}_6$  eine sofortige Zersetzung unter reger Gasentwicklung eintritt.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **32** sind zwei virtuelle Triplets sichtbar ( $\delta(^1\text{H}) = 4.66, 4.74$ ), welche von den Protonen des substituierten Cp-Rings stammen. Die Resonanzen der borgebundenen Wasserstoffatome werden nicht beobachtet. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale (83.5 ppm, 90.0 ppm), welche ebenfalls dem Cp-Ring zuzuordnen sind. Das Signal des borgebundenen *ipso*-Kohlenstoffatoms ist ebenso wie das der Carbonyl-Kohlenstoffatome nicht detektierbar. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **32** beobachtet man eine einzige Resonanz bei 4.5 ppm ( $h_{1/2} = 170 \text{ Hz}$ ), welche im Bereich vierfach koordinierter Boratome<sup>[78]</sup> liegt. Im protonengekoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bildet das beobachtete Signal deutliche Schultern aus. Durch Anwendung einer Gauß-Funktion auf den FID des Spektrums, lässt sich ein Triplett auflösen und eine Kopplungskonstante von 91 Hz ermitteln. Demzufolge sind nur zwei Wasserstoffatome an das Boratom gebunden. Da in  $[\mathbf{32}]_2$  drei H-Atome an jedes Boratom binden, würde man in diesem Fall jedoch ein Quartett im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum erwarten. Daher sprechen diese Befunde für eine Adduktbildung zwischen **32** und  $\text{THF-d}_8$ , sodass die beobachteten NMR-Spektren von monomerem  $[\mathbf{32} \times \text{THF}]$  stammen dürften.

## 2) Allgemeiner Teil

Im Infrarot-Spektrum von **[32]<sub>2</sub>** (KBr-Pressling) zeigen sich, außerhalb des Fingerprint-Bereichs, drei signifikante Banden (1935, 2013, 2552 cm<sup>-1</sup>), von denen die ersten beiden den CO-Liganden zugeordnet werden können. Die Schwingung bei 2552 cm<sup>-1</sup> erscheint im charakteristischen Bereich<sup>[86, 87]</sup> terminaler B-H-Bindungen. Bei 1547 cm<sup>-1</sup> findet man eine weitere Bande, welche im Bereich verbrückender B-(μ-H)<sub>2</sub>-B-Bindungen<sup>[86-89]</sup> liegt (in diesem Zusammenhang ist jedoch anzumerken, dass die Lagen von B-(μ-H)<sub>2</sub>-B-Banden stark von den untersuchten Verbindungen abhängt<sup>[86]</sup>). Um die Zuordnung der B-H-Banden weiter zu belegen, wurde CymBBr<sub>2</sub> (**31**) mit einem Überschuss (19 Äq.) Triethylsilan-d<sub>1</sub> (Et<sub>3</sub>SiD; **33-d<sub>1</sub>**) umgesetzt und die deuterierte Verbindung (CymBD<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**[32-d<sub>2</sub>]<sub>2</sub>**) dargestellt.

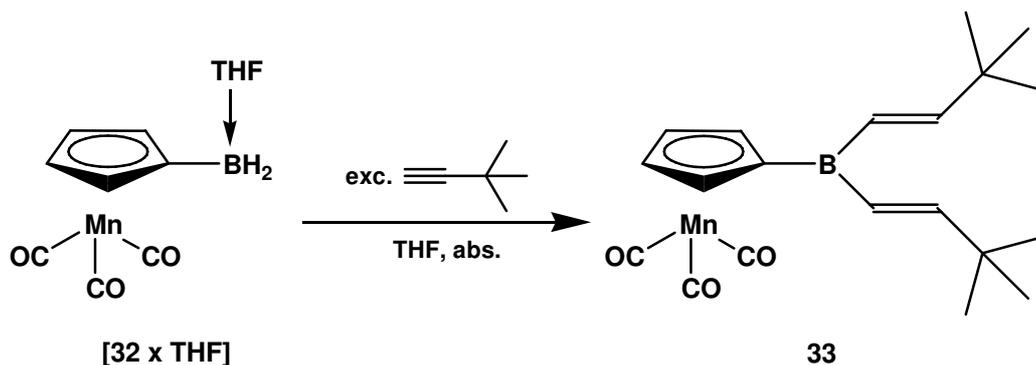
Im Infrarot-Spektrum von **[32-d<sub>2</sub>]<sub>2</sub>** (KBr-Pressling) erkennt man zwei starke Banden (1930, 2018 cm<sup>-1</sup>), welche von den Schwingungen der Carbonyl-Gruppen verursacht werden und gut mit den Werten von **[32]<sub>2</sub>** (1935, 2013 cm<sup>-1</sup>) übereinstimmen. Die Bande der terminalen B-D-Schwingung ist um 1910 cm<sup>-1</sup> zu erwarten<sup>[90]</sup> und wird vermutlich von einer der beiden CO-Banden überlagert. Bei 1136 cm<sup>-1</sup> erscheint im Unterschied zum IR-Spektrum von **[32]<sub>2</sub>** eine neue Bande, die im charakteristischen Bereich verbrückender B-(μ-D)<sub>2</sub>-B-Bindungen liegt<sup>[90]</sup>. Weder in der Region terminaler B-H-Schwingungen (2500 – 2600 cm<sup>-1</sup>), noch in der zwischen 1500 und 1600 cm<sup>-1</sup>, in welcher häufig verbrückende B-(μ-H)<sub>2</sub>-B-Bindungen zu sehen sind, lassen sich im IR-Spektrum von **[32-d<sub>2</sub>]<sub>2</sub>** Banden beobachten.

Die NMR-Spektren (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}, <sup>11</sup>B; THF-d<sub>8</sub>) von **32-d<sub>2</sub>** weisen die gleichen Resonanzen auf, wie sie im Fall von **32** beobachtet wurden. Das Signal des Boratoms ist jedoch etwas breiter ( $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 4.5$  ( $h_{1/2} = 190$  Hz)); B-D-Kopplungen sind nicht aufgelöst.

Die Möglichkeit, **32** gezielt zu synthetisieren, zieht die Frage nach sich, ob **32** erfolgreich in Hydroborierungsreaktionen eingesetzt werden kann. Sollten beide B-H-Bindungen eine solche Reaktion eingehen, könnte **32** auch für Hydroborierungspolymerisationen<sup>[57]</sup> von Dialkenen oder Dialkinen verwendbar sein.

Um diese Frage zu klären, wurde in einem Testansatz CymBH<sub>2</sub> (**32**) in THF mit einem Überschuss (3 Äq.) an *tert.*-Butylacetylen (**34**) zur Reaktion gebracht (Schema 15).

2) Allgemeiner Teil



Schema 15 – Zweifache Hydroborierungsreaktion von 32 mit *tert.*-Butylacetylen.

Die Lösung änderte binnen weniger Minuten nach Zugabe des Acetylen ihre Farbe von gelb nach grünlich. Eine NMR-Kontrollprobe (THF- $d_8$ ) des Reaktionsgemisches (alle flüchtigen Bestandteile wurden vor der NMR-spektroskopischen Untersuchung im Vakuum entfernt), wies im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale auf (59 ppm ( $h_{1/2} = 780$  Hz); 44 ppm ( $h_{1/2} = 500$  Hz)). Das Signal bei 59 ppm dominiert das Spektrum sehr deutlich und liegt in einer mit Trivinylboran (55.2 ppm)<sup>[78]</sup> vergleichbaren Region. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist mehr Signale als erwartet auf: Im Bereich der *tert.*-Butyl-Gruppen beobachtet man bei 1.09 ppm und 1.11 ppm zwei Signale, wobei das Signal bei höherem Feld das deutlich größere Integral besitzt und daher vom Hauptprodukt der Reaktion stammen dürfte. Im Bereich der Protonenresonanzen des  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Rings erscheinen zwei virtuelle Triplets ( $\delta(^1\text{H}) = 5.10, 5.35$ ), welche zu dem Signal bei 1.09 ppm in einem Integralverhältnis von 2:2:18 stehen. Neben diesen beiden virtuellen Triplets sind noch weitere Multipletts mit kleineren Integralen zu erkennen, die sich jedoch keiner Verbindung eindeutig zuordnen ließen. Im Bereich der olefinischen Protonen schließlich zeigen sich vier ( $\delta(^1\text{H}) = 6.20, 6.33, 6.63, 6.73$ ) anstelle der erwarteten zwei Dubletts (s. Abb. 18).

## 2) Allgemeiner Teil

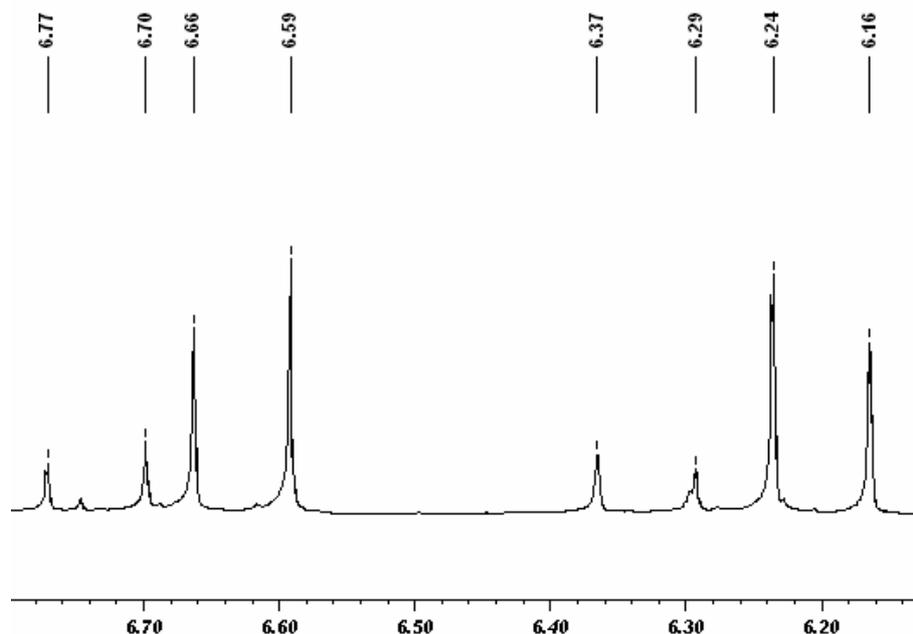


Abb. 18 – Bereich der olefinischen Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{THF-d}_8$ ;  $\delta$  vs. TMS) der Reaktionslösung einer Umsetzung von **32** mit *tert.*-Butylacetylen. Die dominierenden Dubletts weisen eine Kopplungskonstante von 17.8 Hz, die kleineren eine von 18.2 Hz auf.

Die zugehörigen Kopplungskonstanten von 17.8 Hz ( $\delta(^1\text{H}) = 6.20, 6.63$ ) bzw. 18.2 Hz ( $\delta(^1\text{H}) = 6.33, 6.73$ ) stehen im Einklang mit  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zwischen *trans*-ständigen Wasserstoffatomen. Dieses Signalmuster ist ein deutliches Zeichen dafür, dass Vinylborane gebildet wurden. Die Integrale der dominierenden Dubletts stehen zu den beiden virtuellen Triplets des Cp-Rings ( $\delta(^1\text{H}) = 5.10, 5.35$ ) und dem Singulett der *tert.*-Butyl-Gruppe (1.09 ppm) in einem Verhältnis von 2:2:2:2:18. Auch das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum enthält mehr Signale als erwartet. So erscheinen im Bereich der *tert.*-Butyl-Reste zwei Resonanzen ( $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 28.2, 28.3$ ) wobei die entschirmtere deutlich größer ist. Neben den Signalen des  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Rings bei 86.4 und 93.9 ppm erscheinen zwei weitere leicht hochfeldverschoben ( $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 85.9, 93.0$ ). Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass **32** zweifach hydroboriert hat und somit weitere Untersuchungen im Sinne der Hydroborierungspolymerisation von Dialkinen sinnvoll sind. Allerdings scheint auch eine Nebenreaktion abzulaufen, deren Produkt noch nicht vollständig aufgeklärt ist.

Als nächstes wurde der Frage nachgegangen, ob es möglich ist, beispielsweise durch Erwärmen, aus dem isolierten Dimer  $[\mathbf{32}]_2$  unter  $\text{BH}_3$ -Freisetzung das entsprechende dinukleare Boran  $\text{Cym}_2\text{BH}$  zu generieren.

Um dies zu untersuchen, wurde eine Probe von  $[\mathbf{32}]_2$  in  $\text{THF-d}_8$  gelöst, in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 14 Tage lang bei 70 °C gelagert und während dieses Zeitraums wiederholt NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei beobachtete man im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

## 2) Allgemeiner Teil

Spektrum, dass sich im Laufe der Zeit neue, stark verbreiterte Signale ausbildeten ( $\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\} = 4.8, 7.1, 20.0, 29.2, 33.0$ ) die sich jedoch keiner Verbindung eindeutig zuordnen ließen. Darüber hinaus war weder ein Signal für freigesetztes  $\text{B}_2\text{H}_6$  (17.5 ppm)<sup>[78]</sup> noch für das Addukt  $\text{BH}_3 \times \text{THF}$  (-1.1 ppm)<sup>[91]</sup> zu detektieren. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Probe zeigte bereits nach ca. 16 Stunden neben den Signalen von **32** ( $\delta(^1\text{H}) = 4.66, 4.74$ ) ein Singulett bei 4.80 ppm (Integralverhältnis 2:2:2). Zudem deuteten sich zwei weitere virtuelle Triplets ( $\delta(^1\text{H}) = 4.95, 5.21$ ) an. Nach 14 Tagen wurde das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dann deutlich von dem Singulett bei 4.80 ppm dominiert. Die beiden neuen virtuellen Triplets standen in einem Verhältnis von 2:1 zu den bekannten Signalen von [**32**  $\times$  **THF**]. In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren fand man zu Beginn des Experiments nur die Signale des  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Rings (83.5, 90.0 ppm; schwarzes Spektrum; Abb. 19). Bereits nach 16 Stunden erschienen zwei weitere Signale bei  $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} = 83.2, 89.5$  (rotes Spektrum; Abb. 19). Ca. 3 Tage nach Beginn des Experiments entwickelten sich wiederum zwei zusätzliche Signale (85.0, 91.7 ppm; blaues Spektrum; Abb. 19).

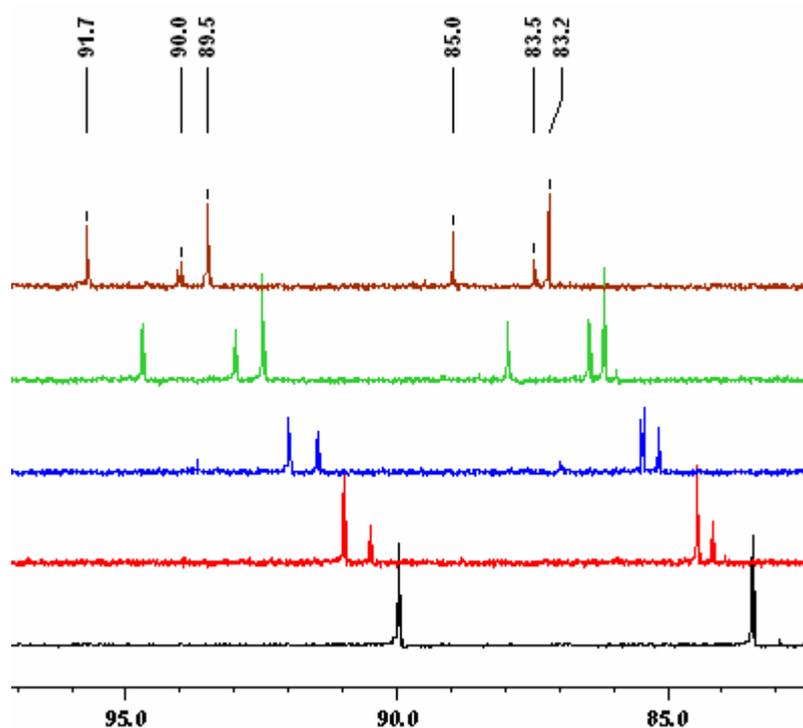
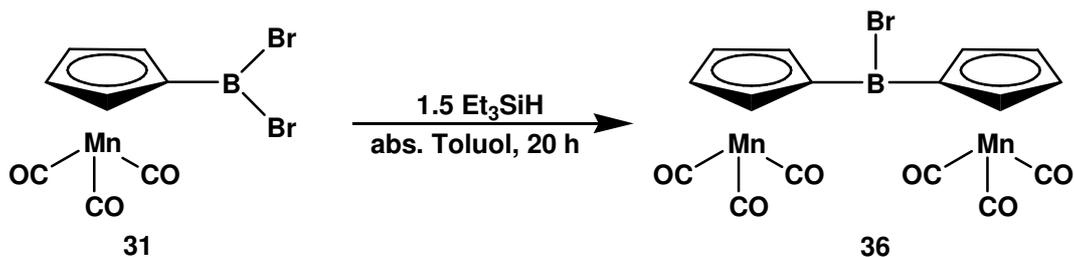


Abb. 19 –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Langzeitversuchs der Lagerung von  $\text{CymBH}_2$  in  $\text{THF-d}_8$  bei  $70^\circ\text{C}$ .  $\delta$  vs. TMS. Start (schwarz), 16 h (rot), 3 Tage (blau), 8 Tage (grün), 14 Tage (braun).

Diese drei Signalsätze stellen, abgesehen von den Restsignalen des deuterierten Lösungsmittels, die einzigen beobachteten  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen dar und weisen alle auf monosubstituierte Cp-Ringe in Cymantrenyl-Verbindungen hin. **32** scheint sich demnach thermisch nicht undefiniert zu zersetzen, sondern zwei Cymantrenyl-substituierte Verbindungen zu ergeben.

### 2.2.2) Dinukleare Cymantrenylborane

Nachdem ein selektiver Zugang zum Boran  $[\mathbf{32}]_2$  gefunden war, stellte sich die Frage, ob  $\text{CymBBr}_2$  (**31**) bei Umsetzung mit 1.5 Äquivalenten **33** das Kondensationsprodukt  $\text{Cym}_2\text{BBr}$  (**36**; Schema 16) ergeben würde. Diese Frage ist von fundamentaler Bedeutung im Hinblick auf eine breitere Anwendbarkeit der Kondensationsreaktion auf andere dibromborylierte Verbindungen als Ferrocen.



Schema 16 – Synthese von **36**.

Führt man nun die Umsetzung von **31** mit 1.5 Äquivalenten  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (**33**) in Toluol bei Raumtemperatur durch und beachtet dabei, dass man **33** nur sehr langsam zutropft, um dessen Konzentration möglichst gering zu halten, so ist es möglich, in guter Ausbeute die Zielverbindung Brom(dicymantrenyl)boran ( $\text{Cym}_2\text{BBr}$ ; **36**; Schema 16) zu isolieren.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **36** weist zwei virtuelle Triplets bei 4.09 ppm und 4.80 ppm auf, welche verglichen mit **31** ( $\delta(^1\text{H}) = 4.02, 4.69$ ) bei geringfügig tieferem Feld erscheinen. Auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind nur zwei Signale zu erkennen (87.0, 94.9 ppm; **31**: 87.8, 95.4 ppm). Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **36** ist durch eine Resonanz bei 53.2 ppm charakterisiert, die im Vergleich zu **31** (48.7 ppm) um 4.5 ppm zu tiefem Feld verschoben ist. Ähnliche Tieffeldverschiebungen beobachtet man bei den Übergängen  $\text{FcBBr}_2^{[65]} \rightarrow \text{Fc}_2\text{BBr}^{[80]}$ :  $\Delta\delta = 8.6$  und  $\text{Fc}^\# \text{BBr}_2 \rightarrow \text{Fc}^\#_2\text{BBr}$ :  $\Delta\delta = 8.4$ .

Die beobachteten NMR-Spektren unterscheiden sich zudem deutlich von denen des THF-Addukts von **32** (s. Abb. 20). Dies ist ein weiterer Beleg, dass sich bei der oben beschriebenen Reaktionsführung kein  $[\mathbf{32}]_2$  bildet.

2) Allgemeiner Teil

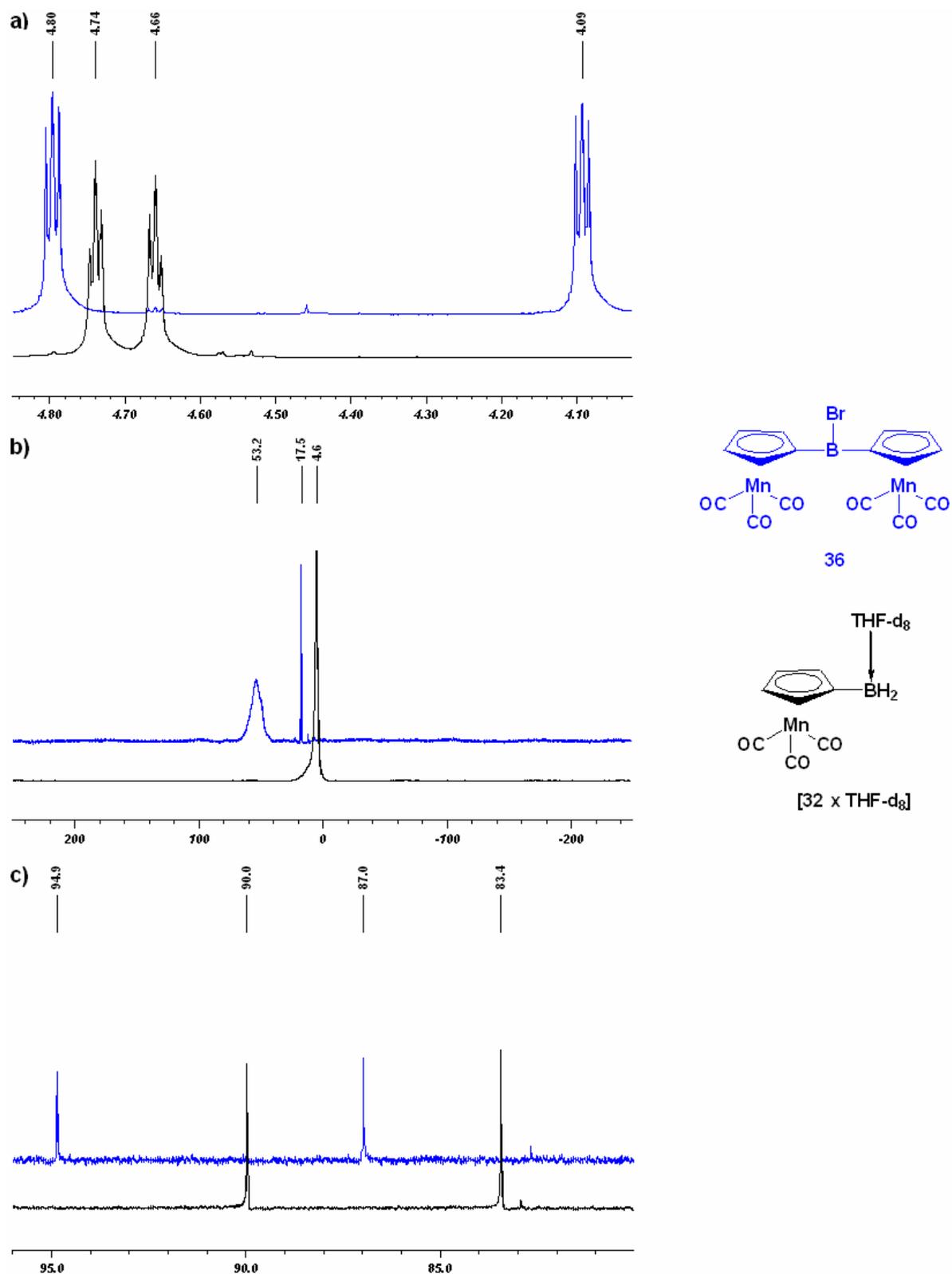
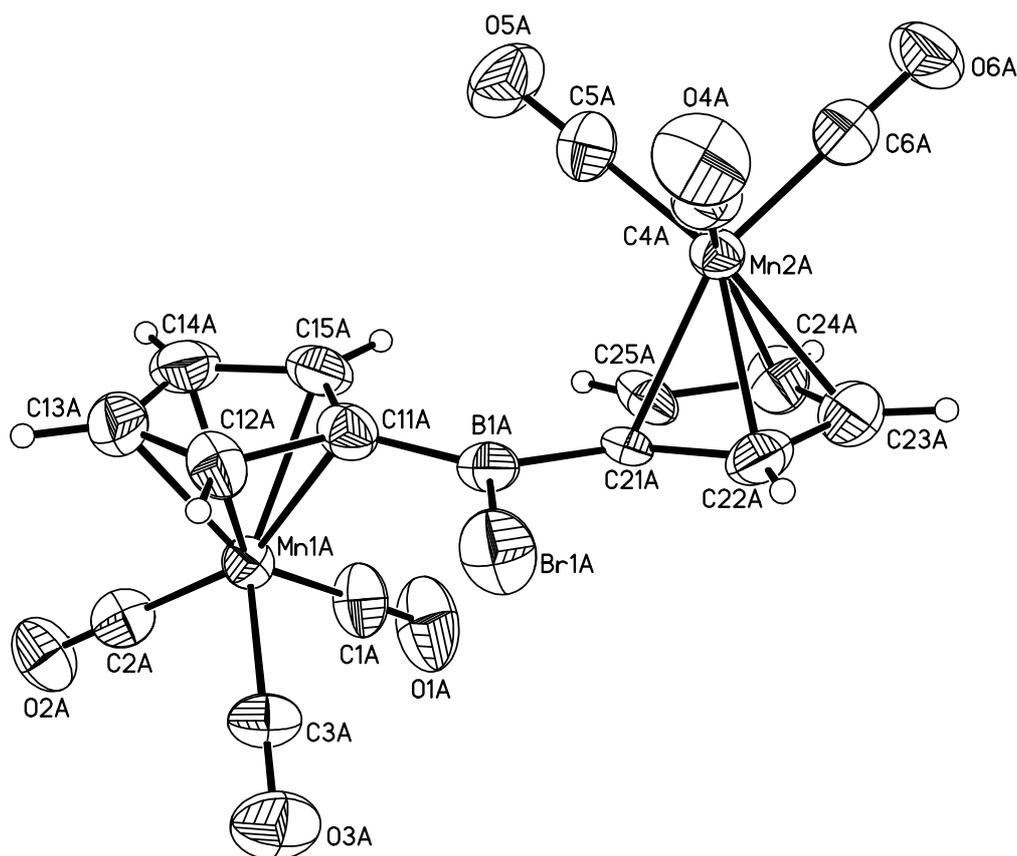


Abb. 20 – Vergleich der NMR-Spektren von  $[32 \times \text{THF-d}_8]$  und 36. a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren; b)  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren; c)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.  $\delta$  vs. TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) bzw. externes  $\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$  ( $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ).

## 2) Allgemeiner Teil

**36** kristallisiert aus seiner Toluol-Lösung beim langsamen Entfernen des Lösungsmittels in Form hellgelber Plättchen in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die monokline Elementarzelle enthält acht Moleküle, wobei sich in der asymmetrischen Einheit zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, **36<sub>A</sub>** und **36<sub>B</sub>**, befinden.



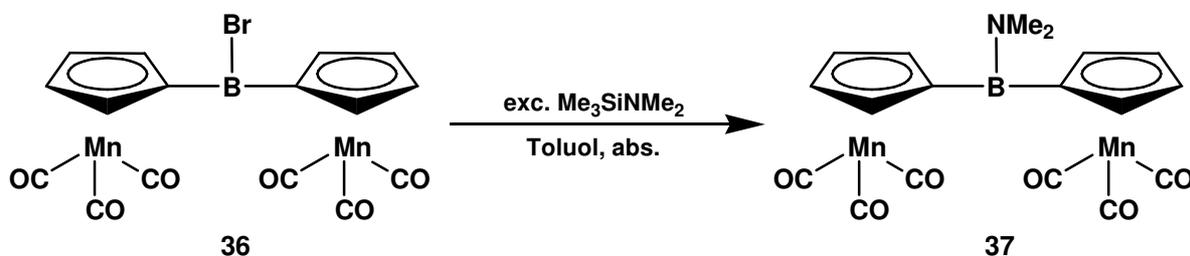
**Abb. 21 – Molekülstruktur von **36<sub>A</sub>** im Einkristall (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %).**

Die Boratome sind in beiden Molekülen trigonal-planar koordiniert (Winkelsumme:  $360^\circ$ ), wobei die jeweiligen C-B-Br-Winkel (**36<sub>A</sub>**: C11A-B1A-Br1A:  $116.2(6)^\circ$ , C21A-B1A-Br1A:  $115.0(6)^\circ$ ; **36<sub>B</sub>**: C11-B1-Br1:  $115.2(6)^\circ$ , C21-B1-Br1:  $115.7(6)^\circ$ ) signifikant kleiner sind, als die jeweiligen C-B-C-Winkel (**36<sub>A</sub>**:  $128.8(8)^\circ$ ; **36<sub>B</sub>**:  $129.0(8)^\circ$ ). Die Knickwinkel  $\alpha$  ergeben sich für **36<sub>A</sub>** zu  $3.1^\circ$  (COG-C11A-B1A) und  $7.6^\circ$  (COG-C21A-B1A), für **36<sub>B</sub>** zu  $7.0^\circ$  (COG-C11-B1) und  $4.6^\circ$  (COG-C21-B1). Verglichen mit der analogen Ferrocenyl-substituierten Verbindung  $\text{Fc}_2\text{BBr}$  (**23**), welche  $\alpha$ -Werte von  $11.0^\circ$  bzw.  $15.3^\circ$  aufweist,<sup>[80]</sup> sind die Knickwinkel in **36** deutlich kleiner. Diese Tatsache lässt sich vermutlich darauf

## 2) Allgemeiner Teil

zurückführen, dass Cymantren mit seinen drei stark elektronenziehenden Carbonyl-Liganden am Manganatom ein elektronenarmer Übergangsmetallkomplex ist, und sich eine Mn-B-Wechselwirkung daher nicht so stark ausprägt. Die gefundenen C-C-Bindungslängen und -winkel entsprechen ebenso den Erwartungen, wie die Mn-C<sub>Cp</sub>- und Mn-C<sub>CO</sub>-Abstände. Die durch die Cp-Ringe aufgespannten Ebenen schließen in **36<sub>A</sub>** einen Diederwinkel von 9.0°, in **36<sub>B</sub>** einen von 14.3° ein.

Um einen weiteren Nachweis für die Bildung von Cym<sub>2</sub>BBr (**36**) zu führen, wurde das Bromboran – analog zum Pentamethylferrocenyl-Derivat **11** – mit einem Überschuss an **12** in Toluol umgesetzt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum, erhält man Dicymantrenyl(dimethylamino)boran (Cym<sub>2</sub>BNMe<sub>2</sub>; **37**; Schema 17) als gelben Feststoff.

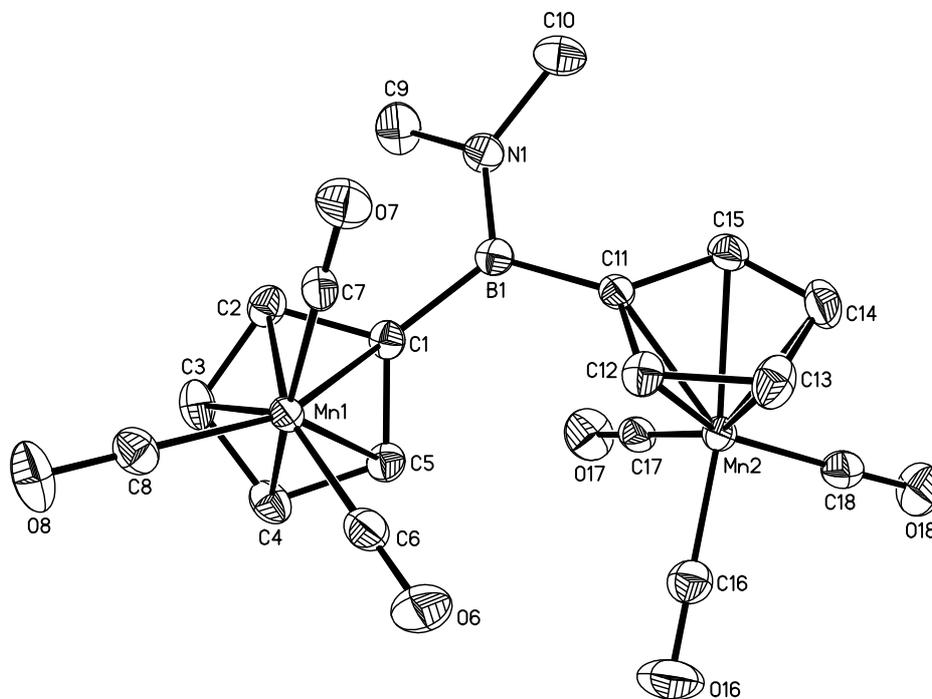


Schema 17 – Synthese von Cym<sub>2</sub>BNMe<sub>2</sub> (**37**).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **37** zeigt sich neben den beiden virtuellen Triplets für die Cp-Protonen ( $\delta^1\text{H}$ ) = 4.15, 4.35) ein Singulett bei 2.52 ppm, welches von der Dimethylamino-Gruppe stammt. Das Integralverhältnis der drei Signale beträgt 4:4:6. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erscheint neben den Resonanzen der Cp-Kohlenstoffatome (84.4 ppm, 90.2 ppm) das Signal der NMe<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome bei 41.9 ppm. Die Resonanzen der CO-Liganden und die des *ipso*-Kohlenstoffatoms sind im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nicht sichtbar. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erscheint das Signal des Boratoms bei 36.7 ppm (vgl.  $\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ) von **18**<sup>[74]</sup>: 41.2 ppm; **26**: 41.3 ppm; **16**: 41.6 ppm; **29**: 41.8 ppm). Vergleicht man die Differenzen  $\Delta\delta$  zwischen dem jeweiligen Halogenboran und seinem korrespondierenden Aminoboran, so errechnet sich im Falle der Umwandlung von Cym<sub>2</sub>BBr (**36**) nach Cym<sub>2</sub>BNMe<sub>2</sub> (**37**) ein Wert von  $\Delta\delta = -16.5$ , was den bisherigen Beobachtungen und Erfahrungen entspricht (Fc<sub>2</sub>BBr<sup>[80]</sup> → Fc<sub>2</sub>BNMe<sub>2</sub><sup>[74]</sup>:  $\Delta\delta = -14.1$ ; Fc<sup>#</sup><sub>2</sub>BBr → Fc<sup>#</sup><sub>2</sub>BNMe<sub>2</sub>:  $\Delta\delta = -16.6$ ).

## 2) Allgemeiner Teil

Verbindung **37** kristallisierte beim langsamen Entfernen des Lösungsmittels aus seiner Toluol-Lösung in Form gelber Blöcke, welche sich für die Einkristall-Röntgendiffraktometrie eignen (Raumgruppe  $P2_1/c$ ; vier Moleküle in der monoklinen Elementarzelle; Abb. 22).

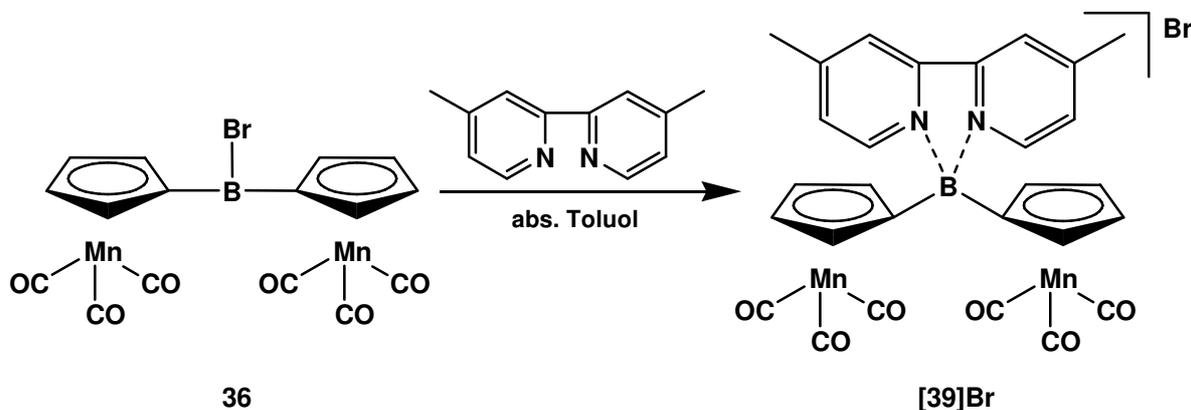


**Abb. 22** – Molekülstruktur von **37** im Kristall (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %; H-Atome zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen).

Die beobachteten Bindungslängen und -winkel innerhalb der Cymantrenyl-Fragmente weisen keine Besonderheiten auf und werden daher nicht diskutiert. Das Boratom ist trigonal-planar von seinen Substituenten umgeben (Winkelsumme:  $360^\circ$ ). Während in den bislang diskutierten Strukturen von **17**, **19** und **36** jedoch stets der C-B-C-Winkel deutlich größer war als die beiden C-B-X-Winkel (X = OH, Br), sind in der Festkörperstruktur von **37** alle Winkel nahe  $120^\circ$  (N1-B1-C1:  $119.0(2)^\circ$ ; N1-B1-C11:  $119.2(2)^\circ$ ; C1-B1-C11:  $121.7(2)^\circ$ ). Die in **37** gefundenen Knickwinkel  $\alpha$  betragen nur  $1.7^\circ$  (COG-C1-B1) bzw.  $1.0^\circ$  (COG-C11-B1) und sprechen dafür, dass zwischen den Manganatomen und dem Boratom eine allenfalls sehr geringe direkte Wechselwirkung existiert. Die Ebenen, welche die beiden Cp-Ringe definieren, schließen einen Diederwinkel von  $50.6^\circ$  ein. Mit der Ebene, definiert durch C1/B1/N1/C11 werden Diederwinkel von  $30.1^\circ$  (vs. C1/C2/C3/C4/C5),  $27.7^\circ$  (vs. C11/C12/C13/C14/C15) bzw.  $18.9^\circ$  (vs. C9/N1/B1/C10) eingeschlossen.

## 2) Allgemeiner Teil

Da Versuche, **37** weiter zur Dicymantrenylborinsäure umzusetzen, scheiterten, wurde, um dennoch eine luft- und wasserstabile Verbindung zu erhalten, das Bromboran **36** in Toluol mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl (**38**) zur Reaktion gebracht. Als Produkt erhält man erwartungsgemäß das Dicymantrenylboroniumkation **[39]Br** (Schema 18). **[39]Br** wird als gelber Feststoff in guter Ausbeute isoliert.



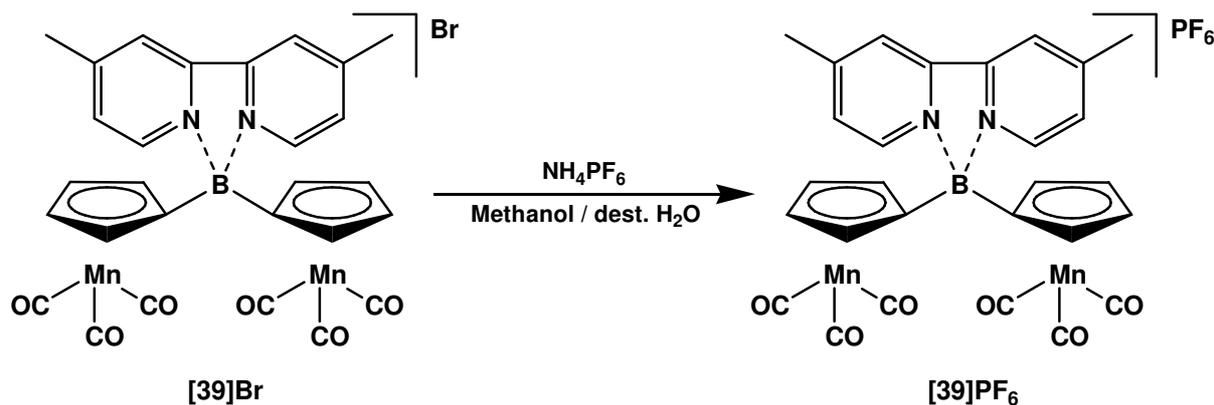
Schema 18 – Synthese des Boroniumbromids **[39]Br**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **[39]Br** beobachtet man neben den Signalen der beiden substituierten Cp-Ringe ( $\delta(^1\text{H}) = 4.90, 5.07$ ) ein Singulett für die Methyl-Gruppen an den 4- und 4'-Positionen des Bipyridyl-Rests (2.81 ppm). Die aromatischen Resonanzen der Bipyridyl-Gruppe erscheinen als Singulett bei 8.87 ppm (Positionen H3,3') sowie als zwei Dubletts ( $\delta(^1\text{H}) = 8.12, 9.16$ ) mit einer Kopplungskonstante von 5.9 Hz. Alle Signale stehen zueinander in einem Integralverhältnis, welches im Einklang mit der postulierten Molekülstruktur von **[39]Br** steht. Auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden alle erwarteten Signale beobachtet – mit Ausnahme der Resonanzen der borgebundenen Kohlenstoffatome und der CO-Liganden (vgl. Kap. 4.3.19). Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet man bei 3.8 ppm ( $h_{1/2} = 240$  Hz) und damit im vierfach koordinierten Bereich<sup>[78]</sup> das Signal des Boratoms.

Beim Versuch, Einkristalle von **[39]Br** durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **[39]Br** in Methanol zu erhalten, zersetzte sich die Verbindung trotz Lichtausschluss zu *cis*-Dibrom-bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl)-Mangan(II)<sup>[92, 93]</sup>, welches mit einem Äquivalent Diethylether kristallisiert.<sup>[93]</sup> Versuche, **[39]Br** durch langsames Verdunsten seiner Methanol-Lösung an der Luft oder mittels Diffusion von Hexan in eine methanolische Lösung von **[39]Br** in einkristalliner Form zu isolieren, blieben gleichfalls erfolglos.

## 2) Allgemeiner Teil

Um die Reinheit der Verbindung zu erhöhen, wurde im Folgenden noch eine Umsalzung des Boroniumbromids **[39]Br** in das entsprechende Hexafluorphosphat-Salz durchgeführt. Man erreicht diese Umsalzung durch Mischen einer Lösung von **[39]Br** in Methanol mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumhexafluorphosphat ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ; **40**), woraufhin **[39]PF<sub>6</sub>** als gelber Feststoff ausfällt (Schema 19).



Schema 19 – Umsalzung von **[39]Br** zu **[39]PF<sub>6</sub>**.

Die Signale in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungen nur unwesentlich von denen des Boroniumbromids, so dass sich eine gesonderte Diskussion erübrigt. Die Resonanzen des Hexafluorphosphat-Anions von **[39]PF<sub>6</sub>** sind im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei -73.0 ppm (Dublett;  $^1J_{\text{PF}} = 706$  Hz) und im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -144.6 ppm (Septett;  $^1J_{\text{PF}} = 706$  Hz) zu finden.

**[39]PF<sub>6</sub>** wurde auch massenspektrometrisch untersucht. Im MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: 2,5-Dihydroxybenzoesäure; DHB) werden vier Peaks ( $m/z = 258.0, 323.1, 411.5, 476.0$ ) beobachtet. Der Hauptpeak bei  $m/z = 323.1$  entspricht einem Fragment, welches beide Mangantricarbonyl-Einheiten verloren hat (siehe Abb. 23), der Peak  $m/z = 258.0$  könnte von einer Verbindung stammen, welche zusätzlich noch einen Cp-Ring weniger besitzt.

## 2) Allgemeiner Teil

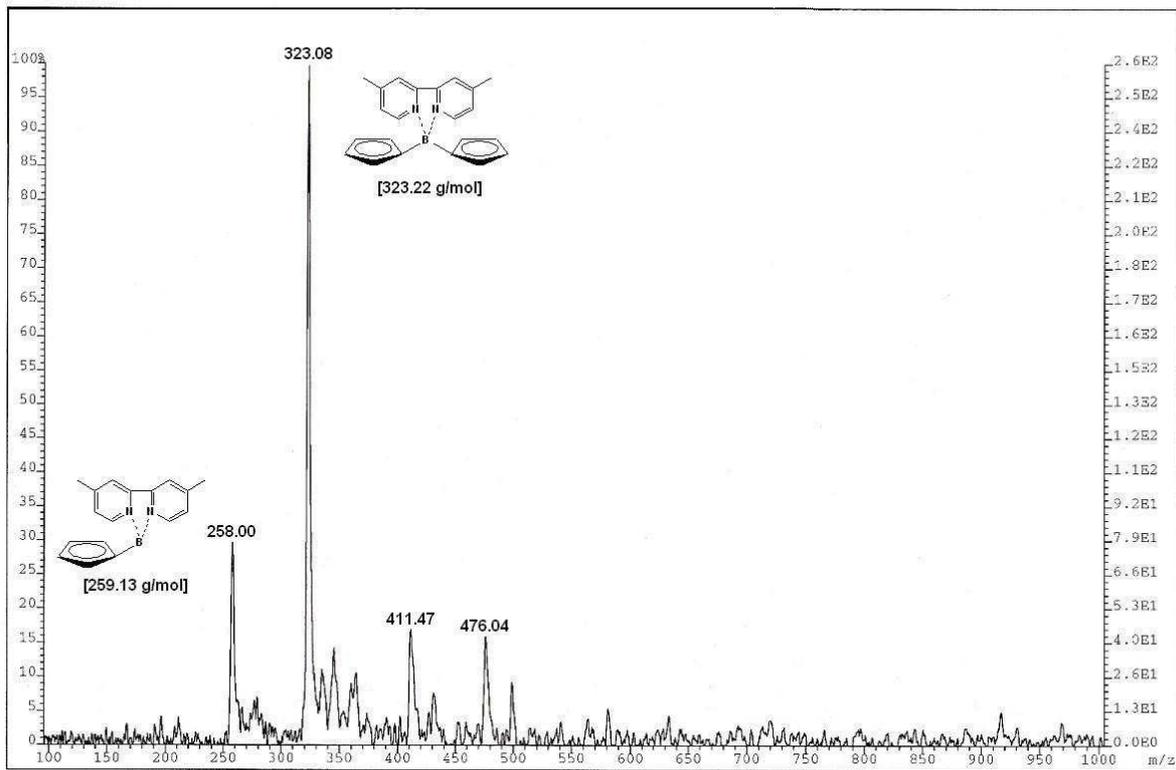


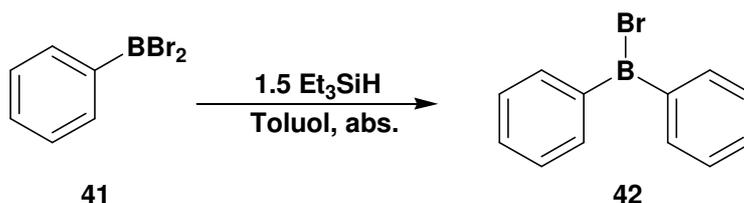
Abb. 23 – MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: DHB) von [39]PF<sub>6</sub>.

## 2.3) Aryl-substituierte Borane – Untersuchungen zu Reaktivität und Regioselektivität

### 2.3.1) Unsubstituierte Phenylborane – Untersuchungen ihrer Reaktivität mit Et<sub>3</sub>SiH

Die prinzipielle Anwendbarkeit der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kondensationsreaktion auf Dibromborylbenzol<sup>[73]</sup> (PhBBr<sub>2</sub>; **41**), konnte bereits im Rahmen der Diplomarbeit<sup>[70]</sup> gezeigt und das literaturbekannte Produkt Brom(diphenyl)boran<sup>[73]</sup> (Ph<sub>2</sub>BBr; **42**) nachgewiesen werden. Zum damaligen Zeitpunkt wurde eine Synthesevorschrift unter Verwendung von 2.2 Äquivalenten Silan befolgt, was sich schließlich als zwar gangbarer, aber doch schwer zu kontrollierender Weg herausstellte (Kap. 2.3.1.1). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es nunmehr gelungen, das Syntheseprotokoll so zu modifizieren, dass ein hohes Maß an Kontrolle über den Reaktionsverlauf gewährleistet ist.

### 2.3.1.1) Untersuchung der Reaktivität von PhBBr<sub>2</sub> gegenüber Et<sub>3</sub>SiH



Schema 20 – Synthese von Brom(diphenyl)boran (42).

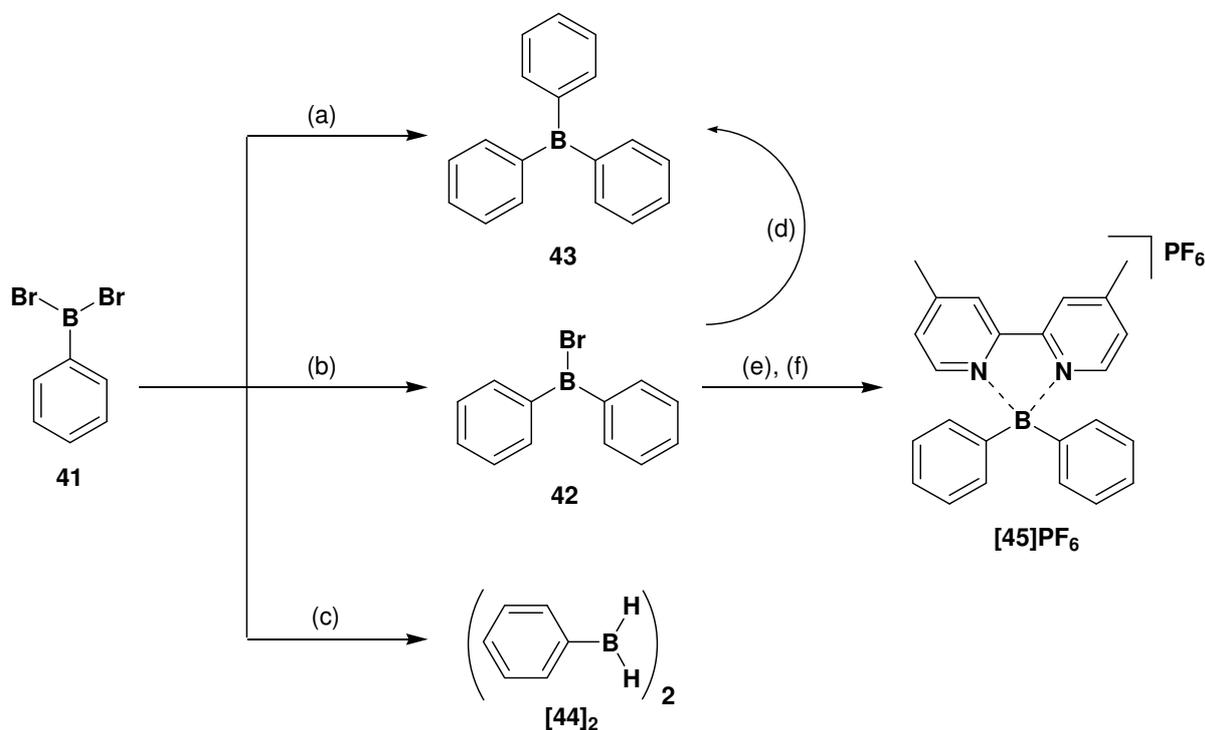
Wie oben erwähnt, ist es möglich, durch die Reaktion von PhBBr<sub>2</sub> (**41**) mit 2.2 Äq. Et<sub>3</sub>SiH (**33**) analog zu den Ferrocenyl- und Cymantrenyl-substituierten Dibromboranen eine Kondensationsreaktion durchzuführen und Ph<sub>2</sub>BBr (**42**) in guter Ausbeute zu isolieren.<sup>[70]</sup> Im Zuge weiterer Untersuchungen wurde bei Anwendung dieser Synthesevorschrift jedoch mitunter nach der Aufarbeitung nicht **42**, sondern BPh<sub>3</sub> (**43**)<sup>[94-96]</sup> isoliert. Systematische Variationen der gewählten Reaktionsbedingungen zeigten eine ausgeprägte Abhängigkeit des Verlaufs der Kondensationsreaktion von der Reaktionstemperatur: So gelingt die Umsetzung von **41** mit 2.2 Äq. **33** zu **42** im Temperaturbereich bis ca. 23 °C, wohingegen man bei Temperaturen oberhalb 28 °C nahezu ausschließlich **43**, ebenfalls in guter Ausbeute, isoliert. Bemerkenswert ist dabei, dass es innerhalb dieses recht schmalen Temperaturbereichs zum vollständigen Wechsel zwischen beiden Produkten kommt, ohne dass es im Vorfeld Anzeichen für das Auftreten einer zweiten Verbindung gibt.

In einem Versuch wurde die Umsetzung von **41** mit 2.2 Äquivalenten **33** bei 0 °C begonnen, und die Reaktionsmischung dann langsam auf 40 °C erwärmt. Entnimmt man zu unterschiedlichen Temperaturen NMR-Proben, so identifiziert man zunächst bei niedrigen Temperaturen Ph<sub>2</sub>BBr (**42**) in den NMR-Spektren, wohingegen man am Ende der Reaktionszeit bei Erreichen der finalen Temperatur ausschließlich die Signale von BPh<sub>3</sub> (**43**) beobachtet und **43** nach der Aufarbeitung als einziges Produkt isoliert. (Anm.: Die entnommenen NMR-Proben wurden in einer Eisbadkühlung bei 0 °C von den flüchtigen Bestandteilen befreit, um ein vorzeitiges Erwärmen und damit eine Verfälschung der Ergebnisse zu vermeiden.)

Dieses Verhalten zeigt eine weitere Facette der untersuchten Kondensationsreaktion, ist aber gleichzeitig Spiegelbild ihrer Vielseitigkeit. Dementsprechend stellte sich die Frage, ob bei geeigneter Reaktionsführung – ähnlich wie im Falle von CymBBr<sub>2</sub> (**31**), aber im Unterschied zu FcBBr<sub>2</sub> – auch (PhBH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**[44]**)<sup>[97, 98]</sup> zugänglich ist.

## 2) Allgemeiner Teil

Um diese Frage zu beantworten, wurde eine Lösung von  $\text{PhBBr}_2$  (**41**) in Toluol bei tiefen Temperaturen ( $\leq 0\text{ }^\circ\text{C}$ ) mit einem Überschuss an Silan zur Reaktion gebracht und anschließend in der Kälte alle flüchtigen Bestandteile sehr langsam bei schwachem statischem Vakuum in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Gefäß überkondensiert. Dabei kristallisierte  $[\mathbf{44}]_2$  in Form einkristalliner farbloser Nadeln aus, welche sich zur Strukturbestimmung mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie eigneten (siehe Kap. 2.3.1.3). Bei dieser Präparation ist jedoch größte Sorgfalt geboten, da bei zu schnellem Einengen der Lösung nicht das Phenylboran auskristallisiert, sondern sich wiederum **42** bildet (allerdings mit nur mäßiger Ausbeute und verunreinigt durch **43**).



**Schema 21** – Übersicht über die verschiedenen Reaktionspfade bei der Umsetzung von  $\text{PhBBr}_2$  (**41**) mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (**33**). a) 2.2 Äq. Silan,  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h; b) 1.5 Äq. Silan, RT, 2 h; c) 2.2 Äq. Silan, max.  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h; d) 1 Äq. Silan,  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , 20 h; e) 1.1 Äq. 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl; f) 1.1 Äq.  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Um selektiv  $\text{Ph}_2\text{BBr}$  (**42**) zu synthetisieren, sollte man wie im Cymantrenyl-Fall vorgehen und die Stöchiometrie des Silans auf die zwingend benötigten 1.5 Äq. reduzieren (Weg (b); Schema 21). In diesem Fall isoliert man temperaturunabhängig in guter Ausbeute **42**.  $\text{BPh}_3$  (**43**) wird bei der Reaktion von **41** mit einem Überschuss Silan bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  als einziges Produkt isoliert. Alternativ kann auch **42** mit einem Äquivalent Silan zur Reaktion gebracht und dadurch in **43** überführt werden (Weg (a) bzw. (d); Schema 21). Eine Diskussion der NMR-Spektren von **42** und **43** bleibt an dieser Stelle aus, da es sich in beiden Fällen um literaturbekannte und gut charakterisierte Verbindungen handelt.<sup>[73, 95, 96]</sup>

## 2) Allgemeiner Teil

Um einen tieferen Einblick in die chemischen Abläufe während der Kondensationsreaktion gewinnen und Intermediate identifizieren zu können, wurde  $\text{PhBBr}_2$  (**41**) in einer Serie von NMR-Experimenten mit unterschiedlichen Mengen Silan umgesetzt.

Zu diesem Zweck wurde jeweils ein Aliquot einer Stammlösung von **41** in Deuterobenzol bei Raumtemperatur mit 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2 und 5 Äq. Triethylsilan vereinigt und die Lösung sofort nach dem Vermischen NMR-spektroskopisch untersucht.

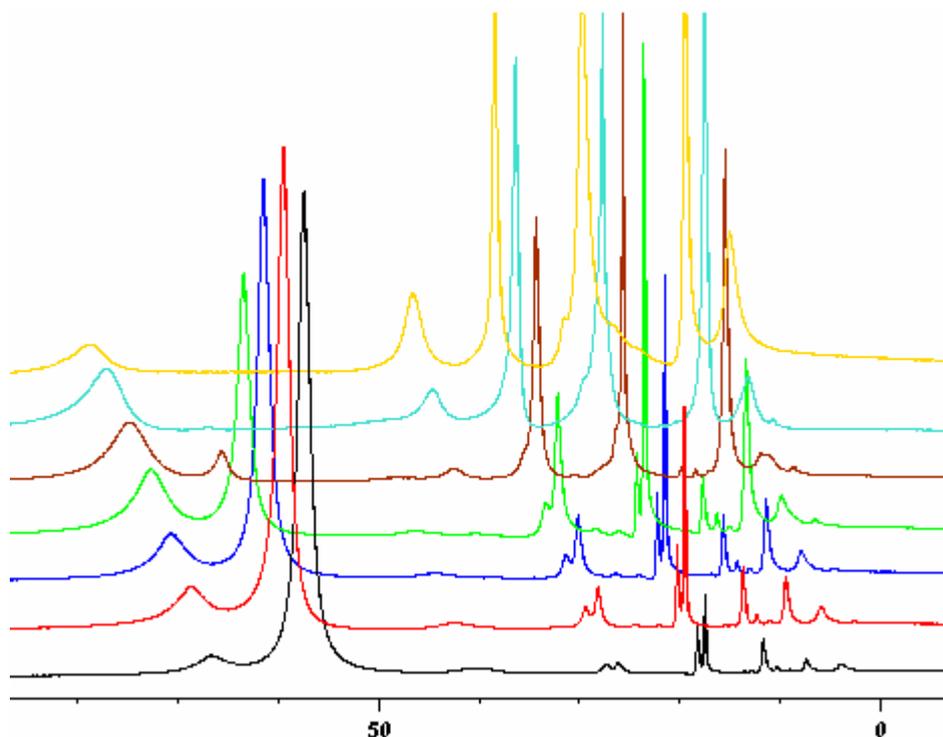


Abb. 24 – Vergleich der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\delta$  vs. externes  $\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$ ) von Reaktionslösungen aus  $\text{PhBBr}_2$  (**41**) und  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (**33**). 0.25 Äq. (schwarz); 0.5 Äq. (rot); 0.75 Äq. (blau); 1 Äq. (grün); 1.5 Äq. (braun); 2 Äq. (türkis); 5 Äq. (gelb).

Abbildung 24 zeigt eine Gegenüberstellung der gemessenen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Bei Zugabe von 0.25 Äq. Silan (schwarze Linie; Abb. 24) wird das Spektrum noch vornehmlich vom Signal der Startverbindung  $\text{PhBBr}_2$  (**41**;  $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 57.7$ ) dominiert. Zusätzlich lassen sich die Signale des Kondensationsproduktes **42** ( $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 66.8$ ), sowie von Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ;  $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 17.5$ )<sup>[78]</sup> und Monobromdiboran ( $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ ;  $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 12.2, 18.9$ )<sup>[78]</sup> identifizieren. Daneben erscheinen weitere Resonanzen unbekannter Verbindungen ( $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 2.9, 7.3, 26.0, 34.4$ ). Diese Beobachtungen belegen, dass die Kondensation bereits in geringem Maße stattgefunden hat, aber das Edukt noch nicht vollständig umgesetzt worden ist. Erhöht man nun die Silanmenge in der Reaktionsmischung (rotes, blaues, grünes Spektrum; Abb. 24), so nimmt das Signal von **41** stetig ab, die Resonanz des Kondensationsproduktes **42** jedoch nicht im gleichen Umfang an Intensität zu. Im Bereich

## 2) Allgemeiner Teil

vierfach koordinierter Boratome ist hingegen die deutliche Verstärkung der  $B_2H_6$ -Resonanz zu verzeichnen, ein klarer Beleg dafür, dass die Kondensationsreaktion abläuft. Die Integrale der beiden  $B_2H_5Br$ -Signale nehmen nicht im gleichen Umfang zu, wohingegen die unbekannt Resonanzen deutlich an Intensität gewinnen. Nach Zugabe von  $\geq 1.5$  Äquivalenten Silan (braunes, türkisfarbenes und gelbes Spektrum; Abb.24) ist das  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum schließlich durch das Signal von  $B_2H_6$  sowie den vier unbekannt Resonanzen (2.9, 7.3, 26.0, 34.4 ppm) dominiert. Die Ausgangsverbindung **41** wurde vollständig verbraucht, die Zielverbindung **42** jedoch offensichtlich nicht in entsprechender Menge gebildet.

Zur Kontrolle wurde die Stöchiometrie **41** : **33** in einigen dieser NMR-Rohr-Experimente (0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5 Äq.  $Et_3SiH$ ) nach den NMR-Messungen auf je 3 Äq. Silan angeglichen. Die NMR-Spektren sind anschließend qualitativ identisch und entsprechen den Beobachtungen, die gemacht werden, wenn man von Beginn an  $\geq 2$  Äq. Silan verwendet. Ein vergleichbares Ergebnis erhielt man, nachdem eine einzige NMR-Probe sukzessive mit steigenden Mengen  $Et_3SiH$  (**33**) versetzt worden war, bis auch hier die 3 Äq. **33** erreicht waren. Diese Befunde zeigen, dass die Kondensationsreaktion bei Silan-Unterschuss abbricht, jedoch durch erneute Zugabe weitergeführt werden kann.

Betrachtet man im Vergleich zu den Experimenten im NMR-Rohr das  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum eines präparativen Ansatzes nachdem das Lösungsmittel sowie weitere flüchtige Bestandteile im Ölpumpenvakuum größtenteils entfernt wurden, so zeigt sich vor allem das Produktsignal ( $\delta(^{11}B\{^1H\}) = 66.4$ ) und das von  $B_2H_6$  ( $\delta(^{11}B\{^1H\}) = 17.3$ )<sup>[78]</sup>. Auch die unbekannt Resonanzen sind noch zu erkennen, wenngleich mit deutlich geringerer Intensität als zuvor (Abb. 25).

## 2) Allgemeiner Teil

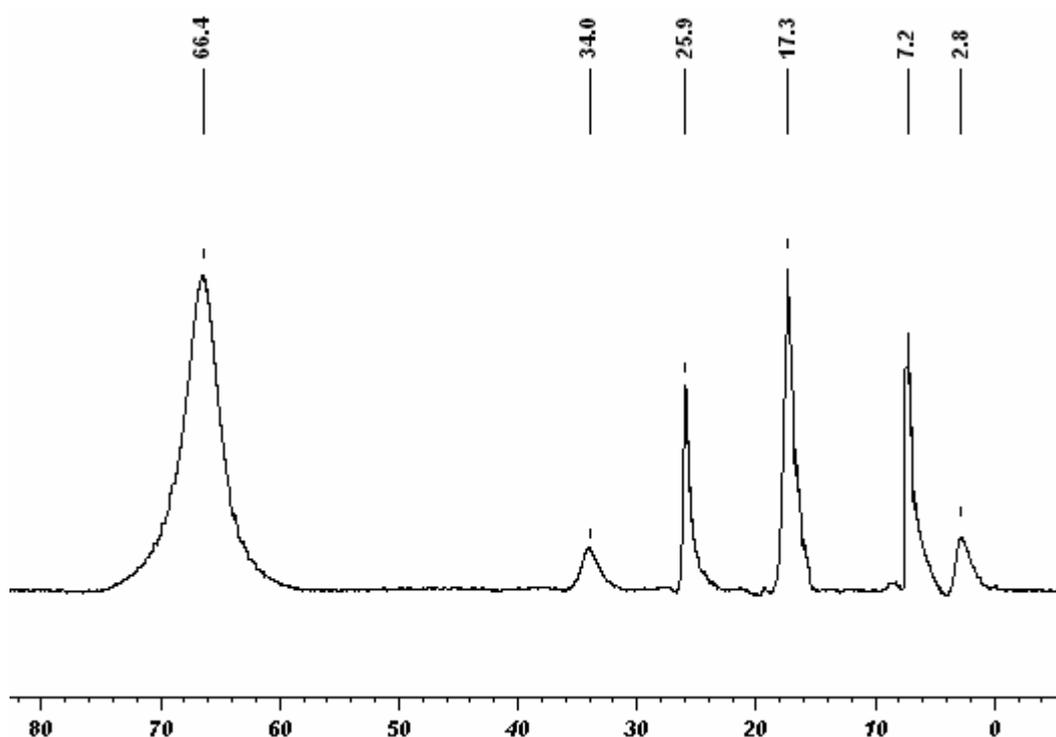
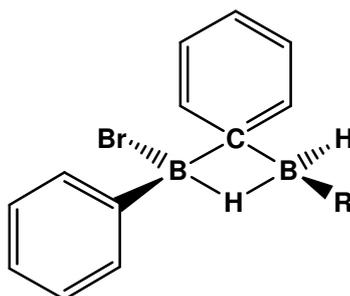


Abb. 25 –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\delta$  vs. externes  $\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$ ) eines Kondensationsansatzes, nachdem das Lösungsmittel und weitere flüchtige Bestandteile im ÖV größtenteils entfernt wurden.

Die Tatsache, dass sich die Signale bei  $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 2.9, 7.3, 26.0, 34.4$  erst bei erhöhter Konzentration an Diboran bzw.  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$  zeigten (siehe Abb. 24), sowie der Umstand, dass ihre Intensität abnahm, nachdem Vakuum angelegt worden war (vgl. Abb. 25), führte zu der Annahme, dass es sich bei den unbekanntem Verbindungen möglicherweise um Addukte zwischen **42** und  $\text{BH}_3$  und/oder  $\text{BH}_2\text{Br}$  handeln könnte (Schema 22;  $\text{R} = \text{H}, \text{Br}$ ).



Schema 22 – Quantenchemisch berechnete Zwischenstufe der Kondensationsreaktion<sup>[85]</sup> von  $\text{PhB}(\text{H})\text{Br}$  zu  $\text{Ph}_2\text{BBR}$  ( $\text{R} = \text{Br}$ ) bzw. postulierte Addukte zwischen  $\text{Ph}_2\text{BBR}$ ,  $\text{BH}_2\text{Br}$  ( $\text{R} = \text{Br}$ ) und  $\text{BH}_3$  ( $\text{R} = \text{H}$ ).

Solche Addukte würden die Intensität des Signals von **42** verringern, könnten aber mit **42** und  $\text{B}_2\text{H}_6$  im Gleichgewicht stehen. Engt man die Lösung ein und entfernt dabei das flüchtige  $\text{B}_2\text{H}_6$  aus dem Gleichgewicht, würde **42** nach und nach freigesetzt, was mit dem in Abbildung 25 dargestellten  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Einklang stünde.

## 2) Allgemeiner Teil

Um diese Annahmen zu überprüfen, wurde zunächst durch Umsetzung von  $\text{BBr}_3$  mit **33** in Deuterobenzol Diboran erzeugt, ein aliquoter Teil davon mit  $\text{PhBBr}_2$  (**41**) und ein weiteres Aliquot mit  $\text{Ph}_2\text{BBr}$  (**42**) versetzt. (Anm.: Die in den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Abb. 26) dieser Mischungen zu beobachtenden Signale von  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$  resultieren daraus, dass bei der oben beschriebenen Synthese des  $\text{B}_2\text{H}_6$  ein geringer Silan-Unterschuss verwendet wurde, um sicherzugehen, dass keinerlei Kondensationsreaktion aufgrund noch vorhandenen Silans einsetzen kann.) Zusätzlich wurde  $\text{BF}_3$ -Etherat in einer abgeschmolzenen Kapillare als interner Standard zu den NMR-Proben hinzugegeben, um über einen Vergleich der Integrale vor und nach der Zugabe von **41** bzw. **42** Aussagen über die Mengenverteilung der Produkte treffen zu können.

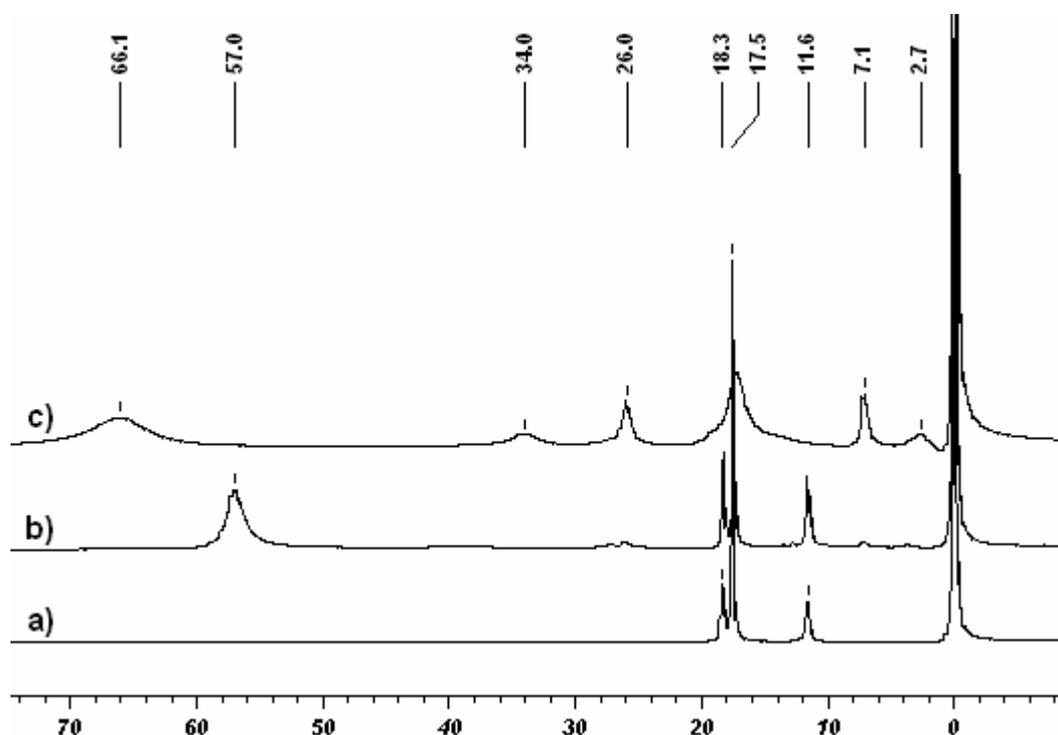


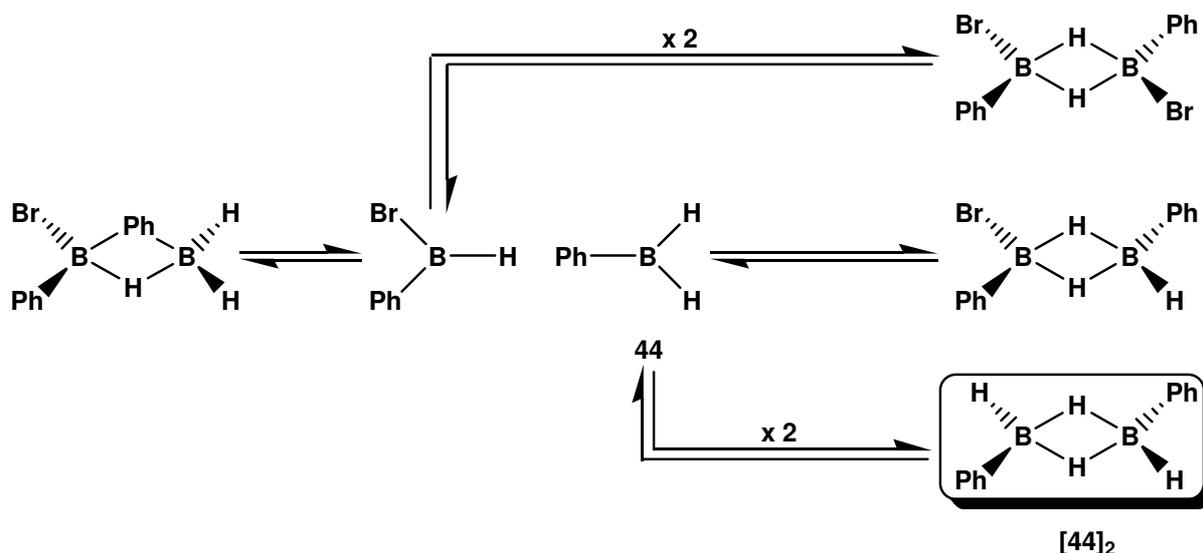
Abb. 26 – Vergleich der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\delta$  vs. internes  $\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$  ( $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 0.0$ )) a) der Mischung  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ ; b) der Mischung  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}/\text{PhBBr}_2$ ; c) der Mischung  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}/\text{Ph}_2\text{BBr}$ .

Wie man erkennt, erscheint im Falle der Zugabe von  $\text{PhBBr}_2$  (**41**; Abb.26b) zusätzlich lediglich die Resonanz für **41**, während sich weder die Anzahl noch die chemischen Verschiebungen der beobachteten Signale im Diboran-Bereich ändern. Nach Zugabe von  $\text{Ph}_2\text{BBr}$  (**42**) zu einer  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ -Mischung (Abb. 26c) wird sofort deutlich, dass sich genau die Signale gebildet haben, welche bislang nicht zuzuordnen waren. Darüber hinaus ist das Integral der Resonanz von **42** nur sehr klein. Diese Kontrollexperimente zeigen eindeutig einen Zusammenhang zwischen den Signalen bei  $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 2.9, 7.3, 26.0, 34.4$ , deren Intensität und der Menge an freiem **42**.

## 2) Allgemeiner Teil

Addukte gemäß Schema 22 könnten auch erklären, weshalb man bei der Synthese von **[44]<sub>2</sub>** die flüchtigen Bestandteile langsam entfernen muss. Die Addukte entsprechen in ihrer Konfiguration dem quantenchemisch berechneten Zwischenzustand<sup>[85]</sup> der Kondensationsreaktion mit ( $\mu$ -H)-( $\mu$ -C)-Verbrückung (Schema 22). Den bisherigen Befunden zufolge, scheinen die Addukte mit B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bzw. B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br und **42** im Gleichgewicht zu stehen. Erfolgt die Aufarbeitung der Reaktionsmischung zügig im dynamischen Vakuum, so wird Diboran konstant dem Gleichgewicht entzogen und die Addukte zerfallen derart, dass BH<sub>3</sub> (bzw. BH<sub>2</sub>Br) und Ph<sub>2</sub>BBr (**42**) freigesetzt werden. Bei langsamer Aufarbeitung im statischen Vakuum können sich die Addukte auch immer wieder so öffnen, dass jedes der Boratome einen Phenylring trägt. Eine neuerliche Adduktbildung könnte dann mit einer ( $\mu$ -H)<sub>2</sub>-Verbrückung einhergehen, also **[44]<sub>2</sub>** bilden (wie quantenchemische Rechnungen zeigen, stellt **[44]<sub>2</sub>** die thermodynamische Senke des Gesamtsystems dar<sup>[85]</sup>).

Diese Theorie wird zusätzlich dadurch gestützt, dass man **[44]<sub>2</sub>** auch dann auskristallisieren kann, wenn eine Mischung aus Ph<sub>2</sub>BBr (**42**) und B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sehr langsam wie oben beschrieben von den flüchtigen Bestandteilen befreit wird. Der zugrundeliegende Vorgang entspricht der Rückreaktion der Kondensation. Über ( $\mu$ -H)-( $\mu$ -C)-verbrückte Addukte könnte daher ein Phenyl-Ring von **42** auf BH<sub>3</sub> übertragen und so letztlich **[44]<sub>2</sub>** gebildet werden (Schema 23). In diesem Zusammenhang ist auch wichtig, dass **[44]<sub>2</sub>** in Lösung bekanntermaßen dazu tendiert, Substituenten unter Bildung von **43** und B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> auszutauschen.<sup>[99, 100]</sup>



Schema 23 – Bildung von **[44]<sub>2</sub>** ausgehend von einem postulierten Addukt zwischen Ph<sub>2</sub>BBr und BH<sub>3</sub>.

An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass auch die Möglichkeit des Einsatzes anderer Silane als Hydrid-Quellen untersucht wurde. Mit Ph<sub>3</sub>SiH verläuft die Reaktion ähnlich wie mit Et<sub>3</sub>SiH beschrieben. Bei der Verwendung von Tri-*tert.*-butylsilan muss die Temperatur auf ca.

## 2) Allgemeiner Teil

80 °C erhöht werden, da sonst keine Reaktion stattfindet. Dieses Experiment zeigt, dass auch sterisch sehr stark belastete Silane prinzipiell zum Einsatz als Hydrid-Donoren in dieser Reaktion geeignet sind. Bei Verwendung von Di-*tert.*-butylsilan ( $t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ ), werden nur 0.75 Äq. benötigt, um die Kondensation zweier Moleküle **41** bei Raumtemperatur vollständig ablaufen zu lassen. Demnach stehen beide Hydride für die Reaktion zur Verfügung. Da in allen diesen Fällen ebenfalls die Signale bei  $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 2.9, 7.3, 26.0, 34.4$  im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen, ist dies ein Indiz dafür, dass sie nicht Addukten zwischen borhaltigen Verbindungen und dem Silan oder Borsilan zuzuordnen sind.

Die Kondensationsreaktion erwies sich zudem als unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels (neben Toluol auch Pentan, Benzol, Dichlormethan und Chloroform).

Um Erkenntnisse darüber zu gewinnen, ab welcher Temperatur die Hydridübertragung zwischen  $\text{PhBBr}_2$  (**41**) und  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (**33**) einsetzt, wurden beide Komponenten (stöchiometrisches Verhältnis 1:1) bei -80 °C in einem NMR-Rohr vereinigt (Lösungsmittel: Toluol- $d_8$ ) und die Mischung im NMR-Spektrometer langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Zur Durchführung des Versuchs wurde zunächst eine Lösung von **41** in Toluol- $d_8$  mit flüssigem Stickstoff eingefroren, dann mit einem Äquivalent reinen **33** überschichtet und dieses ebenfalls eingefroren. Anschließend wurde das NMR-Rohr im Vakuum abgeschmolzen und in einem Kühlbad aus flüssigem Stickstoff zum NMR-Spektrometer gebracht. Dort wurde es in einer Kältemischung aus Isopropanol/Trockeneis auf -78 °C temperiert und, sobald die Probe aufzutauen begann, in das bereits auf -80 °C abgekühlte Gerät eingeführt (die NMR-Probe enthielt zu diesem Zeitpunkt noch einen gefrorenen Kern). Zur Verfolgung der Reaktion wurden  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen, da sich die Resonanzen des Edukts  $\text{Et}_3\text{SiH}$  und des Produkts  $\text{Et}_3\text{SiBr}$  deutlich voneinander unterscheiden ( $\text{Et}_3\text{SiH}$ :  $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 3.5, 9.5$ ;  $\text{Et}_3\text{SiBr}$ :  $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 8.3, 9.1$ ). Abbildung 27 zeigt den entsprechenden Bereich der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei -80 °C (nach 6 und 36 Minuten Reaktionszeit), sowie bei -30 °C und +30 °C.

## 2) Allgemeiner Teil

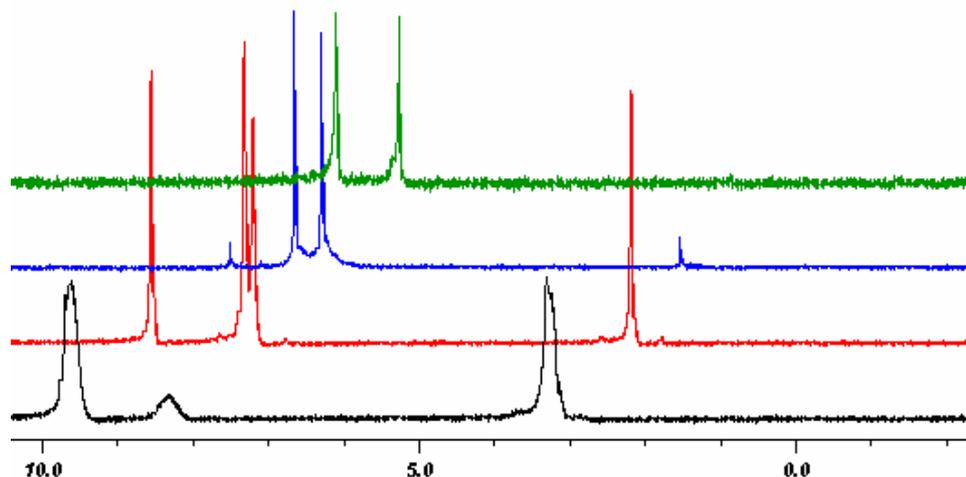


Abb. 27 – Bereich der  $\text{Et}_3\text{SiH}$ - bzw.  $\text{Et}_3\text{SiBr}$ -Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Toluol- $d_8$ ;  $\delta$  vs. TMS) einer 1:1-Umsetzung von 41 mit 33. Schwarz:  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , 6 min; Rot:  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , 36 min; Blau:  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ; Grün:  $+30\text{ }^\circ\text{C}$ .

Wie man erkennen kann, hat bereits wenige Minuten nach dem Einbringen des NMR-Rohres ins Spektrometer der Hydridtransfer eingesetzt und es wurde  $\text{Et}_3\text{SiBr}$  gebildet (schwarzes Spektrum; Abb. 27). Die Zeitspanne (6 Minuten) zwischen dem Einbringen der Probe ins Spektrometer und dem Beginn der Messung lässt sich nicht verkürzen, da das NMR-Spektrometer währenddessen die nötigen Vorbereitungen für die Messung („Lock“ und „Shim“) durchführt. Die schlechte Auflösung der Signale bzw. deren relativ große Breite ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Probe zum Zeitpunkt der Messung noch nicht vollständig geschmolzen war. Nach ca. 30 Minuten (rotes Spektrum; Abb. 27) liegen dann  $\text{Et}_3\text{SiH}$  und  $\text{Et}_3\text{SiBr}$  in vergleichbaren Mengen vor. Die Messungen belegen demnach eindeutig, dass die Umsetzung bereits bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in überschaubaren Zeiträumen abläuft. Im Weiteren wurde das NMR-Rohr dann langsam im Spektrometer erwärmt und eine abschließende Messung bei  $+30\text{ }^\circ\text{C}$  (grünes Spektrum; Abb. 27) zeigte, dass sich kein  $\text{Et}_3\text{SiH}$  mehr im Reaktionsansatz befand. Das Phänomen, dass sich die Resonanzen des Bromsilans mit zunehmender Temperatur leicht verschieben, ist unverstanden, jedoch entsprechen die chemischen Verschiebungen der Resonanzen bei  $+30\text{ }^\circ\text{C}$  eindeutig  $\text{Et}_3\text{SiBr}$ .

Die bisherigen Ergebnisse zusammenfassend, bleibt festzuhalten, dass die Kondensationsreaktion von  $\text{PhBBr}_2$  (**41**) mit Triethylsilan eine ausgeprägte Abhängigkeit von der verwendeten Silanmenge aufweist. Bei Einsatz von 2 Äquivalenten  $\text{Et}_3\text{SiH}$  ist die Reaktion stark temperaturabhängig und erzeugt daraus resultierend je nach Reaktionsführung  $(\text{PhBH}_2)_2$  (**[44]**<sub>2</sub>),  $\text{Ph}_2\text{BBr}$  (**42**) oder  $\text{BPh}_3$  (**43**). Darüber hinaus scheint es zur Bildung von Addukten zwischen  $\text{Ph}_2\text{BBr}$  und  $\text{BH}_3$  bzw.  $\text{BH}_2\text{Br}$  zu kommen. Diese Befunde deuten darauf

## 2) Allgemeiner Teil

hin, dass das Gesamtsystem sensibel auf Veränderungen der Reaktionsbedingungen reagiert, welche für jede Zielverbindung neu eingestellt werden müssen.

Um einen eindeutigen Nachweis für den Erfolg der Kondensationsreaktion zu führen, wurde  $\text{Ph}_2\text{BBr}$  (**42**), welches über die Reaktion von **41** mit 1.5 Äq. **33** synthetisiert worden war, mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl (**38**) umgesetzt und das erhaltene Boroniumbromid **[45]Br** in sein  $\text{PF}_6$ -Salz **[45]PF<sub>6</sub>** überführt (Schema 21, Seite 55). Das entsprechende Boronium-Kation war noch unbekannt und **[45]PF<sub>6</sub>** konnte in einkristalliner Form isoliert und die Molekülstruktur im Kristall bestimmt werden (s. Kap. 2.3.1.3).

Die Synthese von **[45]Br** erfolgte durch Zugabe von **38** zu einer toluolischen Lösung von **42**, woraufhin sofort die Zielverbindung ausfiel und mittels Filtration isoliert werden konnte. **[45]Br** wurde in Methanol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (**40**) versetzt; der gebildete Niederschlag ist **[45]PF<sub>6</sub>**.

Die Signale von **[45]Br** und **[45]PF<sub>6</sub>** erscheinen in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **[45]PF<sub>6</sub>** zeigt sich bei 2.72 ppm (6H) die Resonanz der Wasserstoffatome der Methyl-Gruppen des Bipyridyl-Fragments. Die nicht aufgelösten Multipletts der Phenylringe beobachtet man im Bereich von 7.10 – 7.19 ppm (4H) und 7.27 – 7.34 ppm (6H). Die Resonanzen der drei Wasserstoffatome in den  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ -Ringen erscheinen als zwei Dubletts bei 7.99 (2H) und 8.94 ppm (2H), sowie als Singulett bei 8.98 ppm (2H). Das Integralverhältnis der Bipyridyl- zu den Phenyl-Signalen belegt eindeutig, dass zwei Phenyl-Ringe in der Struktur von **[45]PF<sub>6</sub>** vorliegen und bestätigt dadurch den Erfolg der Kondensationsreaktion. Das Boratom von **[45]PF<sub>6</sub>** kommt bei 7.9 ppm ( $h_{1/2} = 810$  Hz) zur Resonanz. Die Signale des  $\text{PF}_6$ -Anions erscheinen im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum bei -70.2 ppm (Dublett;  $^1J_{\text{PF}} = 711$  Hz) und im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -144.2 ppm (Septett;  $^1J_{\text{PF}} = 711$  Hz). Tabelle 5 führt alle NMR-Daten von **[45]PF<sub>6</sub>** auf.

2) Allgemeiner Teil

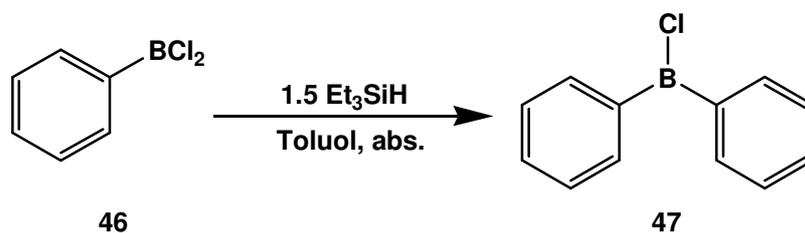
[45]PF <sub>6</sub>	$\delta^1\text{H}$ )	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ )	$\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ )	$\delta^{19}\text{F}$ )	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ )
	2.72	21.6	7.9	-70.2	-144.2
	7.10-7.19	123.6			
	7.27-7.34	127.9			
	7.99	128.0			
	8.94	129.6			
	8.98	132.2			
		143.1			
		144.9			
		158.1			

**Tab. 5 – NMR-Daten von [45]PF<sub>6</sub> (DMSO-d<sub>6</sub>). <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten vs. TMS, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten vs. externes BF<sub>3</sub> × OEt<sub>2</sub>, <sup>19</sup>F-NMR-Daten vs. externes CCl<sub>3</sub>F und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten vs. externes H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.**

### 2.3.1.2) Untersuchung der Reaktivität von PhBCl<sub>2</sub> gegenüber Et<sub>3</sub>SiH

Neben der Kondensation von PhBBr<sub>2</sub> (**41**) wurde auch die Reaktion von PhBCl<sub>2</sub> (**46**) mit Et<sub>3</sub>SiH (**33**) untersucht. Bereits im Rahmen der Diplomarbeit<sup>[70]</sup> hatten sich Hinweise darauf ergeben, dass die Synthese von Chlor(diphenyl)boran (Ph<sub>2</sub>BCl; **47**) ausgehend von **46** mit Hilfe von **33** möglich ist. Zum damaligen Zeitpunkt wurde, wie schon im Falle des Bromborans **41**, ein Syntheseprotokoll unter Verwendung von 2.2 Äq. Silan befolgt. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen legten damals den Schluss nahe, dass die Kondensation nur in geringem Umfang abgelaufen ist und vornehmlich die Ausgangsverbindung PhBCl<sub>2</sub> zurückgewonnen wird. Zudem entstand im Verlauf der Reaktion ein voluminöser farbloser Niederschlag, dessen chemische Zusammensetzung ungeklärt geblieben war.

Vor dem Hintergrund der neu gewonnenen Erkenntnisse über die Kondensationsreaktion, wurde die Synthese von **47** ausgehend von **46** mit 1.5 Äq. **33** durchgeführt. Nachdem man von einem farblosen Niederschlag abfiltriert hat, isoliert man **47** durch fraktionierte Destillation als farblose Flüssigkeit in Ausbeuten von ca. 60 %.



Schema 24 – Synthese von Ph<sub>2</sub>BCl (**47**).

Da sowohl das Edukt **46**<sup>[101-103]</sup> als auch die Zielverbindung **47**<sup>[104-106]</sup> literaturbekannt sind, und die beobachteten chemischen Verschiebungen in den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren mit den publizierten Werten übereinstimmen, erübrigt sich eine detaillierte Diskussion.

Die Umsetzung von PhBCl<sub>2</sub> (**46**) mit Et<sub>3</sub>SiH (**33**) weist bei eingehenderer Untersuchung deutliche Parallelen zur Kondensation von **41** auf: So zeigt die Reaktion eine vergleichbare Abhängigkeit von Silan-Stöchiometrie und Reaktionstemperatur. Eine Umsetzung mit 0.25 Äq. **33** weist im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum vornehmlich das Signal des Edukts PhBCl<sub>2</sub> (55.4 ppm)<sup>[78]</sup> auf. Daneben lassen sich die Resonanzen von B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (17.5 ppm)<sup>[78]</sup> sowie von B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl (7.7, 23.0 ppm)<sup>[78]</sup> identifizieren. Erhöht man die Silanmenge in der Reaktionsmischung, so verschwinden die Resonanzen von B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl. Gleichzeitig erscheinen

## 2) Allgemeiner Teil

im Bereich von Diboran zusätzliche Signale ( $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = 3.0, 7.3, 26.1, 34.3$ ). Wie im Fall der Kondensation von **41** zu **42**, dürften sie von Addukten der Zielverbindung **47** mit  $\text{BH}_3$  und/oder  $\text{BH}_2\text{Cl}$  stammen, da die Resonanz von **47** ein deutlich zu kleines Integral besitzt. Entfernt man die flüchtigen Bestandteile größtenteils im Vakuum, so ändert sich das Integralverhältnis der beobachteten Resonanzen signifikant, und die Spektren werden vom Produktsignal dominiert. Verwendet man größere Silanmengen ( $\geq 2$  Äq.) und führt die Reaktion in der Wärme ( $\geq 50$  °C) durch, so isoliert man auch im Fall von **46** am Ende  $\text{BPh}_3$  (**43**). Der Versuch, mit zwei Äquivalenten **33** in der Kälte  $[\mathbf{44}]_2$  zu isolieren, wurde nicht unternommen.

Wie oben beschrieben, bildet sich im Verlauf der Kondensationsreaktion von **46** zu **47** ein farbloser Niederschlag.<sup>[107]</sup> Dieser Befund weicht, im Gegensatz zu den sonstigen Beobachtungen, deutlich vom Verhalten der Bromborane ab (Haubold *et al.* beschreiben bei ihren Versuchen, **47** ausgehend von **46** und Trimethylsilylbenzol zu synthetisieren, Schwierigkeiten und ebenfalls ein von den Bromboranen abweichendes Verhalten)<sup>[73]</sup>. Daher stellte sich die Frage nach der chemischen Zusammensetzung dieses Niederschlags. Um diese Frage zu beantworten, wurde der isolierte und getrocknete Feststoff NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch untersucht. Er ist in aromatischen und aliphatischen Solventien unlöslich, in Chloroform nur schlecht löslich. In THF hingegen geht er vollständig in Lösung. NMR-spektroskopische Untersuchungen (Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$  + 1 Tropfen THF) zeigten weder in den  $^1\text{H}$ -, noch in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - oder  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Signale, welche nicht von den Lösungsmitteln stammten. Diesen Befund erhielt man auch bei sehr konzentrierten Lösungen (ca. 100 – 120 mg Substanz auf 0.5 mL Lösungsmittel) sowie sehr langen Messzeiten (20 – 24 h für die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren). Ein MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: 2,5-Dihydroxybenzoesäure) des Feststoffs wies Peaks bei  $m/z = 306$  (35 %), 315 (25 %), 424 (100 %), 459 (25 %), 494 (22 %) und 576 (30 %) auf. Wechselt man die Matrix zu nor-Harman, so beobachtet man Peaks bei  $m/z = 228$  (10 %), 279 (100 %) und 324 (10 %). Keiner der Peaks in einem der Massenspektren konnte einer Verbindung zugeordnet werden. Eine Elementaranalyse des farblosen Niederschlags erbrachte Werte von C, 0.71 % und H, 0.71 %, was eher auf Mess-Artefakte denn verlässliche Resultate hindeutet. Auch die Reaktion des Feststoffs mit alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung ergab weder Phenol noch andere identifizierbare Produkte. Eine Lagerung an der Luft führte gleichfalls zu keinerlei sicht- oder messbaren Veränderungen. Daher konnte die Zusammensetzung des farblosen Niederschlags im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden.

### 2.3.1.3) Diskussion der Kristallstrukturen von $[44]_2$ und $[45]PF_6$

Wie oben erwähnt, konnte das Phenylboran-Dimer  $[44]_2$ , ebenso wie das Bipyridyl-Addukt  $[45]PF_6$  in einkristalliner Form isoliert und deren Molekülstrukturen mit Hilfe der Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmt werden.

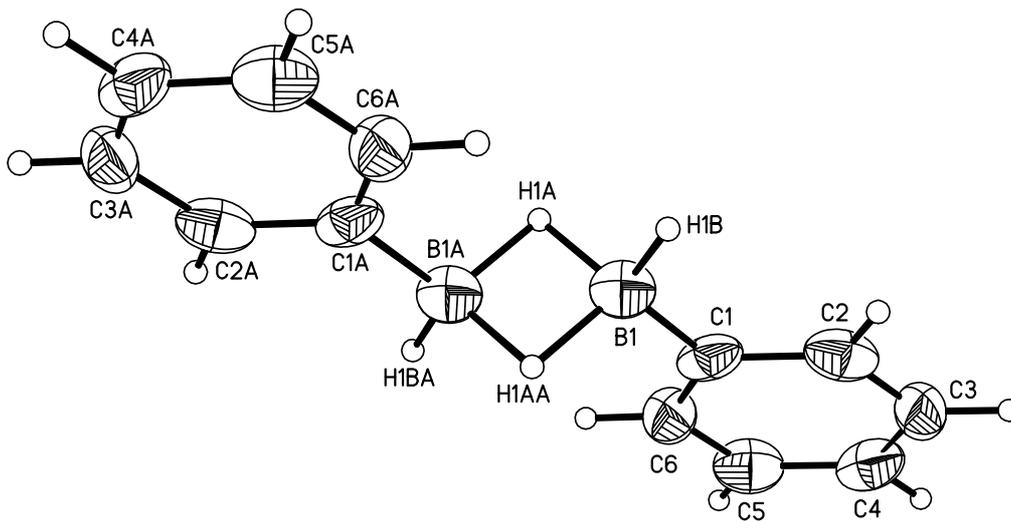


Abb. 28 – Molekülstruktur von  $[44]_2$  im Kristall (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %).

Das Boran **44** kristallisiert als Dimer  $[44]_2$  in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Molekülen  $[44]_2$  in der monoklinen Elementarzelle. Die Struktur besitzt ein Inversionszentrum auf der Mitte der B-B-Achse und zeigt dementsprechend eine *trans*-Anordnung der Phenyl-Substituenten. Die Boratome sind  $1.786(7)$  Å voneinander entfernt und über zwei B-H-B-zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen miteinander verknüpft. Jedes Boratom ist durch das *ipso*-Kohlenstoffatom (C1 bzw. C1A), das terminale Wasserstoffatom (H1B bzw. H1BA) und die beiden verbrückenden Wasserstoffatome (H1A bzw. H1AA) tetraedrisch umgeben.

2) Allgemeiner Teil

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
B1-H1B	1.22(4)	H1B-B1-H1A	108(2)
B1-H1A	1.27(3)	H1B-B1-H1AA	108(2)
B1-C1	1.595(5)	C1-B1-H1A	111.7(1)
B1-H1AA	1.27(3)	C1-B1-H1AA	111.7(1)
Bor-Bor-Abstand [Å]		Torsionswinkel [°]	
B1-B1A	1.786(7)	C6-C1-B1-B1A	4.6(6)
		C2-C1-B1-B1A	-174.9(3)

Tab. 6 – Ausgewählte Strukturparameter von [44]<sub>2</sub>.

[45]PF<sub>6</sub> kristallisiert in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 mit zwei Molekülen in der orthorhombischen Elementarzelle. Das Molekül besitzt eine zweizählige Drehachse. Die in der Molekülstruktur von [45]PF<sub>6</sub> gefunden Bindungslängen und –winkel entsprechen den Erwartungen, so dass sich eine gesonderte Diskussion erübrigt. Die Ebenen der beiden Phenylringe schließen einen Diederwinkel von 71.6° ein.

2) Allgemeiner Teil

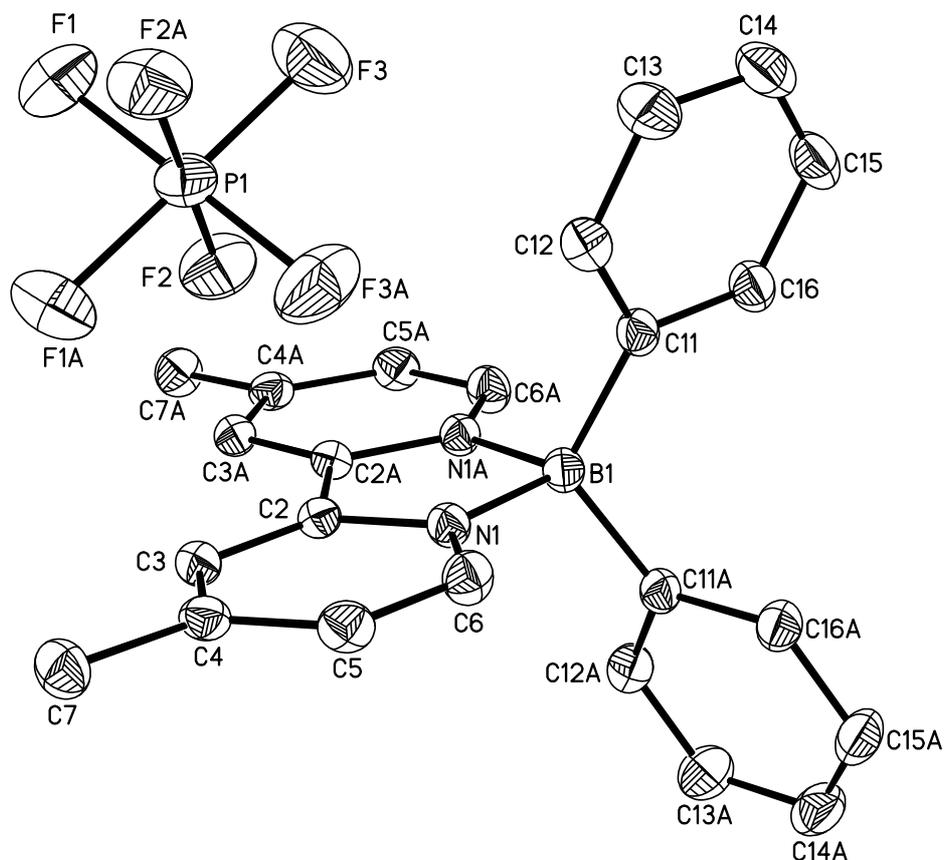


Abb. 29 – Molekülstruktur von  $[45]PF_6$  im Kristall (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %; H-Atome zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen).

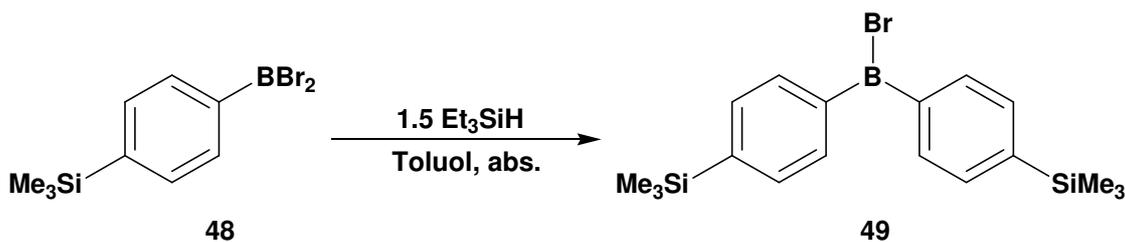
$[45]PF_6$			
Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
B1-N1	1.604(2)	N1-B1-C11	111.4 (7)
B1-C11	1.615(2)	N1A-B1-C11	109.9(7)
Ph/Ph [°] <sup>a</sup>		N1-B1-N1A	95.2(1)
71.6		C11-B1-C11A	116.9(2)

Tab. 7 – Ausgewählte Strukturparameter von  $[45]PF_6$ , a) Diederwinkel, der von den Ebenen, welche durch die beiden Phenylringe aufgespannt werden, eingeschlossen wird.

### 2.3.2) Trimethylsilyl-substituierte Phenylborane – Untersuchungen zur Regioselektivität

In der vorangegangenen Diskussion wurde bereits darauf hingewiesen, dass es im Zuge der Kondensation zweier Moleküle PhBBr<sub>2</sub> (**41**) zu Ph<sub>2</sub>BBr (**42**) vermutlich zur Ausbildung eines Zwischenzustandes mit ( $\mu$ -H)-( $\mu$ -C)-Verbrückung im Sinne von Schema 22 (Kap. 2.3.1.1) kommt. Quantenchemische Rechnungen<sup>[62, 85]</sup> bestätigen diese Annahme. Es stellt sich daher die Frage, in welchem Ausmaß die Kondensationsreaktion regioselektiv verläuft, wenn man substituierte Arylborane einsetzt.

Um diesen Aspekt untersuchen zu können, wurde die Reaktion mit *para*- bzw. *meta*-trimethylsilyliertem Dibromborylbenzol durchgeführt. Der Vorteil dieser Verbindungen ist, dass sie literaturbekannt<sup>[108]</sup> und gut zugänglich sind. Zudem sollten sich auch geringe Konzentrationen an Nebenprodukten aufgrund des intensiven Signals der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gut detektieren lassen. Auf den Einsatz der *ortho*-silylierten Verbindung [2-(Trimethylsilyl)phenyl]dibromboran musste verzichtet werden, da im Zuge der Reaktion von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol mit BBr<sub>3</sub> stattdessen 9,10-Dibrom-9,10-dihydro-9,10-diboraanthracen<sup>[109]</sup> entsteht.

2.3.2.1) *para*-Trimethylsilyl-substituierte Phenylborane

Schema 25 – Synthese von 49.

[4-(trimethylsilyl)phenyl]dibromboran<sup>[108]</sup> (pTMSPhBBr<sub>2</sub>; **48**) kann in bewährter Weise und sehr guter Ausbeute mit 1.5 Äquivalenten Et<sub>3</sub>SiH (**33**) in das korrespondierende Brom{bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]}boran **49** überführt werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **49** sind nur drei Signale ( $\delta^1\text{H}$ ) = 0.20, 7.51, 8.05) im Intensitätsverhältnis von 18:4:4 zu beobachten. Neben der Tatsache, dass sich diese Verschiebungen von denen der Startverbindung **48** ( $\delta^1\text{H}$ ) = 0.15, 7.36, 8.08) unterscheiden, findet man im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **49** ein Signal bei 66.6 ppm ( $h_{1/2}$  = 620 Hz), welches im Vergleich zu **48**<sup>[108]</sup> (56.9 ppm) um 9.7 ppm entschirmt ist. Diese Tieffeldverschiebung entspricht in ihrer Größenordnung den üblicherweise im Zuge der Kondensation beobachteten Werten von 8 bis 10 ppm. Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **49** weist eine Resonanz für die chemisch äquivalenten SiMe<sub>3</sub>-Gruppen bei -1.4 ppm auf. Die Signale der H-substituierten Phenyl-Kohlenstoffatome erscheinen bei 133.1 und 136.8 ppm; die Resonanzen der Si-substituierten schließlich bei  $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) = 146.9 (**48**: -1.6, 133.3, 136.8, 150.1 ppm). Das Signal der Siliziumatome in **49** findet man im <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei -4.0 ppm (**48**: -3.6 ppm). Damit deutet das beobachtete Signalmuster eindeutig darauf hin, dass sich auch in **49** beide SiMe<sub>3</sub>-Substituenten bezogen auf die B-C-Bindungen in *para*-Position befinden. Demzufolge scheint die Kondensationsreaktion von **48** regioselektiv abgelaufen zu sein.

Zusätzlich gelang es, **49** in einkristalliner Form zu isolieren und die Molekülstruktur mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie zu bestimmen. **49** kristallisiert in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 mit einer orthorhombischen Elementarzelle, welche zwei Moleküle enthält.

## 2) Allgemeiner Teil

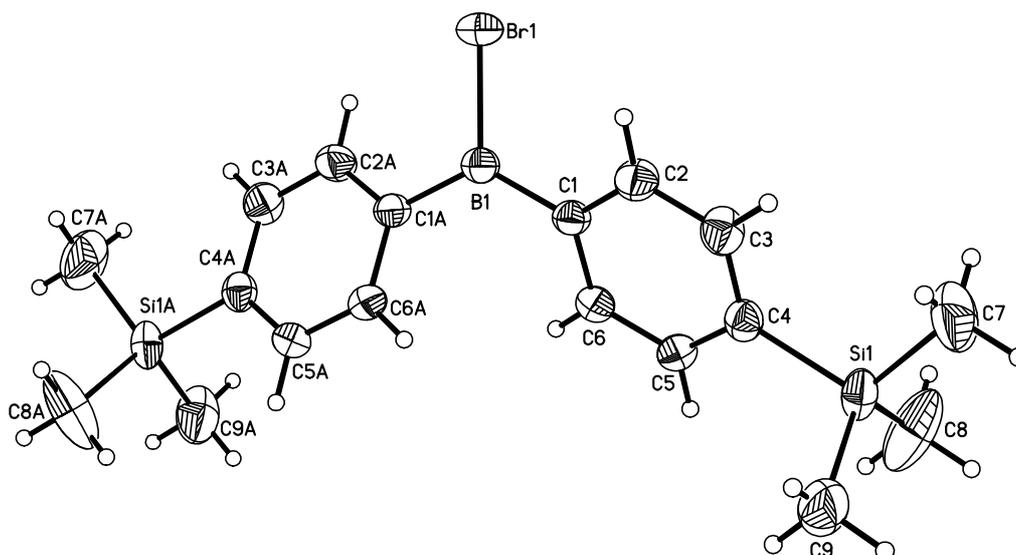


Abb. 30 – Molekülstruktur von **49** im Kristall (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %).

Die Molekülstruktur weist eine zweizählige Drehachse entlang der B-Br-Bindung auf, so dass die beiden Phenyl-Substituenten symmetrieverwandt sind. Das Boratom ist trigonal-planar von seinen Substituenten umgeben (Winkelsumme:  $360^\circ$ ), wobei der C1-B1-C1A-Winkel mit  $126.3(2)^\circ$  deutlich größer als der C1-B1-Br1-Winkel von  $116.9(1)^\circ$  ist. Die durch die beiden Phenyl-Ringe aufgespannten Ebenen schließen einen Diederwinkel von  $45.5^\circ$  ein. Vor allem zeigt die Molekülstruktur jedoch eindeutig, dass sich die Silyl-Gruppen in beiden  $C_6H_4$ -Ringen *para*-ständig zur B-C-Bindung befinden und belegen somit die Regioselektivität der Kondensationsreaktion im vorliegenden Fall.

Um neben den NMR-Spektren und der Kristallstruktur von **49** noch einen weiteren Nachweis für die erfolgreiche regioselektive Kondensation von **48** zu **49** zu führen, wurde das isolierte Produkt mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl (**38**) in Toluol umgesetzt und das erhaltene Boroniumbromid [**50**]**Br** anschließend in das korrespondierende Hexafluorophosphat-Salz überführt. [**50**]**PF**<sub>6</sub> konnte vollständig NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert werden; eine Isolierung von einkristallinem Material scheiterte jedoch trotz mehrfacher Versuche (langsame Verdunstung einer Acetonitril-Lösung von [**50**]**PF**<sub>6</sub>; Diffusion von Diethylether bzw. Pentan in eine Acetonitril-Lösung von [**50**]**PF**<sub>6</sub>).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [**50**]**PF**<sub>6</sub> beobachtet man neben der Resonanz der SiMe<sub>3</sub>-Substituenten (0.22 ppm; 18H) das Singulett der anderen Methyl-Gruppen (2.72 ppm; 6H)

## 2) Allgemeiner Teil

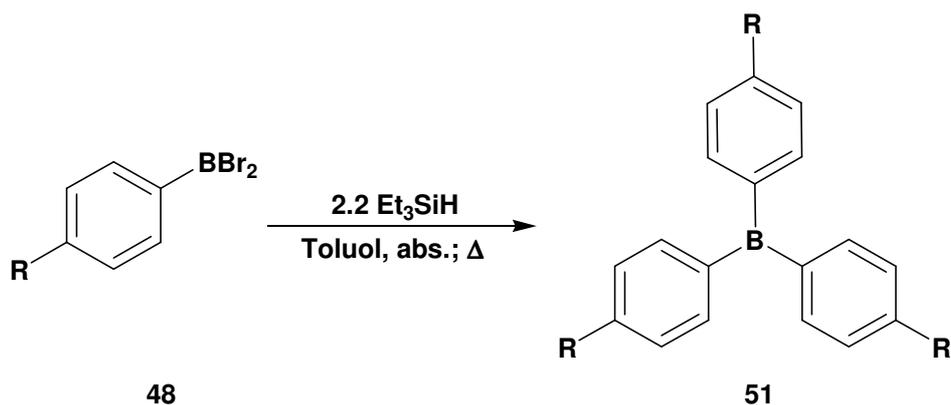
und die Signale der beiden C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Ringe (7.12; 4H und 7.49 ppm; 4H). Bei 7.84 und 8.61 ppm findet man zwei Dubletts und bei 8.55 ppm schließlich ein Singulett für die Protonen der C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N-Ringe (jeweils mit einem Integral von 2H). Die Integralverhältnisse belegen, zusammen mit dem Signalmuster, erneut die postulierte Molekülstruktur. Auch die Signalanzahl im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum spricht eindeutig für diese Schlussfolgerung (s. Tab. 8). Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von [50]PF<sub>6</sub> findet man bei 7.9 ppm (*h*<sub>1/2</sub> = 300 Hz) die Resonanz des Boratoms, welche im Bereich vierfach koordinierter Boratome<sup>[78]</sup> liegt. Die chemischen Verschiebungen der Si-, F- und P-Atome liegen in den erwarteten Regionen ihrer NMR-Spektren und können Tabelle 8 entnommen werden.

[50]PF <sub>6</sub>	δ <sup>1</sup> H)	δ <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	δ <sup>11</sup> B{ <sup>1</sup> H}
	0.22 (18H, 2 × SiMe <sub>3</sub> )	-1.2 (2 × SiMe <sub>3</sub> )	7.9 ( <i>h</i> <sub>1/2</sub> = 300 Hz)
	2.72 (6H, 2 × CMe)	22.4 (2 × CCH <sub>3</sub> )	
	7.12 (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	124.6 (bipy-C3,3')	
	7.49 (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	130.8	
	7.84 (2H, bipy)	133.0 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	
	8.55 (2H, bipy-H3,3')	134.3 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	
	8.61 (2H, bipy)	141.5	
		143.7	
		146.4	
		160.1	
[50]PF <sub>6</sub>	δ <sup>19</sup> F)	δ <sup>29</sup> Si{ <sup>1</sup> H}	δ <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}
	-73.0 ( <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 707 Hz)	-4.3	-144.7 ( <sup>1</sup> J <sub>PF</sub> = 707 Hz)

Tab. 8 – NMR-Daten von [50]PF<sub>6</sub> (CD<sub>3</sub>CN). <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten vs. TMS, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten vs. externes BF<sub>3</sub> × OEt<sub>2</sub>, <sup>19</sup>F-NMR-Daten vs. externes CCl<sub>3</sub>F, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten vs. externes H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Angesichts der bei den Untersuchungen an PhBBr<sub>2</sub> (**41**) gewonnenen Erkenntnisse wurde auch beim silylierten Derivat **48** der Versuch unternommen, durch den Einsatz von 2.2 Äquivalenten **33** bei erhöhter Reaktionstemperatur zum Triorganylboran (Tris[4-(trimethylsilyl)phenyl]boran; **51**) zu gelangen. Diese Verbindung wurde bereits in der Literatur erwähnt<sup>[110]</sup>, jedoch nicht vollständig charakterisiert.

## 2) Allgemeiner Teil



Schema 26 – Synthese von **51**; R = SiMe<sub>3</sub>.

Die Synthese von **51** verläuft mit sehr guter Ausbeute, indem man eine Lösung von **48** in Toluol mit 2.2 Äquivalenten Et<sub>3</sub>SiH (**33**) für etwa 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung sämtlicher flüchtiger Bestandteile im ÖV wird **51** als farbloser Feststoff isoliert. Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren unterscheiden sich nur wenig von denen des Brom{bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]}borans **49**. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt sich eine deutliche Veränderung gegenüber den Mono- und Diorganylboranen **48** und **49**, denn die Resonanz des Boratoms in **51** wird aufgrund starker Verbreiterung nicht mehr beobachtet. Da sich, insbesondere im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, weder Muster noch Anzahl der beobachteten Signale geändert haben, ist dies ein klares Indiz dafür, dass auch der dritte Phenyl-Substituent regioselektiv übertragen wurde.

Es gelang, **51** in Form einkristalliner farbloser Blöcke zu isolieren und damit die postulierte Konfiguration der Verbindung auf kristallographischem Wege zu bestätigen. **51** kristallisiert in der Raumgruppe R32 mit drei Molekülen in der hexagonalen Elementarzelle. Das Molekül weist eine dreizählige Drehachse durch das Boratom auf und die Trimethylsilyl-Gruppen sind jeweils über zwei Positionen fehlgeordnet.

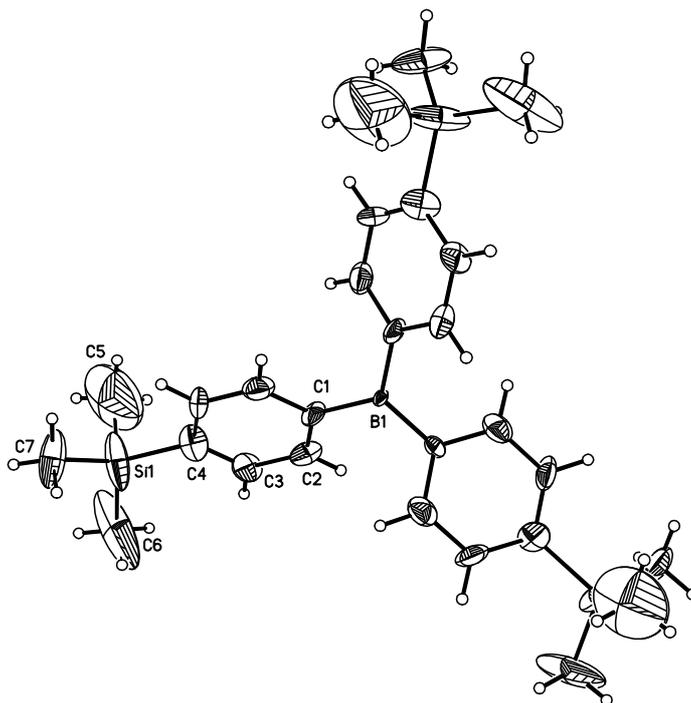


Abb. 31 – Molekülstruktur von **51** im Kristall (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %).

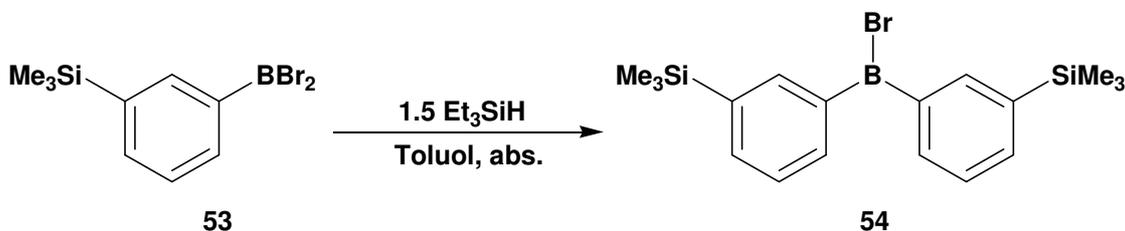
Die B-C-Bindungslängen in **51** betragen 1.561(2) Å. Die Ebenen, welche durch die Phenyl-Ringe definiert sind, schließen Diederwinkel von 53.0° ein. Somit sind die Phenyl-Ringe um ca. 8° stärker gegeneinander verdreht als in **49** (45.5°). Mit der Ebene, welche vom Boratom und den drei *ipso*-Kohlenstoffatomen definiert wird, schließen die Phenylringe Diederwinkel von 31.0° ein. Vergleicht man die bei **51** gefundenen Strukturparameter mit denen von BPh<sub>3</sub> (**43**)<sup>[95, 111]</sup> und dem sterisch stark beanspruchten Trimesitylboran (BMes<sub>3</sub>; **52**)<sup>[112, 113]</sup>, so sieht man eine ausgeprägte Ähnlichkeit zu **43**, wohingegen der erhöhte sterische Anspruch in **52** zu einer deutlich stärkeren Verdrillung der Phenylringe führt.

	<b>51</b>	<b>43</b>	<b>52</b>
<b>BR<sub>3</sub>/Subst.<sup>a</sup></b>	31.0°	35.0° <sup>[95]</sup> 33.2° <sup>[111]</sup>	49.7° <sup>[112]</sup> 49.9° <sup>[113]</sup>
<b>Subst./Subst.<sup>b</sup></b>	53.0°	54.5° <sup>[95]</sup> 52.5° <sup>[111]</sup>	76.3° <sup>[112]</sup> 87.8° <sup>[113]</sup>

Tab. 9 – Vergleich der Diederwinkel in den Triorganylboranen **51**, **43** und **52**; a) BR<sub>3</sub>/Subst. bezeichnet den Diederwinkel zwischen der Ebene definiert durch das Boratom und seine drei direkt gebundenen Substituentenatome und jener Ebene, welche durch die aromatischen Substituenten (Subst. = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>) aufgespannt wird; b) Diederwinkel zwischen je zwei Ebenen durch die aromatischen Substituenten (s.o.).

### 2.3.2.2) *meta*-Trimethylsilyl-substituierte Phenylborane

Um die Auswirkungen eines erhöhten sterischen Anspruchs der Substituenten auf die Regioselektivität der Kondensationsreaktion zu untersuchen, wurde auch die Kondensation von *meta*-silyliertem Dibromborylbenzol (mTMSPhBBr<sub>2</sub>; **53**; Schema 27) studiert.



Schema 27 – Synthese von **54**.

Bringt man **53** mit 1.5 Äquivalenten **33** zur Reaktion, so erhält man **54** nach der Aufarbeitung als rötliche ölige Flüssigkeit in guter Ausbeute.

Die Regioselektivität der Kondensationsreaktion zeigt sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, in welchem neben einem Singulett für die SiMe<sub>3</sub>-Gruppen (0.23 ppm; 18H) nur vier weitere Signale im Aromatenbereich ( $\delta^1\text{H}$ ) = 7.28, 7.63, 8.08, 8.33) erscheinen. In Abbildung 32 ist ein Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums unmittelbar nach der Reaktion ohne Aufarbeitung oder Reinigung gezeigt (das Lösungsmittel sowie weitere flüchtige Bestandteile wurden im Zuge der Präparation der NMR-Probe im ÖV entfernt).

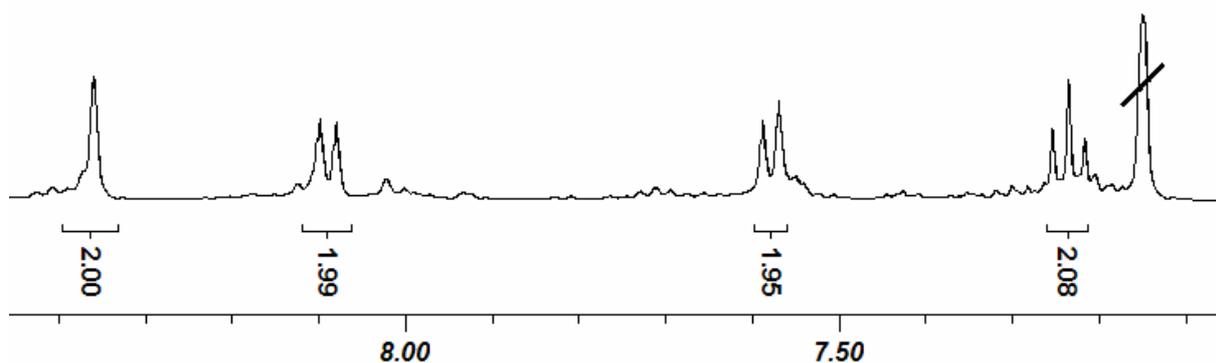
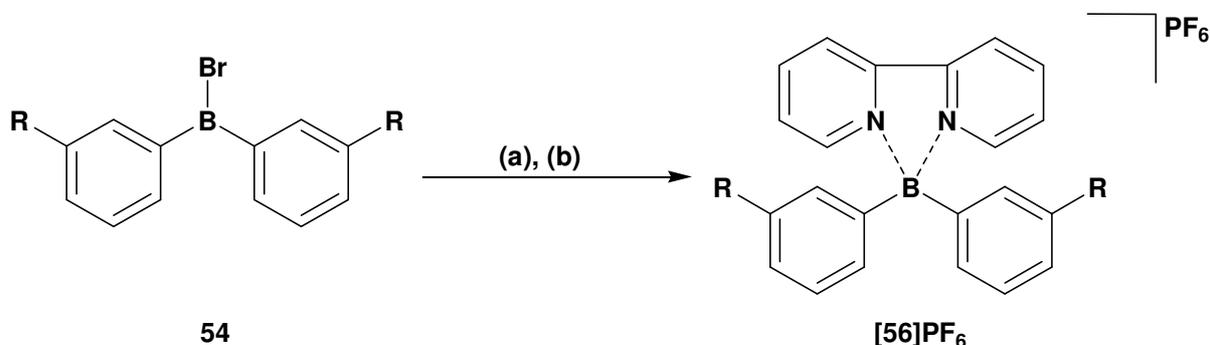


Abb. 32 – Bereich der aromatischen Signale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>;  $\delta$  vs. TMS) einer Reaktionslösung von **53** mit 1.5 Äq. **33** ohne Aufreinigung. Restsignal des deuterierten Lösungsmittels durchgestrichen.

Neben einer Änderung der chemischen Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gegenüber der Ausgangsverbindung **53** wird vor allem im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum deutlich, dass die Kondensation erfolgreich abgelaufen ist. Das Boratom kommt nun bei 68.4 ppm zur Resonanz und ist damit im Vergleich zu **53**<sup>[108]</sup> (57.1 ppm) um 11.3 ppm ins Tieffeld verschoben. Weder das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- noch das <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum weisen Besonderheiten

## 2) Allgemeiner Teil

auf, so dass eine Diskussion nicht erforderlich ist. Da **54** nicht in fester Form isoliert werden konnte, wurde es mit 2,2'-Bipyridyl (**55**) umgesetzt und wie **[50]Br** mittels  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ins Hexafluorphosphat-Salz **[56]PF<sub>6</sub>** überführt. Versuche, ein Bipyridylboroniumion durch Umsetzung mit **38** zu erhalten, blieben erfolglos, was möglicherweise auf sterische Faktoren zurückzuführen ist.



Schema 28 – Synthese von **[56]PF<sub>6</sub>**. R = SiMe<sub>3</sub>; (a) 1 Äq. 2,2'-Bipyridyl, abs. Toluol; (b) 1.1 Äq.  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , Methanol / dest. H<sub>2</sub>O.

**[56]PF<sub>6</sub>** konnte vollständig NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert werden.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **[56]PF<sub>6</sub>** zeigt sich bei 0.17 ppm die Resonanz der Trimethylsilyl-Gruppen mit einem Integral von 18H. Daneben erscheinen, jeweils mit einem Integral von 2H, die Signale der Phenyl-Ringe als zwei Dubletts bei 7.02 und 7.53 ppm, sowie als Tripletts bei 7.28 ppm und Singulett bei 7.41 ppm. Die Wasserstoffatome des Bipyridyl-Rests kommen als zwei Tripletts bei 8.06 und 8.66 ppm, sowie als ein nicht-aufgelöstes Multiplett im Bereich von 8.78 – 8.80 ppm zur Resonanz. Verglichen mit den Signalen der substituierten Phenyl-Ringe, weisen die Bipyridyl-Signale jeweils Integrale von 2H auf. Diese Integralverhältnisse und das Muster der Multipletts der Phenyl-Ringe sind eindeutige Indizien dafür, dass die Kondensation des *meta*-substituierten Derivats **53** erfolgreich und vor allem regioselektiv erfolgt ist. Die weiteren NMR-Daten von **[56]PF<sub>6</sub>** sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Sämtliche Versuche, von **[56]Br** oder **[56]PF<sub>6</sub>** einkristallines Material zu erzeugen (langsam Verdunsten ihrer Lösungen (**[56]Br**: Methanol; **[56]PF<sub>6</sub>**: Acetonitril); Diffusion von Diethylether in ihre Lösungen (**[56]Br**: Methanol; **[56]PF<sub>6</sub>**: Acetonitril)), blieben ebenso erfolglos, wie Bemühungen durch Variation der Reaktionsführung auch hier eindeutige Belege für eine Triorganylboran-Verbindung zu erhalten.

2) Allgemeiner Teil

<b>[56]PF<sub>6</sub></b>	<b><math>\delta^1\text{H}</math></b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math></b>	<b><math>\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}</math></b>
	0.17 (18H, 2 × SiMe <sub>3</sub> )	-1.1 (2 × SiMe <sub>3</sub> )	8.6 ( $h_{1/2} = 250$ Hz)
	7.02 (2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	126.4	
	7.28 (2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -H5,5')	128.7 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C5,5')	
	7.41 (2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -H2,2')	130.2	
	7.53 (2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	134.1 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	
	8.06 (2H, bipy)	134.5 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	
	8.66 (2H, bipy)	138.9 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C2,2')	
	8.78 – 8.80 (4H, bipy)	141.2	
		144.8	
		146.0	
		146.8	
<b>[56]PF<sub>6</sub></b>	<b><math>\delta^{19}\text{F}</math></b>	<b><math>\delta^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}</math></b>	<b><math>\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math></b>
	-4.1 ( $^1J_{\text{PF}} = 706$ Hz)	-4.1	-144.5 ( $^1J_{\text{PF}} = 706$ Hz)

Tab. 10 – Chemische Verschiebungen von [56]PF<sub>6</sub> (CD<sub>3</sub>CN). <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten vs. TMS, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten vs. externes BF<sub>3</sub> × OEt<sub>2</sub>, <sup>19</sup>F-NMR-Daten vs. externes CCl<sub>3</sub>F, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten vs. externes H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

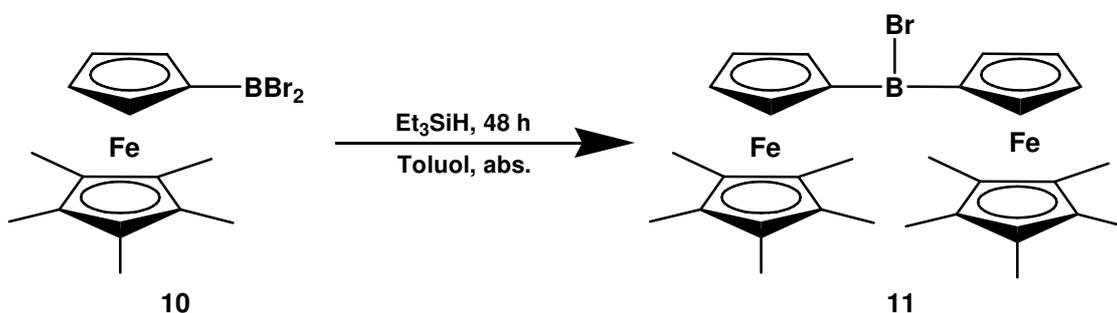
### 3) Zusammenfassung

Metallorganische Polymere haben in den vergangenen Jahrzehnten zunehmendes Interesse erfahren. Insbesondere kooperative elektronische Effekte, vermittelt durch ausgeprägte  $\pi$ -Wechselwirkungen entlang der Polymerkette, sind vielversprechende Merkmale, welche bei stabilen redoxaktiven Makromolekülen wie z. B. Poly(ferrocenyl)en beobachtet werden können. Die Natur der verbrückenden Einheit zwischen den redoxaktiven Monomeren nimmt dabei eine zentrale Stellung ein. In diesem Zusammenhang zeigte sich, dass der Einsatz dreifach-koordinierter Borbrücken besonders vorteilhaft ist, da ein dreifach-koordiniertes Boratom über ein leeres p-Orbital verfügt, mit welchem es elektronische Wechselwirkungen zwischen seinen Substituenten effizient vermitteln kann.

Vor einigen Jahren wurde im Arbeitskreis Wagner eine neuartige Kondensationsreaktion borylierter Ferrocene ausgearbeitet, welche einen präparativen Zugang zu borverbrückten Poly(ferrocenyl)en mit 1,1'-Verknüpfungsmuster eröffnete. Eine Verbindung der Ferrocen-Einheiten über ihre 1,3-Positionen gilt jedoch im Hinblick auf eine effektive  $\pi$ -Wechselwirkung innerhalb des Polymers als vorteilhafter.

Um zu einem 1,3-diborylierten Ferrocen zu gelangen, muss einer der beiden Cp-Ringe so derivatisiert werden, dass an diesem eine Borylierung nicht mehr möglich ist. Diese Voraussetzung erfüllt Pentamethylferrocen.

Bereits in der Diplomarbeit konnten 1-Dibromboryl- und 1,3-Bis(dibromboryl)-1',2',3',4',5'-pentamethylferrocen synthetisiert werden. Erste Versuche zur Kondensation von  $\text{Fc}^{\#}\text{BBr}_2$  (**10**) zeigten, dass die Reaktion abläuft, verglichen mit boryliertem Ferrocen aber deutlich verlangsamt ist (Schema 29).



Schema 29 – Kondensation von **10** zu **11**.

Das Kondensationsprodukt  $\text{Fc}^{\#}_2\text{BBr}$  (**11**) ist sehr empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, ausgehend von  $\text{Fc}^{\#}\text{BBr}_2$  (**10**),  $\text{fc}^{\#}(\text{BBr}_2)_2$  (**13**) und **11** Mono- und Bis(pentamethylferrocenyl)borane zu synthetisieren, die

### 3) Zusammenfassung

eine höhere Luft- und Feuchtigkeitsstabilität aufweisen. Hier erwies sich die Umsetzung der Bromborane mit  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  (**12**) als effizienter Weg, um die stabileren Verbindungen  $\text{Fc}^\# \text{B}(\text{NMe}_2)_2$  (**14**) und  $\text{fc}^\#(\text{B}(\text{NMe}_2)_2)_2$  (**15**) zu erhalten. Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Aminoborane **14** und **15** belegen zudem die vollständige Reversibilität des Fe(II)/Fe(III)-Übergangs. Auch im Fall von **11** konnte die Aminierungsreaktion erfolgreich angewandt und das Produkt  $\text{Fc}^\#_2\text{BNMe}_2$  (**16**; Abb. 34) mittels Cyclovoltammetrie untersucht werden (Abb. 33). Die Differenz  $\Delta E_{1/2} = 210$  mV zwischen den beiden Halbwellenpotentialen von **16** deutet auf eine nur geringe  $\pi$ -Wechselwirkung der Pentamethylferrocenyl-Substituenten über das Boratom hinweg hin. Weiter gelang die Synthese der Borinsäure  $\text{Fc}^\#_2\text{BOH}$  (**17**; Abb. 34), deren Molekülstruktur mit Hilfe der Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmt wurde.

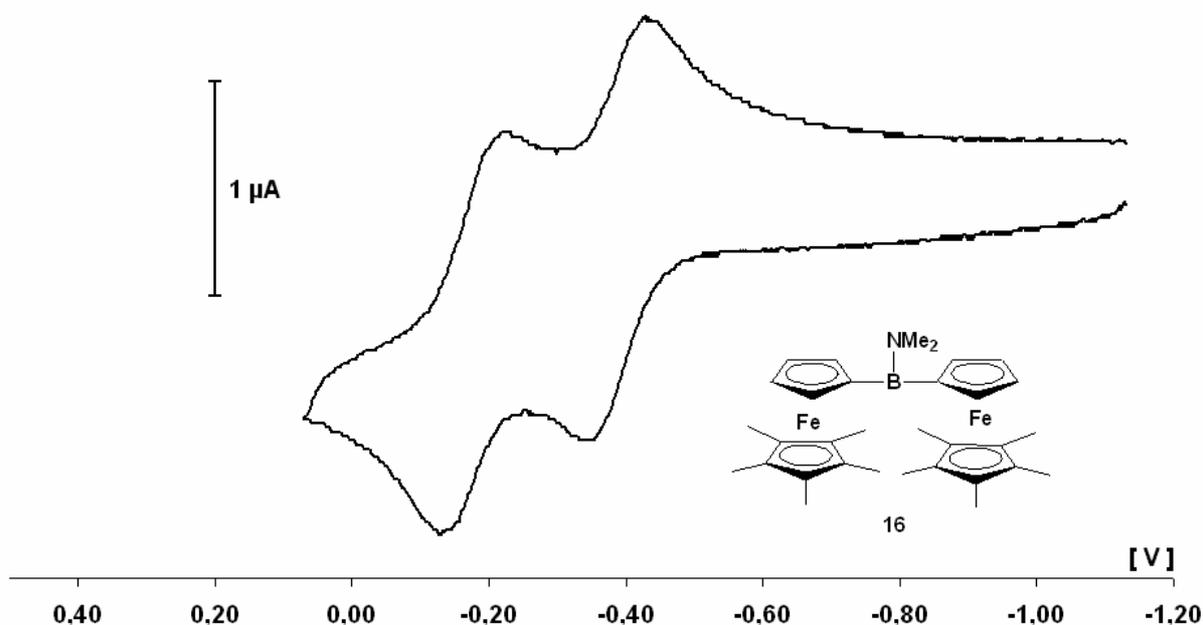


Abb. 33 – Cyclovoltammogramm von  $\text{Fc}^\#_2\text{BNMe}_2$  (**16**) vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ .

Ferner erfolgte auch die Synthese der Borinsäure  $\text{Fc}_2\text{BOH}$  (**19**) ausgehend vom Aminoboran  $\text{Fc}_2\text{BNMe}_2$  (**18**). Die Molekülstruktur von **19** wurde mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt und ermöglichte so einen direkten Vergleich der sterischen Ansprüche innerhalb der Verbindungen **19** und **17**.

Um einen selektiven Zugang auch zu gemischt-substituierten Verbindungen  $\text{FcB}(\text{R})\text{Fc}^\#$  zu erhalten, wurde die Reaktion von **10** mit  $\text{FcHgCl}$  (**24**) herangezogen. Das isolierte Halogenboran **25** ließ sich im Folgenden in das Aminoboran  $\text{FcB}(\text{NMe}_2)\text{Fc}^\#$  (**26**) und weiter in die Borinsäure  $\text{FcB}(\text{OH})\text{Fc}^\#$  (**27**) überführen (Abb. 34). Da **26**, wie schon **16**, ausreichend stabil für cyclovoltammetrische Untersuchungen ist, konnte eine vergleichende Studie der

### 3) Zusammenfassung

sterisch zunehmend belasteten Aminoborane **18**, **26** und **16** durchgeführt werden. Dabei zeigte sich, dass die elektronische Kommunikation über die Aminoborandiyl-Brücke hinweg in allen drei Fällen schwach ist.

Neben den dinuklearen Komplexen konnten auch trinukleare Verbindungen (**28**, **29**, **30**; Abb. 34) synthetisiert werden. **29** ließ sich wiederum mittels Cyclovoltammetrie elektrochemisch charakterisieren.

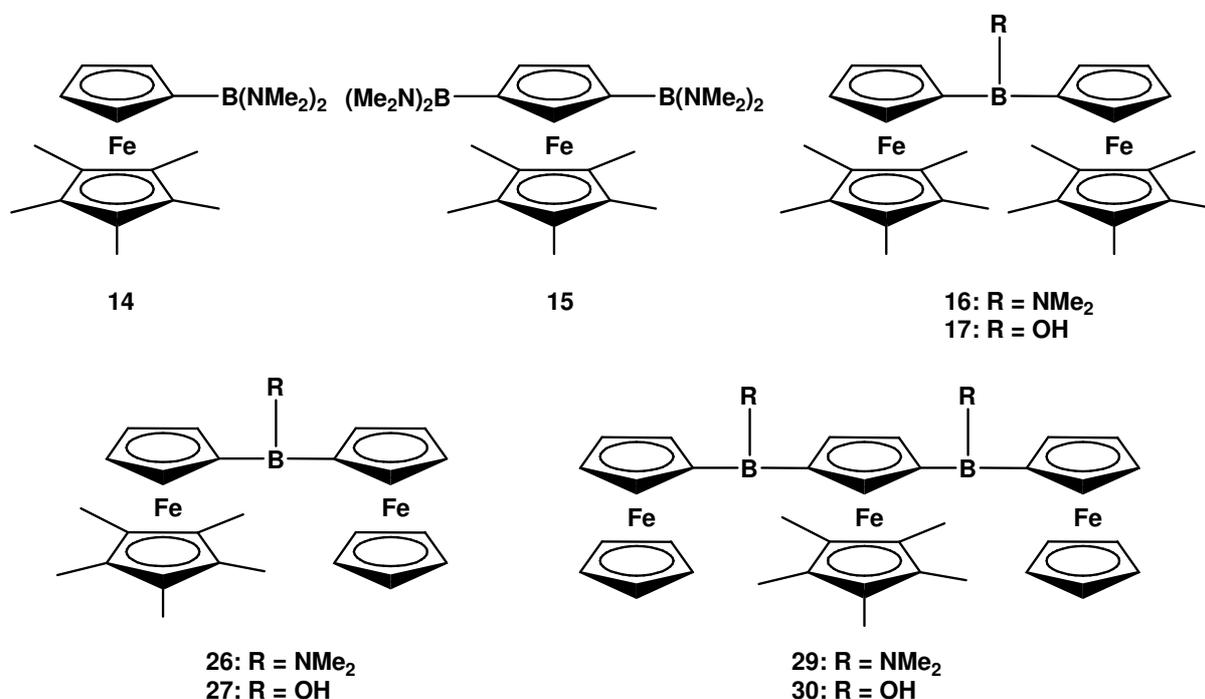


Abb. 34 – Übersicht über die synthetisierten Pentamethylferrocenyl-substituierten Borane.

Während im ersten Teil der vorliegenden Arbeit vor allem die sterischen Einflüsse auf die Kondensationsreaktion im Vordergrund standen, interessierte im zweiten Teil die Frage, wie sich eine Änderung der elektronischen Struktur der borylierten Verbindung auf die Kupplungsreaktion auswirkt. Hierzu wurde die Reaktion der elektronenarmen Organometallverbindung  $\text{CymBBr}_2$  (**31**) mit **33** untersucht. Es zeigte sich, dass auch in diesem Fall eine Kondensation herbeigeführt werden kann und man in guten Ausbeuten zur dinuklearen Verbindung  $\text{Cym}_2\text{BBr}$  (**36**; Abb. 35) gelangt. Umsetzung mit **12** führte zur Bildung von  $\text{Cym}_2\text{BNMe}_2$  (**37**; Abb. 35). Sowohl **36** als auch **37** wurden in einkristalliner Form isoliert und die Molekülstrukturen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestimmt. Die Reaktion von **36** mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl (**38**) erzeugte das Boronium-Salz [**39**]**Br**.

Durch ein modifiziertes Syntheseprotokoll war es zudem möglich  $\text{CymBH}_2$  (**32**) (in kristalliner Form als Dimer [**32**]<sub>2</sub>) zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Im



### 3) Zusammenfassung

Zudem gelang der Nachweis, dass es zwischen **42** und freigesetztem  $B_2H_6$  (bzw. dem monomeren  $BH_3$ ) zur Ausbildung von Addukten kommt, welche **42** in den NMR-Spektren der Reaktionslösungen maskieren können.

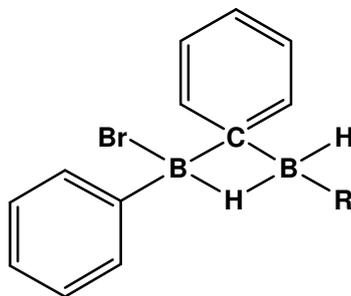


Abb. 36 – Addukte zwischen **42** und  $BH_3$  ( $R = H$ ) bzw.  $BH_2Br$  ( $R = Br$ ).

Darüber hinaus konnte anhand der Kondensation von  $PhBCl_2$  (**46**) zu  $Ph_2BCl$  (**47**) gezeigt werden, dass die Reaktion nicht auf Dibromborane beschränkt ist.

Abschließend wurde am Beispiel von  $4-SiMe_3-C_6H_4-BBr_2$  (**48**) bzw.  $3-SiMe_3-C_6H_4-BBr_2$  (**53**) die Regioselektivität der Kondensationsreaktion näher erforscht. So ist es möglich, **48** mit Hilfe von **33** sowohl zum Di- (**49**; Abb. 37) als auch zum Triorganylboran (**51**; Abb. 37) zu kondensieren. Die Molekülstrukturen von **49** und **51** ließen sich mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmen und bestätigen die Regioselektivität der Umsetzung. Auch die Kondensation von **53** zum Diorganylboran **54** (Abb. 37) verläuft regioselektiv.

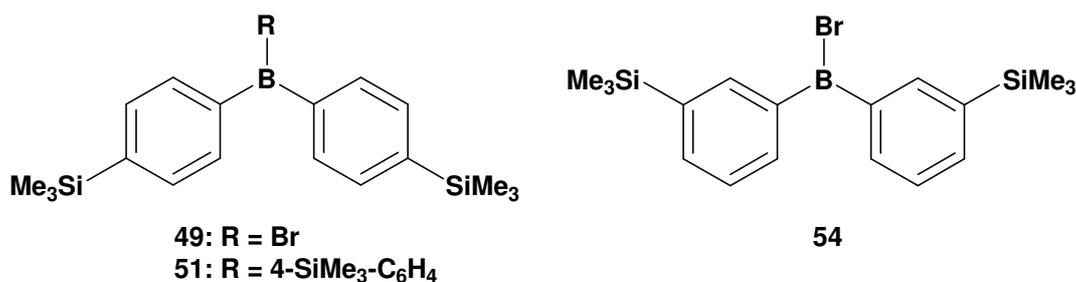


Abb. 37 – Borane **49**, **51** und **54** als Belege für die Regioselektivität der Kondensationsreaktion.

## 4) **Experimentalteil**

### 4.1) **Allgemeine Arbeitstechniken**

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Anwendung der üblichen Schlenk-Techniken in einer Schutzgasatmosphäre (Stickstoff 5.0, Argon 5.0) durchgeführt. Lösungsmittel (Toluol, Diethylether, THF, Pentan, Hexan und Benzol) für diese Reaktionen wurden vor dem Gebrauch frisch unter einer Argonatmosphäre von Natrium/Benzophenon destilliert und direkt verwendet. Bei Arbeiten mit luft- und wasserstabilen Verbindungen wurden die Lösungsmittel in p.a. Qualität ohne weitere Reinigung eingesetzt. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF-d<sub>8</sub> und Toluol-d<sub>8</sub> wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet, anschließend bei -196 °C in ein Schlenk-Gefäß kondensiert und über Molekularsieb (4 Å) gelagert. CD<sub>3</sub>OD, CD<sub>3</sub>CN, CDCl<sub>3</sub> und DMSO-d<sub>6</sub> wurden ohne vorherige Aufreinigung über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Bortribromid wurde unter einer Stickstoffatmosphäre über Quecksilber gelagert. Kommerziell erhältliches Et<sub>3</sub>SiH wurde über CaH<sub>2</sub> in einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt und vor der Verwendung frisch destilliert. PhBCl<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>SiD, Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub>, 2,2'-Bipyridyl, 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl und NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet wie gekauft.

## 4.2) Charakterisierung der Verbindungen

### 4.2.1) NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sowie COSY- und HSQC-2D-NMR-Spektren wurden an AMX 250, DPX 250, Avance 300 und Avance 400 Spektrometern der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm, Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) angegeben. Zur Standardisierung der chemischen Verschiebung bei den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, ebenso bei den 2D-NMR-Spektren, wurden die Restsignale der deuterierten Lösungsmittel als interner Standard verwendet. Tabelle 11 zeigt die beim jeweiligen Lösungsmittel verwendeten chemischen Verschiebungen. Die anderen Heterokerne wurden jeweils gegen einen externen Standard aufgenommen und zwar  $\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$  ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ),  $\text{CCl}_3\text{F}$  ( $^{19}\text{F}$ ),  $\text{SiMe}_4$  ( $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ) oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ).

Lösungsmittel	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$
Acetonitril-d <sub>3</sub> (CD <sub>3</sub> CN)	1.94	1.3
Benzol-d <sub>6</sub> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	7.15	128.0
Dimethylsulfoxid-d <sub>6</sub> (DMSO-d <sub>6</sub> )	2.50	39.5
Methanol-d <sub>4</sub> (CD <sub>3</sub> OD)	3.31	49.0
Tetrahydrofuran-d <sub>8</sub> (THF-d <sub>8</sub> )	3.57	66.3
Toluol-d <sub>8</sub>	2.09	21.5

Tab. 11 – Referenzwerte der deuterierten Lösungsmittel bei NMR-Messungen.

Die Multiplizitäten der NMR-Signale werden abgekürzt mit: s = Singulett, d = Dublett, tr = Triplett, vtr = virtuelles Triplett, sept = Septett, n.a. = Multipllett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erwartet, aber nicht aufgelöst, n.b. = Signal erwartet, aber nicht beobachtet.

#### 4) Experimentalteil

##### 4.2.2) Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Alle Daten wurden auf einem STOE-IPDS-II Zweikreis-Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) an einem in Perfluorpolyetheröl (FOMBLIN<sup>®</sup> Y HVAC 140/13) befindlichen, gekühlten Einkristall gesammelt. Empirische Absorptionskorrekturen wurden über die MULABS<sup>[114]</sup> Funktion im Programm PLATON<sup>[115]</sup> durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden unter Nutzung des Programms SHELXS<sup>[116]</sup> gelöst und mit anisotropen Auslenkungsparametern für Nicht-Wasserstoffatome gegen  $F^2$  unter Verwendung des SHELXL97-Programms<sup>[117]</sup> verfeinert. Wasserstoffatome wurden an die idealen Positionen gesetzt und nach dem Reiter-Modell mit definierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

##### 4.2.3) Massenspektrometrie

MALDI-TOF-Massenspektren wurden an einem FISIONS VG ToFSpec-Massenspektrometer aufgenommen. Die verwendeten Matrices waren 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB), nor-Harman (nH) und 6-Aza-2-thiothymin (ATT).

##### 4.2.4) Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem CHN-O-Rapid der Firma Foss Heraeus sowie einem vario MICRO cube der Firma elementar durchgeführt.

### 4.3) Arbeitsvorschriften

#### 4.3.1) $\text{Fc}^\# \text{H}$ , $\text{Fc}^\# \text{BBr}_2$ , $\text{Fc}^\#_2 \text{BBr}$ , $\text{fc}^\#(\text{BBr}_2)_2$ , $\text{Fc}_2 \text{BNMe}_2$ , $\text{FcHgCl}$ , $\text{CymBBr}_2$ , $\text{PhBBr}_2$ , $\text{BPh}_3$ , $\text{pTMSPhBBr}_2$ und $\text{mTMSPhBBr}_2$

$\text{Fc}_2 \text{BNMe}_2$ <sup>[74]</sup>,  $\text{FcHgCl}$ <sup>[118]</sup>,  $\text{CymBBr}_2$ <sup>[65]</sup>,  $\text{PhBBr}_2$ <sup>[73, 119]</sup>,  $\text{pTMSPhBBr}_2$ <sup>[108]</sup> und  $\text{mTMSPhBBr}_2$ <sup>[108]</sup> sind literaturbekannt und konnten im Rahmen dieser Arbeit in den publizierten Ausbeuten synthetisiert werden. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.  $\text{Fc}^\# \text{H}$ <sup>[120]</sup>,  $\text{BPh}_3$ <sup>[94-96]</sup> und  $\text{fc}^\#(\text{BBr}_2)_2$ <sup>[71]</sup> können ebenfalls nach Literaturvorschriften synthetisiert werden; die Synthesen von  $\text{Fc}^\# \text{BBr}_2$  und  $\text{Fc}^\#_2 \text{BBr}$  wurden bereits in der Diplomarbeit<sup>[70]</sup> beschrieben.

#### 4.3.2) Synthese von Bis(dimethylamino)borylpentamethylferrocen (14)

Es wurde ein Überschuss an  $\text{Me}_3 \text{SiNMe}_2$  (196.8 mg, 0.27 mL, 1.68 mmol) zu einer Lösung von  $\text{Fc}^\# \text{BBr}_2$  (**10**) (182.9 mg, 0.42 mmol) in Toluol (8 mL) gegeben. Die dunkelrote Lösung hellte sich sofort bei Zugabe nach orange auf und wurde anschließend für weitere 15 Minuten gerührt, bevor alle flüchtigen Bestandteile im ÖV entfernt wurden. Man erhielt  $\text{Fc}^\# \text{B}(\text{NMe}_2)_2$  (**14**) quantitativ als orangefarbenen Feststoff.

$^1 \text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6 \text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta$  1.82 (s, 15H,  $\text{C}_5 \text{Me}_5$ ), 2.82 (s, 12H,  $2 \times \text{NMe}_2$ ), 3.82 (vtr, 2H,  $\text{C}_5 \text{H}_4$ ,  $^3 J_{\text{HH}} = ^4 J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz), 4.00 (vtr, 2H,  $\text{C}_5 \text{H}_4$ ,  $^3 J_{\text{HH}} = ^4 J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz).  $^{11} \text{B}\{^1 \text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6 \text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta$  33.8 ( $h_{1/2} = 200$  Hz).  $^{13} \text{C}\{^1 \text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6 \text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta$  11.4 ( $\text{C}_5 \text{Me}_5$ ), 41.6 ( $2 \times \text{NMe}_2$ ), 75.5, 79.2, 79.7 ( $\text{C}_5 \text{Me}_5$ ), n.b. (CB).

#### 4.3.3) Synthese von 1,3-Bis(dibromboryl)pentamethylferrocen (13)

$\text{BBr}_3$  (4890.0 mg, 1.85 mL, 19.5 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Suspension von Pentamethylferrocen (1110.0 mg, 4.3 mmol) in Hexan (30 mL) gespritzt. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss für 7 h unter Rückfluss erhitzt, während gebildeter Bromwasserstoff in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Arbeitsfalle einkondensiert und so der Reaktion entzogen wurde. Anschließend wurde die heiße Reaktionsmischung über eine G4-Fritte gefiltert und der Feststoff mit Hexan ( $2 \times 10$  mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurde im Vakuum bis zur Trockne eingengt woraufhin man **13** als dunkel-violetten mikrokristallinen Feststoff erhält. Ausbeute: 2170.0 mg (84 %). Dunkel-violette Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden aus einer Hexanlösung bei  $-30$  °C innerhalb von 2 Wochen erhalten.

#### 4) Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.0 MHz):  $\delta$  1.56 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 4.47 (d, 2H, Cp-H4,5,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz), 4.97 (tr, 1H, Cp-H2,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96.3 MHz):  $\delta$  53.8 ( $h_{1/2} = 340$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  10.4 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 83.5 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 87.1 (Cp-C4,5), 88.3 (Cp-C2), n.b. (CB).

#### 4.3.4) Synthese von 1,3-Di[bis(dimethylamino)boryl]pentamethylferrocen (15)

Zu einer Lösung von  $\text{fc}^\#(\text{BBr}_2)_2$  (234.6 mg, 0.39 mmol) in Toluol (8 mL) wurde mittels Spritze ein Überschuss an Dimethylaminotrimethylsilan (369.6 mg, 0.50 mL, 3.15 mmol) zugegeben, woraufhin die Lösung unmittelbar ihre Farbe von dunkel-violett hin zu orange änderte. Nach 20 Minuten rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und **15** blieb als orangefarbener Feststoff in quantitativer Ausbeute zurück.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta$  1.80 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 2.89 (s, 24H,  $2 \times \text{NMe}_2$ ), 4.12 (n.a., 2H, Cp-H4,5), 4.36 (n.a., 1H, Cp-H2).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta$  33.9 ( $h_{1/2} = 340$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  11.0 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 41.7 ( $2 \times \text{NMe}_2$ ), 79.4 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 83.8 (Cp-C4,5), 87.7 (Cp-C2), n.b. (CB).

#### 4.3.5) Synthese von Dimethylamino[bis(pentamethylferrocenyl)]boran (16)

$\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  (**12**) (161.8 mg, 0.22 mL, 1.38 mmol) wurde mittels Spritze direkt zu einer Lösung von  $\text{Fc}^\#_2\text{BBr}$  (277.4 mg, 0.46 mmol) in Toluol (10 mL) gegeben. Die intensive rote Farbe der Lösung verschwand nach etwa 10 Minuten und wechselte zu orange. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung für weitere 50 Minuten gerührt, bevor alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden. Das Produkt wurde quantitativ als orange-roter Feststoff isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta$  1.77 (s, 30H,  $2 \times \text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.16 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.90 (vtr, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz), 4.27 (vtr, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta$  41.6 ( $h_{1/2} = 350$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  11.6 ( $2 \times \text{C}_5\text{Me}_5$ ), 79.9, n.b. (CB). MALDI-MS (nH)  $m/z = 565.4$  [100 %; **16**], 537.3 [55 %; **17**].

#### 4.3.6) Synthese von Bis(pentamethylferrocenyl)borinsäure (17)

$\text{Fc}^\#_2\text{BNMe}_2$  (366.4 mg, 0.61 mmol) wurde in Toluol (15 mL) gelöst und die Lösung anschließend mit dest. Wasser (15 mL) versetzt. Das entstandene Zweiphasensystem wurde dann 16 h lang heftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Hexan ( $3 \times 15$  mL) extrahiert. Nachdem die vereinigten organischen Phasen zur Trockne eingengt

#### 4) Experimentalteil

waren, erhielt man  $\text{Fc}^{\#}\text{BOH}$  als orange-braunen Feststoff. Ausbeute: 249.4 mg (76 %). Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse wurden durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta$  1.78 (s, 30H,  $2 \times \text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.94 (vtr, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz), 4.09 (vtr, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz), 4.51 (s, 1H, OH).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80.3 MHz):  $\delta$  47.9 ( $h_{1/2} = 700$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz): 11.4 ( $2 \times \text{C}_5\text{Me}_5$ ), 76.2, 76.6, 80.4 ( $2 \times \text{C}_5\text{Me}_5$ ), n.b. (CB). MALDI-MS (nH)  $m/z = 538.4$  [100 %; **17**]. Anal. Ber. (+2.5  $\text{H}_2\text{O}$ ): C, 61.79; H, 7.60. Gefunden: C, 61.78; H, 7.65.

#### 4.3.7) Synthese von Diferrocenylborinsäure (**19**)

Eine Lösung von  $\text{Fc}_2\text{BNMe}_2$  (**18**) (861.2 mg, 2.03 mmol) in Toluol (7 mL) wurde mit dest. Wasser (8 mL) versetzt, woraufhin sich sofort ein orangefarbener Niederschlag bildete. Das entstandene heterogene Gemisch wurde noch für weitere 30 Minuten heftig gerührt, der Feststoff anschließend auf einem Filter isoliert und mit Toluol, p.a. ( $2 \times 5$  mL) und dest. Wasser ( $3 \times 10$  mL) gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 759.8 mg (94 %). Kristalle für die Röntgendiffraktometrie wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. Alternativ können sie aus einer konzentrierten toluolischen Lösung bei  $-30$  °C innerhalb von 4 Tagen erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.1 MHz):  $\delta$  4.02 (s, 10H,  $2 \times \text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.32 (n.a., 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.50 (n.a., 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.67 (s, 1H, OH).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80.3 MHz):  $\delta$  46.8 ( $h_{1/2} = 360$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 62.9 MHz):  $\delta$  69.0 ( $2 \times \text{C}_5\text{H}_5$ ), 72.6, 74.1, n.b. (CB). MALDI-MS (ATT)  $m/z$ : 778.1 [100 %;  $\text{Fc}_2\text{B-O-BFc}_2$ ], 397.4 [85 %; **19**]. Anal. Ber.: C, 60.38; H, 4.81. Gefunden: C, 60.31; H, 4.83.

#### 4.3.8) Synthese von Ferrocenyl(halogen)pentamethylferrocenylboran (**25**)

Eine Mischung von festem  $\text{Fc}^{\#}\text{BBr}_2$  (341.3 mg, 0.80 mmol) und  $\text{FcHgCl}$  (336.7 mg, 0.80 mmol) wurde in Hexan (20 mL) gelöst und für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit bildete sich ein grauer Niederschlag von unlöslichem Dihalogenquecksilbersalz, welcher nach der Reaktionszeit mit Hilfe einer G4-Fritte abgefiltert und mit Hexan ( $2 \times 20$  mL) gewaschen wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhielt  $\text{FcB(X)Fc}^{\#}$  als dunkelroten öligen Feststoff. Ausbeute: 358.7 mg (92 %).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.1 MHz):  $\delta$  1.73 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.99 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.05 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz), 4.37 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz), 4.41 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} =$

#### 4) Experimentalteil

$^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ), 4.70 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80.3 MHz):  $\delta$  58.2 ( $h_{1/2} = 670 \text{ Hz}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 62.9 MHz):  $\delta$  11.2 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 69.9 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 74.7, 76.0, 78.2, 79.5, 81.2 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), n.b. (CB).

#### 4.3.9) Synthese von Ferrocenyl(dimethylamino)pentamethylferrocenylboran (26)

Eine toluolische Lösung (20 mL) von  $\text{FcB}(\text{X})\text{Fc}^\#$  (156.3 mg, 0.32 mmol) wurde bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an Dimethylaminotrimethylsilan (112.6 mg, 0.15 mL, 0.96 mmol) versetzt und für 45 Minuten gerührt. Wenige Minuten nach der Zugabe des Aminosilans änderte sich die Farbe der Lösung von dunkelrot nach orange. Nach Verstreichen der Reaktionszeit wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und es blieb das Produkt quantitativ als orangefarbener Feststoff zurück.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.0 MHz):  $\delta$  1.77 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.05 (s, 3H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.18 (s, 3H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.87 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ), 4.02 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.27 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ), 4.29 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ), 4.46 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96.3 MHz):  $\delta$  41.3 ( $h_{1/2} = 430 \text{ Hz}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta$  11.5 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 43.0 ( $\text{NMe}_2$ ), 43.4 ( $\text{NMe}_2$ ), 69.1 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 69.8, 76.0, 76.2, 79.5, 79.8, n.b. (CB).

#### 4.3.10) Synthese von Ferrocenyl(pentamethylferrocenyl)borinsäure (27)

$\text{FcB}(\text{NMe}_2)\text{Fc}^\#$  (331.0 mg, 0.67 mmol) wurde in Toluol, p.a. (10 mL) gelöst, mit dest. Wasser (10 mL) versetzt und das resultierende Zweiphasengemisch wurde 8 h bei Raumtemperatur heftig gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Hexan ( $3 \times 10 \text{ mL}$ ) extrahiert. Alle flüchtigen Komponenten der vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum entfernt und die Borinsäure als orange-brauner Feststoff isoliert. Ausbeute: 281.4 mg (90 %).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.1 MHz):  $\delta$  1.79 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.94 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ), 4.00 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.13 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ), 4.31 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ), 4.47 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ), 4.59 (s, 1H, OH).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80.3 MHz):  $\delta$  46.8 ( $h_{1/2} = 490 \text{ Hz}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 62.9 MHz):  $\delta$  11.4 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 69.0 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 72.5, 73.8, 76.5, 76.8, 80.4 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), n.b. (CB). MALDI-MS (nH)  $m/z$ : 468.5 [100 %; **27**], 496.7 [15 %; **26**]. Anal. Ber. (+1.5  $\text{H}_2\text{O}$ ): C, 60.66; H, 6.52. Gefunden: C, 60.80; H, 6.77.

#### 4) Experimentalteil

##### 4.3.11) Synthese von 1,3-Di[ferrocenyl(halogen)boryl]pentamethylferrocen (28)

Eine feste Mischung von  $\text{fc}^\#(\text{BBr}_2)_2$  (371.2 mg, 0.62 mmol) und zwei Äq.  $\text{FcHgCl}$  (522.1 mg, 1.24 mmol) wurde in Hexan (50 mL) aufgenommen und für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit ließ sich die Präzipitation von Dihalogenquecksilbersalzen als grauer Feststoff beobachten. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Ansatz über eine G4-Fritte vom Niederschlag befreit und der Feststoff mit Hexan ( $2 \times 20$  mL) gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhielt das Produkt als roten Feststoff. Ausbeute: 430.3 mg (96 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta$  1.75 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 4.00 (s, 10H,  $2 \times \text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.45 (n.a., 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.74 (n.a., 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.80 (n.a., 2H,  $\text{fc}^\#\text{Cp-H}_{4,5}$ ), 4.91 (n.a., 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.39 (n.a., 1H,  $\text{fc}^\#\text{Cp-H}_2$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96.3 MHz):  $\delta$  58.7 ( $h_{1/2} = 990$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 62.9 MHz):  $\delta$  11.1 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 68.3, 70.1 ( $2 \times \text{C}_5\text{H}_5$ ), 75.3, 75.5, 76.0, 76.4, 82.1, n.b. (CB).

##### 4.3.12) Synthese von 1,3-Bis[dimethylamino(ferrocenyl)boryl]pentamethylferrocen (29)

Eine Lösung von **28** (262.7 mg, 0.37 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  (260.3 mg, 0.35 mL, 2.22 mmol) versetzt und gerührt. Innerhalb von 15 Minuten verfärbte sich die Lösung von rot nach orange. Es wurde für weitere 45 Minuten gerührt, bevor alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, woraufhin man **29** quantitativ als orangefarbenen Feststoff erhielt.

Die Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektren der Verbindung sind, vermutlich aufgrund massiver Rotationshinderungen im Molekül, stark verbreitert und nicht interpretierbar.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96.3 MHz):  $\delta$  41.8 ( $h_{1/2} = 1350$  Hz).

##### 4.3.13) Synthese von 1,3-Di[ferrocenyl(hydroxy)boryl]pentamethylferrocen (30)

Dest. Wasser (10 mL) wird zu einer toluolischen Lösung (10 mL) von **29** (459.0 mg, 0.63 mmol) gegeben und das resultierende Zweiphasengemisch 10 h heftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Hexan ( $3 \times 10$  mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen im Anschluss bis zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde als rotbrauner Feststoff isoliert. Ausbeute: 388.8 mg (91.5 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.0 MHz):  $\delta$  1.79 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 4.00 (s, 10H,  $2 \times \text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.33 (n.a., 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.46 (n.a., 2H,  $\text{fc}^\#\text{Cp-H}_{4,5}$ ), 4.49 (n.a., 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.58 (n.a., 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.76 (s, 2H,  $2 \times \text{OH}$ ), 4.78 (n.a., 1H,  $\text{fc}^\#\text{Cp-H}_2$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96.3 MHz):  $\delta$  47.1 ( $h_{1/2} = 2100$  Hz).

#### 4) Experimentalteil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  11.4 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 69.1 ( $2 \times \text{C}_5\text{H}_5$ ), 72.6, 72.7, 73.8, 73.9, 80.7 ( $\text{fc}^\# \text{Cp-C}_{4,5}$ ), 81.2 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 82.2 ( $\text{fc}^\# \text{Cp-C}_2$ ), n.b. (CB). MALDI-MS (ATT)  $m/z$ : 681.2 [100 %; **30**], 709.2 [30 %], 737.7 [55 %]. Anal. Ber. (+1.5 Hexan, +1 FcH): C, 65.24; H, 7.15. Gefunden: C, 65.17; H, 6.97.

#### 4.3.14) Synthese von Cymantrenylboran (**32**)

Eine Lösung von  $\text{CymBBr}_2$  (748.4 mg, 2.00 mmol) in Toluol (1.5 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  zu reinem Triethylsilan (3640.0 mg, 5.0 mL, 31.30 mmol) zugetropft. Sobald die Zugabe beendet war, wurde für weitere 5 Minuten gerührt, der entstandene Feststoff anschließend auf einer Glasfritte gesammelt und mit Hexan ( $2 \times 10$  mL) gewaschen. Ausbeute: 370.3 mg (86 %). Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie wurden aus einem analogen Versuchsaufbau jedoch ohne Rühren der Reaktionsmischung erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (THF- $\text{d}_8$ , 250.1 MHz):  $\delta$  4.66 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz), 4.74 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz), n.b. ( $\text{BH}_2$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $\text{d}_8$ , 80.3 MHz):  $\delta$  4.5 ( $h_{1/2} = 170$  Hz).  $^{11}\text{B}$ -NMR (THF- $\text{d}_8$ , MHz): 4.5 (tr, 91 Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $\text{d}_8$ , 62.9):  $\delta$  83.5, 90.0, n.b. (CO), n.b. (CB). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (B-H) 2552, (CO) 2013, (CO) 1935, (B-( $\mu$ -H) $_2$ -B) 1547. Anal. Ber.: C, 44.51; H, 2.80. Gefunden: C, 44.95; H, 2.92.

#### 4.3.15) Synthese von Cymantrenylboran- $\text{d}_2$ (**32-d<sub>2</sub>**)

In einem NMR-Rohr wurde Triethyldeuterosilan ( $\text{Et}_3\text{SiD}$ ; 500 mg, 0.68 mL, 4.26 mmol) auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und Dibromborylcymantren (83.6 mg, 0.22 mmol) langsam in abs. Toluol (0.15 mL) mit Hilfe einer Einwegspritze zugetropft, woraufhin sofort ein gelber Niederschlag aus der Lösung ausfiel. Nachdem die gesamte Menge **31** zugegeben war, wurde weitere 15 Minuten gewartet und anschließend bei  $-78^\circ\text{C}$  alle flüchtigen Bestandteile im ÖV entfernt.

$^1\text{H}$ -NMR (THF- $\text{d}_8$ , 250.1 MHz):  $\delta$  4.66 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz), 4.74 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz), n.b. ( $\text{BH}_2$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $\text{d}_8$ , 80.3 MHz):  $\delta$  4.5 ( $h_{1/2} = 190$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $\text{d}_8$ , 62.9):  $\delta$  83.5, 90.0, n.b. (CO), n.b. (CB). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (CO) 2018, (CO) 1930, (B-( $\mu$ -D) $_2$ -B) 1136.

#### 4) Experimentalteil

##### 4.3.16) Umsetzung von Cymantrenylboran mit *tert.*-Butylacetylen

Eine Lösung von **32** (124.9 mg, 0.58 mmol) in THF (15 mL) wurde mit einem Überschuss an *tert.*-Butylacetylen (142.9 mg, 0.21 mL, 1.74 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde nicht aufgearbeitet, es wurden lediglich Proben für eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung entnommen und diese rein qualitativ ausgewertet.

$^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ , 250.1 MHz):  $\delta$  1.09 (s, 18H,  $\text{CMe}_3$ ), 5.10 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz), 5.35 (vtr, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz), 6.20 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 17.8$  Hz), 6.63 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 17.8$  Hz).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $d_8$ , 80.3 MHz):  $\delta$  58.8 ( $h_{1/2} = 780$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $d_8$ , 62.9 MHz):  $\delta$  28.3, 86.4, 93.9, 164.9, n.b. (CB).

##### 4.3.17) Synthese von Brom(dicymantrenyl)boran (**36**)

Dibromborylcymantren (744.2 mg, 1.99 mmol) wurde in Toluol (15 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde Triethylsilan (347.4 mg, 0.48 mL, 2.99 mmol) langsam bei Raumtemperatur zugetropft und die Reaktionslösung anschließend 20 h gerührt. Nachdem man sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt hatte, erhielt man  $\text{Cym}_2\text{BBr}$  als hellgelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute: 482.4 mg (98 %). Kristallplättchen für die Röntgendiffraktometrie wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.1 MHz):  $\delta$  4.09 (vtr, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz), 4.80 (vtr, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80.3 MHz):  $\delta$  53.2 ( $h_{1/2} = 570$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 62.9 MHz):  $\delta$  87.0, 94.9, n.b. (CO), n.b. (CB).

##### 4.3.18) Synthese von Dicymantrenyl(dimethylamino)boran (**37**)

Zu einer toluolischen Lösung (15 mL) von  $\text{Cym}_2\text{BBr}$  (353.7 mg, 0.71 mmol) wurde unter Rühren bei Raumtemperatur ein Überschuss Dimethylaminotrimethylsilan (249.8 mg, 0.34 mL, 2.13 mmol) gegeben. Innerhalb von 10 bis 15 Minuten änderte sich die Farbe der Lösung von sonnengelb nach gelb-grün. Das Lösungsmittel sowie alle weiteren flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und man erhielt **37** als gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute: 318.6 mg (97 %). Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.1 MHz):  $\delta$  2.52 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.15 (vtr, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz), 4.35 (vtr, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96.3 MHz):  $\delta$  36.7 ( $h_{1/2} = 270$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 62.9 MHz):  $\delta$  41.9 ( $\text{NMe}_2$ ), 84.4, 90.2, n.b. (CO), n.b. (CB).

#### 4) Experimentalteil

##### 4.3.19) Synthese von Dicymantrenyl(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl)boroniumbromid ([39]Br)

Zu einer Lösung von Cym<sub>2</sub>BBr (411.6 mg, 0.83 mmol) in Toluol (4 mL) wurde eine Lösung von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl (152.6 mg, 0.83 mmol), ebenfalls in Toluol (4 mL), zugegeben, woraufhin sofort ein gelb-orangefarbener Feststoff ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 15 Minuten gerührt, der Feststoff anschließend abfiltriert und mit Toluol (3 × 10 mL) gewaschen. Ausbeute: 381.2 mg (67.6 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400.1 MHz):  $\delta$  2.81 (s, 6H, 2 × bipy-4,4'-CCH<sub>3</sub>), 4.90 (n.a., 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.07 (n.a., 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 8.12 (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz), 8.87 (s, 2H, bipy-H3,3'), 9.16 (d, 2H, (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 128.4 MHz):  $\delta$  3.8 (*h*<sub>1/2</sub> = 240 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100.6 MHz):  $\delta$  22.3 (2 × bipy-4,4'-Me), 84.9 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 91.4 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 125.0, 131.0, 144.5, 161.5, 173.0, n.b. (CO), n.b. (CB).

##### 4.3.20) Synthese von Dicymantrenyl(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl)boroniumhexafluorphosphat ([39]PF<sub>6</sub>)

Eine Lösung von [39]Br (185.4 mg, 0.27 mmol) in Methanol (3 mL) wurde mit einer Lösung von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (44.4 mg, 0.27 mmol) in dest. Wasser (3 mL) vereinigt. Ein sich zunächst bildender Niederschlag löste sich wieder auf und konnte durch weitere Zugabe von dest. Wasser (30 mL) erneut gefällt werden. Nach anschließender Filtration und Waschen mit dest. Wasser (3 × 10 mL) erhielt man [39]PF<sub>6</sub> als gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute: 164.9 mg (81 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300.0 MHz):  $\delta$  2.74 (s, 6H, 2 × bipy-4,4'-Me), 4.88 (vtr, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz), 4.94 (vtr, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz), 8.00 (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz), 8.56 (s, 2H, bipy-H3,3'), 8.90 (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 96.3 MHz):  $\delta$  3.9 (*h*<sub>1/2</sub> = 200 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 62.9 MHz):  $\delta$  22.4 (2 × bipy-4,4'-CCH<sub>3</sub>), 84.8 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 91.2 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 124.7 (bipy-C3,3'), 130.7, 143.9, 146.0, 161.0, n.b. (CO), n.b. (CB). <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 282.3 MHz):  $\delta$  -73.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>FP</sub> = 706.2 Hz). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 121.5 MHz):  $\delta$  -144.6 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 706.2 Hz). MALDI-MS (DHB) *m/z*: 258.0 [30 %; **39** - 2 × Mn(CO)<sub>3</sub> - Cp], 323.1 [100 %; **39** - 2 × Mn(CO)<sub>3</sub>]. Anal. Ber. (+0.5 H<sub>2</sub>O): C, 44.54; H, 2.80; N, 3.71. Gefunden: C, 44.63; H, 2.89; N, 3.60.

#### 4) Experimentalteil

##### 4.3.21) Synthese von Brom(diphenyl)boran (**42**)

1.5 Äquivalente Et<sub>3</sub>SiH (11497.8 mg, 15.8 mL, 98.88 mmol) wurden mittels Spritze zu einer Lösung von **41** (16329.4 mg, 65.92 mmol) in Toluol (40 mL) bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 15 h rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel sowie alle weiteren flüchtigen Bestandteile im ÖV entfernt und der ölige Rückstand fraktionierend destilliert. **42** wurde als klare farblose Flüssigkeit isoliert (95-111 °C; 10<sup>-3</sup> mbar). Ausbeute: 5795.8 mg (72 %).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400.1 MHz): δ 7.15 (n.a., 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.24 (n.a., 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.92 (n.a., 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128.4 MHz): δ 66.7 (*h*<sub>1/2</sub> = 410 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ 128.1, 133.2, 137.8, n.b. (CB).

##### 4.3.22) Synthese von 2,2'-Bipyridyl(diphenyl)boroniumbromid ([**57**]Br)

Eine Lösung von **42** (205.9 mg, 0.84 mmol) in Toluol (5 mL) wurde auf -78 °C gekühlt. Innerhalb von 25 Minuten wurde dann eine Lösung von 2,2'-Bipyridyl (145.2 mg, 0.93 mmol) in Toluol (5 mL) langsam in der Kälte zugetropft, die Reaktionsmischung anschließend für weitere 30 Minuten gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Der gelbe Niederschlag wurde auf einer Glasfritte gesammelt, mit Toluol (2 × 10 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. [**57**]Br wurde als gelber mikrokristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 281.3 mg (84 %). Farblose Nadeln für die Einkristall-Röntgendiffraktometrie wurden aus einer Methanol-Lösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400.1 MHz): δ 7.13-7.24 (n.a., 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.26-7.37 (n.a., 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.12 (vtr, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz), 8.72 (vtr, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz), 8.97 (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz), 8.99 (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Hz). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 128.4 MHz): δ 8.5 (*h*<sub>1/2</sub> = 410 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100.6 MHz): δ 124.7, 129.6, 129.7, 130.3, 133.8, 145.6, 146.3, 147.3, n.b. (CB). MALDI-MS (DHB) *m/z*: 322.5 [100 %; **57**], 398.5 [6 %; [**57**]Br], 245.8 [4 %; **57**-Ph]. Anal. Ber. (+ H<sub>2</sub>O): C, 60.45; H, 5.07; N, 6.57. Gefunden: C, 60.70; H, 4.96; N, 6.57.

#### 4) Experimentalteil

##### 4.3.23) Synthese von 2,2'-Bipyridyl(diphenyl)boroniumhexafluorphosphat ([57]PF<sub>6</sub>)

Eine wässrige Lösung (10 mL) von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (62.0 mg, 0.38 mmol) wurde langsam bei Raumtemperatur zu einer methanolischen Lösung (10 mL) von [57]Br (152.7 mg, 0.38 mmol) zutropft, woraufhin sich sofort ein weißer Niederschlag bildete. Nach 4 h rühren wurde der Niederschlag auf einer Glasfritte gesammelt und mit Wasser (3 × 10 mL) sowie Methanol (3 × 10 mL) gewaschen. Die Ausbeute von [57]PF<sub>6</sub> war quantitativ. Kristalle für die Einkristall-Röntgendiffraktometrie wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von [57]PF<sub>6</sub> in Acetonitril erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400.1 MHz): δ 7.14-7.19 (n.a., 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.30-7.36 (n.a., 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.06 (tr, 2H, bipy), 8.65 (tr, 2H, bipy), 8.75-8.82 (n.a., 4H, bipy). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 128.4 MHz): δ 8.4 (*h*<sub>1/2</sub> = 190 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 100.6 MHz): δ 124.6, 129.4 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.2, 133.7 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 144.8, 146.1, 146.8, n.b. (CB). <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 282.3 MHz): δ -72.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 706 Hz). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 162.0 MHz): δ -144.5 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 706 Hz). Anal. Ber.: C, 56.68; H, 3.89; N, 6.01. Gefunden: C, 56.40; H, 3.93; N, 5.89.

##### 4.3.24) Synthese von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl(diphenyl)boroniumbromid ([45]Br)

Eine Lösung von **42** in Toluol (10 mL) wurde auf -78 °C abgekühlt. Hierzu gab man tropfenweise innerhalb von 25 Minuten eine Lösung von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl (867.0 mg, 4.71 mmol) in Toluol (10 mL). Die Lösung färbte sich gelb und wurde nach 30 Minuten langsam von -78 °C auf Raumtemperatur erwärmt. Der gelbe Niederschlag wurde auf einer Glasfritte gesammelt und mit Toluol (3 × 10 mL) gewaschen. Nach der Trocknung im Vakuum erhielt man [45]Br als schwach gelben, mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute: 1250.3 mg (62 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300.0 MHz): δ 2.79 (s, 6H, 2 × bipy-4,4'-Me), 7.14-7.21 (n.a., 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.27-7.33 (n.a., 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.93 (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz), 8.77 (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz), 8.82 (s, 2H, 2 × bipy-H3,3'). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 96.3 MHz): δ 8.0 (*h*<sub>1/2</sub> = 300 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75.5 MHz): δ 22.2 (2 × bipy-4,4'-CCH<sub>3</sub>), 124.7 (2 × bipy-C3,3'), 129.4 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.8, 133.7 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 144.4, 146.8, 160.3, n.b. (CB). MALDI-MS (DHB) *m/z*: 349.0 [100 %; **45**]. Anal. Ber. (+1.2 H<sub>2</sub>O): C, 63.95; H, 5.46; N, 6.21. Gefunden: C, 63.96; H, 5.16; N, 6.11.

#### 4) Experimentalteil

##### 4.3.25) Synthese von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl(diphenyl)boroniumhexafluorosphat ([45]PF<sub>6</sub>)

Eine Lösung von [45]Br (281.1 mg, 0.66 mmol) in Methanol (10 mL) wurde mit einer wässrigen Lösung (10 mL) von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (106.8 mg, 0.66 mmol) gemischt, woraufhin sich die Lösung leicht rosa färbte und ein farbloser Feststoff präzipitierte. Nach 15 h wurde der Niederschlag auf einer Glasfritte gesammelt und mit Wasser (3 x 10 mL) sowie Methanol (3 x 10 mL) gewaschen. [45]PF<sub>6</sub> wurde quantitativ als farbloser mikrokristalliner Feststoff erhalten. Kristalle für Einkristall-Röntgendiffraktometrie wurde durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von 36 in Dimethylsulfoxid erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300.0 MHz):  $\delta$  2.72 (s, 6H, 2 x bipy-4,4'-Me), 7.10-7.19 (n.a., 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.27-7.34 (n.a., 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.99 (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz), 8.94 (d, 2H, bipy), 8.98 (s, 2H, 2 x bipy-H3,3'). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 96.3 MHz):  $\delta$  7.9 (*h*<sub>1/2</sub> = 810 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  21.6 (2 x bipy-4,4'-CCH<sub>3</sub>), 123.6 (2 x bipy-C3,3'), 127.9 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.0 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.6, 132.3 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 143.1, 144.9, 158.1, n.b. (CB). <sup>19</sup>F-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 282.3 MHz):  $\delta$  -70.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 711 Hz). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 121.4 MHz):  $\delta$  -144.2 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 711 Hz). MALDI-MS (DHB) *m/z*: 349.1 [100 %; 45]. Anal. Ber.: C, 58.33; H, 4.49; N, 5.67. Gefunden: C, 58.43; H, 4.54; N, 5.61.

##### 4.3.26) Synthese von Triphenylboran (43)

**Methode A:** Eine Lösung von PhBBr<sub>2</sub> (6711.3 mg, 27.09 mmol) in Toluol (20 mL) wurde auf 40 °C erwärmt. Zu dieser Lösung wurden 2.2 Äquivalente Et<sub>3</sub>SiH (6930.3 mg, 9.62 mL, 59.60 mmol) mittels Spritze hinzugegeben und die Reaktionsmischung anschließend für 4 h bei 40 °C gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, erhielt man BPh<sub>3</sub> als weißen Feststoff. Das Produkt kann zur weiteren Aufreinigung in wenig eisgekühltem Diethylether aufgenommen und erneut auf einer Glasfritte gesammelt werden. Ausbeute: 1620.3 mg (74 %).

**Methode B:** Triethylsilan (208.1 mg, 0.29 mL, 1.79 mmol) wurde bei Raumtemperatur mittels einer Einwegspritze zu einer Lösung von Ph<sub>2</sub>BBr (399.5 mg, 1.63 mmol) in Toluol (4 mL) gegeben. Nach 20 stündigem Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und BPh<sub>3</sub> quantitativ erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400.1 MHz):  $\delta$  7.24 (vtr, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz), 7.30 (vtr, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz), 7.66 (d, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128.4 MHz):  $\delta$  67.9 (*h*<sub>1/2</sub> = 510 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  127.7, 131.5, 138.9, n.b. (CB).

#### 4) Experimentalteil

##### 4.3.27) Synthese von 1,2-Diphenyldiboran (44)

Triethylsilan (2249.5 mg, 3.09 mL, 19.35 mmol) wurde bei 0 °C mittels einer Spritze zu einer Lösung von **41** (2178.3 mg, 8.79 mmol) in Toluol (40 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt, im Vakuum stark eingengt und anschließend für 2 Tage bei -30 °C gelagert. In dieser Zeit kristallisierte [**44**]<sub>2</sub> als farblose nadelförmige Einkristalle aus. Ausbeute: 628.4 mg (79 %).

Die NMR-Spektren sind aufgrund eines in Lösung sehr schnell erfolgenden Substituentenaustauschs nicht interpretierbar.<sup>[99,100]</sup>

##### 4.3.28) Synthese von Chlor(diphenyl)boran (47)

1.5 Äquivalente Et<sub>3</sub>SiH (13442.0 mg, 18.5 mL, 115.60 mmol) wurden mittels Spritze zu einer Lösung von **46** (12240.0 mg, 10 mL, 77.07 mmol) in Toluol (40 mL) bei Raumtemperatur zugegeben. Bald nach der Zugabe bildete sich ein voluminöser farbloser Feststoff. Nach 15 h rühren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abgefiltert und das Lösungsmittel sowie alle weiteren flüchtigen Bestandteile im ÖV entfernt. **47** wurde nach fraktionierter Destillation als klare farblose Flüssigkeit isoliert (83-96 °C; 10<sup>-3</sup> mbar). Ausbeute: 4648.5 mg (60 %).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400.1 MHz): δ 7.11-7.28 (n.a., 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.89-7.96 (n.a., 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).  
<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128.4 MHz): δ 63.2 (*h*<sub>1/2</sub> = 380 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ 128.1, 133.1, 137.4, n.b. (CB).

##### 4.3.29) Synthese von Brom{bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]}boran (49)

**48** (805.4 mg, 2.52 mmol) wurde in Toluol (20 mL) gelöst und anschließend bei Raumtemperatur Et<sub>3</sub>SiH (439.5 mg, 0.6 mL, 3.78 mmol) mittels Spritze zugegeben. Nach 15 h rühren wurden das Lösungsmittel und alle weiteren flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, woraufhin **49** als weißer mikrokristalliner Feststoff zurückblieb. Ausbeute: 450.6 mg (92 %). Farblose Blöcke für die Einkristall-Röntgendiffraktometrie wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400.1 MHz): δ 0.20 (s, 18H, 2 × SiMe<sub>3</sub>), 7.51 (d, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.1 Hz), 8.05 (d, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.1 Hz). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128.4 MHz): δ 66.6 (*h*<sub>1/2</sub> = 620 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ -1.4 (2 × SiMe<sub>3</sub>), 133.1, 136.8, 146.9 (2 × CSiMe<sub>3</sub>), n.b. (CB). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 79.5 MHz): δ -4.0.

#### 4) Experimentalteil

##### 4.3.30) Synthese von Bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]-4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridylboroniumbromid ([50]Br)

4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl (547.2 mg, 2.97 mmol) wurde in Toluol (10 mL) gelöst und langsam bei -78 °C zu einer Lösung von **49** (1157.3 mg, 2.97 mmol) in Toluol (15 mL) zugetropft, woraufhin ein gelber Feststoff ausfiel. Nach 1 h bei -78 °C wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, der Feststoff auf einer Glasfritte isoliert und mit Toluol (3 × 10 mL) gewaschen. Ausbeute: 1384.8 mg (81 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400.1 MHz): δ 0.22 (s, 18H, 2 × SiMe<sub>3</sub>), 2.80 (s, 6H, 2 × bipy-4,4'-Me), 7.17 (d, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz), 7.47 (d, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz), 7.93 (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz), 8.76 (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz), 8.84 (s, 2H, 2 × bipy-H3,3'). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 128.4 MHz): δ 8.0 (*h*<sub>1/2</sub> = 520 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75.5 MHz): δ -1.2 (2 × SiMe<sub>3</sub>), 22.3 (2 × bipy-4,4'-CCH<sub>3</sub>), 124.7 (2 × bipy-C3,3'), 130.8, 133.1 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134.4 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 141.5, 144.3, 146.8, 160.3, n.b. (CB). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 59.6 MHz): δ -4.5. MALDI-MS (DHB) *m/z*: 493.8 [100 %; **50**]. Anal. Ber. (+0.5 H<sub>2</sub>O): C, 61.85; H, 6.76; N, 4.81. Gefunden: C, 61.46; H, 6.72; N, 4.79.

##### 4.3.31) Synthese von Bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]-4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridylboroniumhexafluorphosphat ([50]PF<sub>6</sub>)

Eine wässrige Lösung (10 mL) von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (110 mg, 0.67 mmol) wurde in einer Portion zu einer Lösung von **[50]Br** (386.9 mg, 0.67 mmol) in Methanol (10 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt und nach 5 Minuten bildete sich ein farbloser Niederschlag von **[50]PF<sub>6</sub>**, welcher auf einer Glasfritte gesammelt und mit Methanol (3 × 10 mL) und Wasser (3 × 10 mL) gewaschen wurde. Ausbeute: 397.2 mg (93 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300.0 MHz): δ 0.22 (s, 18H, 2 × SiMe<sub>3</sub>), 2.72 (s, 6H, 2 × bipy-4,4'-Me), 7.12 (d, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz), 7.49 (d, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz), 7.84 (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz), 8.55 (s, 2H, 2 × bipy-H3,3'), 8.61 (d, 2H, bipy, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 96.3 MHz): δ 7.9 (*h*<sub>1/2</sub> = 300 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 75.5 MHz): δ -1.2 (2 × SiMe<sub>3</sub>), 22.4 (2 × bipy-4,4'-CCH<sub>3</sub>), 124.6 (2 × bipy-C3,3'), 130.8, 133.0 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134.3 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 141.5, 143.7, 146.4, 160.1, n.b. (CB). <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 282.3 MHz): δ -73.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 707 Hz). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 59.6 MHz): δ -4.3. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 121.4 MHz): δ -144.7 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 707 Hz). MALDI-MS (DHB) *m/z*: 495.6 [100 %; **50**]. Anal. Ber.: C, 56.43; H, 6.00; N, 4.39. Gefunden: C, 56.47; H, 6.00; N, 4.24.

#### 4) Experimentalteil

##### 4.3.32) Synthese von Tris[4-(trimethylsilyl)phenyl]boran (51)

**48** (1423.6 mg, 4.45 mmol) wurde in Toluol (25 mL) gelöst. Anschließend wurde  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (1138.4 mg, 1.56 mL, 9.79 mmol) mittels Spritze hinzugegeben und die resultierende Reaktionsmischung für 2 h unter Rückfluss gekocht. Die Kristallisation setzte bereits beim Abkühlen ein. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile langsam im Vakuum entfernt. Ausbeute: 1809.3 mg (89 %). Farblose Kristalle für die Einkristall-Röntgendiffraktometrie wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. **51** kann aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta$  0.25 (s, 27H,  $3 \times \text{SiMe}_3$ ), 7.64 (d, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz), 7.84 (d, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta$  n.b..  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  -1.2 ( $3 \times \text{SiMe}_3$ ), 132.8, 138.2, 144.5 ( $3 \times \text{CSiMe}_3$ ), n.b. (CB).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 79.5 MHz):  $\delta$  -4.3.

##### 4.3.33) Synthese von Brom{bis[3-(trimethylsilyl)phenyl]}boran (54)

**53** (1338.4 mg, 4.18 mmol) wurde in Toluol (40 mL) gelöst und anschließend  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (729.7 mg, 1.0 mL, 6.28 mmol) mittels Spritze bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde für 15 h unter Rückfluss erhitzt, bevor alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bei ca.  $120\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt wurden. Man erhält **54** als rötliche ölige Flüssigkeit. Ausbeute: 1022.6 mg (63 %).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta$  0.23 (s, 18H,  $2 \times \text{SiMe}_3$ ), 7.28 (tr, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-H}_{5,5'}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz), 7.63 (d,tr, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.27$  Hz), 8.08 (d,tr, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz), 8.33 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-H}_{2,2'}$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta$  68.4 ( $h_{1/2} = 1500$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  -1.0 ( $2 \times \text{SiMe}_3$ ), 127.7, 138.4, 138.6, 139.9, 142.8, n.b. (CB).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 79.5 MHz):  $\delta$  -4.1.

##### 4.3.34) Synthese von Bis[3-(trimethylsilyl)phenyl]-2,2'-bipyridylboroniumbromid ([56]Br)

2,2'-Bipyridyl (257.7 mg, 1.65 mmol), gelöst in Toluol (15 mL), wurde langsam bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von **54** (642.4 mg, 1.65 mmol) in Toluol (15 mL) zugetropft, woraufhin sich ein gelber Feststoff bildete. Nach 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde der Niederschlag auf einer Glasfritte gesammelt und mit Toluol ( $3 \times 10$  mL) gewaschen. Zur weiteren Aufreinigung wurde der Feststoff in einer 1:1 Mischung Toluol/Methanol (je 10 mL) umkristallisiert, erneut gefiltert und mit Toluol ( $2 \times 10$  mL) gewaschen. Ausbeute: 389.5 mg (43 %).

#### 4) Experimentalteil

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 250.1 MHz):  $\delta$  0.18 (s, 18H,  $2 \times \text{SiMe}_3$ ), 7.05 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz), 7.29 (tr, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-H}_{5,5'}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz), 7.47-7.54 (n.a., 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.12-8.18 (n.a., 2H, bipy), 8.72-8.80 (n.a., 2H, bipy), 8.95-8.99 (n.a., 2H, bipy), 9.02-9.07 (n.a., 2H, bipy).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 128.4 MHz):  $\delta$  9.3 ( $h_{1/2} = 740$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100.6 MHz):  $\delta$  -1.1 ( $2 \times \text{SiMe}_3$ ), 124.6, 129.0, 130.2, 134.1, 134.6, 139.0, 141.5, 145.4, 146.2, 147.3, n.b. (CB).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 59.6 MHz):  $\delta$  -4.2.

#### 4.3.35) Synthese von Bis[3-(trimethylsilyl)phenyl]-2,2'-bipyridylboronium-hexafluorphosphat ([56]PF<sub>6</sub>)

Eine wässrige Lösung (5 mL) von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (81.1 mg, 0.50 mmol) wurde in einer Portion zu einer Lösung von [56]Br (271.3 mg, 0.50 mmol) in Methanol (5 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt und nach 5 Minuten bildete sich ein farbloser Niederschlag, welcher auf einer Glasfritte isoliert und mit Methanol ( $3 \times 10$  mL) sowie Wasser ( $3 \times 10$  mL) gewaschen wurde. Ausbeute: 281.8 mg (92 %).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400.1 MHz):  $\delta$  0.17 (s, 18H,  $2 \times \text{SiMe}_3$ ), 7.02 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz), 7.28 (tr, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-H}_{5,5'}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz), 7.41 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-H}_{2,2'}$ ), 7.53 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz), 8.06 (tr, 2H, bipy,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz), 8.66 (tr, 2H, bipy,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz), 8.78-8.80 (n.a., 4H, bipy).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 128.4 MHz):  $\delta$  8.6 ( $h_{1/2} = 250$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100.6 MHz):  $\delta$  -1.1 ( $2 \times \text{SiMe}_3$ ), 126.4, 128.7 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_{5,5'}$ ), 130.2, 134.1 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 134.5 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 138.9 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_{2,2'}$ ), 141.2, 144.8, 146.0, 146.8, n.b. (CB).  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 282.3 MHz):  $\delta$  -73.0 (d,  $^1J_{\text{PF}} = 706$  Hz).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 59.6 MHz):  $\delta$  -4.1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 162.0 MHz):  $\delta$  -144.5 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 706$  Hz). MALDI-MS (DHB)  $m/z$ : 465.2 [100 %; 56]. Anal. Ber. (+0.5  $\text{CH}_3\text{CN}$ ): C, 55.19; H, 5.67; N, 5.55. Gefunden: C, 55.23; H, 5.66; N, 5.61.

## 5) Literaturverzeichnis

- [1] C. U. Pittman, C. E. Carraher, M. Zeldin, J. E. Sheats, B. M. Culbertson, *Metal-Containing Polymeric Materials*, Plenum Press, New York, **1996**.
- [2] A. D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [3] A. S. Abd-el-Aziz, C. E. Carraher, C. U. Pittman, J. E. Sheats, M. Zeldin, *Macromolecules Containing Metal and Metal-like Elements, Vol. 1*, Wiley, Hoboken, NJ, **2003**.
- [4] I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [5] D. W. Bruce, D. O'Hare, *Inorganic Materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Toronto, **1996**.
- [6] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Riecke, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1770.
- [7] V. Weinmayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3009.
- [8] F. S. Arimoto, A. C. Haven, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6295.
- [9] M. G. Baldwin, K. E. Johnsons, *J. Polymer Sci. A* **1967**, 5, 2091.
- [10] E. W. Neuse, H. Rosenberg, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **1970**, C4, 1.
- [11] E. W. Neuse, L. Bednarik, *Macromolecules* **1979**, 12, 187.
- [12] E. W. Neuse, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1981**, A16, 3.
- [13] K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Polym. J.* **1981**, 13, 255.
- [14] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, 13, 4959.
- [15] R. N. Kapoor, G. M. Crawford, J. Mahmoud, V. V. Dementiev, M. T. Nguyen, A. F. Diaz, K. H. Pannell, *Organometallics* **1995**, 14, 4944.
- [16] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1805.
- [17] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, P. M. Macdonald, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Macromolecules* **1996**, 29, 1894.
- [18] M. J. MacLachlan, J. Zheng, K. Thieme, A. J. Lough, I. Manners, C. Mordas, R. LeSuer, W. E. Geiger, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **2000**, 19, 275.
- [19] V. S. Papkov, M. V. Gerasimov, I. I. Dubovik, S. Sharma, V. V. Dementiev, K. H. Pannell, *Macromolecules* **2000**, 33, 7107.
- [20] H. Brunner, J. Klankermayer, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601, 211.
- [21] C. E. B. Evans, A. J. Lough, H. Grondy, I. Manners, *New J. Chem.* **2000**, 24, 447.
- [22] T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, 19, 5005.
- [23] M. Herberhold, H.-D. Brendel, O. Nuyken, T. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 65.
- [24] 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.
- [25] H. Rosenberg, M. D. Rausch, 3060215, U.S. Patent, **1962**.
- [26] H. Rosenberg, 3426053, U.S. Patent, **1969**.
- [27] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 345.
- [28] D. Seyferth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, 1, 1275.
- [29] D. A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6246.
- [30] P. Nguyen, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1515.
- [31] R. D. A. Hudson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637, 47.
- [32] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5082.
- [33] M. Herberhold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1837.
- [34] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5060.
- [35] D. A. Foucher, I. Manners, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, 14, 63.

## 5) Literaturverzeichnis

- [36] C. H. Honeyman, D. A. Foucher, F. Y. Dahmen, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5503.
- [37] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1506.
- [38] I. Manners, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4311.
- [39] I. Manners, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 371.
- [40] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797.
- [41] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121.
- [42] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12683.
- [43] C. H. Honeyman, T. J. Peckham, J. A. Massey, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, 2589.
- [44] J. Massey, K. N. Power, I. Manners, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9533.
- [45] F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, J. A. Massey, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4231.
- [46] Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1995**, *16*, 637.
- [47] N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2263.
- [48] J. B. Sheridan, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1996**, *17*, 319.
- [49] P. Gómez-Elipe, P. M. Macdonald, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 762.
- [50] P. Gómez-Elipe, R. Resendes, P. M. Macdonald, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8348.
- [51] R. Resendes, J. Massey, H. Dorn, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8.
- [52] R. Resendes, A. Berenbaum, G. Stojevic, F. Jäkle, A. Bartole, F. Zamanian, G. Dubois, C. Hersom, K. Balmain, I. Manners, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 327.
- [53] T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Organometallics* **2005**, *24*, 990.
- [54] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433.
- [55] 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.
- [56] C. Elschenbroich, M. Wolf, O. Burghaus, K. Harms, J. Pebler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2173.
- [57] N. Matsumi, Y. Chujo, *Polym. J.* **2008**, *40*, 77.
- [58] P. D. Byrne, P. Müller, T. M. Swager, *Langmuir* **2006**, *22*, 10596.
- [59] H. Plenio, J. Hermann, J. Leukel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2063.
- [60] H. Plenio, J. Hermann, A. Sehring, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1820.
- [61] M. Scheibitz, J. B. Heilmann, R. F. Winter, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2005**, 159.
- [62] J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 920.
- [63] J. B. Heilmann, Y. Qin, F. Jäkle, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4802.
- [64] J. B. Heilmann, *Dissertation*, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2006**.
- [65] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 1.
- [66] W. Ruf, T. Renk, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31b*, 1028.
- [67] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48b*, 121.

## 5) Literaturverzeichnis

- [68] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, J. Rinck, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49b*, 1403.
- [69] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188.
- [70] U. D. Eckensberger, *Diplomarbeit*, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2006**.
- [71] U. D. Eckensberger, K. Kunz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 764.
- [72] M. Scheibitz, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 940.
- [73] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 1.
- [74] A. H. Ilkhechi, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1971.
- [75] T. Morawitz, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 5067.
- [76] T. Morawitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1409.
- [77] K. Ruth, S. Tüllmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6754.
- [78] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, In *NMR Basic Principles and Progress*, P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds., Springer: Berlin, Heidelberg, New York, **1978**.
- [79] I. Noviadri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713.
- [80] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584.
- [81] E. W. Post, R. G. Cooks, J. C. Kotz, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1670.
- [82] H. Rosenberg, F. L. Hedberg, Abstracts, 3rd International Symposium on Organometallic Chemistry, Munich, Germany, **1967**, p. 108.
- [83] *So führt beispielsweise die Umsetzung von [4-(trimethylsilyl)phenyl]dibromboran mit HgCl<sub>2</sub> quantitativ zur Bildung von [4-(trimethylsilyl)phenyl]dichlorboran.*
- [84] J.-M. Breunig, *Bachelorarbeit*, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2008**.
- [85] J. Rakow, *persönliche Mitteilung*.
- [86] I. Shapiro, C. O. Wilson, W. J. Lehmann, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 237.
- [87] W. J. Lehmann, C. O. Wilson, I. Shapiro, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 590.
- [88] H. C. Brown, E. F. Knights, C. G. Scouten, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7765.
- [89] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492.
- [90] W. J. Lehmann, C. O. Wilson, I. Shapiro, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1786.
- [91] W. D. Phillips, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4496.
- [92] J. Sakamoto, N. Yoshikawa, H. Takashima, K. Tsukahara, N. Kanehisa, Y. Kai, K. Matsumura, *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, m352.
- [93] U. D. Eckensberger, H.-W. Lerner, M. Bolte, *private communication* **2009**, CCDC 722373.
- [94] E. Krause, R. Nitsche, *Chem. Ber.* **1922**, *55*, 1261.
- [95] F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, 157.
- [96] J. D. Odom, T. F. Moore, R. Goetze, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 15.
- [97] M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4291.
- [98] E. Wiberg, J. E. F. Evans, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **1958**, *13b*, 263.
- [99] D. T. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2053.
- [100] R. Köster, G. Bruno, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *644*, 1.
- [101] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049.

## 5) Literaturverzeichnis

- [102] B. G. Ramsey, K. Longmuir, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1322.
- [103] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 853.
- [104] E. W. Abel, S. H. Dandegaonker, W. Gerrard, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4697.
- [105] R. Köster, P. Binger, *Inorganic Syntheses* **1974**, *15*, 149.
- [106] B. R. Gragg, W. J. Layton, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 29.
- [107] *Auch eine Umsetzung von [4-(trimethylsilyl)phenyl]dichlorboran mit 1.5 Äq. Et<sub>3</sub>SiH (33) verläuft unter Bildung eines farblosen Feststoffs. Demzufolge handelt es sich um ein allgemeines Phänomen bei der Kondensationsreaktion von Chlorboranen.*
- [108] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 901.
- [109] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2107.
- [110] M. Rottländer, N. Palmer, P. Knochel, *SYNLETT* **1996**, 573.
- [111] K. Kunz, H.-W. Lerner, M. Bolte, *private communication* **2007**, CCDC 665147.
- [112] J. F. Blount, P. Finocchiaro, D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7019.
- [113] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235.
- [114] R. H. Blessing, *Acta Cryst. Sect. A* **1995**, *51*, 33.
- [115] A. L. Spek, *Acta Cryst. Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [116] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [117] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [118] R. W. Fish, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1253.
- [119] K. Ruth, *Diplomarbeit*, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2004**.
- [120] D. Grohs, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2002**.

## 6) Anhang

## 6.1) Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Strukturelle Einteilung metallhaltiger Polymere	2
Abb. 2	Poly(ferrocenylen) <b>1</b> und ER <sub>y</sub> -verbrückte Poly(ferrocenylen)e <b>2</b>	4
Abb. 3	Borverbrückte Poly(ferrocenylen)e <b>4</b> mit 1,1'-Verknüpfungsmuster und <b>5</b> mit 1,3-Verknüpfungsmuster	5
Abb. 4	Schematischer Überblick über die Pentamethylferrocenyl-substituierten Zielmoleküle <b>I – V</b>	8
Abb. 5	Cymantrenyl-substituierte Zielmoleküle <b>VI</b> und <b>VII</b>	9
Abb. 6	Mögliche Produkte einer Reaktion von Dibromborylbenzol mit Triethylsilan	9
Abb. 7	Cyclovoltammogramme von <b>14</b> und <b>15</b>	15
Abb. 8	Molekülstruktur von <b>17</b> im Kristall	19
Abb. 9	H <sub>2</sub> O-verbrückte Dimere von <b>17</b> im Kristall	20
Abb. 10	Molekülstruktur von <b>19</b> im Einkristall	23
Abb. 11	Ausschnitt aus der Kristallpackung von <b>19</b>	23
Abb. 12	MALDI-TOF-Massenspektrum von <b>19</b>	27
Abb. 13	MALDI-TOF-Massenspektrum von <b>27</b> (Matrix: ATT)	29
Abb. 14	MALDI-TOF-Massenspektrum von <b>27</b> (Matrix: nH)	29
Abb. 15	CVs der dinuklearen Aminoborane <b>18</b> , <b>26</b> und <b>16</b>	32
Abb. 16	Ausschnitt eines COSY-NMR-Spektrums von <b>28</b>	35
Abb. 17	CV des trinuklearen Aminoborans <b>29</b>	36
Abb. 18	Bereich der olefinischen Protonen im <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung einer Umsetzung von <b>32</b> mit <i>tert.</i> -Butylacetylen	43
Abb. 19	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektren des Langzeitversuchs der Lagerung von CymBH <sub>2</sub> in THF-d <sub>8</sub> bei 70 °C	44
Abb. 20	Vergleich der NMR-Spektren von [ <b>32</b> × THF-d <sub>8</sub> ] und <b>36</b>	46
Abb. 21	Molekülstruktur von <b>36<sub>A</sub></b> im Einkristall	47
Abb. 22	Molekülstruktur von <b>37</b> im Kristall	49
Abb. 23	MALDI-TOF-Massenspektrum von [ <b>39</b> ]PF <sub>6</sub>	52
Abb. 24	Vergleich der <sup>11</sup> B{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektren von Reaktionslösungen aus PhBBr <sub>2</sub> ( <b>41</b> ) und Et <sub>3</sub> SiH ( <b>33</b> )	56
Abb. 25	<sup>11</sup> B{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum eines Kondensationsansatzes, nachdem das Lösungsmittel und weitere flüchtige Bestandteile im ÖV größtenteils entfernt wurden	58
Abb. 26	Vergleich der <sup>11</sup> B{ <sup>1</sup> H}-NMR Spektren a) der Mischung B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /B <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br; b) der Mischung B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /B <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br/PhBBr <sub>2</sub> ; c) der Mischung B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /B <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br/Ph <sub>2</sub> BBr	59
Abb. 27	Bereich der Et <sub>3</sub> SiH- bzw. Et <sub>3</sub> SiBr-Signale im <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum einer 1:1-Umsetzung von <b>41</b> mit <b>33</b>	62

## 6) Anhang

Abb. 28	Molekülstruktur von <b>[44]</b> <sub>2</sub> im Kristall	67
Abb. 29	Molekülstruktur von <b>[45]PF<sub>6</sub></b> im Kristall	69
Abb. 30	Molekülstruktur von <b>49</b> im Kristall	72
Abb. 31	Molekülstruktur von <b>51</b> im Kristall	75
Abb. 32	Bereich der aromatischen Signale des <sup>1</sup> H-NMR-Spektrums einer Reaktionslösung von <b>53</b> mit 1.5 Äq. <b>33</b> ohne Aufreinigung	76
Abb. 33	Cyclovoltammogramm von Fc <sup>#</sup> <sub>2</sub> BNMe <sub>2</sub> ( <b>16</b> )	80
Abb. 34	Übersicht über die synthetisierten Pentamethylferrocenyl-substituierten Borane	81
Abb. 35	Cymantrenyl-substituierte Bor-Verbindungen	82
Abb. 36	Addukte zwischen <b>42</b> und BH <sub>3</sub> (R = H) bzw. BH <sub>2</sub> Br (R = Br)	83
Abb. 37	Borane <b>49</b> , <b>51</b> und <b>54</b> als Belege für die Regioselektivität der Kondensationsreaktion	83

**6.2) Verzeichnis der Schemata**

Schema 1	Synthese von Poly(ferrocenylen)en ( <b>2</b> ) mittels ROP ausgehend von <i>ansa</i> -Ferrocenen ( <b>3</b> )	4
Schema 2	Polymerisation von 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen ( <b>6</b> ) zum borverbrückten Poly(ferrocenylen) <b>7</b> unter Verwendung von Triethylsilan	6
Schema 3	Produkte der elektrophilen Borylierung von Ferrocen mit 2 Äq. BBr <sub>3</sub>	7
Schema 4	Synthese der mononuklearen Verbindungen <b>14</b> und <b>15</b>	11
Schema 5	Synthese von Brom[bis(pentamethylferrocenyl)]boran <b>11</b>	16
Schema 6	Synthese von <b>16</b>	16
Schema 7	Synthese der Borinsäure <b>17</b>	18
Schema 8	Synthese des gemischt-substituierten Halogenborans <b>25</b>	24
Schema 9	Synthese von <b>26</b>	25
Schema 10	Synthese der gemischt-substituierten Borinsäure <b>27</b>	26
Schema 11	Synthese von <b>28</b>	34
Schema 12	Synthese des Aminoborans <b>29</b>	35
Schema 13	Synthese der trinuklearen Borinsäure <b>30</b>	37
Schema 14	Synthese von Cymantrenylboran <b>32</b>	40
Schema 15	Zweifache Hydroborierungsreaktion von <b>32</b> mit <i>tert.</i> -Butylacetylen	42
Schema 16	Synthese von <b>36</b>	45
Schema 17	Synthese von Cym <sub>2</sub> BNMe <sub>2</sub> ( <b>37</b> )	48
Schema 18	Synthese des Boroniumbromids [ <b>39</b> ]Br	50
Schema 19	Umsalzung von [ <b>39</b> ]Br zu [ <b>39</b> ]PF <sub>6</sub>	51
Schema 20	Synthese von Brom(diphenyl)boran ( <b>42</b> )	54
Schema 21	Übersicht über die verschiedenen Reaktionspfade bei der Umsetzung von PhBBr <sub>2</sub> ( <b>41</b> ) mit Et <sub>3</sub> SiH ( <b>33</b> )	55
Schema 22	Quantenchemisch berechnete Zwischenstufe der Kondensationsreaktion <sup>[85]</sup> von PhB(H)Br zu Ph <sub>2</sub> BBr	58
Schema 23	Bildung von [ <b>44</b> ] <sub>2</sub> ausgehend von einem postulierten Addukt zwischen Ph <sub>2</sub> BBr und BH <sub>3</sub>	60
Schema 24	Synthese von Ph <sub>2</sub> BCl ( <b>47</b> )	65
Schema 25	Synthese von <b>49</b>	71
Schema 26	Synthese von <b>51</b>	74
Schema 27	Synthese von <b>54</b>	76
Schema 28	Synthese von [ <b>56</b> ]PF <sub>6</sub>	77
Schema 29	Kondensation von <b>10</b> zu <b>11</b>	79
Schema 30	Zugängliche Phenylborane über die Reaktion von PhBBr <sub>2</sub> ( <b>41</b> ) mit Et <sub>3</sub> SiH ( <b>33</b> )	82
		108

### 6.3) Tabellenverzeichnis

Tab. 1	NMR-Daten der Verbindungen <b>14</b> und <b>15</b>	14
Tab. 2	Chemische Verschiebungen von <b>16</b> im Vergleich zu <b>11</b>	17
Tab. 3	Chemische Verschiebungen der Borinsäure <b>19</b> im Vergleich zum Aminoboran <b>18</b>	21
Tab. 4	NMR-Daten von <b>30</b>	38
Tab. 5	NMR-Daten von <b>[45]PF<sub>6</sub></b>	64
Tab. 6	Ausgewählte Strukturparameter von <b>[44]<sub>2</sub></b>	68
Tab. 7	Ausgewählte Strukturparameter von <b>[45]PF<sub>6</sub></b>	69
Tab. 8	NMR-Daten von <b>[50]PF<sub>6</sub></b>	73
Tab. 9	Vergleich der Diederwinkel in den Triorganylboranen <b>51</b> , <b>43</b> und <b>52</b>	75
Tab. 10	Chemische Verschiebungen von <b>[56]PF<sub>6</sub></b>	78
Tab. 11	Referenzwerte der deuterierten Lösungsmittel bei NMR-Messungen	85

**6.4) Kristallstrukturdaten****6.4.1) Kristallstrukturdaten von  $\text{Fc}^{\#}_2\text{BOH}$  (17)**

Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{BFe}_2\text{O}_2$	
Formula weight	556.14	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 8.2304(6)$ Å	$\alpha = 98.643(6)^\circ$
	$b = 12.4285(9)$ Å	$\beta = 94.324(6)^\circ$
	$c = 13.8890(10)$ Å	$\gamma = 90.250(6)^\circ$
Volume	1400.42(18) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.319 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.060 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	588	
Crystal size	0.37 x 0.34 x 0.13 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.55 to 25.66°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	23519	
Independent reflections	5216 [R(int) = 0.0415]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8745 and 0.6951	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5216 / 3 / 335	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.037	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0896	
R indices (all data)	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0928	
Largest diff. peak and hole	0.514 and -0.414 e.Å <sup>-3</sup>	

## 6) Anhang

### 6.4.2) Kristallstrukturdaten von $\text{Fc}_2\text{BOH}$ (19)

Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BFe}_2\text{O}$
Formula weight	397.86
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 7.5471(11)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.4299(11)$ Å $\beta = 105.671(11)^\circ$ $c = 10.6247(14)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	805.24(18) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.641 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.803 mm <sup>-1</sup>
F(000)	408
Crystal size	0.23 x 0.12 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.42 to 25.57°
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	4533
Independent reflections	1499 [R(int) = 0.0485]
Completeness to theta = 25.00°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9152 and 0.6818
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1499 / 0 / 86
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.142
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1206
R indices (all data)	R1 = 0.0578, wR2 = 0.1233
Extinction coefficient	0.027(4)
Largest diff. peak and hole	0.696 and -0.491 e.Å <sup>-3</sup>

## 6) Anhang

### 6.4.3) Kristallstrukturdaten von Cym<sub>2</sub>BBr (36)

Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> BBrMn <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Formula weight	496.82
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	$a = 12.3192(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.6324(7) \text{ \AA}$ $\beta = 96.661(6)^\circ$ $c = 22.7600(18) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	3518.0(4) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.876 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.736 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1936
Crystal size	0.13 x 0.09 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.35 to 25.03°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	19331
Independent reflections	6189 [R(int) = 0.1091]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9290 and 0.6423
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6189 / 0 / 469
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.853
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1016
R indices (all data)	R1 = 0.1218, wR2 = 0.1210
Largest diff. peak and hole	0.815 and -0.679 e.Å <sup>-3</sup>

## 6) Anhang

### 6.4.4 Kristallstrukturdaten von Cym<sub>2</sub>BNMe<sub>2</sub> (37)

Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> BMn <sub>2</sub> NO <sub>6</sub>
Formula weight	460.99
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions	$a = 6.9727(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.4166(7) \text{ \AA}$ $\beta = 101.853(4)^\circ$ $c = 14.9855(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	1883.31(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.626 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.376 mm <sup>-1</sup>
F(000)	928
Crystal size	0.29 x 0.25 x 0.25 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.55 to 25.59°
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -22 ≤ k ≤ 22, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	24016
Independent reflections	3523 [R(int) = 0.0593]
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7249 and 0.6911
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3523 / 0 / 255
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.030
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0605
R indices (all data)	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0626
Largest diff. peak and hole	0.275 and -0.329 e.Å <sup>-3</sup>

## 6) Anhang

### 6.4.5 Kristallstrukturdaten von (PhBH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ([44]2)

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> B <sub>2</sub>	
Formula weight	179.85	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 6.1502(14) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 5.0743(8) Å	$\beta = 96.589(18)^\circ$
	<i>c</i> = 17.794(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	551.6(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.083 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.058 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	192	
Crystal size	0.32 x 0.24 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.65 to 25.61°	
Index ranges	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 21	
Reflections collected	3485	
Independent reflections	1034 [R(int) = 0.0610]	
Completeness to theta = 25.00°	99.5 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9931 and 0.9817	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1034 / 0 / 73	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.094	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0838, wR2 = 0.2320	
R indices (all data)	R1 = 0.1085, wR2 = 0.2539	
Extinction coefficient	0.03(2)	
Largest diff. peak and hole	0.912 and -0.237 e.Å <sup>-3</sup>	

## 6) Anhang

### 6.4.6) Kristallstrukturdaten von [45]PF<sub>6</sub>

Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> BF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P
Formula weight	494.22
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
Unit cell dimensions	$a = 6.3547(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.7713(10) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 17.968(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	1115.7(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.471 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.189 mm <sup>-1</sup>
F(000)	508
Crystal size	0.38 x 0.35 x 0.32 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.08 to 27.52°
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 6, -10 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	4186
Independent reflections	2544 [R(int) = 0.0370]
Completeness to theta = 25.00°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9420 and 0.9316
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2544 / 0 / 157
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0394, wR2 = 0.1068
R indices (all data)	R1 = 0.0407, wR2 = 0.1081
Absolute structure parameter	0.10(11)
Extinction coefficient	0.034(6)
Largest diff. peak and hole	0.250 and -0.269 e.Å <sup>-3</sup>

## 6) Anhang

### 6.4.7) Kristallstrukturdaten von [57]Br

Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> BBrN <sub>2</sub> O	
Formula weight	419.12	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
Unit cell dimensions	a = 6.1975(6) Å	α = 90°
	b = 18.1017(16) Å	β = 90°
	c = 34.893(4) Å	γ = 90°
Volume	3914.5(7) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.422 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.114 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1712	
Crystal size	0.34 x 0.14 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.54 to 25.07°	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -21 ≤ k ≤ 18, -41 ≤ l ≤ 35	
Reflections collected	12073	
Independent reflections	3442 [R(int) = 0.0777]	
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7562 and 0.5334	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3442 / 3 / 253	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.029	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0727, wR2 = 0.1746	
R indices (all data)	R1 = 0.1051, wR2 = 0.1933	
Extinction coefficient	0.0050(9)	
Largest diff. peak and hole	1.571 and -0.988 e.Å <sup>-3</sup>	

## 6) Anhang

### 6.4.8) Kristallstrukturdaten von [57]PF<sub>6</sub>

Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> BF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P
Formula weight	466.16
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	$a = 6.2812(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.4608(7) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 34.647(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	2058.9(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.504 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.200 mm <sup>-1</sup>
F(000)	952
Crystal size	0.32 x 0.31 x 0.25 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.45 to 26.02°
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 6, -10 ≤ k ≤ 11, -42 ≤ l ≤ 36
Reflections collected	8934
Independent reflections	4044 [R(int) = 0.0506]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9417 and 0.9188
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4044 / 0 / 290
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.915
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0766
R indices (all data)	R1 = 0.0596, wR2 = 0.0829
Absolute structure parameter	0.00(12)
Extinction coefficient	0.0150(10)
Largest diff. peak and hole	0.202 and -0.231 e.Å <sup>-3</sup>

## 6) Anhang

### 6.4.9) Kristallstrukturdaten von (pTMSPH)<sub>2</sub>BBr (49)

Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> BBrSi <sub>2</sub>
Formula weight	389.29
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
Unit cell dimensions	a = 8.8074(9) Å      α = 90° b = 16.8022(16) Å    β = 90° c = 7.2368(8) Å      γ = 90°
Volume	1070.93(19) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.207 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.026 mm <sup>-1</sup>
F(000)	404
Crystal size	0.37 x 0.26 x 0.22 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.64 to 25.66°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 20, -8 ≤ l ≤ 7
Reflections collected	7604
Independent reflections	2009 [R(int) = 0.0467]
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6641 and 0.5210
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2009 / 0 / 103
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0650
R indices (all data)	R1 = 0.0266, wR2 = 0.0656
Absolute structure parameter	0.479(10)
Extinction coefficient	0.0129(18)
Largest diff. peak and hole	0.260 and -0.293 e.Å <sup>-3</sup>

## 6) Anhang

### 6.4.10) Kristallstrukturdaten von 51

Empirical formula	$C_{27}H_{39}BSi_3$
Formula weight	458.66
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Hexagonal
Space group	$R\bar{3}2$
Unit cell dimensions	$a = 13.4014(14)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.4014(14)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 14.2004(16)$ Å $\gamma = 120^\circ$
Volume	$2208.7(4)$ Å <sup>3</sup>
Z	3
Density (calculated)	1.035 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.173 mm <sup>-1</sup>
F(000)	744
Crystal size	0.41 x 0.35 x 0.27 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.79 to 25.80°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	3752
Independent reflections	541 [R(int) = 0.0366]
Completeness to theta = 25.00°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9549 and 0.9326
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	541 / 6 / 65
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.175
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1278, wR2 = 0.3221
R indices (all data)	R1 = 0.1278, wR2 = 0.3221
Absolute structure parameter	-1.9(18)
Extinction coefficient	0.038(13)
Largest diff. peak and hole	0.557 and -0.509 e.Å <sup>-3</sup>

## 6) Anhang

### 6.5) Vollständige Publikationsliste

#### 6.5.1) Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Journalen

Hans-Wolfram Lerner, Frauke Schödel, David Eckensberger, Michael Bolte – *Acta Cryst.* **2004**, E60, o863.

U. David Eckensberger, Kerstin Kunz, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner and Matthias Wagner – *Organometallics* **2008**, 27(4), 764.

U. David Eckensberger; Hans-Wolfram Lerner; Michael Bolte - *Acta Cryst.* **2008**, E64, o1806

#### 6.5.2) Tagungsteilnahmen

4. Ferrocen-Tagung; 25.-26. Februar 2006 in Frankfurt am Main

36. Borchemiker-Treffen; 29.09.-01.10.2006 in St. Andreasberg/Oberharz

Diskussionsbeitrag: „Triethylsilanvermittelte Kupplungsreaktion borylierter Arylsysteme“

5. Ferrocen-Tagung; 25.-27. Februar 2007 in Kaiserslautern

Vortrag: “Synthesis of new Compounds for Ferrocene-containing Polymers”

235<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society, 6.-10.04.2008, New Orleans, Louisiana, USA

Vortrag: “Poly(ferrocenylene)s with tricoordinated boron bridges”

38. Borchemiker-Treffen; 10-12. Oktober 2008 in Blaubeuren

Diskussionsbeitrag: “Mechanistische Untersuchungen der Reaktion  $\text{PhBBr}_2 \rightarrow \text{Ph}_2\text{BBr}$ ”

## 6.6) Tabellarischer Lebenslauf

### Persönliche Informationen

Name: Urs David Eckensberger  
Adresse: Siemensstrasse 1  
60594 Frankfurt am Main  
Geburtsdatum und -ort: 01.06.1979, Saarbrücken  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### Ausbildung

1985 – 1986	Mühlenau Grundschule Berlin
1986 – 1989	Albert-Schweitzer-Grundschule Dudweiler
1989 – 1998	Otto-Hahn-Gymnasium Saarbrücken
06/1998	Zeugnis der allgemeinen Hochschulreife
1999 – 2002	Grundstudium Diplom-Chemie; Goethe-Universität Frankfurt am Main
2002 – 2005	Hauptstudium Diplom-Chemie; Goethe-Universität Frankfurt am Main
10/2005 – 04/2006	Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. M. Wagner, Goethe-Universität Frankfurt am Main; Titel: „Synthese und Reaktivität von Dibromborylpentamethylferrocen“
06/2006 – 04/2009	Doktorarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. M. Wagner, Goethe-Universität Frankfurt am Main; Titel: „Untersuchungen zur Reaktivität der Kondensationsreaktion dihalogenborylierter aromatischer Verbindungen mit Triethylsilan“

## 6.7) Danksagung

An erster Stelle gebührt mein Dank **Prof. Dr. Matthias Wagner** für seine intensive Betreuung und die vielen Möglichkeiten die er mir bot, auf verschiedenen Tagungen auch die (wissenschaftliche) Welt außerhalb des Instituts kennen zu lernen. Ferner danke ich ihm für seine fördernde aber auch fordernde Art, mit der er mich stets von neuem motivieren konnte.

Dr. Hans-Wolfram Lerner danke ich für seinen steten Einsatz zum Wohle des Arbeitskreises und seinen anscheinend unerschöpflichen Fundus an Tipps, Hinweisen und Anekdoten auch oder eben gerade neben den Laborthemen.

Ein Dank geht natürlich auch an die vielen Mitarbeiter in den analytischen Abteilungen, ohne die das Leben eines Doktoranden doch deutlich schwieriger wäre. Daher danke ich Frau Hannelore Brill für die Aufnahme der MALDI-TOF-Massenspektren, Frau Marianne Christof für die Durchführung der Elementaranalysen und den Herren Reinhard Olbrich und Dr. Johannes Zimmermann für die Unterstützung bei den NMR-Messungen.

Für die Durchführung und Auswertung der kristallographischen Untersuchungen danke ich im Besonderen Herrn Dr. Michael Bolte.

Ein besonderer Dank gebührt meinem langjährigen Laborkollegen Kai Ruth, mit dem ich so manche lustige wie auch ernste Stunde geteilt habe, aber mit dem es nie langweilig wurde! Zudem sei auch den Laborkollegen Daniel Franz und Vasco Thiel für die gute Gemeinschaft gedankt, mit denen die gemeinsame Zeit im Labor zwar kürzer aber doch nicht minder angenehm ausfiel.

Daneben danke ich, in loser und vollkommen willkürlicher Folge, Anna Schnurr, Kerstin Kunz, Hannes Vitze, Andreas Lorbach, Thorsten Morawitz, Theresa Kückmann, Franz Dornhaus, Dr. Alexandro Sanchez Perucha, Dr. Elena Mustenek, Dr. Songsong Bao, Deniz Güclü, Florian Blasberg, Frank Meyer-Wegner und Ngoc Hien Phan, für das gute und freundschaftliche Klima des Arbeitskreises, was die gefühlte Zeit der Promotion doch wesentlich verkürzt hat.

Aber auch den guten Seelen des Arbeitskreises Inge Säger, Frauke Schödel, Martina Nuhn und Birgit Dissinger sei gedankt.

## 6) Anhang

Den (ehemaligen und aktuellen) aktiven Mitgliedern des JungChemikerForums Frankfurt Dominik Margraf, Kerstin Kunz, Deniz Akalay, Hannes Vitze, Sebastian Scheuermann, Andreas Lill, Felicitas von Rekowski, Claas Hoffend, Estera Januszewski, Adelina Reichert, Sebastian Popp, Nadine Rademacher, Peter Trojanowski, Natalie Umierski, Denise Schütz und allen anderen, die tatkräftig mit anpacken, danke ich für die vielen Stunden und Erfahrungen bei der Planung und Umsetzung von Veranstaltungen.

Ein ganz besonderer und mein herausragender Dank gilt natürlich meinen guten Freunden Linda Kaufmann, Sebastian Scheuermann, Stefan Ullrich, Michael Osburg und Regina Mertens. Danke für eure Freundschaft und manch abwechslungsreiche Stunde innerhalb und außerhalb des Labors.

Meinen Eltern danke ich abschließend für die Unterstützung, die sie mir über all die Jahre des Studiums und auch während der Promotion haben zukommen lassen. Meiner Schwester Jessica danke ich darüber hinaus für viele fröhliche Stunden, in denen wir die Welt um uns herum vergessen konnten und oft auch viel zu lachen hatten.

Zu guter Letzt bleibt noch der Person zu danken, der ich diese Arbeit gewidmet habe, und zu sagen, was ich mit Worten im Grunde nicht auszudrücken vermag:

Meiner großen Liebe, Silke – Ohne dich, wäre ich hier nie angekommen!

## 6.8) Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation

**„Untersuchungen zur Reaktivität der Kondensationsreaktion dihalogenborylierter  
aromatischer Verbindungen mit Triethylsilan“**

selbständig angefertigt habe und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Frankfurt am Main, den.....

.....

U. David Eckensberger

6) Anhang

## 6.9) Erklärung

### ERKLÄRUNG

Ich erkläre hiermit, dass ich mich bisher keiner Doktorprüfung unterzogen habe.

Frankfurt am Main, den.....

.....

U. David Eckensberger

*Die Kunst ist, einmal mehr aufzustehen, als man umgeworfen wird.*

Winston Churchill (1874-1965), britischer Staatsmann und Premierminister