

**Elektronenarme
2,3-Dihydro-1,3-diborol(yl)–Komplexe
von Ruthenium und Iridium**

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT
DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKERIN BETTINA BACH
AUS OBERNDORF

2003

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT
DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKERIN BETTINA BACH
AUS OBERNDORF
2003

**Elektronenarme
2,3-Dihydro-1,3-diborol(yl)–Komplexe
von Ruthenium und Iridium**

Gutachter: Prof. Dr. Walter Siebert
Prof. Dr. Gerald Linti

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 06. 2003

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Walter Siebert, danke ich sehr herzlich für die gewährte Freiheit bei der Bearbeitung des interessanten Themas. Seine stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft waren mir eine große Hilfe.

Für meine Eltern

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

(Sir Isaac Newton)

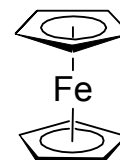
INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	6
3	Beschreibung der Ergebnisse	8
3.1	Elektronenarme (η^5-Pentamethylcyclopentadienyl)(η^5-2,3-dihydro-1,3-diboroly)ruthenium-Komplexe (2)	9
3.1.1	Koordination von Liganden an 2	9
3.1.1.1	Umsetzung mit den Phosphanen PH_3 , PH_2Ph , PMe_3 , PPh_3	10
3.1.1.2	Wechselwirkung von 2 mit Nitrilen	16
3.1.1.3	Oxidative Additionsreaktionen an 2	18
3.1.1.4	Bildung und Folgereaktionen von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-(2,3-dihydro-1,3-diboroly)rutheniumsulfid (5a)	20
3.1.2	Einbau von Heteroatomen und Elementgruppierungen in 2	22
3.1.2.1	Bildung und Struktur von 1,2-Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-1,2- μ -hydrido-1,2-diruthenium-3,4,5,6,7-pentamethylcyclopentadienyl)-3,4,6-tricarbaheptaboran (6a).....	23
3.1.2.2	Aufbau von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(2,4,5-tricarba-3-thiahexaboranyl)ruthenium-Komplexen durch Umsetzung von 2 mit H_2S	29
3.1.2.3	Umsetzung von 2 mit den Heterokumulenen CO_2 , CS_2 und COS ..	33
3.1.2.4	Reaktionen von Phosphor mit 2a , c	39
3.1.2.5	Versuche zum Aufbau eines $\text{C}_3\text{B}_2\text{P}$ -Ringes	43
3.1.2.6	Insertion von Phosphaacetylen in 2a	44
3.1.3	Aufstockung des Sandwich-Komplexes 2 unter Bildung von Mehrfachdeckern	47
3.1.3.1	Reaktivität von 2 gegenüber $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$, $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{PtCl}_2$ und $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{PdCl}_2$	48

3.1.3.2	Darstellung von Bis{[μ , η^5 -pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium]-iridiumchlorid] (19a).....	49
3.2	Versuche zur Synthese eines homologen (η^5-2,3-Dihydro-1,3-diborolyl)osmium-Komplexes	57
3.3	(η^5-2,3-Dihydro-1,3-diborol)-Komplexe des Iridiums	58
3.3.1	Dimere 2,3-Dihydro-1,3-diboroliridiumchloride (24)	59
3.3.2	Umsetzung von 24 mit CpLi	62
4	Zusammenfassung	64
5	Experimenteller Teil.....	70
5.1	Allgemeines	70
5.2	Ausgangsverbindungen.....	71
5.3	Beschreibung der Versuche	72
6	Verwendete Abkürzungen.....	96
7	Literaturverzeichnis.....	99
8	Anhang.....	104
8.1	Kristallstrukturdaten	104
8.2	Spektrenanhang	106

1 Einleitung

Mit der unerwarteten Synthese von Ferrocen bei der Umsetzung von FeCl_3 mit CpMgBr durch Pauson und Kealy^[1] im Jahre 1951 und der darauffolgenden Strukturaufklärung durch Fischer^[2a] und Wilkinson^[2b] begann die stürmische Entwicklung der Chemie einer neuen Verbindungsklasse – der Metallocene.



Darunter versteht man Komplexverbindungen, in denen cyclische Liganden an Metallatome gebunden sind, wobei jedes Gerüstatom der Ringe in bindender Wechselwirkung mit dem Metall steht. Seither wurden zahlreiche Cyclopentadienyl-Liganden, Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe synthetisiert sowie ihre Strukturen und Bindungsverhältnisse ausführlich untersucht.

Abb. 1: Ferrocen

Der stete Aufschwung, den die Metallocenchemie seit ihrer nunmehr fünf Jahrzehnte zurückliegenden Pionierzeit erlebt, ist vor allem bedingt durch ihre große Bedeutung für die homogene Katalyse bei der Darstellung von Polyolefinen.^[3] Darüber hinaus ist das Studium der Chemie und der Bindungsverhältnisse metallorganischer Komplexe von grundsätzlichem Interesse, nicht zuletzt auch um ein tieferes mechanistisches Verständnis für enzymatische Prozesse zu erhalten, an denen reaktive Metallzentren oft entscheidend beteiligt sind. Vergleichsweise jung dagegen ist die Anwendung metallorganischer Verbindungen in verschiedenen Bereichen der Materialforschung zur Erzeugung neuer Werkstoffe und Verbundmaterialien. Die Suche nach Materialien mit neuartigen physikalischen Eigenschaften und nach Modellverbindungen für den durch metallorganische Systeme unterstützten Elektronentransport hat in den letzten Jahren zur Darstellung einer Vielzahl von mehrkernigen Übergangsmetall-Komplexen geführt. Die hervorragende thermische Beständigkeit der Ferroceneinheit und ihre interessanten physikalischen Eigenschaften wie das Redoxverhalten sind der Grund für Bemühungen, diese in polymere Strukturen einzubinden (**A**).^[4,5] Kettensteife Polymere, in denen die Cyclopentadienyleinheiten stapelförmig angeordnet und abwechselnd über ein Eisenatom und eine Naphthalineinheit miteinander verbunden sind (**B**), wurden von M. Rosenblum synthetisiert.^[6] Mit Iod dotiert weisen sie eine Leitfähigkeit entlang der Stapelachse von $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf.

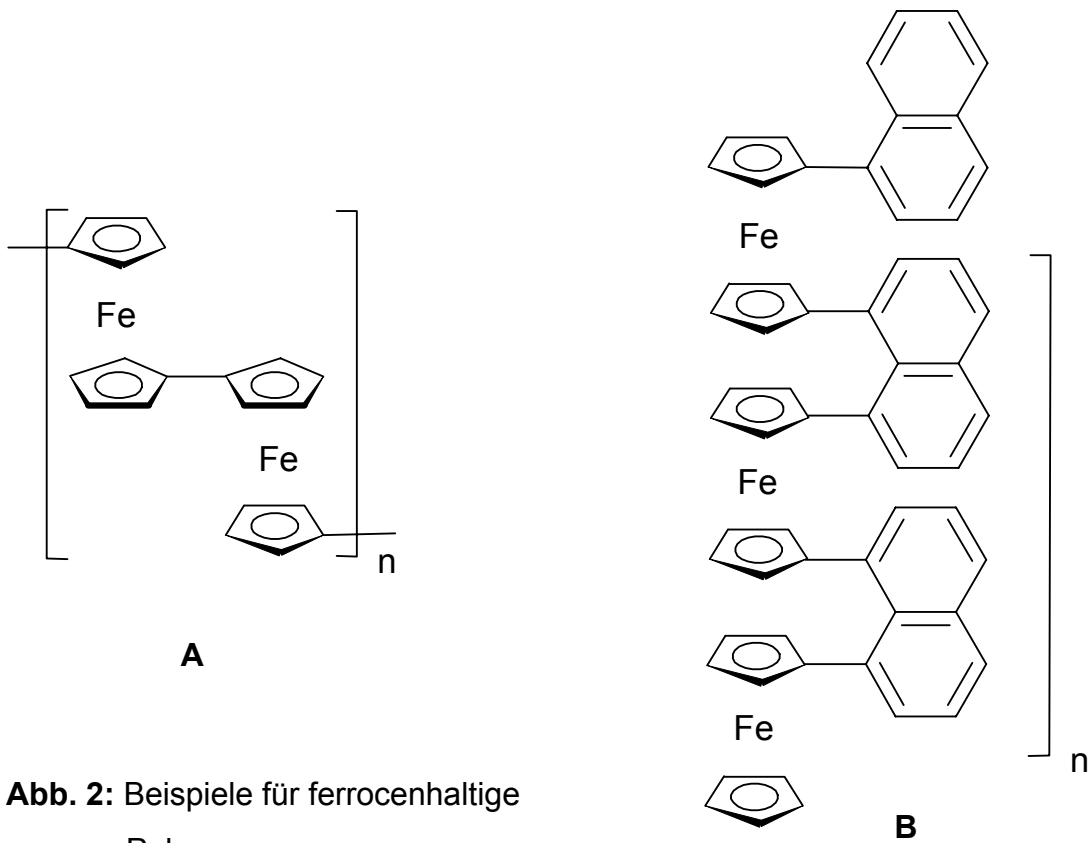


Abb. 2: Beispiele für ferrocenhaltige Polymere

Erste Hinweise auf die Existenz von Mehrfachdecker-Sandwichkomplexen gab eine genaue Untersuchung^[7] der Massenspektren von Ferrocen und Nickelocen, in denen die Kationen $[(C_5H_5)_3Fe_2]^+$ und $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$ nachgewiesen wurden. Werner und Salzer gelang im Jahre 1972 durch die Umsetzung von Nickelocen mit HBF_4 die erste Synthese eines Tripeldecker-Komplexes,^[8] der durch Kristallstrukturanalyse bewiesen^[9] und chemisch untersucht wurde. In $[Cp_3Ni_2]^+$ ist ein Cyclopentadienyl-

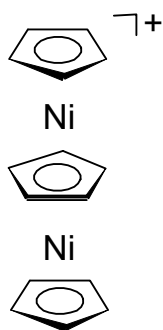


Abb. 3: $[Cp_3Ni_2]^+$

Ring als Brückenligand von zwei $CpNi$ -Fragmenten bifacial koordiniert. Damit wurde die klassische Doppeldecker-Sandwichchemie in Richtung auf Oligodecker erweitert.

Mit rein carbacyclischen Brückenliganden ließ sich eine weitere Aufstockung allerdings nicht verwirklichen – erst der Einsatz borhaltiger Heterocyclen gab diesem Gebiet entscheidende Impulse. Diese weisen durch die Bor-Atome im planaren Ringgerüst ausgeprägte Elektronenakzeptoreigenschaften auf, was den heterocyclischen Liganden eine erhöhte Fähigkeit zu bifacialer Koordination an Metallatome verleiht.^[10, 11, 12]

Das erste Beispiel hierfür ist der 1973 von Grimes et al. beschriebene CpCo(C₂B₃)CoCp-Tripeldecker **C**, in dem der im freien Zustand nicht existente 1,2,3-Triboracyclopenten-Ring als Brückenligand wirkt.^[13] Unsere Arbeitsgruppe synthetisierte zahlreiche CpM(C₃B₂)M'Cp-Tripeldeckerkomplexe^[14] mit 2,3-Dihydro-1,3-diboroly-Brückenliganden, darunter auch den ersten Tripeldecker mit zwei unterschiedlichen Metallzentren (**D**).^[15]

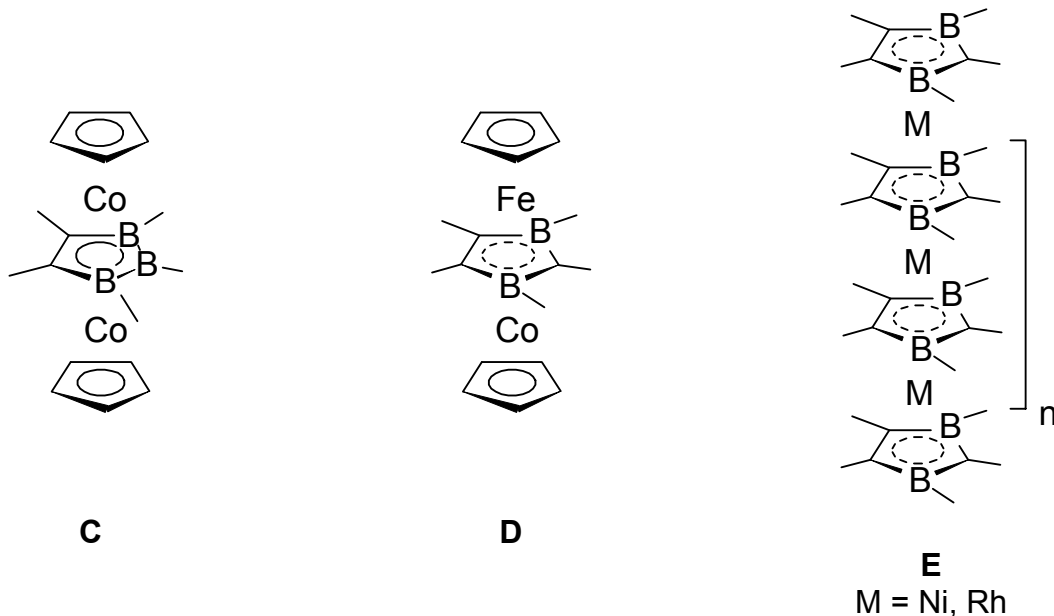


Abb. 4: Tripel- und Oligodecker-Komplexe mit Borheterocyclen

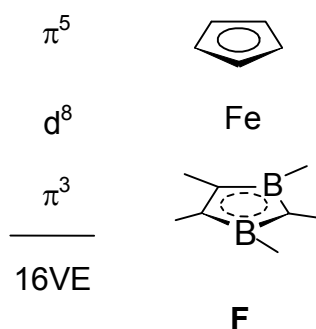
Der Aufbau viellagiger Sandwichverbindungen setzte sich in der Darstellung von Tetra-^[16], Penta-^[17] und Hexadeckern^[11] fort und fand seinen Höhepunkt in der Synthese polymerer 2,3-Dihydro-1,3-diboroly-nickel und -rhodium-Stapelverbindungen (**E**).^[18, 19] Diese besitzen mit M = Nickel entlang der Stapelachse Halbleiter- und mit M = Rhodium Isolatoreigenschaften.^[20]

Parallel zu den vielfältigen präparativen und analytischen Ergebnissen der metallbororganischen Chemie wurden neue Erklärungsmodelle entwickelt, um Aussagen über Stabilität und Struktur von Metallkomplexen treffen zu können.

Die Clusterregeln nach *Wade* und *Mingos*^[21] erlauben Voraussagen über die Geometrie in Abhängigkeit von der Anzahl an Gerüst-Atomen und -elektronen. Demnach kann ein reguläres Dreieck-Polyeder mit n Ecken (2n + 2) Gerüstelektronen (GE) in (n + 1) Molekülorbitalen aufnehmen unter Ausbildung einer

closo-Struktur. Für $(2n + 4)$ GE ergibt sich eine *nido*-Struktur, die sich durch eine fehlende Ecke von der $(n + 1)$ *closo*-Struktur unterscheidet. Sind $(2n + 6)$ GE vorhanden, so bildet sich eine *arachno*-Struktur aus, bei der zwei Ecken des regulären *closo*-Polyeders unbesetzt sind.

Die π -Komplex-Betrachtungsweise argumentiert mit der 18 VE-Regel von Sidgwick^[22] und deren Erweiterung für Oligodecker.^[23] Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Anzahl an Valenzelektronen (VE) und der Stabilität von Übergangsmetallkomplexen. Stabile Komplexe liegen dann vor, wenn alle leeren Metall-Valenzorbitale mit besetzten Ligandenorbitalen entsprechender Symmetrie eine bindende Wechselwirkung eingehen. Daher werden für Sandwichverbindungen 18 VE, für Tripeldecker 30 VE und für jede zusätzliche Metall-Ligand-Einheit weitere 12 VE benötigt, um stabile Verbindungen zu erhalten. Das Metall erreicht hierdurch formal die Elektronenkonfiguration des im Periodensystem folgenden Edelgases.



In der Literatur sind nur wenige metallorganische Eisenverbindungen bekannt, welche die 18 VE-Regel nicht erfüllen. Ein solches Beispiel stellt Verbindung **F** dar.^[24,25] Sie besitzt formal 16 Valenzelektronen ($\pi^5 + d^8 + \pi^3$), weist jedoch eine ungewöhnlich hohe thermische Stabilität auf. Erstaunlich ist, dass das formal zu **F** isoelektronische Ferrocen-Dikation bisher nicht beobachtet wurde.

Um die Struktur und die überraschende Stabilität von **F** zu erklären, wurden *Extended Hückel*-Rechnungen durchgeführt, die ein halbquantitatives Bild der Bindungssituation liefern. Hieraus geht hervor, dass neben den beiden π -Orbitalen des Diborolyne-Rings auch die Elektronendichten zweier σ -Bindungen an der Stabilisierung des Komplexes beteiligt sind. Das MO der B-C-Bindungen ist von seiner Energie und Symmetrie her in der Lage, durch das d_{xz} -Metallorbital stabilisiert zu werden, welches keine Wechselwirkung mit den π -Orbitalen des Liganden hat.

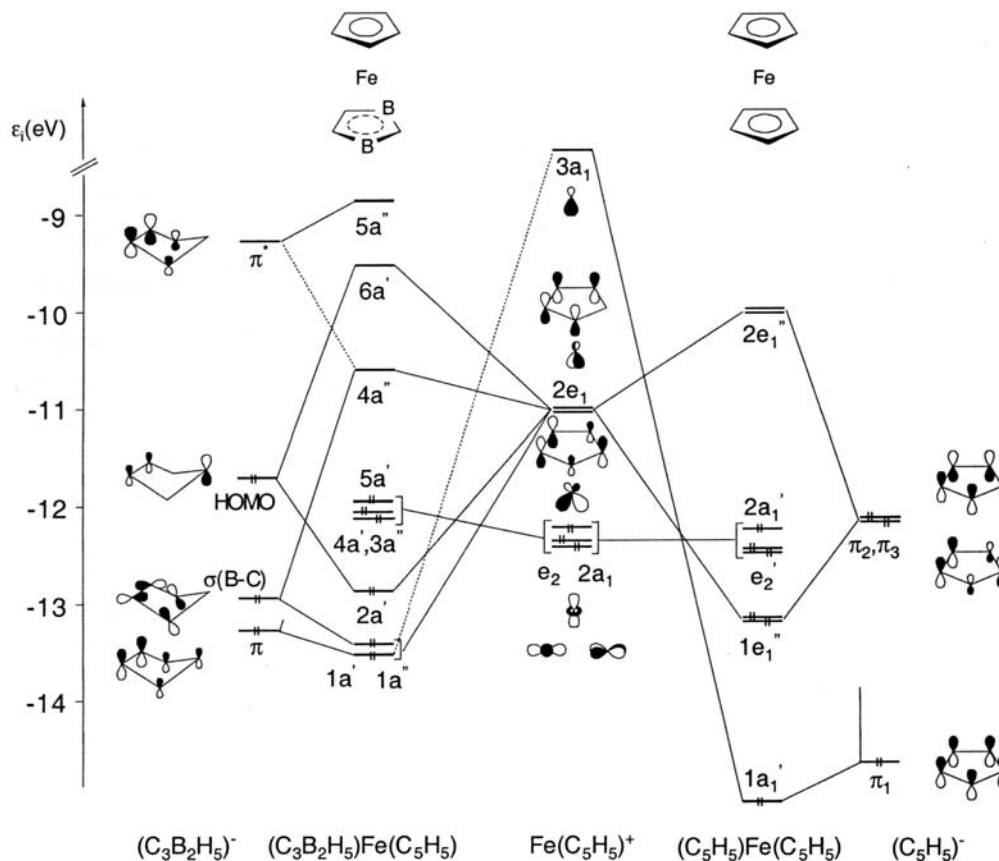


Abb. 5: Qualitatives MO-Schema der Grenzorbitale von $(C_3B_2H_5)Fe(C_5H_5)$ und Ferrocen

Eine bessere Überlappung der Orbitale wird durch die gefaltete Struktur des Diborolyli-Rings ermöglicht, der Winkel zwischen den Ebenen beträgt im Eisen-Komplex 41.3° .^[26] Berechnungen ergeben eine Stabilisierung um 9.8 kcal/mol gegenüber der planaren Konformation des Grundkörpers.

Obwohl sich so formal eine 18 VE-Verbindung ergibt ist eine gewisse Elektronenarmut dadurch vorhanden, dass das HOMO von **F** höher liegt als bei Ferrocen.^[25]

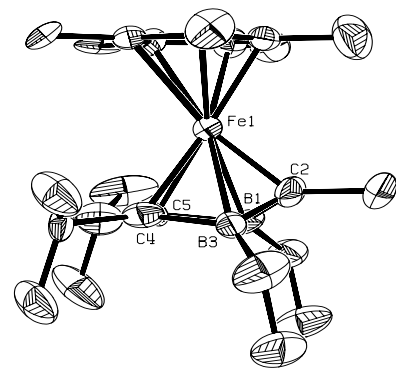
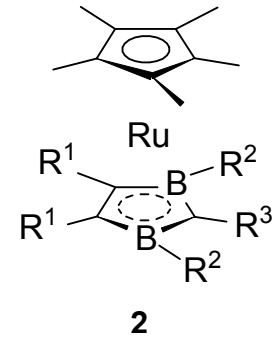


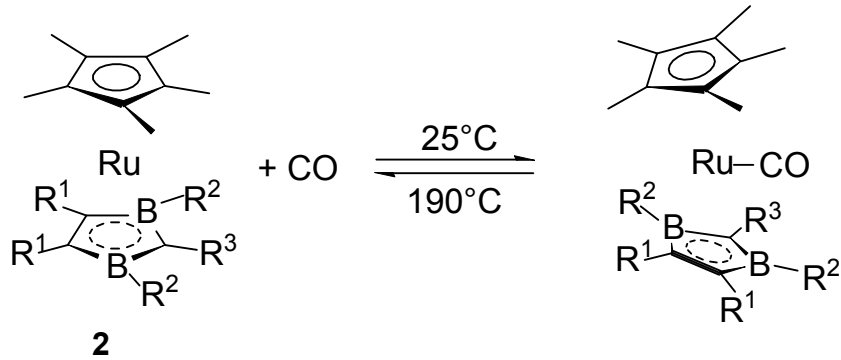
Abb. 6: Struktur von **F** im Kristall

2 Aufgabenstellung

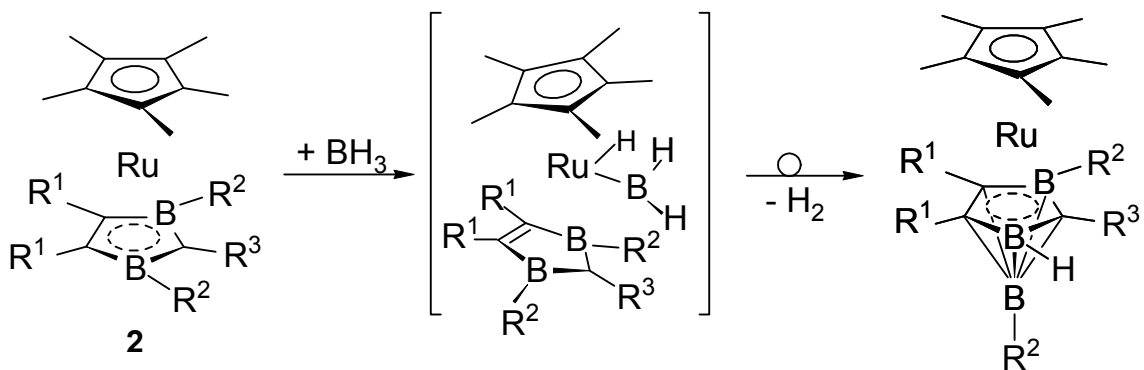
2,3-Dihydro-1,3-diborolyruthenium-Komplexe **2** sind ebenso wie die entsprechenden Eisenkomplexe **F** thermisch bis 200°C stabil. Aufgrund ihrer Elektronenarmut zeigen diese Sandwichkomplexe ein interessantes Reaktionsverhalten, das im Rahmen dieser Arbeit weiter untersucht werden soll.



Sie gehen eine Reihe von Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Liganden wie CO und Isonitrilen ein.^[27] Daher sollen weitere 2e-Donor-Liganden hinsichtlich ihrer Koordination/Reaktivität mit **2** untersucht werden.

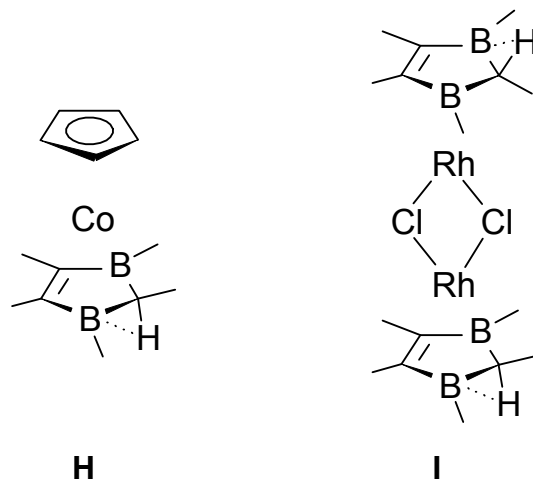


Von Interesse ist insbesondere die Insertion von Heteroatomen sowie Elementgruppierungen in den Diborolyring, die zu Ringerweiterungen oder Carboranyl-Komplexen führen kann. Eine solche Reaktion wurde bei der Umsetzung von **2** mit Boranen beobachtet, wodurch nach Eliminierung von H₂ die Ausbildung eines 18 VE-Carboranyl-Komplexes erfolgt. Ziel dieser Arbeit ist es, weitere geeignete Bausteine für den Aufbau von Heterocarboranyl-Komplexen zu finden.



Darüber hinaus sollen an dem sterisch wenig anspruchsvollen Ruthenium-Sandwich **2a** mit verschiedenen Metallkomplexfragmenten Aufstockungsreaktionen zu Tripel- und Tetradeckern durchgeführt werden.

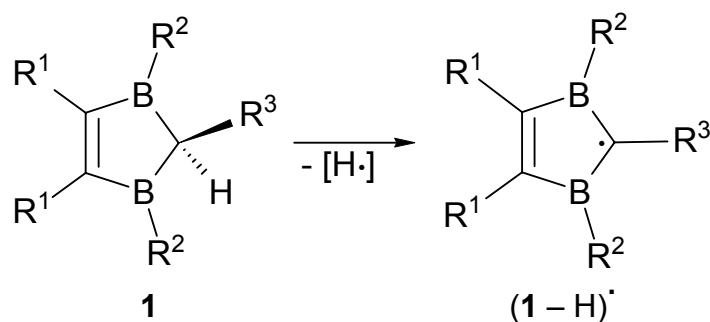
Ein weiterer Teil dieser Arbeit hat zum Ziel, eine Strategie zur Synthese von Iridium-Diborol-Komplexen zu entwickeln. Bisher konnten mehrere Cobalt- und Rhodium-Verbindungen des Typs **H** und **I** hergestellt werden.



3 Beschreibung der Ergebnisse

Die Alkylderivate des erstmals von Binger^[28] dargestellten 2,3-Dihydro-1,3-diborols nehmen eine herausragende Rolle unter den borhaltigen heterocyclischen Liganden ein. Das elektronenarme **1** zeichnet sich durch eine Donorfunktion an den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen bei gleichzeitiger Elektronenakzeptorfunktion an den Boratomen aus.

Für die Herstellung von 1,3-Diborol(yl)metall-Komplexen kann eine Vielzahl unterschiedlich alkylsubstituierter Liganden eingesetzt werden, das Substitutionsmuster der in dieser Arbeit verwendeten 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Derivate ist in Tab. 1 aufgezeigt.



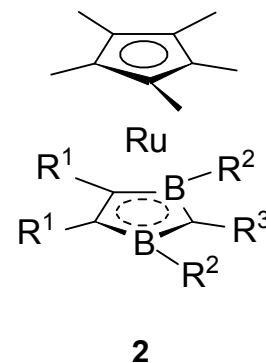
Tab. 1: Verwendete Derivate des 2,3-Dihydro-1,3-diborols **1**

1	a	b	c	d
R ¹	Me	Et	Me	Me, Hept
R ²	Me	Et	Me	Me
R ³	Me	Me	Et	Me

Die Diborole **1** können auf zwei grundsätzliche Arten mit Metallen Komplexe bilden: Als 4e-Donor ist der Heterocyclus planar und pentahapto am Metall koordiniert. Durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms entsteht intermediär ein 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl $(\mathbf{1} - \text{H})\cdot$, das als 3e-Ligand mit Metallkomplexfragmenten mono- und bifacial zu Ein- und Mehrkernkomplexen reagiert.

3.1 Elektronenarme (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^5 -2,3-dihydro-1,3-diborolyl)ruthenium-Komplexe (**2**)

In den Rutheniumsandwichverbindungen **2** zeigt sich die außergewöhnliche Fähigkeit des Diborolyl-Liganden, fünf Elektronen zur Komplexbildung beizusteuern. Von den violetten, teilweise öligen Feststoffen konnten bislang noch keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der Diborolylring ebenso wie im homologen Eisensandwich **F** gefaltet vorliegt. Die Sandwichverbindungen sind äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff, unter Inertgas können sie dagegen mehrere Monate gelagert werden.



3.1.1 Koordination von Liganden an **2**

Die elektronenarmen 18 VE-Komplexe des 2,3-Dihydro-1,3-diborolyls gehen eine Reihe von Additionsreaktionen ein. Bisher konnten die 2e-Donor-Liganden CO und Isonitril an das Metallzentrum von **2** koordiniert werden, mit H₂ findet eine labile Wechselwirkung statt. In allen Fällen ist der 1,3-Diborolyl-Ligand weniger stark gefaltet, der Faltungswinkel entlang des B-B-Vektors beträgt z.B. beim Carbonylkomplex von **2b** nur noch 19.3°. Geht man davon aus, dass der Faltungswinkel in **2b** in der Größenordnung von dem des Eisen-Sandwichs **F** bei etwa 41° liegt, so hat dieser durch die Koordination des Carbonyl-Liganden um etwa 20° abgenommen. Dies liegt daran, dass in den Addukt-Komplexen die drei antibindenden unbesetzten Orbitale von [Cp**Ru*]⁺ die beiden gefüllten π -Orbitale des Diborolyl-Anions sowie das gefüllte σ -Orbital von CO stabilisieren. Die energetisch ungünstigere Stabilisierung des σ -Diborolyl-Orbitals nimmt daher ab, und eine Faltung des Diborolylrings ist nicht mehr notwendig. Alle bisher bekannten Addukt-Verbindungen sind gelb und wesentlich luftstabiler als das Sandwich-Edukt.

3.1.1.1 Umsetzung mit den Phosphanen PH_3 , PH_2Ph , PMe_3 , PPh_3

Phosphanliganden sind weiche Basen und spielen in der Chemie der späten Übergangsmetalle eine bedeutende Rolle. Im allgemeinen zeichnen sich tertiäre Phosphanliganden durch ein σ -Donor- und π -Akzeptor-Verhalten aus: Das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms wechselwirkt mit einem freien Orbital am Metallatom, während das Metallatom Elektronendichte über eine π -Rückbindung (d_{π} -Elektronenpaar) zu einem Orbital geeigneter Symmetrie am Phosphor abgibt.

Die elektronischen Eigenschaften tertiärer Phosphane sind entscheidend von der Natur der Substituenten abhängig. Der Einfluss des sterischen Anspruchs auf die strukturellen und physikalischen Eigenschaften eines Phosphans wurde von Tolman^[29] zusammengefasst, der vorschlug, den Kegelwinkel eines Phosphans als Maß für seinen sterischen Anspruch zu verwenden. Als Metall-Phosphor-Abstand wird hierbei 2.28 Å angenommen. Sterische und elektronische Effekte in Metall-Phosphan-Komplexen hängen oft zusammen, so dass es schwierig ist, diese Faktoren zu trennen. Im folgenden wird die Koordination verschiedener Phosphane an die elektronenarmen Ruthenium-Komplexe **2** untersucht.

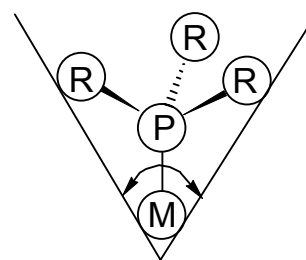
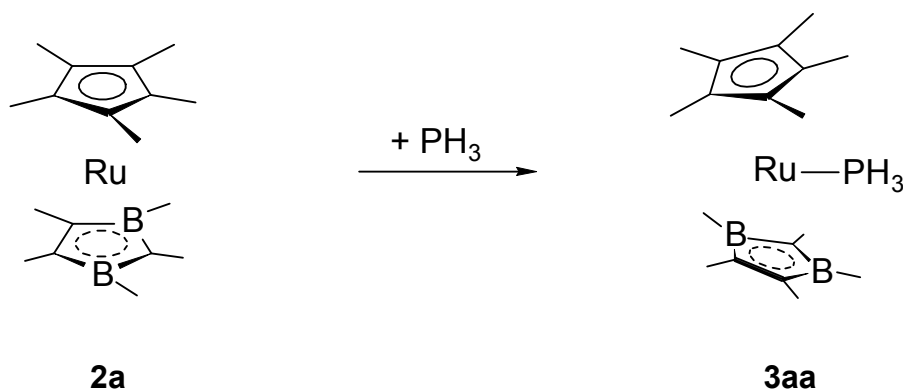


Abb. 7: Tolmans
Kegelwinkel

Beim Einleiten von Phosphan in eine Lösung von **2a** in Hexan tritt spontan ein Farbumschlag von violett nach gelb ein, und nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV bleibt ein bräunlich-gelber Feststoff zurück. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Umsetzung zur Koordination des 2e-Donor-Liganden PH_3 führt.



Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Quartett bei $\delta = -81.5$ ppm für das an das Ruthenium-Zentrum koordinierte Phosphoratom, wobei das Signal gegenüber freiem Phosphan um 173 ppm zu höherer Frequenz verschoben ist. Die Kopplungskonstante mit den direkt gebundenen Wasserstoffatomen beträgt $^1J_{\text{PH}} = 335$ Hz und findet sich auch im ^1H -NMR-Spektrum wieder, wo für die Phosphan-Wasserstoffatome ein Dublett bei $\delta = 4.96$ detektiert wird.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird nur eine breite Resonanz bei 30 ppm beobachtet, vermutlich überlagern sich hier zwei Signale für die beiden Bor-Atome.

Dagegen erkennt man in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, dass PH_3 unsymmetrisch an den Sandwichkomplex gebunden ist. Die beiden borgebundenen Methylgruppen detektiert man als getrennte Signale bei $\delta = 0.65$ und 0.93 , beide Resonanzen im 18 VE-Komplex **3aa** treten verglichen mit **2a** bei höherer Frequenz in Resonanz (um $\Delta\delta = 0.44$ bzw. 0.72 ppm), außerdem ist das Signal bei $\delta = 0.65$ durch Kopplung mit Phosphor zum Dublett aufgespalten ($^5J_{\text{PH}} = 12$ Hz). Die drei an die Kohlenstoffatome des Heterocyclus gebundenen Methylgruppen erfahren eine Verschiebung zu tieferer Frequenz, so werden die Methylprotonen am C2-Kohlenstoffatom bei $\delta = 1.79$ beobachtet gegenüber $\delta = 2.83$ im elektronenarmen Sandwich **2a**. Durch Kopplung mit ^{31}P erscheinen sie als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 2 Hz. An den auftretenden PH-Kopplungen erkennt man ebenfalls die niedrige Symmetrie von **3aa**. Durch eine unsymmetrische Koordination des Phosphan-Liganden ist erklärbar, dass nur die Signale einer der beiden borgebundenen Methylgruppen sowie der CH_3 -Gruppe am C2-Kohlenstoffatom eine PH-Kopplung zeigen, während die anderen drei Methylgruppen als Singulets erscheinen. Die chemische Verschiebung der beiden Methylgruppen an der C=C-Doppelbindung von $\delta = 1.49$ und 1.50 ppm ist mit der Resonanz der fünf Cp*-Methylgruppen vergleichbar, die als gemeinsames Signal bei $\delta = 1.45$ detektiert werden. Durch Kopplung mit ^{31}P ist es in ein Dublett mit $^5J_{\text{PH}} = 4$ Hz aufgespalten, die Rotation des Cyclopentadienylrings ist folglich bei Raumtemperatur nicht eingeschränkt.

Im ^1H -NMR-Spektrum des frisch synthetisierten **3aa** findet man keine Signale mehr für das eingesetzte **2a**, der Sandwich reagiert demnach quantitativ mit PH_3 zu **3aa**.

Tab. 2: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **3aa** in C_6D_6

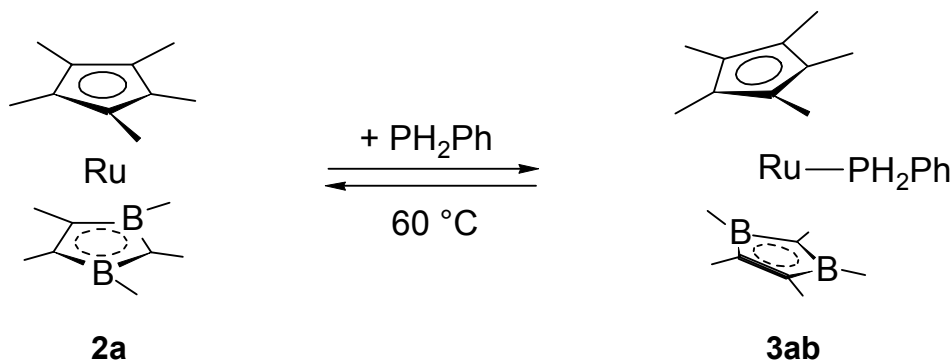
	^1H -NMR (200.1 MHz)	^{13}C -NMR (50.3 MHz)
BCH_3	0.65 (d, 3H, $^5J_{\text{PH}} = 12$ Hz) 1.06 (s, 3H)	n. b.
$\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$	1.45 (d, 15H, $^4J_{\text{PH}} = 4$ Hz)	8.9
$=\underline{\text{C}}\text{CH}_3$	1.49 (s, 3 H), 1.50 (s, 3 H)	13.9, 14.7
$\text{B}_2\underline{\text{C}}\text{CH}_3$	1.79 (d, 3H, $J_{\text{PH}} = 2$ Hz)	10.7
PH_3	4.96 (d, 3H, $^1J_{\text{PH}} = 335$ Hz)	
$[\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5]$		88.9
$\text{B}_2\underline{\text{C}}\text{CH}_3, =\underline{\text{C}}\text{CH}_3$		n. b.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwei getrennte Signale bei $\delta = 13.9$ und 14.7 ppm für die beiden Methyl-Kohlenstoffatome an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung und bestätigt damit die unsymmetrische Koordination des Phosphans. Die Resonanz der Methylgruppe am C2-Kohlenstoff weist eine chemische Verschiebung von 10.7 ppm auf und ist gegenüber dem Edukt zu tieferer Frequenz verschoben. Die borbenachbarten Kohlenstoffatome werden nicht detektiert.

Beim Erhitzen tritt oberhalb 85°C Zersetzung ein, wobei PH_3 unter Rückbildung des Rutheniumsandwichs wieder abgespalten wird. Im Gegensatz zu den Carbonyl- und Isonitril-Komplexen von **2** zeichnet sich der Phosphankomplex **3aa** trotz seiner stabilen 18 VE-Konformation nicht durch eine verglichen mit dem Sandwich-Edukt größere chemische Stabilität aus. In Gegenwart von Luftsauerstoff findet eine sofortige Weiterreaktion statt, was an der auftretenden Braunfärbung des Produkts zu erkennen ist. Diese Oxidationsempfindlichkeit lässt sich auf das Vorhandensein reaktiver P-H-Bindungen im Komplex zurückführen.^[30] **3aa** kann aufgrund seiner hohen Reaktivität massenspektroskopisch nicht nachgewiesen werden, man findet im FAB-Massenspektrum nur den Molekülionenpeak des Edukt-Sandwichs und dessen Fragmentierung durch Alkylabspaltungen.

Bei der Umsetzung von **2a** mit Phenylphosphan wird nahezu quantitativ der 18 VE-Komplex **3ab** gebildet. Schon wenige Sekunden nach Zugabe von PH_2Ph zu in Toluol gelöstem **2a** verändert sich die Farbe der Lösung von violett nach gelb. Beim

Erhitzen auf über 60 °C wird der PH₂Ph-Ligand wieder abgespalten, und die Lösung erhält ihre violette Farbe zurück.



3ab ist trotz seiner 18 VE nicht luftstabil, vermutlich findet an den P-H-Bindungen eine Weiterreaktion statt, deren Produkte jedoch nicht isoliert werden konnten.

Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplett bei 11.1 ppm, das Signal ist gegenüber freiem Phenylphosphan um 133.4 ppm zu höherer Frequenz verschoben und liegt im erwarteten Bereich für eine Koordination an Ruthenium. Die Kopplungskonstante beträgt ¹J_{PH} = 341.7 Hz für die Kopplung mit den direkt gebundenen Wasserstoffatomen.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei 29 ppm, eine Kopplung mit Phosphor ist nicht erkennbar.

Im ¹H-NMR-Spektrum wird deutlich, dass Phenylphosphan unsymmetrisch an den Sandwich gebunden ist, da alle Methylgruppen des Diborolyli-Rings als getrennte Signale erscheinen. Drei davon sind durch Kopplung mit ³¹P zum Dublett aufgespalten. Bei δ = 0.96 tritt ein Singulett für eine borgebundene Methylgruppe auf, die andere erscheint bei tieferer Frequenz als Dublett mit einer Kopplungskonstante von ⁵J_{PH} = 9.6 Hz. Auch das Signal bei δ = 1.48 für die Methylprotonen einer CH₃-Gruppe an der C=C-Doppelbindung ist zum Dublett aufgespalten (⁵J_{PH} = 3.1 Hz), während die andere als Singulett bei δ = 1.53 detektiert wird. Die Resonanz der Methylgruppe am C2-Kohlenstoff erscheint als Dublett bei δ = 1.75 (⁵J_{PH} = 1.8 Hz), des weiteren wird bei δ = 1.38 ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von ⁵J_{PH} = 2.8 Hz für die Cp*-Protonen beobachtet. Die Protonen der phosphorgebundenen Phenylgruppe erscheinen als Multiplett im aromatischen Bereich bei δ = 7.10 – 7.13. Für die beiden direkt an den Phosphor gebundenen Wasserstoffe wird durch Kopplung miteinander und mit ³¹P ein Dublett von Dubletts bei δ = 5.88 beobachtet.

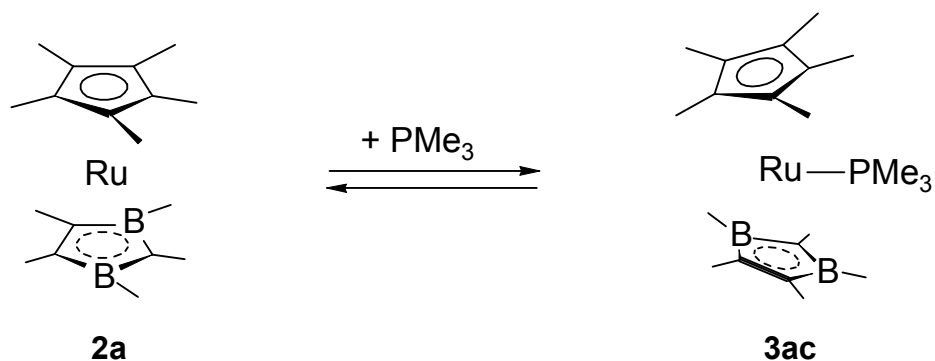
Tab. 3: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **3ab** in C_6D_6

	^1H -NMR (200.1 MHz)	^{13}C -NMR (50.3 MHz)
BCH_3	0.56 (d, 3H, $J_{\text{PH}} = 9.6$ Hz), 0.96 (s, 3H)	n. b.
$\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$	1.38 (d, 15H, $J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz)	10.7
$=\underline{\text{C}}\text{CH}_3$	1.48 (d, 3H, $J_{\text{PH}} = 3.1$ Hz) 1.53 (s, 3H)	13.5 14.5
$\text{B}_2\underline{\text{C}}\text{CH}_3$	1.75 (d, 3H, $J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz)	10.3
PH_2	5.88 (dd, 2H, $^1J_{\text{PHa}} = 335.1$ Hz, $^1J_{\text{PHb}} = 346.7$ Hz, $^2J_{\text{HaHb}} = 6.1$ Hz)	
PPh	7.10 – 7.13 (m, 2H) 7.38 – 7.49 (m, 3H)	129.3, 130.0, 134.7
$\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$		89.4
$\text{B}_2\underline{\text{C}}\text{CH}_3, =\underline{\text{C}}\text{CH}_3$		n. b.

Die Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen in einem für diese Verbindungsklasse typischen Bereich. Neben vier schlanken Resonanzen für die Methylgruppen findet man bei $\delta = 89.4$ ein weiteres schlankes Signal für die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings, während die borbenachbarten Kohlenstoffatome nicht beobachtet werden.

Der massenspektrometrische Nachweis von **3ab** gelingt nicht, da bei der Ionisation der Phosphanligand abgespalten wird. Man detektiert daher lediglich **2a** und sein typisches Fragmentierungsmuster, obwohl in den NMR-Spektren kein Edukt mehr nachgewiesen werden kann.

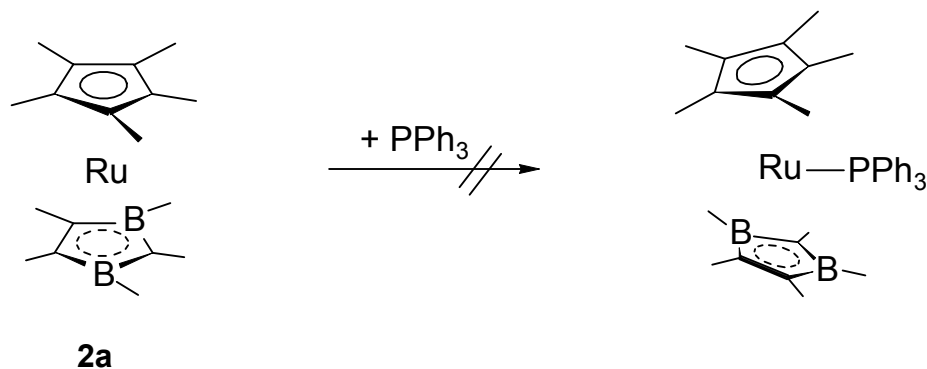
Bei Zugabe von PMe_3 zu einer Lösung von **2a** in Toluol beobachtet man einen Farbumschlag von violett nach orange. Die Reaktion führt zu dem labilen Komplex **3ac**, der nicht isoliert werden kann, da der schwach gebundene Trimethylphosphanligand schon beim Anlegen von Vakuum in der Kälte wieder abgespalten wird.



Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der gelben Reaktionslösung zeigt neben dem Signal für freies PMe_3 eine Resonanz bei -48.8 ppm, die lediglich um 15.5 ppm zu höherer Frequenz verschoben ist und somit auf eine sehr schwache Koordination an das Ruthenium-Zentrum hindeutet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet eine Verschiebung um 6 ppm zu höherer Frequenz statt, man beobachtet ein breites Signal bei $\delta = 27$.

Diese chemischen Verschiebungen und die Farbänderung der Reaktionslösung zeigen, dass nur eine schwache Wechselwirkung zwischen Trimethylphosphan und **2a** besteht. Vermutlich ist die Annäherung durch den verhältnismäßig großen Raumbedarf des Trimethylphosphans (Kegelwinkel 118°) sterisch behindert, sodass kein stabiler Addukt-Komplex gebildet werden kann.

Im Gegensatz zu den Phosphan-Komplexen **3aa**, **3ab** und **3ac** wird zwischen **2a** und Triphenylphosphan keine Reaktion beobachtet. Bei der Umsetzung in Hexan oder Toluol bleibt die Lösung unverändert violett und ^{11}B - sowie ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen keinerlei Hinweise auf Wechselwirkungen.



Die unterschiedlich starke Bindung der verschiedenen Phosphanliganden an das Metall-Zentrum von **2a** erkennt man deutlich an der Größe der Verschiebung des Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum zu höherer Frequenz. Während die Verschiebung $\Delta\delta$ bei **3aa** und **3ab** 173.0 bzw. 133.4 ppm beträgt und das Vorliegen einer Bindung des Phosphanliganden an das Ruthenium bestätigt, so ist die Resonanz bei **3ac** nur geringfügig um 15.5 ppm zu höherer Frequenz verschoben. In derselben Richtung nimmt auch die thermische Stabilität der Addukt-Komplexe ab.

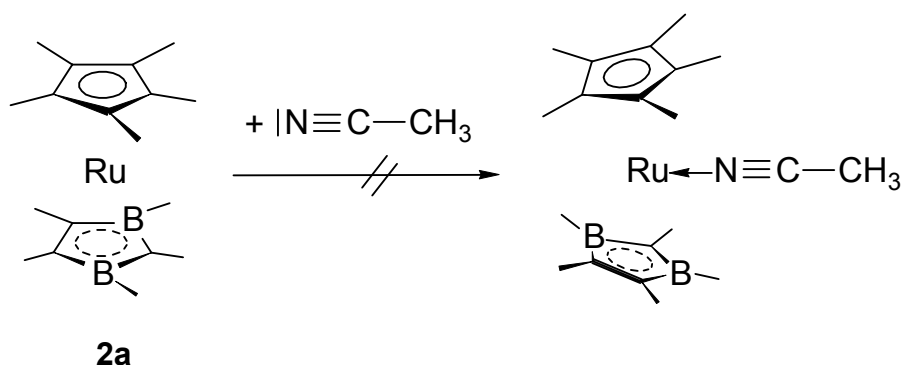
Zusammenfassend lässt sich aus diesen Ergebnissen eine Beziehung zwischen der Größe der Substituenten am Phosphoratom und der Stabilität des Sandwich-Addukts ableiten; nur mit sterisch wenig anspruchsvollen Liganden ist eine Koordination möglich. Dabei sind die von Phosphan ($\Theta = 87^\circ$) und Phenylphosphan ($\Theta = 101^\circ$) gebildeten Komplexe ähnlich stabil, sobald jedoch der Kegelwinkel eine gewisse Größe überschreitet, ist eine Wechselwirkung zwischen Ruthenium und Phosphor nicht mehr möglich. Zwischen Trimethylphosphan ($\Theta = 118^\circ$) und den Liganden von **2a** sind die sterischen Abstoßungen bereits so groß, dass der Komplex bei Raumtemperatur dissoziiert vorliegt. Das voluminöse Triphenylphosphan schließlich kann sich bei einem Kegelwinkel von 145° nicht mehr an das Ruthenium-Zentrum annähern. Elektronische Effekte sind bei der Koordination von Phosphanen an **2a** von untergeordneter Bedeutung, weder der +I-Effekt der Methylgruppen noch der Mesomerieeffekt der Phenylgruppen bewirkt eine Stabilisierung der Addukte.

3.1.1.2 Wechselwirkung von **2** mit Nitrilen

T. Müller beschreibt in seiner Dissertation, dass trotz des Elektronenmangels von **2** überraschenderweise keine zusätzliche Koordination von Aminen stattfindet. Amine sind nach dem HSAB-Prinzip harte Basen und erscheinen geeignet zur Stabilisierung harter ungesättigter Metallzentren, also von frühen Übergangsmetallen in hohen Oxidationszahlen. Sie weisen keine π -Akzeptor-Eigenschaften auf und sind daher nicht in der Lage, zusätzliche Elektronendichte vom Metallzentrum abzuziehen.

Organonitrilkomplexe haben eine beachtliche Aufmerksamkeit erhalten, da der $\text{RC}\equiv\text{N}$ Ligand isoelektronisch zu molekularem Stickstoff ist. Organonitrile besitzen zwei Koordinationsmöglichkeiten, nämlich das nichtbindende σ -Orbital und die π -Orbitale der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung.^[31] Sie fungieren als mäßige σ -Donoren und sehr schwache π -Akzeptoren. In der überwiegenden Mehrzahl der Komplexe ist das Nitril linear gebunden,^[32] in sterischer Hinsicht sollte die Annäherung an den Ruthenium-Sandwich **2a** also kein Problem darstellen.

Der Umsatz von **2** mit 2e-Donor-Liganden lässt sich durch den typischen Farbwechsel von tiefviolett nach gelb sehr leicht verfolgen. Bei der Zugabe von einem Überschuss an Acetonitril zu einer Lösung von **2a** in Toluol behält die Reaktionslösung ihre violette Farbe, und weder NMR- noch massenspektrometrisch werden Hinweise auf eine Koordination gefunden.

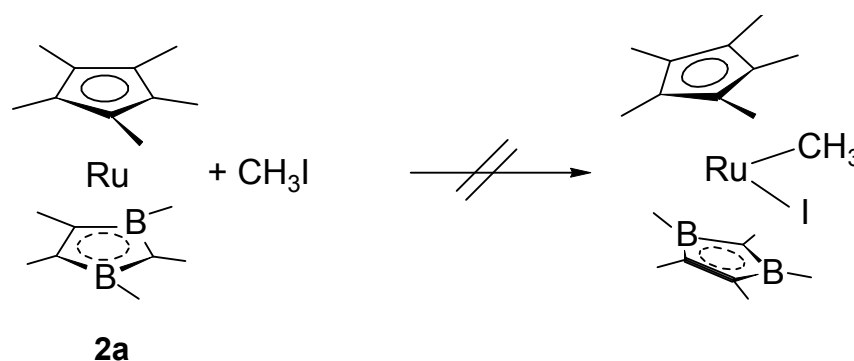


Interessanterweise zeigt sich hier wie schon bei der Umsetzung mit Aminen, dass harte Stickstoff-Donoren nicht zur Koordination an das Ruthenium-Zentrum von **2** in der Lage sind. Dieses Ergebnis erscheint zunächst unerwartet, da in der Literatur zahlreiche Beispiele für Acetonitril-Ruthenium-Komplexe bekannt sind. So enthält z.B. $[\text{Ru}(\text{MeCN})_2(\text{PPh})_4]^{[33]}$ zwei Acetonitril-Liganden von denen einer η^2 - und der andere linear an das Metallatom gebunden ist. Das Reaktionsverhalten von **2a** lässt sich jedoch erklären wenn man beachtet, dass es sich bei dem Sandwich um einen elektronenarmen 18 VE-Komplex handelt, bei dem die Koordination eines reinen σ -Donor-Liganden die Elektronendichte am Metallzentrum zu stark erhöhen würde. Alle Liganden, deren Anlagerung an den Sandwich-Komplex **2** bisher gelang, sind außer ihrer Funktion als 2e-Donoren auch zu einer π -Rückbindung in der Lage. Die Delokalisation der Elektronendichte durch Rückbindung zum Liganden ist also eine notwendige Voraussetzung für die Bildung stabiler Addukte an **2**.

3.1.1.3 Oxidative Additionsreaktionen an **2**

Außer der Koordination von 2e-Donor-Liganden gehen Komplexe vom Typ **2** auch bereitwillig oxidative Additionen ein, wie verschiedene Umsetzungen mit H₂, H₂O und O₂ gezeigt haben.^[26, 27] Deshalb soll auch mit Iodmethan und Brom die Möglichkeit einer Addition an **2** untersucht werden.

Die Umsetzung von **2a** mit Iodmethan bei Raumtemperatur führt zu keiner Reaktion, was an der unverändert violetten Farbe der Reaktionslösung zu erkennen ist und daran, dass in den NMR-Spektren nur die Signale der Edukte detektiert werden.



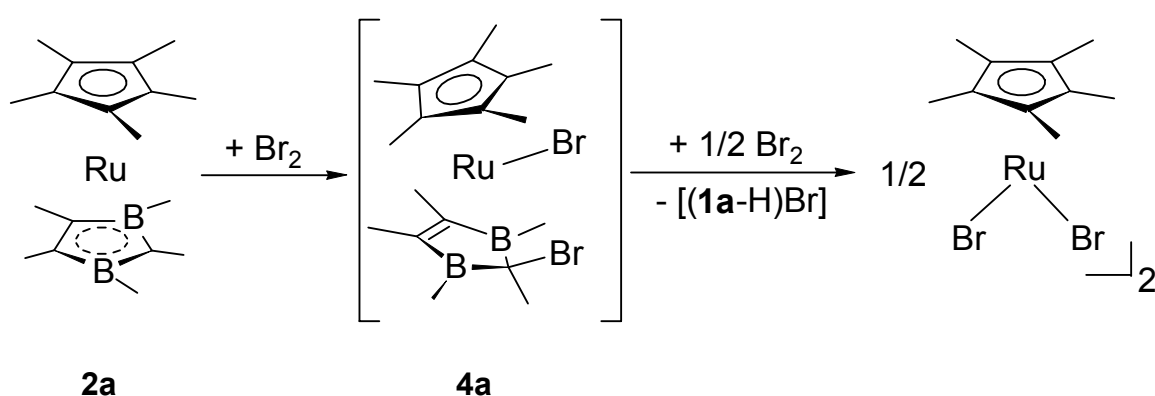
Erhitzen in Toluol führt dagegen zur Zersetzung des Sandwichs, das ¹H-NMR-Spektrum zeigt viele Signale, deren Zuordnung weder zum gewünschten Produkt noch zur Ausgangsverbindung gelingt. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird kein Signal mehr detektiert.

Halogene oxidieren Ruthenocen und seine Derivate zu den entsprechenden Halo-Ru(IV)-Metallocenen. So konvertiert z.B. Brom Ruthenocen nahezu quantitativ in den kationischen Komplex [Ru(η⁵-C₅H₅)₂Br]⁺.^[34] Im Fall von Hydroxyruthenocenen wird dagegen nicht das Rutheniumzentrum sondern der Hydroxycyclopentadienyl-Ligand zum entsprechenden Cyclopentadienon oxidiert, wobei ein Wechsel des Koordinationsmodus von η⁵ nach η⁴ eintritt.^[35]

Die Umsetzung von **2a** mit Brom sollte zu einem Dibrom-Ru(IV)-Komplex führen, in dem der Diborolyll-Ligand als 3e-Donor fungiert. Diese Verbindung ist isoelektronisch zu den bromsubstituierten Ru(IV)-η³-allyl-Komplexen, die durch oxidative Addition

von Allylbromid an den Ru(II)-Carbonylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Br}]$ und Eliminierung von CO gebildet werden.^[36]

Bereits bei Raumtemperatur zeigt Brom eine hohe Reaktivität gegenüber **2a**. Sofort nach Zugabe der Edukte fällt ein dunkelbrauner Feststoff aus, bei dem es sich laut spektroskopischer Untersuchungen um $[\text{Cp}^*\text{RuBr}_2]_2$ handelt.^[37] Die Addition von Brom bewirkt demnach eine Spaltung des Sandwichs **2a**. Unter den Reaktionsbedingungen findet eine Zersetzung des Diborolyrings statt, da weder im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal noch im Massenspektrum ein Folgeprodukt detektiert wird.



Die Versuche zur oxidativen Addition an **2** zeigen, dass die Synthese der erwarteten Reaktionsprodukte nicht gelingt. Um die Koordination zusätzlicher Liganden am Rutheniumzentrum zu ermöglichen, ist eine Abwinkelung des Diborolyrings gegenüber Cp* notwendig, während gleichzeitig durch die höhere Oxidationsstufe des Metalls der Abstand zu den Liganden sinkt. Vermutlich destabilisieren die deutlich zunehmenden sterischen Wechselwirkungen zwischen den Liganden die Ru(IV)-Komplexe stark, was zur beobachteten Spaltung des Sandwichs führt.

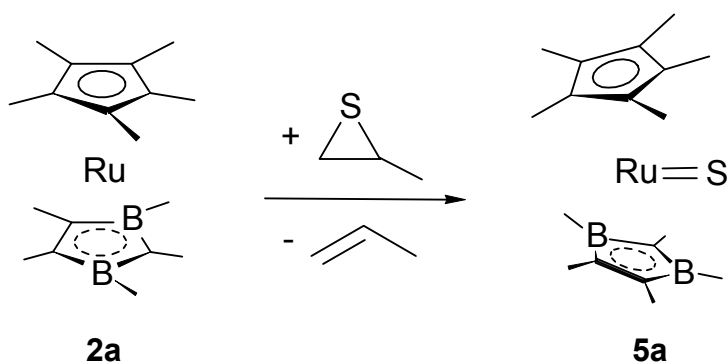
Dies steht in Einklang mit Ergebnissen bei den bisher an **2** untersuchten oxidativen Additionen von O_2 und H_2O . Die primären Produkte der Addition von Sauerstoff bzw. Wasser unterliegen spontanen Folgereaktionen und können daher nicht isoliert werden. Die Additionsprodukte des Wasserstoffs sind nur bei tiefen Temperaturen stabil.^[38]

3.1.1.4 Bildung und Folgereaktionen von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-(2,3-dihydro-1,3-diborolyl)rutheniumsulfid (**5a**)

Wie bereits erwähnt sind Komplexe vom Typ **2** an Luft nicht stabil, in Gegenwart von Sauerstoff findet sofortige Oxidation statt. Es ist daher interessant, das Reaktionsverhalten von **2** gegenüber dem homologen Schwefel zu untersuchen. Als Schwefelübertragungsreagens dient Propylensulfid.

Tropft man zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von **2a** in Hexan eine äquimolare Menge des Thiirans, so ändert sich die Farbe der Reaktionslösung beim Auftauen von violett nach gelb. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und säulenchromatographischer Reinigung erhält man **5a** als gelben, wenig luftempfindlichen Feststoff, der bei 95°C unter Zersetzung schmilzt.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum sind zwei Signale bei $\delta = 15.1$ und 21.4 zu sehen. Der Schwefel scheint daher unsymmetrisch zum Diborolyl-Liganden an das Ruthenium gebunden zu sein. Der Wert von $\delta = 15.1$ deutet auf eine schwache Wechselwirkung des Schwefels mit einem Boratom hin, während die Resonanz des zweiten bei ähnlicher Frequenz wie im Edukt **2a** erscheint.



Unter Eliminierung von Propen koordiniert der Schwefel analog dem Sauerstoff an das Ruthenium. Allerdings bleibt die Umsetzung auf dieser Stelle stehen, eine Insertion in den Diborolylring unter Thiocarboranbildung hätte eine deutliche Hochfeldverschiebung eines ^{11}B -NMR-Signals zur Folge und kann daher ausgeschlossen werden. Eine Eliminierung von $[(\text{CH}_3)\text{BS}]$ wie bei der analogen Reaktion mit Sauerstoff wird ebenfalls nicht beobachtet, da beim Vorliegen eines Thiaborol-Liganden nur eine Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum zu erwarten wäre.

Dies liegt vermutlich daran, dass der weniger elektronegative und weichere Schwefel eine stärkere Affinität zu dem weichen Ruthenium aufweist als Sauerstoff.

Die niedrige Symmetrie von **5a** spiegelt sich auch im ^1H -NMR-Spektrum wider. Alle Methylgruppen werden als getrennte Singulets gefunden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen für Cp* drei schlanke Resonanzen für die Methyl-Kohlenstoffe an der C=C-Doppelbindung und an C2. Der Wert von $\delta = 10.7$ kann der Methylgruppe zugeordnet werden, die an das Boratom, welches mit Schwefel wechselwirkt, gebunden ist. Bei $\delta = -3.5$ findet man ein verbreitertes Signal für die Methylgruppe am anderen Boratom. Die Resonanzen der borbenachbarten quartären Kohlenstoffe werden nicht detektiert.

Tab. 4: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **5a** in C_6D_6

	^1H -NMR	^{13}C -NMR
$\text{B}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	0.85 (s, 3H)	-3.51 (br)
$\text{B}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	0.91 (s, 3H)	10.67
$\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$	1.39 (s, 15H)	9.87
$=\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$	1.81 (s, 3 H)	17.31
$=\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$	1.83 (s, 3H)	18.04
$\text{B}_2\underline{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$	1.91 (s, 3H)	24.29
$\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$		88.34

Im Massenspektrum findet man den Molekülionenpeak gleichzeitig als Basispeak.

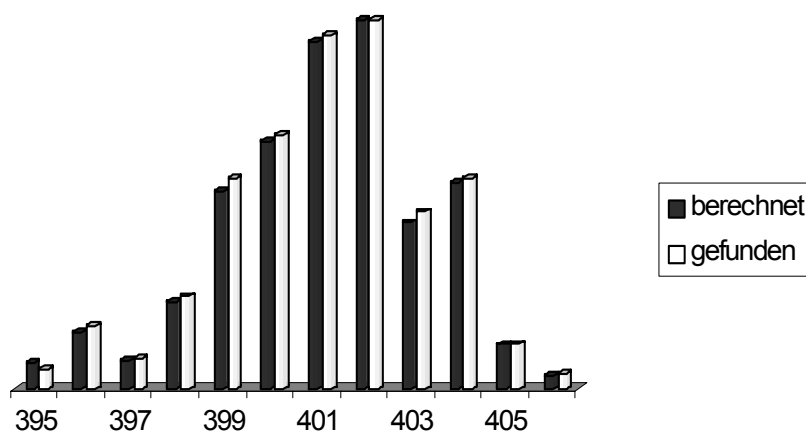
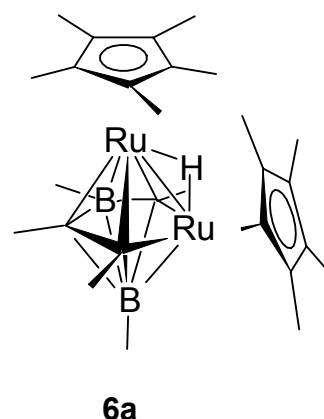


Abb. 8: Isotopenmuster von **5a**

Neben dem charakteristischen Wert für $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ bei $m/z = 233$ mit 54 % Intensität sind weitere Peaks im oberen Massenbereich durch Methylabspaltungen erklärbar. Außerdem findet man die Abspaltung von Schwefel bei $m/z = 370$ mit einer Intensität von 87 %. Die Zuordnung wird durch die korrekten Isotopenverteilungen sowie durch ein in Hochauflösung gemessenes Spektrum bestätigt.

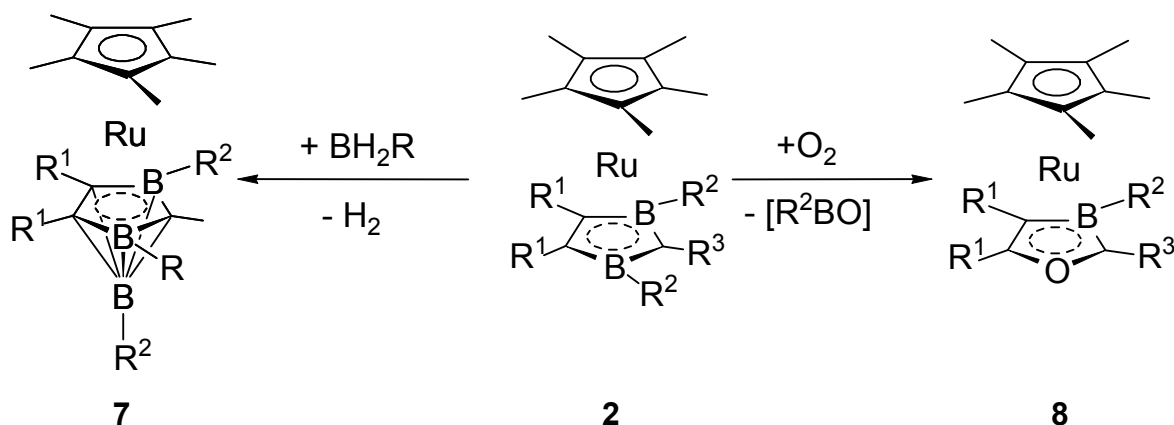
Die Synthese von **5a** gelingt auch mit elementarem Schwefel. Allerdings findet die Umsetzung bei Raumtemperatur nur sehr langsam statt, außerdem ist die genaue Dosierung des Schwefels aufgrund seiner schlechten Löslichkeit und geringen Atommasse schwierig. Dimethyldisulfid reagiert ebenfalls mit **2a** in siedendem Hexan zu **5a**, die Ausbeute ist jedoch deutlich schlechter, und es werden mehr Nebenprodukte gebildet.

Das Schwefel-Addukt ist wesentlich luftstabiler als der Ausgangskomplex, allerdings scheidet sich bei längerer Lagerung nach und nach Schwefel ab. Nach mehreren Wochen bei -30 °C werden aus einer Lösung von **5a** Kristalle des Ruthenacarborans **6a** isoliert, die strukturell untersucht sind (s. 3.1.2.1).



3.1.2 Einbau von Heteroatomen und Elementgruppierungen in **2**

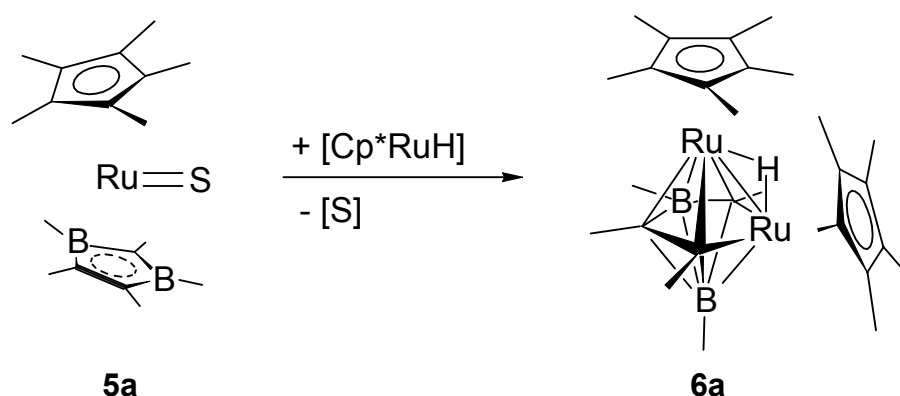
Verschiedene Umsetzungen des Sandwich-Komplexes **2** haben gezeigt, dass ein zunächst am Ruthenium-Zentrum erfolgender Angriff nicht das Reaktionsprodukt darstellen muss. Vielmehr kann sich ein solches primär gebildetes Addukt umlagern, indem sich das Reagens in den Diboroly-Heterocyclus einschleibt. So entsteht im Fall von BH_2R durch Eliminierung von H_2 und Insertion von BR der stabile 18-VE-Carboranyl-Komplex **7**. In Gegenwart von wenig Sauerstoff findet zunächst eine oxidative Addition am Metallzentrum statt, in deren Folge O_2 unter Ausbildung eines Siebenrings in den Diboroly-Liganden inseriert. Unter Eliminierung von $[\text{R}^2\text{BO}]$ entsteht der 18-VE-Komplex **8**.^[27, 38]



Die Entstehung des 1,2-Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-1,2- μ -hydrido-1,2-ruthenium-3,4,5,6,7-pentamethylcyclopentadienyl)-3,4,6-tricarbaheptaborans (**6a**) lässt sich formal als Einbau eines Cp^*RuH -Fragments in **2a** beschreiben.

3.1.2.1 Bildung und Struktur von 1,2-Bis(η^5 -pentamethyl-cyclopentadienyl)-1,2- μ -hydrido-1,2-diruthenium-3,4,5,6,7-pentamethylcyclopentadienyl)-3,4,6-tricarbaheptaboran (**6a**)

Bei der langsamen Zersetzung von **5a** in der Kälte wird Schwefel abgespalten und an dessen Stelle lagert sich formal ein Cp^*RuH -Fragment an.



Das entstandene gelbbraune Ruthenacarboran ist kurze Zeit luftstabil. Laut Massenspektrum liegt der Cluster $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{CMe})_3(\text{BMe})_2\text{H}$ vor, für den die Clusterregeln mit 16 Gerüstelektronen und sieben Ecken eine *closo*-Struktur voraussagen.

Im EI-Massenspektrum von **6a** wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 606$ mit 13% Intensität gefunden, dessen berechnetes Isotopenmuster gut mit dem gemessenen übereinstimmt. Im oberen Massenbereich sind Fragmente vorhanden, die durch Alkylabspaltungen entstehen, für $[\text{Cp}^*\text{Ru-H}]^+$ wird bei $m/z = 235$ ein Peak mit 19% Intensität gefunden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ergeben die beiden Boratome ein breites Signal bei $\delta = 12$. Das ^1H -NMR-Spektrum besteht aus fünf Singulets im Alkylbereich sowie einer Resonanz bei tiefer Frequenz für das verbrückende hydridische Wasserstoffatom bei $\delta = -10.2$. Für die beiden Pentamethylcyclopentadienyle wird ein gemeinsames, breites Signal bei 1.46 ppm beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6a** werden fünf schlanke Signale gefunden, die borbenachbarten Kohlenstoffatome sind nicht sichtbar.

6a kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$, das Volumen beträgt $2789.6(2)\text{\AA}^3$ mit $Z = 4$ Molekülen. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

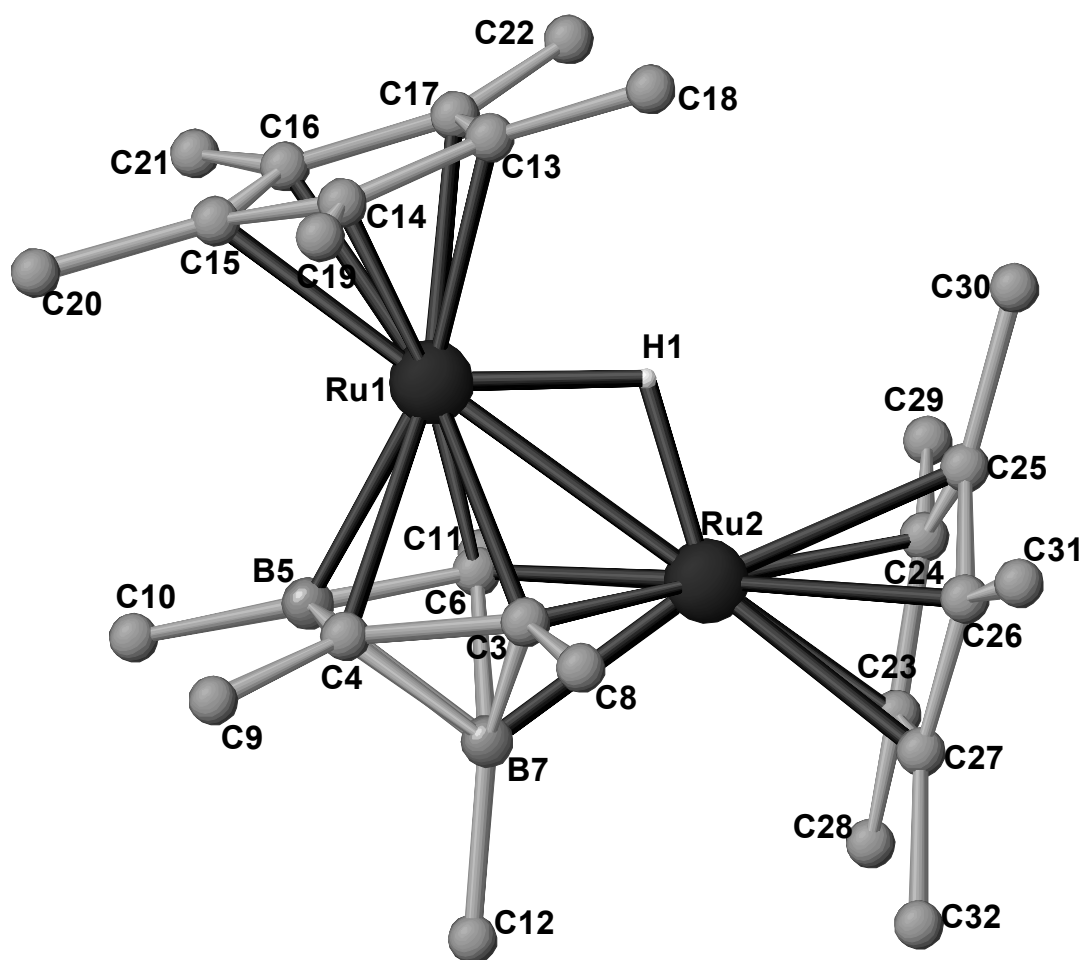


Abb. 9: Struktur von **6a** im Kristall

Das Rutheniumatom Ru1 und das Boratom B7 befinden sich in den *apex*-Positionen einer pentagonalen Bipyramide. Der Abstand von Ru1 zum η^5 -gebundenen Cp*-Liganden beträgt 1.815 Å. Das Rutheniumatom Ru2 bildet einen Eckpunkt des Pentagons C₃BRu, der von Ru1 einen Abstand von 2.747 Å besitzt. Der Wasserstoff H1 verbrückt die beiden Rutheniumatome, wobei die Entfernung zu Ru1 um 0.05 Å länger ist. Es liegt eine 3z, 2e-Bindung vor. Die Ebenen durch Cp*(Ru1) und C₃BRu bilden einen Winkel von 16.6 °. Das Boratom B7, befindet sich in einem Abstand von 1.124 Å von der Ebene des C₃BRu-Fünfrings.

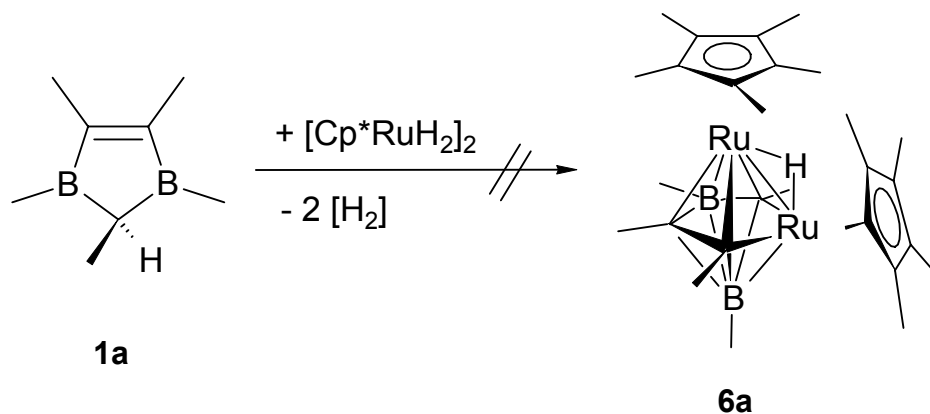
Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **6a**.

Ru1 – Ru2	2.7470(2)	B7 – C3	1.770(4)
Ru1 – H	1.74(3)	B7 – C4	1.796(4)
Ru2 – H	1.69(2)	B5 – B7	1.827(3)
Ru1 – C (Cp*)	2.166 – 2.194(2)		
Ru2 – C (Cp*)	2.173 – 2.243(2)	Ru1 – H – Ru2	106.8(8)
Ru1 – B5	2.207(2)	Ru2 – C3 – C4	121.2(2)
Ru2 – B7	2.150(2)	C3 – C4 – B5	113.4(2)
Ru1 – C6	2.223(2)	C4 – B5 – C6	107.0(2)
Ru2 – C6	2.099 (2)	B5 – C6 – Ru2	122.3(1)
Ru2 – C3	2.079(2)	C6 – Ru2 – C3	75.98(8)
C3 –C4	1.475(3)	Ru1 – Ru2 – B7	72.23(7)
C4 –B5	1.540(4)	Ru1 – B5 – B7	92.5(1)
B5 – C6	1.523(3)	Ru1 – C3 – Ru2	79.11(6)
B7 – C6	1.702(3)	Ru1 – C6 – Ru2	78.87(6)

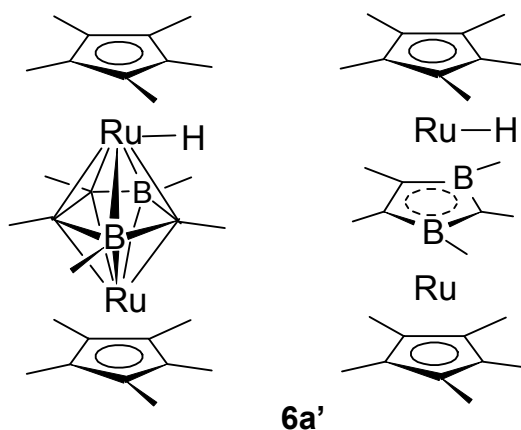
Da nur wenig **6a** kristallin erhalten wurde, soll ein Weg zur gezielten Darstellung von **6a** gefunden werden.

Eine Möglichkeit hierfür ist der Einbau des Diborols **1a** in eine zweikernige Rutheniumverbindung. Hierfür bietet sich der 1988 von Suzuki et al. erstmals dargestellte Tetrahydridkomplex [Cp*RuH₂]₂ an.^[39] Während der Komplex gegen UV-Strahlung stabil ist, wird bei thermischer Anregung unter Abspaltung von molekularem Wasserstoff eine koordinativ ungesättigte Spezies gebildet, deren benachbarte Metallzentren in der Lage sind, bei der Aktivierung eines Substrats zu kooperieren.^[40]

Bei der Umsetzung von **1a** mit $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ fällt beim Erhitzen in THF nach kurzer Zeit ein schwarzer Feststoff aus. Aus einer Analyse des Rohprodukts ergeben sich jedoch keinerlei Hinweise auf das Entstehen von **6a**. Ursache ist vermutlich, dass das Diborol beim Erhitzen vor einer Aktivierung von $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ zerstört wird.



Eine zweiter Versuch zur Synthese von **6a** geht von der Umsetzung des Diborolyls (**1a-H**) mit zwei Äquivalenten $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]$ aus, das in situ durch Reduktion von $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$ mit $\text{Li}(\text{Et}_3\text{BH})$ dargestellt wird. Die Reaktion wird entsprechend der Synthese des Sandwichs **2a** bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in THF durchgeführt. Die Umsetzung führt, wie massenspektroskopische Untersuchungen zeigen, zur Bildung von **2a** und einer Verbindung mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von **6a**. Anhand der NMR-Spektren lässt sich jedoch feststellen, dass es sich dabei um den isomeren Tripeldecker-Komplex **6a'** handelt, der bereits von M. Kaschke bei der Umsetzung von **1a** mit NaH und $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ erhalten wurde.^[41] Beide Isomere sind *closo*-Siebeneckpolyeder, die sich in der Besetzung der Gerüstücken unterscheiden. Während sich bei **6a** ein Ruthenium und ein Boratom an den *apex*-Positionen befinden, sind diese in **6a'** beide von Ru-Atomen besetzt.



Die ^{11}B -NMR-Spektren beider Komplexe unterscheiden sich deutlich, das Signal bei $\delta = 2.8$ für **6a'** ist typisch für eine bifaciale Koordination des Diborolyls. Charakteristisch ist auch die unterschiedliche Resonanz des hydridischen Wasserstoffs. Das terminale H von **6a'** erscheint bei $\delta = -8.2$ und ist gegenüber dem verbrückenden H von **6a** ($\delta = -10.2$) zu höherer Frequenz verschoben.

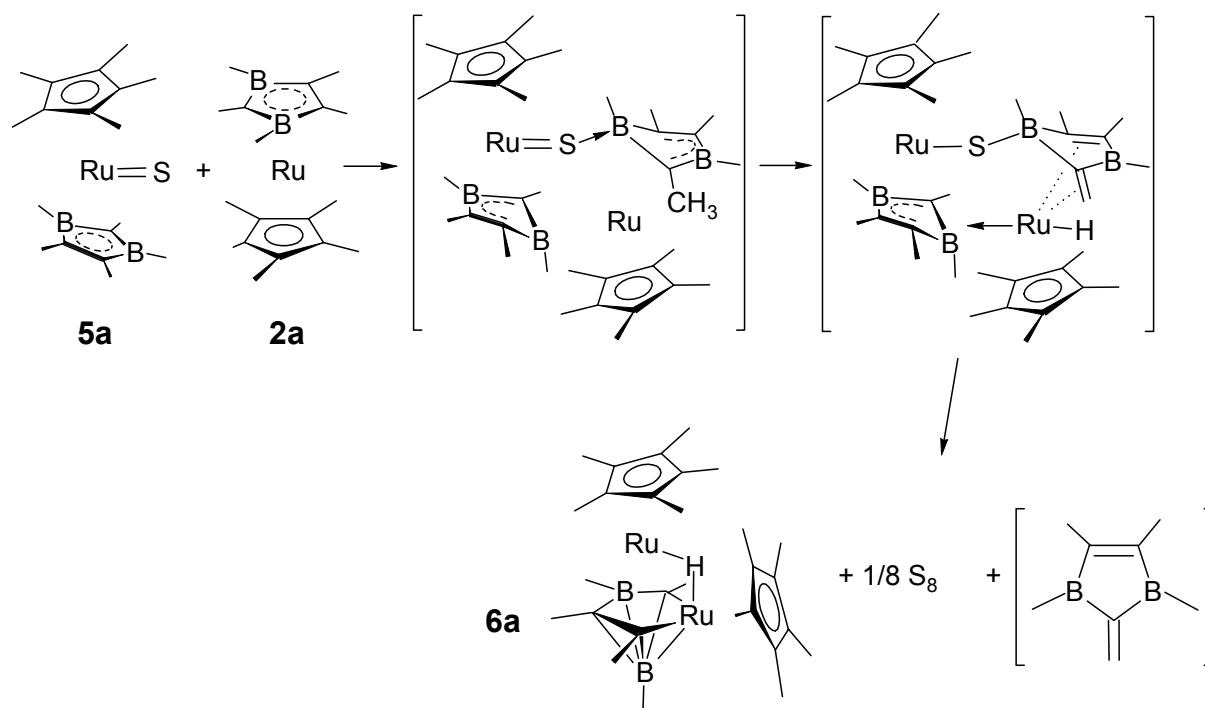
Da das Ruthenacarboran **6a** als Anlagerungsprodukt eines Cp^*RuH -Fragments an den Sandwich-Komplex **2a** zu betrachten ist, soll dieser Reaktionsweg zur Synthese genutzt werden. Das benötigte Cp^*RuH -Fragment soll von $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ oder durch Reduktion des $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ zur Verfügung gestellt werden. Bei der Umsetzung von **2a** mit $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ in siedendem Toluol beobachtet man jedoch lediglich die Zersetzung des Sandwichs zu einem unlöslichen schwarzen Feststoff, während $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ unverändert zurückgewonnen wird. Bei der Umsetzung von **2a** mit $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ und Natriumhydrid entsteht in geringen Mengen der Tripeldecker **6a'** neben weiteren Produkten, die nicht charakterisiert werden konnten.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der Angriff eines Metallkomplexfragments an **2** zwar möglich ist, aber ausschließlich von exo am η^5 -gebundenen Diborolyling erfolgt.

Ein seitlicher Angriff am Ruthenium-Zentrum von **2**, der zur Entstehung von **6a** führen würde, findet wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht statt. Diese Annahme steht in Einklang mit den Beobachtungen bei der Umsetzung von **2** mit Phosphanen, die gezeigt hat, dass für die Annäherung sperriger Phosphane nicht genügend Platz ist. Bei der langsamen Abspaltung von Schwefel aus **5a** entsteht offensichtlich ein Fragment, bei dem der Cp^* -Ring und das 2,3-Dihydro-1,3-diborolyll gegeneinander gekippt sind, was den Angriff eines Cp^*RuH -Fragments erleichtert. Deshalb werden die Addukt-Komplexe (**2a**+L) (L = S, CO, $\text{CN}t\text{Bu}$) mit $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ umgesetzt. Auch diese Umsetzungen führen nicht zum gewünschten Ruthenacarboran. Die Sulfid- und Carbonylkomplexe von **2a** sind thermisch zu stabil, während beim Isonitrilkomplex der Ligand $\text{CN}t\text{Bu}$ abgespalten und **2a** zurückerhalten wird, ohne dass sich ein Cp^*RuH -Fragment anlagert.

Unter den Bedingungen, die zur Bildung von **6a** führen liegt vermutlich ein Gemisch aus **5a** und **2a** vor, das durch Schwefeleliminierung aus **5a** gebildet wird.

Möglicherweise entsteht das Metallacarboran **6a** durch eine Reaktion dieser beiden Komplexe. Ein denkbarer Reaktionsverlauf ist in Schema 1 dargestellt:



Schema 1: Möglicher Bildungsmechanismus von **6a**

Im ersten Schritt könnte sich über den in **5a** gebundenen Schwefel eine Brücke zu einem Boratom des Diborolyls von **2a** ausbilden. Diese Borylgruppe wird dadurch elektronisch abgesättigt und ihre Koordination an das Rutheniumzentrum entsprechend geschwächt. Der somit η^4 gebundene Diborolylligand überträgt ein H-Atom auf das Ruthenium, welches dann in den benachbarten Diborolylligand inseriert. Durch Abspaltung von Schwefel und Diborafulven entsteht schließlich **6a**.

Um diese Möglichkeit zur Bildung des Ruthenacarborans zu untersuchen wird **5a** mit **2a** in Toluol umgesetzt. Die bisherigen spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch keine Hinweise auf die Entstehung von **6a**.

3.1.2.2 Aufbau von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(2,4,5-tricarba-3-thia hexaboranyl)ruthenium-Komplexen durch Umsetzung von **2** mit H₂S

Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen mit den Liganden H₂S, HS⁻ und S²⁻ haben innerhalb der letzten Jahrzehnte ein stetig steigendes Interesse gefunden.^[42] Im Gegensatz zu den zahlreichen und oft sehr stabilen Komplexen mit S²⁻-Liganden sind Komplexe mit SH-Gruppen meist labil.^[43] H₂S-Komplexe konnten im Gegensatz zu ihren homologen H₂O-Komplexen nur in Ausnahmefällen isoliert und strukturell untersucht werden.^[44] Die Ursache hierfür liegt wohl in der hohen Reaktivität von H₂S und HS⁻ Liganden, die in schnellen Folgereaktionen zur Bildung von schwefelverbrückten Strukturen führt.

Durch die Umsetzung von **2** mit Schwefelwasserstoff soll untersucht werden, ob sich diese Reaktivität zum Aufbau von Thiacarboranyl-Komplexen nutzen lässt.

Leitet man in eine Lösung von **2a** in Pentan oder Hexan Schwefelwasserstoff ein, so ändert sich die Farbe der Reaktionslösung nicht, sie bleibt unverändert violett. Dennoch hat eine Reaktion stattgefunden, da die Lösung auch an Luft mehrere Minuten violett bleibt und keine für das Edukt typische Farbänderung nach gelb auftritt.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum offenbart, dass durch Umlagerung des Diborolyrings ein Carboran entstanden sein muss: Es werden zwei Signale gleicher Intensität gefunden bei $\delta = -12.2$ und 43.0 . Das Signal bei tiefer Frequenz wird dem Boratom in *apex*-Position zugeordnet, während das Signal bei 43.0 ppm auf eine im Vergleich zum Edukt geringere Koordination hindeutet.

Hochaufgelöste massenspektroskopische Untersuchungen belegen, dass ein Schwefelatom in den Sandwichkomplex eingebaut wurde. Das fragmentarme CI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak mit 60 % Intensität, ein Vergleich des gemessenen Isotopenmusters mit der berechneten Verteilung bestätigt die Zusammensetzung von **9a** zu C₁₈H₃₀B₂SRu. Der Basispeak bei $m/z = 387$ entspricht einer Methylabspaltung. Außerdem wird die Abspaltung von BCH₃ mit 97 % Intensität detektiert.

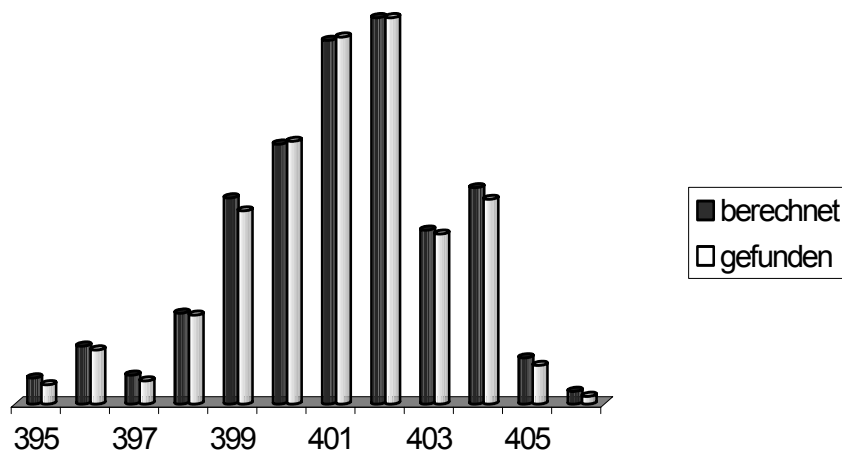
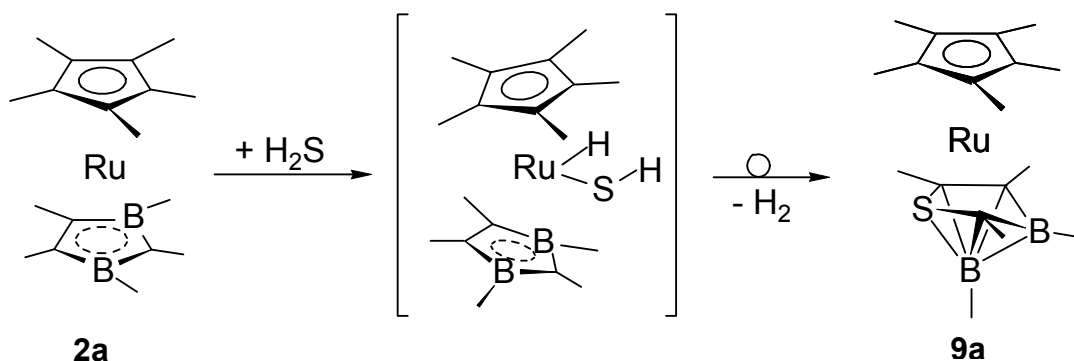


Abb. 10: Isotopenmuster von 9a

Der Ablauf der Reaktion lässt sich folgendermaßen erklären: Zunächst addiert sich H_2S oxidativ an das Ruthenium-Zentrum und insertiert dann unter Abspaltung von H_2 in den Diborolyring.



Dadurch wandert eine der Alkylbor-Gruppen in die apicale Position unter Bildung des Thiacarboranyl-Liganden, der η^4 an das Rutheniumzentrum koordiniert ist und für die Elektronenbilanz fünf Elektronen liefert. Der resultierende Komplex erreicht somit die günstige 18 VE-Konfiguration. Die Cluster-Betrachtungsweise zeigt, dass ein *nido*-Ruthenathiacarboran mit $n = 7$ Ecken und 18 Gerüstelektronen entstanden sein sollte. Mit dieser Strukturannahme sind auch die ^1H -NMR-Spektren in Einklang. Für jede Methylgruppe des Thiacarboranyl-Liganden von 9a wird ein Signal beobachtet. Die am *apex*-Boratom gebundene Methylgruppe erfährt, wie bei der Bildung von Carboranen üblich, eine Verschiebung zu tieferer Frequenz ($\Delta\delta = 0.59$ ppm) und wird bei $\delta = -0.38$ beobachtet. Die übrigen Signale zeigen ähnliche chemische Verschiebungen wie andere 18 VE-Sandwichkomplexe^[26a, 27]. Die Resonanzen der

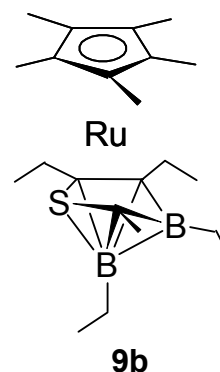
borbenachbarten Kohlenstoffatome werden im ^{13}C -NMR-Spektrum, das fünf schlanke Signale zeigt, nicht beobachtet.

Tab. 6: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **9a** in CDCl_3

	^1H -NMR (200.1 MHz)	^{13}C -NMR (50.3 MHz)
<i>apex</i> - BCH_3	-0.38 (s, 3H, BCH_3)	n. b.
BCH_3	0.63 (s, 3H)	0.8
CCH_3	1.49 (s, 3H)	19.8
$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	1.51 (s, 15H)	10.1
$=\text{CCH}_3$	1.88 (s, 3H)	13.3
$=\text{CCH}_3$	1.93 (s, 3H)	14.1
$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$		84.4
B(S)CCH_3 , CCH_3 , $=\text{CCH}_3$		n. b.

Bei **9a** handelt es sich um ein Isomer des Rutheniumsulfid-Komplexes **5a**. Wie aufgrund ihres unterschiedlichen strukturellen Aufbaus zu erwarten unterscheiden sich die beiden Verbindungen deutlich in ihren spektroskopischen Eigenschaften. Besonders auffällig ist die unterschiedliche Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta = -12.2$ und 43.0 ppm für **9a** gegenüber $\delta = 15.1$ und 21.4 ppm für **5a**) sowie die Fragmentierung im Massenspektrum. Die typische Abspaltung des Schwefel-Liganden aus **5a** tritt bei **9a** nicht auf, da Schwefel fester Bestandteil des Carborangerüsts ist.

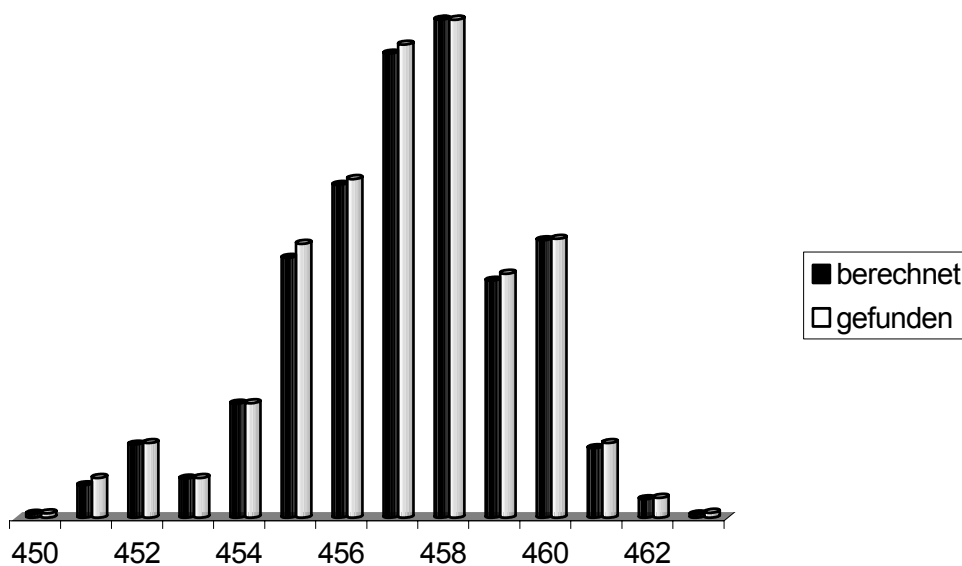
Die analoge Umsetzung des Sandwichderivats **2b** führt zu dem Ruthenathiacarboranyl-Komplex **9b**, der jedoch nicht das durch die Ethylgruppen erhoffte verbesserte Kristallisationsverhalten zeigt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **9b** unterscheidet sich geringfügig von **9a**, das Signal für das Boratom in *apex*-Position bei -6.9 ppm erscheint bei höherer Frequenz, während das basale Boratom bei $\delta = 43.3$ detektiert wird. Die chemischen Verschiebungen der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind in Tabelle 7 aufgeführt.



Tab. 7: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **9b** in CDCl_3

	^1H -NMR (200.1 MHz)	^{13}C -NMR (50.3 MHz)
<i>apex</i> - BCH_2CH_3	-0.31 (m, 2H)	1.7 (br),
<i>apex</i> - BCH_2CH_3	0.71 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz)	10.5
$=\text{CCH}_2\text{CH}_3$	0.89 (m, 6H)	12.6 13.2
BCH_2CH_3	1.15 – 1.24 (m, 5H)	28.6
$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	1.53 (s, 15H)	10.2
CCH_3	1.55 (s, 3H)	15.8
$=\text{CCH}_2\text{CH}_3$	2.18 (m, 2H) 2.67 (m, 2H)	23.1 28.6
CCH_3 , $=\text{CCH}_2\text{CH}_3$		n. b.
$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$		84.3

Im CI-Massenspektrum von **9b** wird der Molekülionenpeak als massenhöchster Peak bei $m/z = 458$ mit einer Intensität von 45 % detektiert, der Vergleich des berechneten Isotopenmusters mit dem gemessenen bestätigt die Zusammensetzung von **9b** zu $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{SRu}$. Bei $m/z = 431$ ist als Basispeak die Abspaltung einer CCH_3 -Gruppe zu beobachten; diese Fragmentation an der offenen Seite des Polyeders stützt die vorgeschlagene *nido*-Metallacarboranstruktur.

Abb. 11: Isotopenmuster von **9b**

3.1.2.3 Umsetzung von **2** mit den Heterokumulenen CO₂, CS₂ und COS

Trotz ihrer engen strukturellen Verwandtschaft zeigen Kohlendioxid, Schwefelkohlenstoff und Carbonylsulfid ein sehr unterschiedliches Reaktionsverhalten.^[45] Kohlendioxid ist trotz seiner Funktion als Schutzgruppe ein reaktiver Ligand, der in Metallkomplexen eine Reihe von chemischen Umwandlungen wie Deoxygenierung, Dimerisierung oder Disproportionierung eingehen kann.^[46, 47]

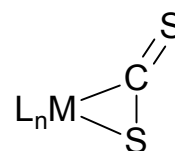
Bei einer Umsetzung mit **2** besteht zum einen die Möglichkeit einer Koordination am Rutheniumzentrum und zum anderen eines Angriffs an den Boratomen des Diborolylliganden.

Leitet man CO₂ in eine Lösung von **2a** in Hexan, so beobachtet man jedoch keinerlei Reaktion. Die Farbe bleibt unverändert violett und spektroskopische Untersuchungen geben keine Hinweise auf eine Umsetzung.



Eine sehr viel höhere Reaktivität besitzt Schwefelkohlenstoff.

Seine Chemie in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen wird seit der Darstellung des ersten CS₂-Komplexes^[48] intensiv untersucht: Koordination, Insertion, Addition und Bindungsspaltung von Schwefelkohlenstoff sind

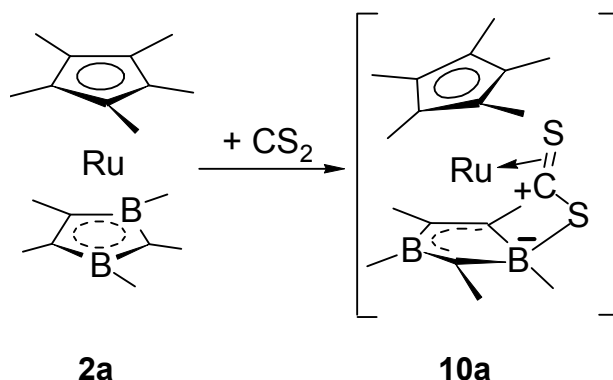


von großem Interesse. In Übergangsmetallkomplexen erweist sich Schwefelkohlenstoff als Ligand mit vielfältigen Koordinationsformen.^[49, 50, 51] Im ersten Schritt wird es als η^2 -gebundener Komplexligand koordiniert. In manchen Fällen bleibt das Heterokumulat intakt, häufig findet jedoch eine Spaltung von Schwefelkohlenstoff in einen CS- und einen S-Liganden statt.^[52, 53, 54, 55, 56]

Kondensiert man CS₂ zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von **2a** in Hexan, so findet eine sofortige Farbänderung nach braun statt.

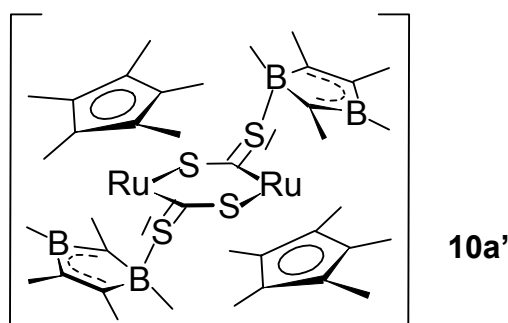
Eine ¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt zwei Signale gleicher Intensität bei $\delta = 11.4$ und 33.1 ppm, was die Koordination eines Liganden an **2a** bestätigt, der mit einer der beiden Borgruppen in Wechselwirkung

steht. Zunächst wird Schwefelkohlenstoff vermutlich η^2 an das Metallzentrum von **2a** unter Bildung des Addukt-Komplexes **10a** gebunden.



Das Protonenresonanzspektrum weist fünf Singulets auf. Die beiden borgebundenen Methylgruppen erscheinen im Vergleich zum Edukt **2a** bei höherer Frequenz und werden als zwei getrennte Signale bei 0.59 und 1.03 ppm beobachtet. Das Signal für die Cp*-Protonen bei $\delta = 1.40$ ist um 0.06 ppm zu tieferer Frequenz verschoben. Die Resonanzen zweier CCH₃-Gruppen fallen zusammen und werden als gemeinsames Signal bei $\delta = 1.53$ detektiert, die B₂CCH₃-Gruppe erscheint als Singulett bei 1.47 ppm. Zusätzlich treten im Spektrum des Rohprodukts weitere Signale auf, welche nicht zugeordnet werden können. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man sechs schlanke Resonanzen, die borbenachbarten Kohlenstoffatome werden nicht beobachtet.

Überraschenderweise kann das monomere CS₂-Addukt **10a** im FAB-Massenspektrum nicht nachgewiesen werden, stattdessen tritt die doppelte Masse bei $m/z = 891$ mit 2% Intensität als massenhöchster Peak auf. Das deutet darauf hin, dass eine dimere Verbindung **10a'** vorliegt. Vermutlich fungiert Schwefelkohlenstoff als verbrückender Ligand, der zwei Rutheniumkomplexe verbindet.^[57, 58] Die Schwefel-Bor-Wechselwirkung findet nicht intra- wie in **10a** dargestellt sondern intermolekular statt.



Im oberen Massenbereich ist das Spektrum arm an Fragmenten. Bei $m/z = 537$ beobachtet man die Abspaltung von $[\text{Cp}^*\text{RuCS}_2\text{BMe}]$ mit 33 % Intensität. Die Fragmentationen $[\frac{1}{2}\mathbf{10a}'\text{-BMe}]^+$ und $[\frac{1}{2}\mathbf{10a}'\text{-SBMe}]$ erscheinen bei $m/z = 421$ bzw. $m/z = 388$ mit einer Intensität von 22% bzw. 40 %. Aufgrund der geringen Intensität des Molekülions ist ein Vergleich des Isotopenmusters nicht möglich, die Isotopenverteilungen für die beobachteten Fragmentationen stimmen dagegen sehr gut mit den berechneten überein.

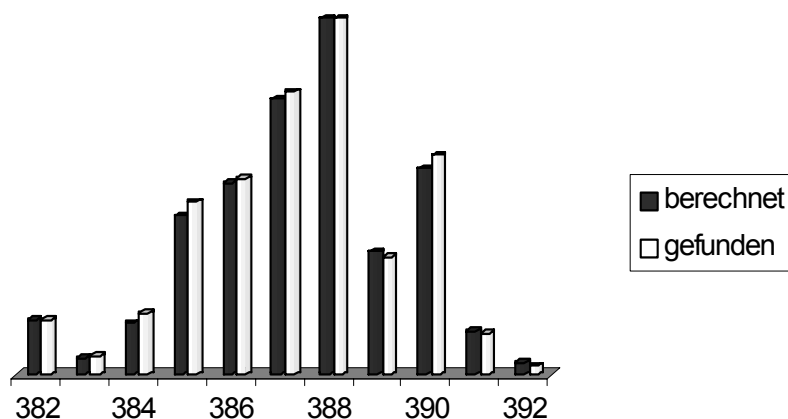
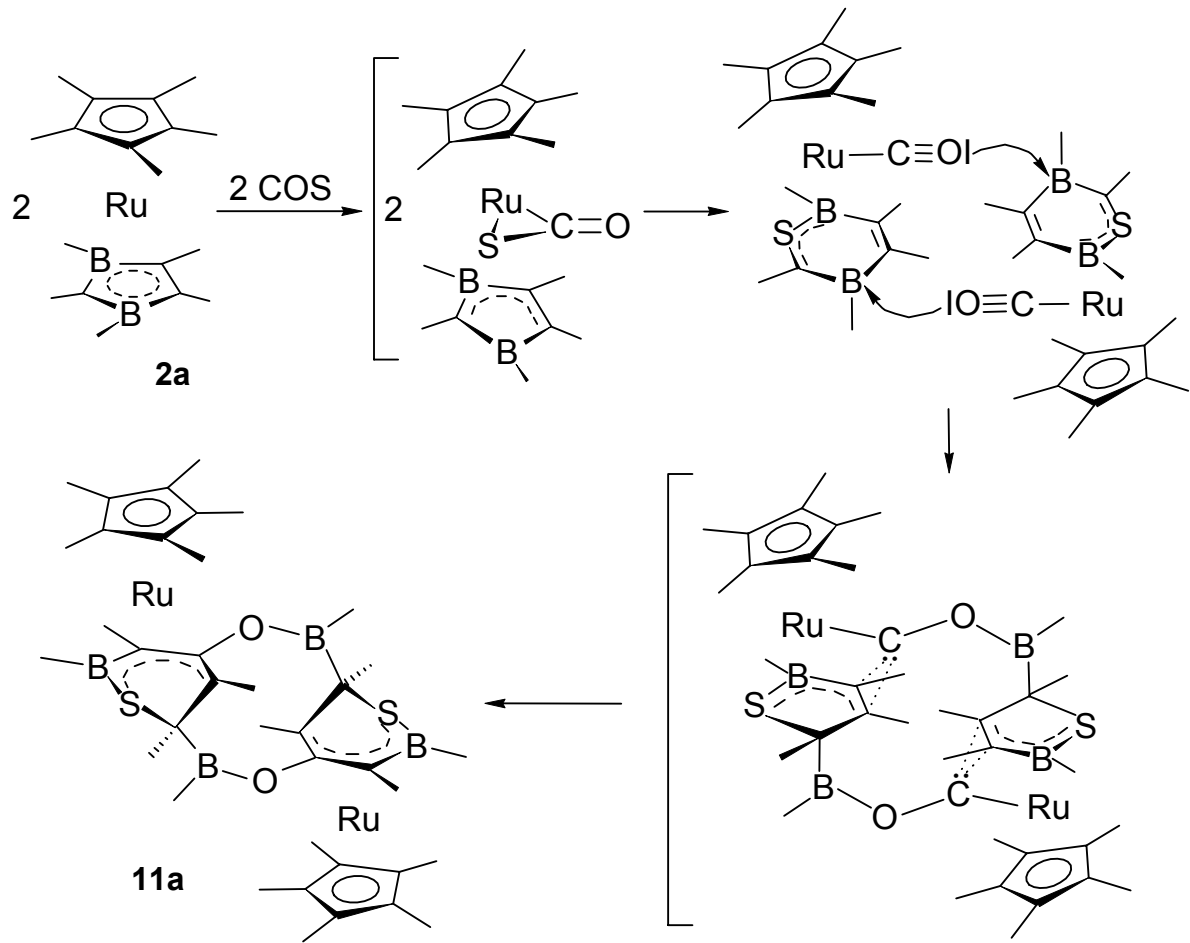


Abb. 12: Isotopenmuster von $[\frac{1}{2}\mathbf{10a}'\text{-SBMe}]$

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Umsetzung zum Einbau von CS_2 führt und der entstandene Komplex als Dimer vorliegt. Eine zweifelsfreie Konstitutionsbestimmung ist anhand der MS- und NMR-Daten nicht möglich. Aufgrund von zusätzlichen Signalen in den NMR-Spektren sind Folgereaktionen wahrscheinlich.

Das gemischte Heterokumulene Carbonylsulfid^[59] zeigt eine interessante und komplexe Chemie. Der erste M-COS Komplex $\text{Pt}(\text{COS})(\text{PPh}_3)_2$ wurde 1967 dargestellt.^[60] Auch wenn in der Folge über weitere COS-Komplexe berichtet wurde,^[61, 62] sind sie eher die Ausnahme als die Regel, da häufig Carbonylierungsreaktionen und Abspaltung von Schwefel auftreten.

Leitet man COS bei Raumtemperatur in eine Hexan-Lösung von **2a** ein, so tritt innerhalb weniger Minuten ein Farbwechsel von violett nach gelb-braun auf. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im HV wird ein brauner, öliges Feststoff erhalten, der umkristallisiert wird. Die Aufklärung der Struktur des gebildeten Produkts **11a** gelingt durch eine Röntgenstrukturanalyse (s. Abb. 13).



Schema 2: Bildungsmechanismus von **11a**

Die Bildung von **11a** erfolgt vermutlich nach dem in Schema 2 vorgeschlagenen Mechanismus: Zunächst addiert sich Carbonylsulfid mit der C=S-Bindung an das Rutheniumzentrum, wobei als Intermediat ein 18 VE-Komplex entsteht. In einem nächsten Schritt bricht die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung und Schwefel inseriert in die B1-C2-Bindung des 1,3-Diborolyli-Liganden. Der entstandene C₂B₂CS-Sechsring ist η^3 an Ruthenium koordiniert, das nun als weiteren Liganden Kohlenmonoxid trägt. Der so entstandene Sandwich ist trotz seiner 18 VE-Konfiguration nicht stabil, sondern bildet über die CO-Liganden ein Dimer aus. Dadurch entstehen zwei Carbenzentren, die jeweils mit der Doppelbindung des C₂B₂CS-Ringes reagieren. Im Verlauf dieser Insertion erfolgt bei beiden Heterocyclen die Bildung einer exocyclischen Borylgruppe aus einem endocyclischen Boratom, und der neue C₃BCS-Ring koordiniert nun η^5 am Ruthenium. In **11a** verbinden zwei Bor-Sauerstoff-Brücken innerhalb eines zehngliedrigen Makrocyclus zwei 18 VE-Komplexe.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **11a** weist die erwarteten fünf Singulets für die Methylgruppen auf sowie ein Signal bei $\delta = 1.43$ für die Cp*-Protonen.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt das sauerstoffgebundene Boratom bei 60.9 ppm in Resonanz, während das an Ruthenium koordinierte, schwefelbenachbarte Boratom bei $\delta = 20.4$ detektiert wird.

Das FAB-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak der dimeren Verbindung **11a** bei $m/z = 858$ mit 5 % Intensität. Durch den Verlust eines [SBCMe₂]-Fragments bildet sich $m/z = 773$ (8 %), die Abspaltung von [Cp*RuSBCMe₂] liefert $m/z = 537$ (45 %). Den Basispeak bei $m/z = 402$ bildet [Cp*Ru(C₃B₂Me₅S)]⁺. Des Weiteren wird die typische Fragmentation [Cp*Ru-3H]⁺ bei $m/z = 233$ mit 97 % Intensität detektiert.

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Ergebnissen folgern, dass sowohl bei der Umsetzung von **2a** mit CS₂ als auch mit COS durch die Wechselwirkung von S bzw. O mit einem zweiten Metallkomplex eine dimere Verbindung entsteht. Aufgrund der höheren Bor-Sauerstoff-Bindungsenthalpie führt die Verbrückung mit COS jedoch zur Bildung einer exocyclischen Borylgruppe und Verknüpfung beider Komplexe durch einen zehngliedrigen Ring.

Kristallstrukturanalyse von **11a**:

Aus einer Lösung von **11a** in Hexan werden Kristalle erhalten, die einer Kristallstrukturanalyse zugänglich sind. Die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Im Kristall besitzt **11a** ein Inversionszentrum, die Elementarzelle enthält ein Hexanmolekül. Ein gewellter Zehring verbindet zwei Rutheniumkomplexe zu einer dimeren Verbindung. Das Rutheniumatom befindet sich 1.835 Å entfernt vom Mittelpunkt des pentahapto gebundenen Cp*-Liganden und ist η^5 an den sechsgliedrigen S1B1C1C2C3C4-Heterocyclus koordiniert. Der Abstand zu der Koordinationsebene, die von S1, B1, C1, C2 und C3 aufgespannt wird, beträgt 1.662 Å. Aus dieser Ebene ist das Kohlenstoffatom C4 um 52.4° herausgedreht. Der Abstand zwischen den an das Ruthenium gebundenen Kohlenstoffatomen liegt mit 1.429 Å bzw. 1.433 Å in der Größenordnung der Abstände im Cp*-Ring, während der Abstand zum nicht koordinierten C4 mit 1.532 Å um 0.1 Å länger ist.

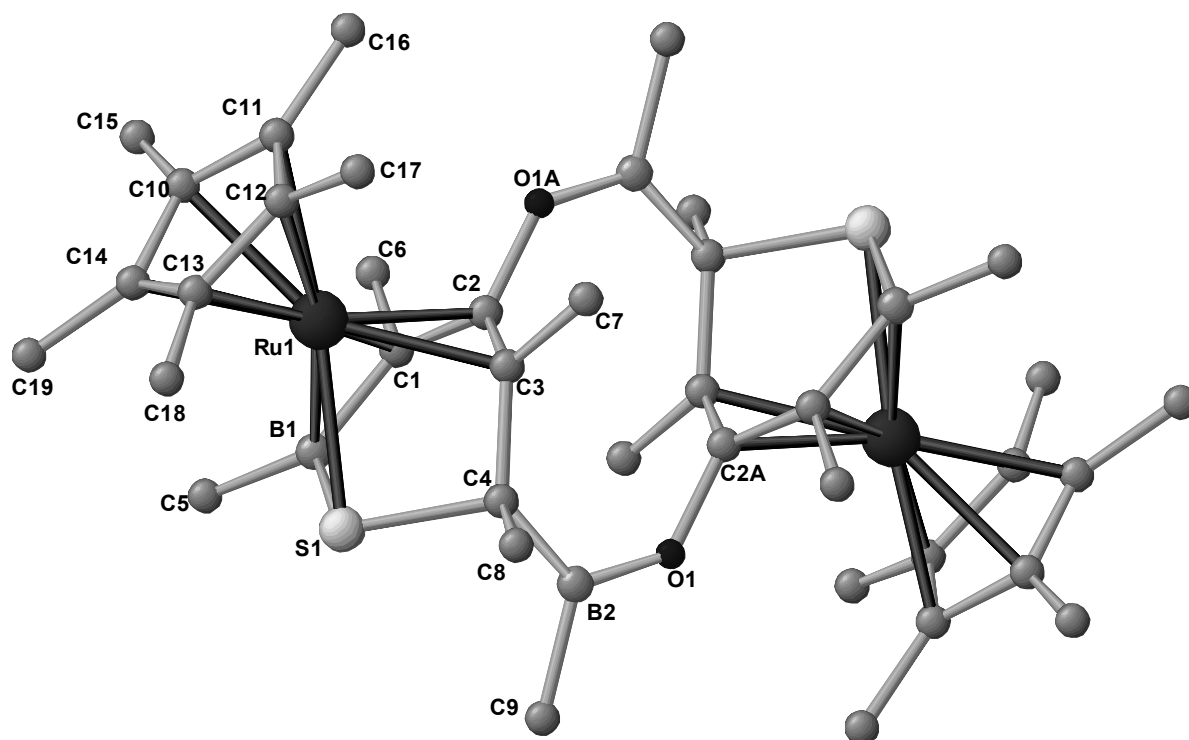


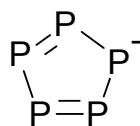
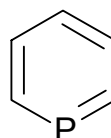
Abb. 13: Struktur von **11a** im Kristall

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **11a**.

Ru1 - C(Cp*)	2.1909 - 2.2340(17)	C4 - B2	1.602(3)
C - C (Cp*)	1.425(3) - 1.447(2)	B2 - O1	1.358(2)
Ru1 - S1	2.3852(5)	O1 - C2A	1.3961(19)
Ru1 - B1	2.2741(19)	S1 - B1 - C1	115.46(13)
Ru1 - C1	2.2375(17)	B1 - C1 - C2	121.99(15)
Ru1 - C2	2.1936(17)	C1 - C2 - C3	124.47(15)
Ru1 - C3	2.2053(16)	C2 - C3 - C4	118.18(14)
S1 - B1	1.859(2)	C3 - C4 - S1	101.43(11)
B1 - C1	1.516(3)	B1 - S1 - C4	104.87(8)
C1 - C2	1.429(2)	B2 - C4 - C3	121.60(14)
C2 - C3	1.433(2)	O1 - B2 - C4	127.60(16)
C3 - C4	1.532(2)	B2 - O1 - C2A	130.91(14)
C4 - S1	1.8700(18)		

3.1.2.4 Reaktionen von Phosphor mit 2a, c

Ein weites Teilgebiet der Phosphor-Komplexchemie ist die gezielte thermische bzw. photochemische Spaltung von P-P-Bindungen im P_4 -Molekül (weißer Phosphor). Die stürmisch verlaufende Entwicklung dieser metallorganischen Chemie hat eine große Vielfalt substituentenfreier cyclischer und acyclischer P_n -Liganden ($n = 1-6$) hervorgebracht, die in Gegenwart bestimmter Übergangsmetallkomplexfragmente koordinativ stabilisiert werden können.^[63] Als nützliches Prinzip erweist sich die Schrägbeziehung zwischen Kohlenstoff und Phosphor.


 P_4

 P_5^-

 C_5H_5P

Man kennt heute die zu den Alkanen und Cycloalkanen analogen Polyphosphane P_nH_{n+2} und $(PH)_n$, sowie die durch ihre Strukturen beeindruckenden polycyclischen Organophosphane mit P- und PR-Bausteinen, die ihrerseits zu den Fragmenten CH und CH_2 isoelektronisch und isolobal sind.^[64] Es wird hier untersucht, wie weißer Phosphor mit dem elektronenarmen Sandwich-Komplex **2** reagiert.

Bei der Umsetzung von **2a** mit weißem Phosphor in siedendem Toluol entsteht ein intensiv orange-roter Feststoff, der in gängigen organischen Lösungsmitteln nur eine geringe Löslichkeit besitzt und oberhalb 180 °C unter Zersetzung schmilzt. Interessanterweise zeigt das protonengekoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes ein Dublett bei $\delta = -85.3$ mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{PH} = 263$ Hz.

Ein in Hochauflösung gemessenes FAB-Massenspektrum ergibt für das Reaktionsprodukt die Zusammensetzung $C_{18}H_{31}B_2PRu$, was bedeutet, dass eine PH-Gruppe in den Sandwichkomplex **2a** eingebaut wurde. Die Herkunft des an den Phosphor gebundenen Wasserstoffatoms ist nicht bekannt, vermutlich stammt es aus dem Lösungsmittel.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet man zwei Signale gleicher Intensität bei $\delta = 17.1$ und 25.6 ppm, von denen ersteres verbreitert ist, was auf Nachbarschaft zum

Phosphor zurückzuführen ist. Aufgrund der Lage der ^{11}B -NMR-Signale kann die Bildung eines Phosphacarborans durch Einbau von PH in die basale und Wanderung einer BCH_3 -Gruppe in die apicale Position ausgeschlossen werden. Deshalb ist von der Bildung eines planaren Rings auszugehen.

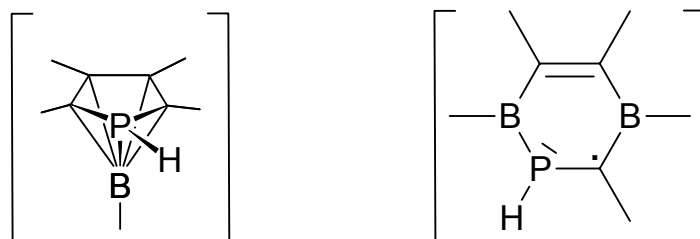
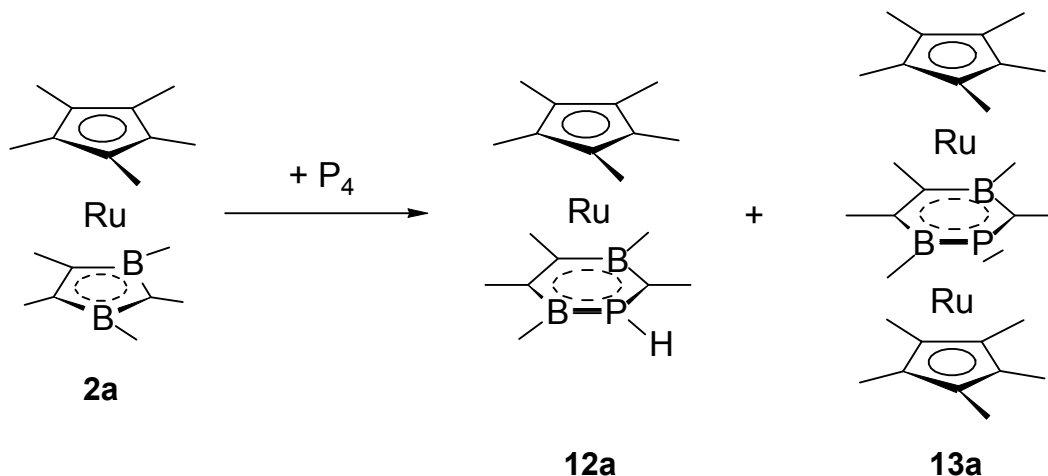


Abb. 14: Mögliche PH-Insertionsprodukte in 1,3-Diborolyl von **2a**

Die Lage des ^{31}P -NMR-Signals ($\delta = -85.3$) lässt sich durch eine Koordination über das π -System des Heterocyclus erklären;^[65] vergleichbar ist das Phosphoratom in einem Phosphaferrocen-Komplex, das eine Resonanz bei $\delta = -61.2$ zeigt.^[66]



Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts erkennt man für das phosphorgebundene Proton ein Dublett bei $\delta = 3.72$, das eine Phosphorkopplung von 263 Hz aufweist. Die Zuordnung der übrigen Signale zu den entsprechenden Gruppen ist aufgrund einer Vielzahl breiter, sich überlagernder Signale im aliphatischen Bereich nicht möglich, vermutlich liegt ein Gemisch vor. Einige Signale erscheinen durch Kopplung mit Phosphor als Dubletts.

Im GC-Spektrum der Reaktionslösung findet man zwei Peaks: Mit einer Retentionszeit von 15.6 min und 14 % Intensität erscheint das Fragment [**12a-**

$\text{BCH}_3]^+$. Vermutlich wird am heißen Injektor eine BCH_3 -Gruppe aus **12a** abgespalten. **12a** erscheint nach 18.6 min als Hauptprodukt mit einer Intensität von 86 %.

Das FAB-Spektrum zeigt den Molekülionenpeak als Basispeak bei $m/z = 401$, außerdem beobachtet man bei $m/z = 636$ das Nebenprodukt $[\mathbf{13a}]^+$, das NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisen ist und bei $m/z = 605$ den Tripeldecker $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mathbf{1a}\text{-H})]^+$ mit 20 % Intensität. Im niedrigeren Massenbereich ist das Spektrum arm an Fragmenten. Gefundene und berechnete Isotopenverteilung stimmen für **12a** und **13a** jeweils gut überein.

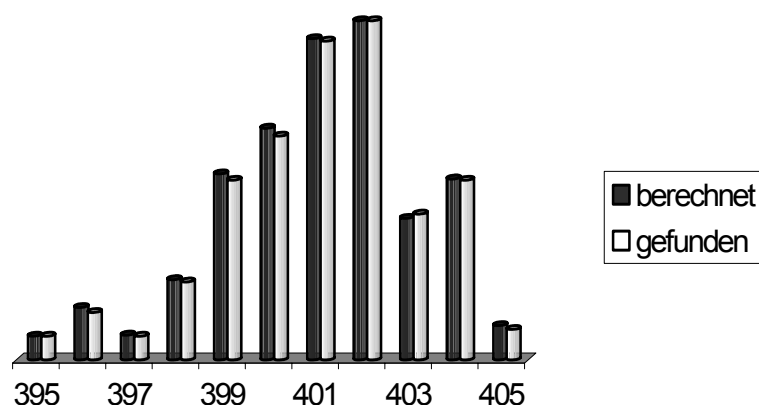
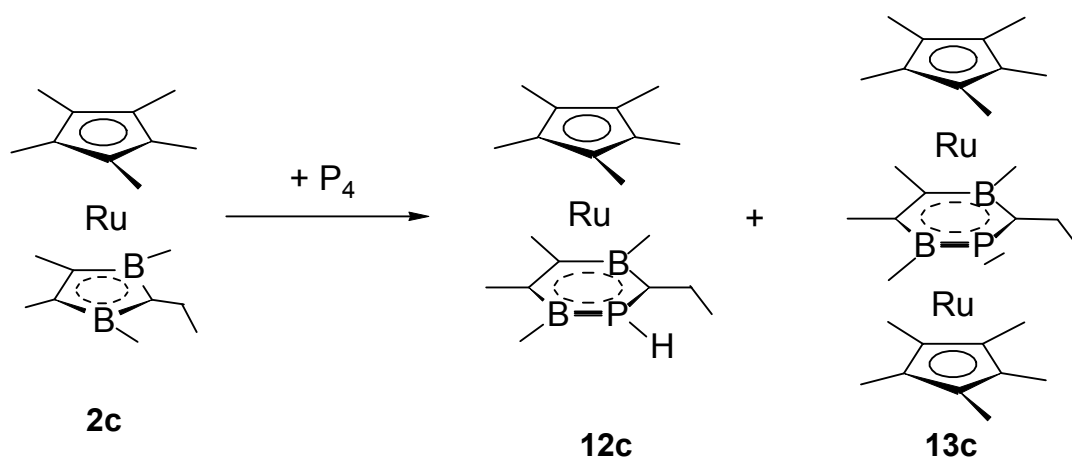


Abb. 15: Isotopenmuster von **13a**

Die Umsetzung von **2c** mit weißem Phosphor liefert unter analogen Reaktionsbedingungen ein Gemisch aus Sandwich **12c** und Tripeldecker **13c**.



Im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet man für das Sandwich **12c** eine Resonanz bei $\delta = 26.4$. Durch den Einfluss des Phosphors ist das Signal extrem verbreitert (Halbhöhenbreite ca. 15 ppm), sodass die beiden Boratome nicht unterschieden

werden können. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist ein Dublett bei $\delta = -77.4$ mit einer Wasserstoffkopplung von 367 Hz auf. Dieselbe Kopplungskonstante findet sich auch im ^1H -NMR-Spektrum wieder, wo das phosphorgebundene Proton als Dublett bei $\delta = 3.86$ beobachtet wird. Die Interpretation der übrigen Resonanzen gelingt nicht, da sich eine Vielzahl von Signalen überlagert und auch durch säulenchromatographische Aufarbeitung keine vollständige Trennung von Sandwich und Tripeldecker gelingt.

Das FAB-Massenspektrum liefert den Molekülionenpeak bei $m/z = 415$ mit einer Intensität von 47 %, das gemessene Isotopenmuster stimmt mit den berechneten Werten überein. Die Bildung von **12c** wird auch durch ein in Hochauflösung gemessenes Spektrum mit einer Abweichung von $\Delta = 0.7$ mmu bestätigt.

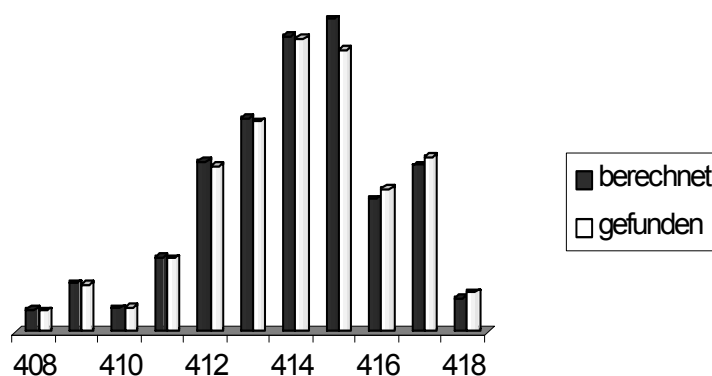


Abb. 16: Isotopenmuster von **12c**

Der Tripeldecker-Komplex **13c** ist mit 30 VE diamagnetisch. Die ^{11}B -NMR-Resonanz wird bei $\delta = 3.0$ detektiert, was im erwarteten Bereich für bifaciale Koordination des Heterocyclus liegt. Auch hier ist das Signal verbreitert, weshalb eine Unterscheidung der beiden Boratome nicht möglich ist.

In **13c** ist das freie Elektronenpaar am Phosphor nicht an einer Koordination beteiligt, die Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man verglichen mit dem Sandwich **12c** bei höherer Frequenz als Singulett bei $\delta = -36.2$.

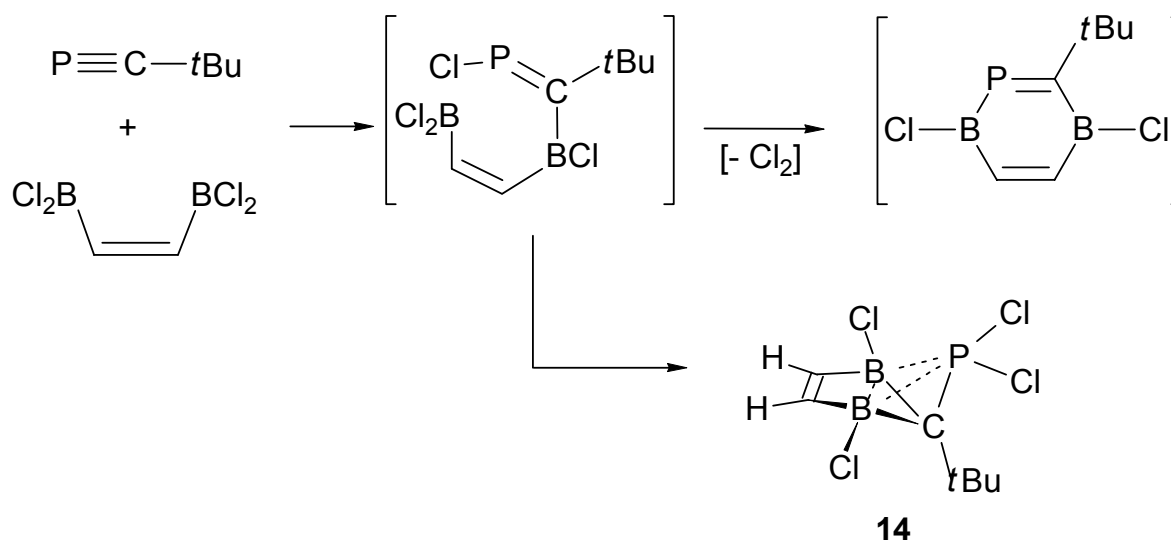
Ein hochaufgelöstes FAB-Massenspektrum bestätigt die Zusammensetzung von **13c**. Der Molekülionenpeak wird mit einer Intensität von 28 % bei $m/z = 651$ erhalten, das dazugehörige Isotopenmuster stimmt mit den berechneten Werten überein.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass durch Insertion von PH bzw. Phosphor in den Diboroly-Ring C_3B_2PH - und C_3B_2P -Heterocyclen entstehen, die als 5 π bzw. 6 π -Elektronen-Liganden zur mono- bzw. bifacialen Koordination geeignet sind.

3.1.2.5 Versuche zum Aufbau eines C_3B_2P -Ringes

Um Aussagen über die Konformation der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Heterocyclen-Liganden und ihr Komplexierungsverhalten treffen zu können, soll ein solcher Ring synthetisiert werden. Dazu bietet sich die Umsetzung von 1,2-Bisdichlorborylethen mit Phosphaacetylen^[67, 68, 69] an. Bei Haloborierungen von Phosphaalkinen wird eine 1,2-*cis*-Addition beobachtet, wobei die Borylgruppe an den Kohlenstoff und Chlor an Phosphor gebunden wird.^[70, 71, 72]

Die Umsetzung von 1,2-Bisdichlorborylethen mit Phosphaacetylen wird bei -78°C in Hexan durchgeführt. Beim langsamen Auftauen entsteht ein gelblicher Feststoff, der im ^{11}B -NMR-Spektrum nur eine breite Resonanz bei $\delta = 9.9$ zeigt. Damit scheidet ein mono-haloboriertes Phosphaacetylen, für das zwei Signale zu erwarten sind, aus. Dagegen ist das Vorliegen von Verbindung **14**, in der beide Boratome gleichermaßen durch das freie Elektronenpaar des Phosphors stabilisiert werden, im Einklang mit der ^{11}B -NMR-Verschiebung.



Schema 3: Bildung von **14**

Das ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt diesen Strukturvorschlag. Es weist bei $\delta = 107.5$ ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PC}} = 313$ Hz auf, während die PC-Kopplung im eingesetzten Phosphaacetylen nur 38.5 Hz beträgt. Diese starke Zunahme der Kopplungskonstante lässt sich durch den Übergang von der dreifachen zur fünffachen Koordination und durch den Einfluss der beiden elektronegativen Chlorsubstituenten am Phosphor erklären.^[63] Im ^1H -NMR-Spektrum wird bei $\delta = 1.34$ ein Dublett für die *t*-Butyl-Protonen mit einer Phosphorkopplung von $^4J_{\text{PH}} = 16$ Hz beobachtet, die Resonanz der Protonen an der C=C-Doppelbindung ist zu höherer Frequenz verschoben und erscheint als Singulett bei $\delta = 8.78$. Die benachbarten Kohlenstoffatome des Gerüsts werden im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht beobachtet, die Methylkohlenstoffatome der *t*-Butyl-Gruppe detektiert man bei $\delta = 14.6$ und den quartären Kohlenstoff bei $\delta = 31.9$. Der Versuch, ein Massenspektrum anzufertigen, scheitert an der hohen Reaktivität der Verbindung, es lassen sich nur Hydrolyseprodukte von **14** nachweisen.

Die Haloborierung von Phosphaacetylen mit 1,2-Bisdichlorborylethen lässt sich also nicht wie geplant auf der einfach chlorborierten Stufe anhalten, sondern es reagieren sofort beide BCl_2 -Gruppen unter Bildung von **14**. Damit ist es nicht möglich, die erste Haloborierungsstufe durch Enthaloogenierung in den $\text{C}_3\text{B}_2\text{P}$ -Heterocyclus umzuwandeln.

3.1.2.6 Insertion von Phosphaacetylen in 2a

Phosphaalkine sind isolobal zu den Alkinen und zeigen eine vielseitige Koordinationschemie.^[73] Theoretische Berechnungen und photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die zweifach entarteten π -Orbitale der Dreifachbindung die HOMOs in Phosphaalkinen sind.^[74] In Übereinstimmung damit wird mit Übergangsmetallen normalerweise eine η^2 -Koordination realisiert. Komplexe mit η^1 -gebundenen Phosphaalkinen kommen nur dann vor, wenn das betreffende Metallatom und die übrigen Liganden sterisch nur eine η^1 -Koordination eines linearen Moleküls erlauben.

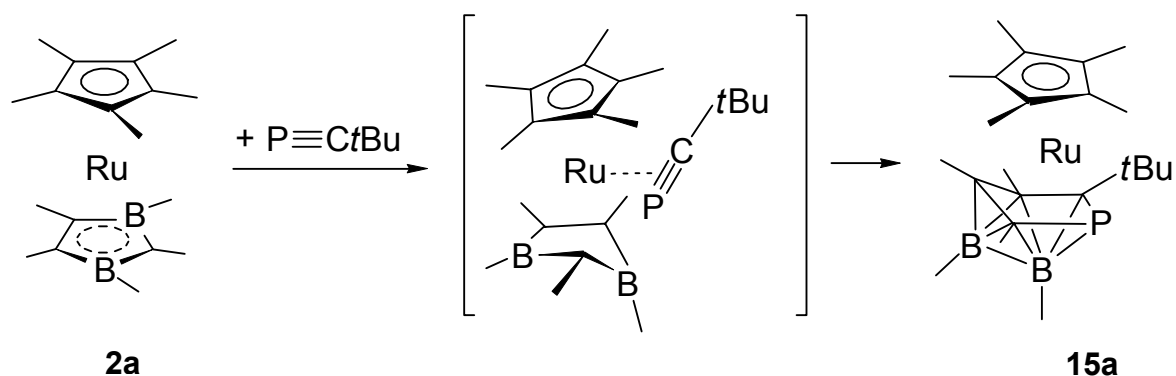
Großes Interesse erhält die metallorganische Chemie der Phosphaalkine dadurch, dass das Phosphaalkin nicht nur fester Bestandteil eines definierten Übergangsmetall-Komplexes werden kann, sondern dass durch die Möglichkeit der Oligomerisation oder Kooligomerisation mit anderen Molekülen in der Koordinationssphäre des Metallkomplexes ein neuer Zugang zu phosphorhaltigen Heterocyclen sowie Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen eröffnet wird.^[75]

Mit Boranen reagieren niedervalente Phosphorspezies unter Bildung von Phosphaboranen.^[76] Auch die Umsetzung mit 1,2-Bisdichlorborolethen im vorangegangenen Abschnitt zeigt, dass die Reaktion von Phosphaalkinen mit Borverbindungen interessante Möglichkeiten zum Clusteraufbau bietet. Ziel der Umsetzung von **2** mit Phosphaacetylen besteht in der Untersuchung, ob sich dieses Reaktionsverhalten zum Aufbau von Phosphacarboranyl-Komplexen nutzen lässt.

Bei der Zugabe einer Hexanlösung von Phosphaacetylen zu ebenfalls in Hexan gelöstem **2a** beobachtet man einen sofortigen Farbumschlag von dunkelviolett nach orange. Nach einiger Zeit wird die Reaktionsmischung von Unlöslichem abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das Produkt erhält man nach Umkristallisation als orangen Feststoff in sehr guter Ausbeute. Anhand der spektroskopischen Daten ist erkennbar, dass ein Phosphacarboranyl-Komplex entstanden ist.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum liefert zwei Signale gleicher Intensität bei $\delta = -0.3$ und 32.1 , von denen ersteres aufgrund seiner Verschiebung zu tiefer Frequenz einem apicalen Boratom zugeordnet wird. Das zweite Signal ist etwas breiter, und seine Verschiebung zu höherer Frequenz deutet auf eine verglichen mit dem Edukt **2a** geringere Koordination hin. Das ³¹P-NMR-Signal erscheint als Singulett bei einer Verschiebung von 51.1 ppm, während das eingesetzte Phosphaacetylen eine Resonanz bei $\delta = -69.2$ zeigt.

Die Bildung von **15a** erfolgt vermutlich nach folgendem Mechanismus: Zunächst wird das Phosphaacetylen über die PC-Dreifachbindung an das Ruthenium-Zentrum präkoordiniert, wodurch aus sterischen Gründen eine Abwinklung des Diborolyl-Rings erfolgt.



Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen Ruthenium und Bor geschwächt, und es findet schließlich ein Einschub des Phosphaacetylens in diese Bindung statt. Das „freie“ Elektronenpaar des Phosphors ist nicht an einer Bindung zu Bor oder Ruthenium beteiligt; es besetzt die *exo*-Position am Clusteratom. Für das Ruthenaphosphacarboran sagen die Clusterregeln bei 20 Gerüstelektronen und acht Polyederecken eine *nido*-Struktur voraus. Da bei 8, 9 und 11 Polyederatomen aufgrund der Nichtentartung von HOMO und LUMO Ausnahmen zu den Clusterregeln vorliegen können, besteht auch die Möglichkeit, dass **15a** als *closo*-Metallaphosphacarboran vorliegt.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind im Einklang mit dem Strukturvorschlag von **15a**. Die an Kohlenstoffatome des Phosphacarboran-Gerüsts gebundenen Methylgruppen erfahren im Protonenresonanzspektrum eine deutliche Verschiebung zu tieferer Frequenz, nur eine davon erscheint als Singulett, während die anderen beiden durch den benachbarten Phosphor zum Dublett aufgespalten werden. Die Protonen der *t*Butyl-Gruppe werden als Dublett bei $\delta = 1.37$ detektiert und sind gegenüber dem Phosphaacetylen-Edukt um 0.29 ppm zu höherer Frequenz verschoben.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben fünf schlanken Signalen eine Resonanz bei $\delta = 33.5$ für die Methylkohlenstoffatome der *t*Butyl-Gruppe, die durch Phosphorkopplung zum Dublett aufgespalten ist. Die borbenachbarten quartären Kohlenstoffe des Phosphacarboranyl-Gerüsts werden nicht beobachtet.

Der Molekülionenpeak wird im FAB-Massenspektrum bei $m/z = 470$ mit einer Intensität von 20 % gefunden. Die Isotopenverteilung stimmt mit den berechneten Werten überein, und auch ein in Hochauflösung gemessenes Spektrum bestätigt die Summenformel von **15a** mit $\Delta = 2$ mmu. Durch Abspaltung der apicalen BCH_3 -

Gruppe und Anlagerung eines Cp**Ru*-Fragments entsteht das Ion [15a-BCH₃+Cp**Ru*]⁺ bei *m/z* = 682 mit 7 % Intensität.

Auch bei der GC/MS-Analyse wird die apicale BCH₃-Gruppe abgespalten, man findet nur einen Peak mit einer Retentionszeit von 20.6 min, der dem Fragment [15a-BCH₃]⁺ zugeordnet wird. Das Massenspektrum zeigt dessen Molekülionenpeak bei *m/z* = 444 mit einer Intensität von 22 %. Die Abspaltung der *t*Butyl-Gruppe liefert *m/z* = 387 als Basispeak. Als weiteres Signal wird das typische Fragmentation [Cp**Ru*-3H]⁺ bei *m/z* = 233 mit 11 % Intensität detektiert.

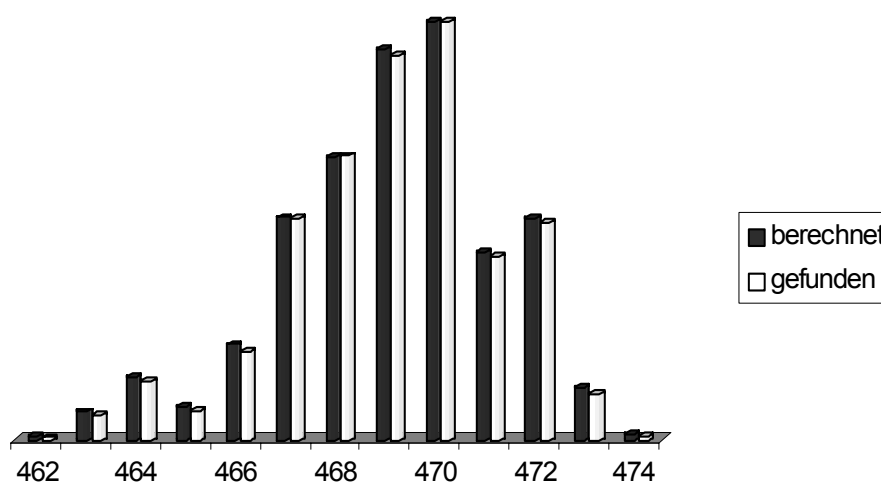


Abb. 17: Isotopenmuster von 15a

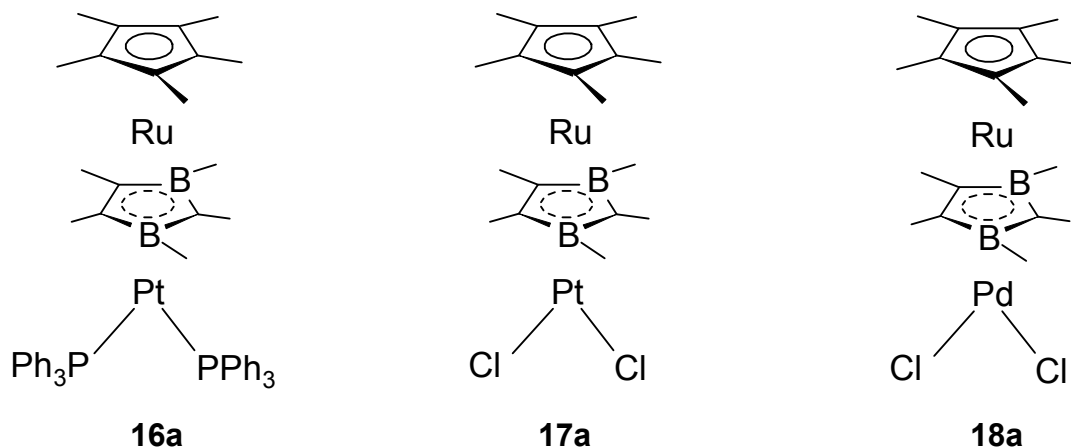
3.1.3 Aufstockung des Sandwich-Komplexes 2 unter Bildung von Mehrfachdeckern

Der Elektronenmangel des C₃B₂-Liganden wird größtenteils durch π -Rückbindung besetzter d-Orbitale des Metalls in Akzeptororbitale des C₂B₂C-Liganden ausgeglichen. Dennoch reichen die verbleibenden Akzeptorqualitäten meist für eine bifaciale Koordination am Heterocyclus aus.

Zum Aufbau von Mehrfachdeckern ist ein Angriff am Diborolyll-Liganden erforderlich. Hierfür werden als Reaktionspartner Komplexe mit labilen Liganden eingesetzt, die thermisch abgespalten werden. Das Metallkomplexfragment kann dann am Diborolyll-Ring von **2** angreifen und den Sandwich zum gewünschten Komplex aufstocken.

3.1.3.1 Reaktivität von **2** gegenüber $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$, $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{PtCl}_2$ und $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{PdCl}_2$

Die Verbindungen $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$, $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{PtCl}_2$ und $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{PdCl}_2$ spalten beim Erhitzen die labil gebundenen Liganden Ethen bzw. COD ab und bilden dadurch reaktive Metallkomplex-Fragmente mit denen das Sandwichs **2** zu stabilen 30 bzw. 28 VE-Komplexen reagieren soll. Die beiden letzteren Verbindungen stellen außerdem durch ihre Chlorid-Substituenten eine vielversprechende Ausgangsverbindung für weitere Reaktionen dar.



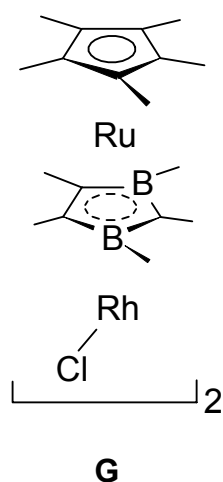
Bei der Umsetzung von **2a** mit $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in siedendem Toluol findet überraschenderweise keine Reaktion statt, obwohl das koordinierte Ethenmolekül in Gegenwart geeigneter Metallkomplexfragmente bereits bei Raumtemperatur substituiert wird. In den spektroskopischen Untersuchungen finden sich keine Hinweise auf die Bildung von **16a**, stattdessen kann das Sandwich **2a** fast vollständig zurückgewonnen werden. S. Sostero und O. Traverso untersuchten die Photochemie von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ausführlich^[77, 78] und beobachteten bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 280 nm die Abspaltung von Ethen und Bildung des reaktiven 14 VE-Fragments $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$. Daher wird der Versuch zur Aufstockung von **2a** alternativ mit photolytisch erzeugtem $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ durchgeführt. Die Reaktionslösung nimmt unter diesen Reaktionsbedingungen eine rotbraune Farbe an, und nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bleibt ein brauner Feststoff zurück. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt neben dem Signal des Edukts eine schwache Resonanz bei $\delta = 4.5$,

die im erwarteten Bereich für bifacial koordiniertes Diborolyll liegt. Dieses Produkt kann aufgrund seiner geringen Ausbeute jedoch nicht isoliert und analysiert werden.

Durch thermische Abspaltung des COD-Liganden aus $(C_8H_{12})PtCl_2$ bzw. $(C_8H_{12})PdCl_2$ entstehen die 12 VE-Fragmente $PtCl_2$ und $PdCl_2$. Beim Erhitzen von **2a** mit den Platin- und Palladiumkomplexen in Toluol erkennt man jeweils an der Bildung eines schwarzen Niederschlags, dass sich die Ausgangsverbindung zersetzt hat. Der im Vakuum getrocknete Feststoff ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Eine massenspektroskopische Untersuchung der Rohprodukte zeigt in beiden Fällen keine Hinweise auf die Bildung der gewünschten 28 VE Tripeldecker-Komplexe. Dass sich **17a** und **18a** auf diesem Weg nicht darstellen lassen, liegt möglicherweise an den Chlorsubstituenten der jeweiligen Metallzentren. Durch ihre hohe Elektronegativität ist die Elektronendichte an Platin und Palladium erniedrigt, weshalb die Fragmente $PtCl_2$ bzw. $PdCl_2$ nicht in der Lage sind, den Sandwichkomplex **2a** aufzustoeken.

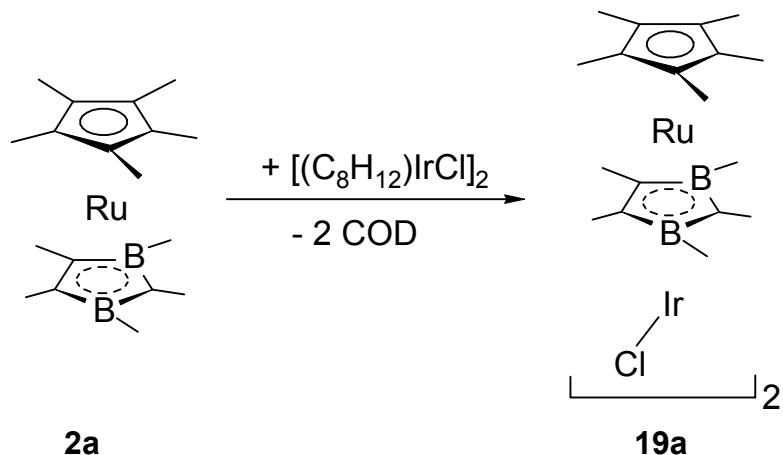
3.1.3.2 Darstellung von Bis{[μ , η^5 -pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyll)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium]-iridiumchlorid] (**19a**)

Die Umsetzung von **2** mit $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ führt über Substitution der Ethen-Liganden zu der präparativ interessanten Verbindung **G**.^[27] Dieser vierkernige diamagnetische 56 VE-Komplex hat zwei ver-brückende Chloratome in der zentralen Position. Eine entsprechende Reaktion ist auch mit μ -Dichlor-dicyclooctadienyldiiridium $[(C_8H_{12})IrCl]_2$ zu erwarten.



Dazu wird das Sandwich **2a** mit einer Suspension von $[(C_8H_{12})IrCl]_2$ in Toluol versetzt und mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Reaktionslösung

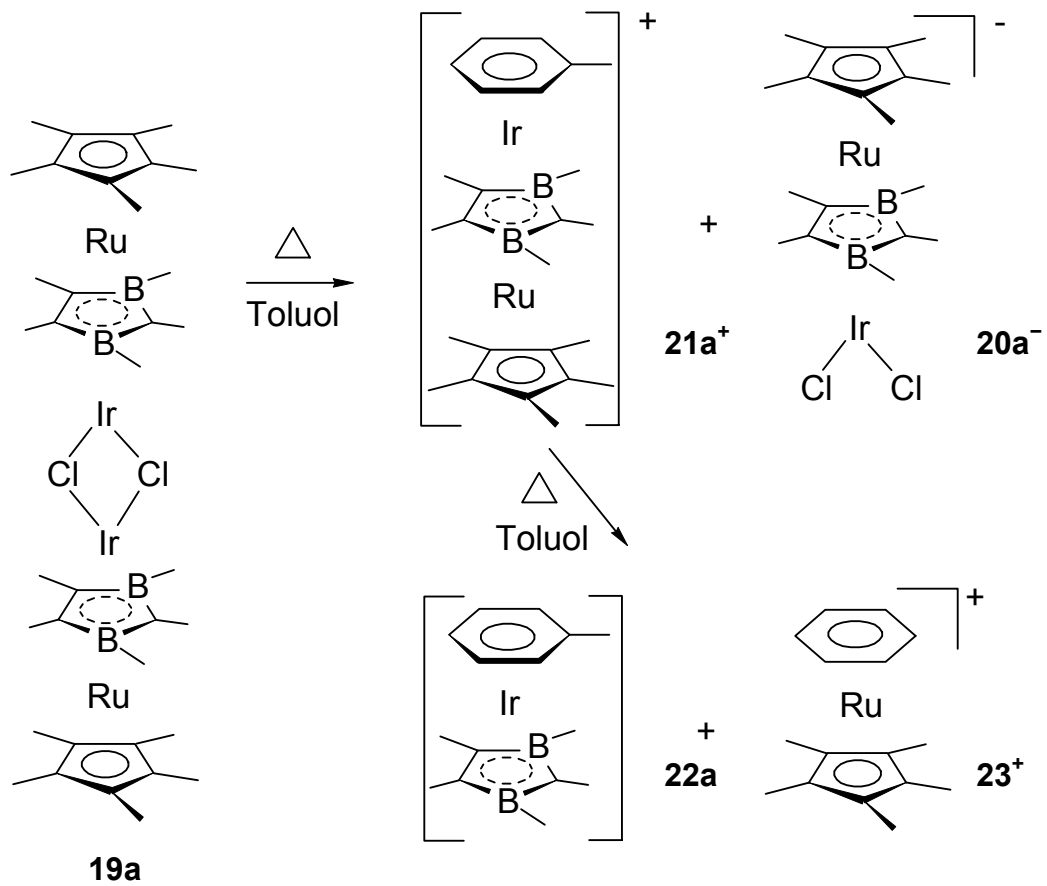
langsam braun färbt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile und Entfernen der flüchtigen Komponenten im HV bleibt ein schwarzbrauner Feststoff zurück.



Die Charakterisierung der Rohsubstanz ergibt ein signalreiches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in dem neben den erwarteten Resonanzen im aliphatischen Bereich auch mehrere Signale im Bereich aromatischer Protonen detektiert werden, die auf den Einbau von Toluolmolekülen des Lösungsmittels in das Produkt hindeuten. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum treten drei Resonanzen bei $\delta = 4.8$, 10.2 und 30.5 auf, die nur durch die Bildung mehrerer Produkte zu erklären sind.

Es ist also aufgrund der analytischen Daten davon auszugehen, dass der zunächst gebildete vierkernige Komplex **19a** unter den Reaktionsbedingungen in mehrere Teile zerfällt. Im ersten Schritt erfolgt vermutlich durch Toluol eine unsymmetrische Spaltung der Chlorbrücken zwischen den beiden Iridiumatomen. Bei chlorverbrückten Rhodiumkomplexen ist eine Spaltung unter Einbau von Toluol bekannt.^[79, 80]

Aus dem Iridium-Ruthenium-Vierkernkomplex **19a** entstehen so der anionische Komplex **20a** und der kationische 30 VE Tripeldecker **21a**, der mit einem weiteren Toluolmolekül zu den beiden 18 VE-Komplexen **22a** und **23** gespalten wird. Das Kation **23⁺** bildet das Gegenion des anionischen Tripeldeckers **20a⁻**, dessen Strukturanalyse auf S. 53 beschrieben wird.



Schema 4: Spaltung von **19a** mit Toluol

Im FAB-Massenspektrum ist kein Signal für den Vierkernkomplex **19a** zu erkennen. Als massenhöchsten Peak erhält man $m/z = 668$ mit 80 % Intensität. Dies entspricht dem Komplexion **[20a+Cl]⁺**, das vermutlich durch Oxidation des 28 VE-Komplexes **20a** entsteht. Iridium liegt hier in der stabileren Oxidationsstufe +III vor. Bei $m/z = 329$ beobachtet man mit 43% Intensität das Fragment **[23]⁺**. Die gemessenen Isotopenverteilungen beider Fragmente stimmen mit den berechneten überein.

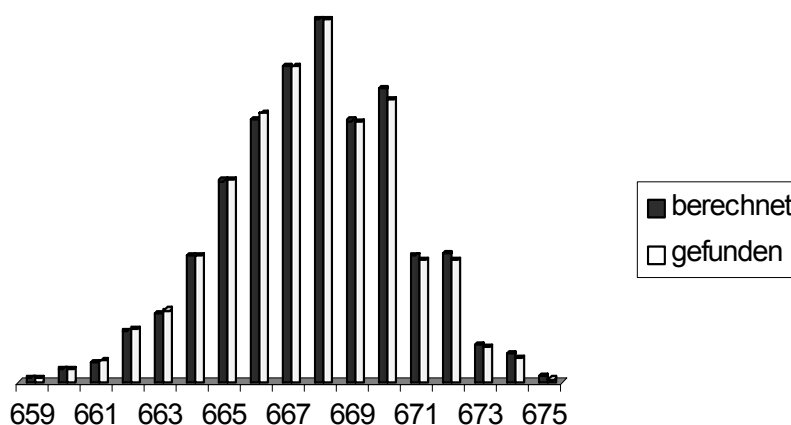


Abb. 18: Isotopenmuster von [20a+Cl]

Damit bestätigen die massenspektroskopischen Untersuchungen die Spaltung des Vierkernkomplexes **19a**, das Fragment **22a** kann jedoch nicht nachgewiesen werden. In diesem Sandwich wird das oxidationsempfindliche Ir(I) durch die kleinen Methylsubstituenten nicht ausreichend abgeschirmt, sodass es nicht unzersetzt ionisiert werden kann. Dieser Befund steht in Einklang mit den Ergebnissen von A. Ginsberg^[81], der bei der Synthese homologer Rhodiumkomplexe feststellte, dass deren Darstellung nur mit voluminösen Gruppen am Diborolyli-Liganden gelingt. Bei Verwendung des Pentamethylderivats **1a** konnte er keinen entsprechenden Sandwichkomplex erhalten, obwohl Rhodium kleiner, und in der Oxidationsstufe +I stabiler ist als Iridium.

NMR-spektrometrische Untersuchungen belegen jedoch das Vorliegen von **22a**, die Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 30.5$ ist eindeutig dem monofacial koordinierten Diborolyliering zuzuordnen. Für die beiden Boratome des bifacial koordinierten Diborolyliering von **21a** erscheint eine Resonanz bei $\delta = 10.2$. In dem anionischen Komplex **20a** ist die Elektronendichte erhöht, was sich in der chemischen Verschiebung des ¹¹B-NMR-Wertes ($\delta = 4.8$) bemerkbar macht. Die Zuordnung der Resonanzen in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zu den Produkten ist aufgrund der Vielzahl von Signalen schwierig.

Kristallstrukturanalyse des Salzes [20a⁻23⁺]:

Aus einer Lösung des Rohprodukts in Toluol werden Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. In der triclinen Elementarzelle sind zwei Ionenpaare **20a⁻23⁺** um ein Inversionszentrum angeordnet. Das Volumen beträgt 3638.8(14) Å³.

Die Ebenen des Cp*-Rings und des Diborolyls sind nahezu parallel, sie bilden einen Winkel von 0.8°. Der Abstand des Rutheniums zum Cyclopentadienyl ist mit 1.779 Å geringfügig kürzer als der zum Heterocyclus (1.783 Å). In der Mitte unter dem Diborolyl-Liganden befindet sich das Iridiumatom, der Abstand zum Diborolylring ist mit 1.698 Å geringfügig kürzer als der des Rutheniums. Die beiden Chloratome sind symmetrisch angeordnet, sie schließen mit dem Iridium einen Winkel von 89.18 ° ein.

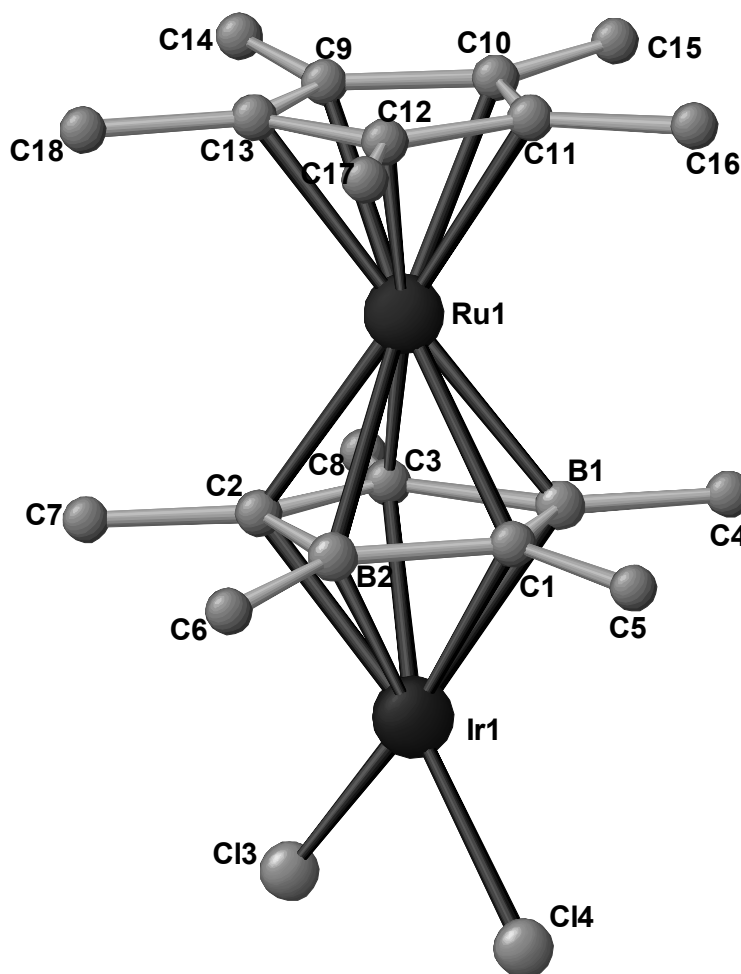
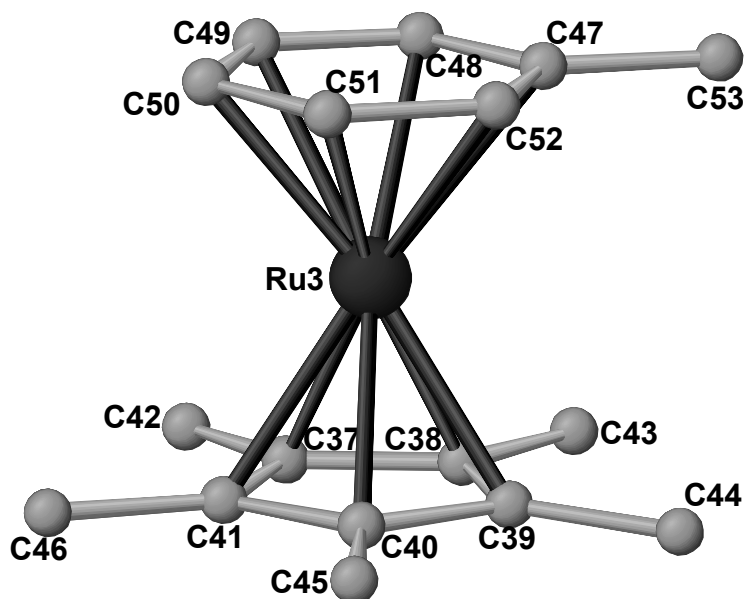


Abb. 19: Struktur des Anions **20a⁻** im Kristall

Tab. 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Anions **20a⁻**.

Ru1 – C(Cp*)	2.133(12) - 2.169(11)	B1 – C4	1.570(15)
Ru1 – C1	2.198(11)	B2 – C6	1.605(17)
Ru1 – C2	2.198(11)	C1 – C5	1.520(15)
Ru1 – C3	2.202(10)	B1 – C1 – B2	111.3(9)
Ru1 – B1	2.280(12)	C1 – B1 – C3	103.0(8)
Ru1 – B2	2.228(14)	C1 – B2 – C2	105.8(9)
Ir1 – C1	2.167(11)	B1 – C3 – C2	110.6(9)
Ir1 – C2	2.142(10)	B2 – C2 – C3	109.2(9)
Ir – C3	2.150(11)	B1 – C1 – Ru1	72.2(6)
Ir – B1	2.163(13)	C3 – C2 – Ru1	70.9(6)
Ir – B2	2.148(11)	B1 – Ru1 – B2	69.0(4)
Ir1 – Cl3	2.367(3)	C1 – Ru1 – B1	41.2(4)
Ir1 – Cl4	2.311(3)	Ir1 – C1 – Ru1	105.8(4)
C1 – B1	1.577(16)	B1 – C1 – Ir1	68.5(6)
C1 – B2	1.517(17)	B1 – Ir1 – B2	72.7(5)
C2 – B2	1.618(16)	C1 – Ir1 – B1	42.7(4)
C2 – C3	1.450(13)	Cl3 – Ir1 – Cl4	89.18(10)

**Abb. 20:** Struktur des Kations **23⁺** im Kristall

Das kationische Sandwich **23**⁺ besteht aus einem Cp*- und einem Toluol-Liganden die η^5 bzw. η^6 an das Rutheniumzentrum gebunden sind. Die Ebenen der beiden Ligandenringe sind nahezu parallel (um 0.4° abgewinkelt). Wie erwartet sind die Ru-C-Abstände für den Toluol-Liganden etwas länger als die für den Cp*-Liganden. Das Ruthenium befindet sich etwas näher an der Ringebene des Toluols (1.711 Å), die Entfernung zum Pentamethylcyclopentadienyl beträgt 1.796 Å.

Tab. 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Kations **23**⁺.

Ru3 – C(Cp*)	2.150 – 2.189(10)	C37 – C38 – C39	107.6(9)
C – C (Cp*)	1.431 – 1.451(15)	C38 – C39 – C40	108.6(9)
C – CH ₃ (Cp*)	1.482 – 1.505(15)	C39 – C40 – C41	108.6(9)
Ru3 – C47	2.232(11)	C37 – C38 – C43	126.0(9)
Ru3 – C48	2.199(11)	C37 – Ru3 – C49	106.6(4)
Ru3 – C49	2.211(11)	C47 – C48 – C49	122.5(12)
Ru3 – C50	2.212(11)	C49 – C50 – C51	119.1(11)
Ru3 – C51	2.211(11)	C52 – C47 – C48	118.5(11)
Ru3 – C52	2.231(10)	Ru3 – C47 – C53	129.4(8)
C – C (Toluol)	1.372 – 1.425(16)	C38 – Ru3 – C47	109.6(4)
C47 – C53	1.493(17)	C50 – Ru3 – C51	37.6(4)

Da auf dem Wege der Umsetzung von **2a** mit [(C₈H₁₂)IrCl]₂ in Toluol die Isolierung und Charakterisierung des chlorverbrückten vierkernigen Komplexes **19a** nicht gelingt, soll die Darstellung modifiziert werden. Als geeignete Iridium-Ausgangsverbindung erweist sich [(C₂H₄)₂IrCl]₂. Während die Abgangsgruppe COD durch Chelateffekt stabilisiert ist, erfolgt Substitution von Ethen bereits bei deutlich mildereren Bedingungen. Durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur lässt sich die Tendenz zur Weiterreaktion zurückdrängen, außerdem wird anstelle von Toluol das nicht zur Koordination fähige Hexan verwendet, um den Einbau von Lösungsmittelmolekülen in Komplexfragmente zu verhindern. Auf diese Weise erhält man den Komplex **19a**. Die Empfindlichkeit von **19a** bestätigt sich beim Versuch der säulenchromatographischen Reinigung, da Zersetzung zu nicht weiter identifizierten Produkten erfolgt. Zur Charakterisierung werden daher die Spektren des Rohprodukts herangezogen, das mit nicht umgesetztem **2a** verunreinigt ist.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 9.9$, die Tieffrequenzverschiebung verglichen mit dem Edukt ist charakteristisch für eine bifaciale Koordination des Diborolyrings. Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Bormethylgruppen zu höherer Frequenz verschoben und ebenso wie die Methylgruppen an der C=C-Doppelbindung jeweils als zwei Singulets beobachtet. Bedingt durch die schlechte Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln werden im ^{13}C -NMR-Spektrum keine Signale beobachtet.

Tab. 11: ^1H -NMR-Daten von **19a** in C_6D_6

	^1H -NMR (200.1 MHz)
BCH_3	1.29 (s, 6H)
	1.37 (s, 6H)
$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	1.61 (s, 30H)
B_2CCH_3	1.74 (s, 6H)
$=\text{CCH}_3$	1.88 (s, 3H)
	1.97 (s, 3H)

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von **19a** wird das Molekölion im FAB-Massenspektrum nicht detektiert. Im höheren Massenbereich werden verschiedene Zwischenprodukte nachgewiesen und bei $m/z = 1158$ beobachtet man mit 22% Intensität das Fragmentation $[\mathbf{19a}-\text{Cl}]^+$. Durch Feuchtigkeitsspuren entsteht das Hydrolyseprodukt $[\mathbf{2a}\cdot\text{IrCl}(\text{OH}_2)]$, dessen Molekölionenpeak bei $m/z = 616$ als Basispeak erscheint. Das zugehörige Isotopenmuster stimmt mit den berechneten Werten überein.

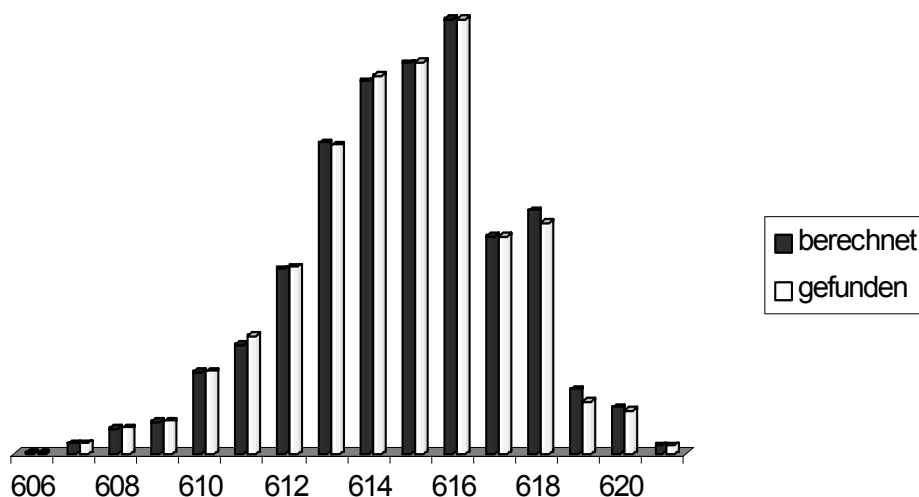


Abb. 21: Isotopenmuster von $[\mathbf{2a}\cdot\text{IrCl}(\text{OH}_2)]$

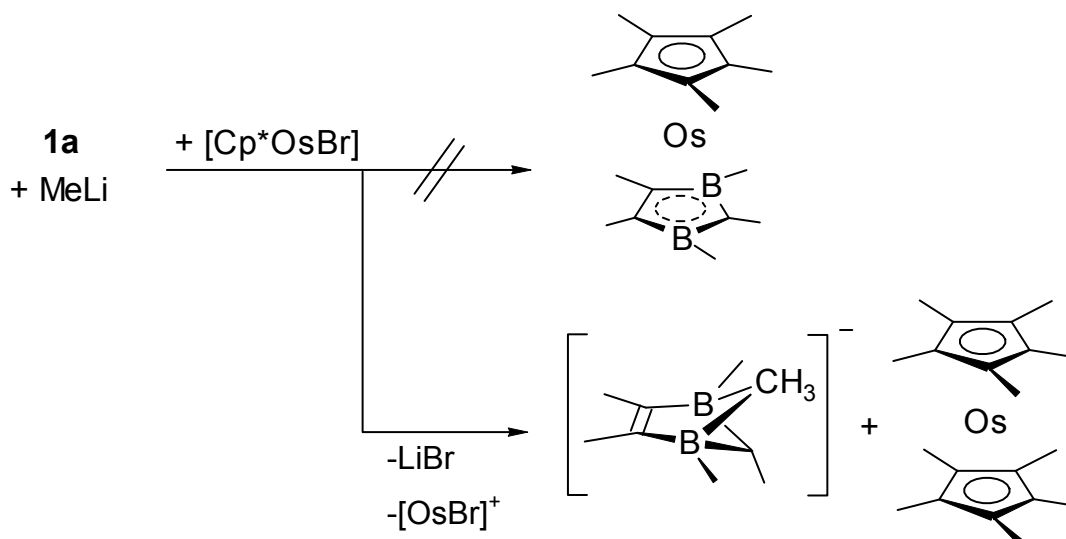
3.2 Versuche zur Synthese eines homologen (η^5 -2,3-Dihydro-1,3-diborolylo)osmium-Komplexes

Von den organometallischen Komplexen der Eisentriade sind zahlreiche Verbindungen bekannt, die Cp^*Fe oder Cp^*Ru enthalten, entsprechende Cp^*Os -Komplexe dagegen sind sehr selten. Teilweise liegt das wohl daran, dass es lange nicht möglich war, eine dem $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$ entsprechende Ausgangsverbindung des Osmiums herzustellen. Erst 1994 gelang Girolami et. al.^[82] durch Umsetzung von Pentamethylcyclopentadien mit Hexabromosmiumsäure H_2OsBr_6 die Synthese des $[\text{Cp}^*\text{OsBr}_2]_2$, und damit eines ausgezeichneten Bausteins für die Darstellung neuer organometallischer Komplexe des Osmiums.

Mit diesem Edukt $[\text{Cp}^*\text{OsBr}_2]_2$ sollte auch die Synthese der zu **2** isovalenzelektronischen Osmium-Sandwichverbindungen möglich sein. Gemäß dem HSAB-Prinzip sollte das weiche Osmium in der Lage sein, zu dem weichen Diborolylo eine starke Bindung auszubilden.

Die Umsetzung erfolgt entsprechend der Darstellung der Rutheniumkomplexe **2**. Da es sich als nicht möglich erweist, in einem ersten Schritt durch Reduktion von $[\text{Cp}^*\text{OsBr}_2]_2$ eine zu $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_4]$ analoge Osmium(II)-Spezies zu isolieren, wird diese in situ erzeugt. Dazu wird eine Suspension von $[\text{Cp}^*\text{OsBr}_2]_2$ in THF zunächst mit $\text{Li}(\text{Et}_3\text{BH})$ versetzt und anschließend bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ das mit MeLi umgesetzte **1a** zugegeben. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende schwarze Rückstand spektroskopisch untersucht.

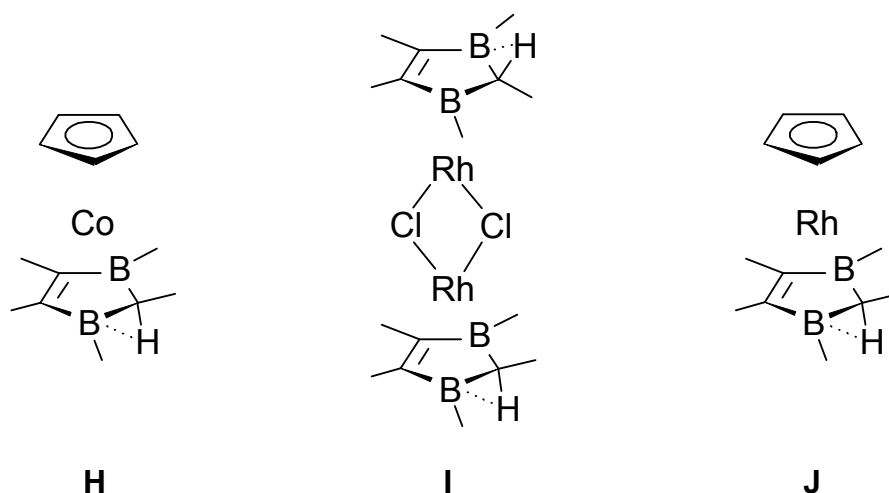
Das ^{11}B -NMR-Spektrum beweist, dass keine Koordination des Diborolylo rings an ein Osmiumkomplexfragment stattfindet. Man findet bei $\delta = -6.2, -8.4$ und -11.2 ppm die typischen Werte, die bei der Umsetzung von Diborol mit MeLi beobachtet werden. Zusätzlich erscheint eine Resonanz bei -2.9 ppm, die jedoch nicht in dem für monofaciale Koordination an Osmium erwarteten Bereich liegt. Die chemische Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum beträgt für entsprechende Eisenkomplexe in etwa $\delta = 19$ und für Rutheniumkomplexe $\delta = 22$.



Im EI-Massenspektrum werden keine Hinweise auf die Bildung eines Diborolylosmium-Komplexes gefunden, stattdessen detektiert man bei $m/z = 462$ das Molekülion von Decamethylosmocen.^[83, 84] Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass unter den Reaktionsbedingungen eine Reduktion von Osmium stattfindet. Möglicherweise wird Cp^*_2Os direkt bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{OsBr}_2]_2$ mit $\text{Li}(\text{Et}_3\text{BH})$ gebildet, bevor ein Angriff des Diborolyls erfolgen kann. Da die Elemente der dritten Übergangsmetallreihe, verglichen mit ihren Homologen der ersten und zweiten Reihe, wesentlich stärkere Metall-Ligand-Bindungen ausbilden^[85] sind Substitutionen an Osmiumkomplexen in der Regel kinetisch gehemmt. Aus diesem Grund ist ein Austausch des koordinierten Pentamethylcyclopentadienyls gegen Diborolyl nicht wahrscheinlich.

3.3 (η^5 -2,3-Dihydro-1,3-diborol)-Komplexe des Iridiums

Als Vierelektronendonator tritt der Diborolheterocyclus **1** ausschließlich in terminaler Position auf, so z.B. in den 18 VE-Cobalt- und Rhodiumkomplexen **H – J**.^[86, 87] Neben der C=C-Doppelbindung fungiert die C-H-Gruppe des C2-Kohlenstoffatoms als zusätzlicher Zweielektronendonator, indem der axiale Wasserstoff eine H-C-B Dreizentren-Zweielektronenbindung ausbildet. Bemerkenswert ist die Situation am C2-Kohlenstoffatom, das jeweils pentakoordiniert vorliegt.

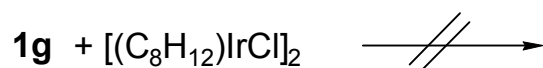


Während zahlreiche 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Komplexe von Cobalt und Rhodium dargestellt und charakterisiert werden konnten, sind entsprechende Verbindungen des Iridiums bislang unbekannt. Im folgenden soll daher das Koordinationsverhalten des schwersten Homologen der Cobalttriade untersucht werden.

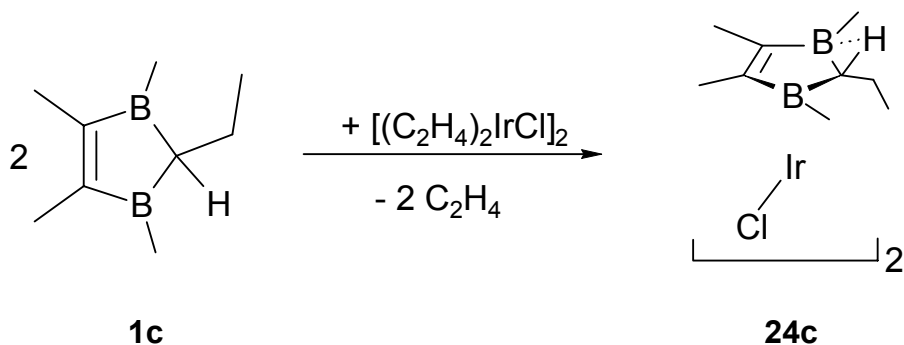
3.3.1 Dimere 2,3-Dihydro-1,3-diboroliridiumchloride (**24**)

Die erstmals von K. Geilich synthetisierten Diborolrhodiumchlorid-Dimere **I**^[88] erwiesen sich als hervorragende Edukte für die Synthese weiterer Diborolrhodium-Komplexe. Es soll daher eine Möglichkeit zur Darstellung entsprechender Iridiumderivate entwickelt werden.

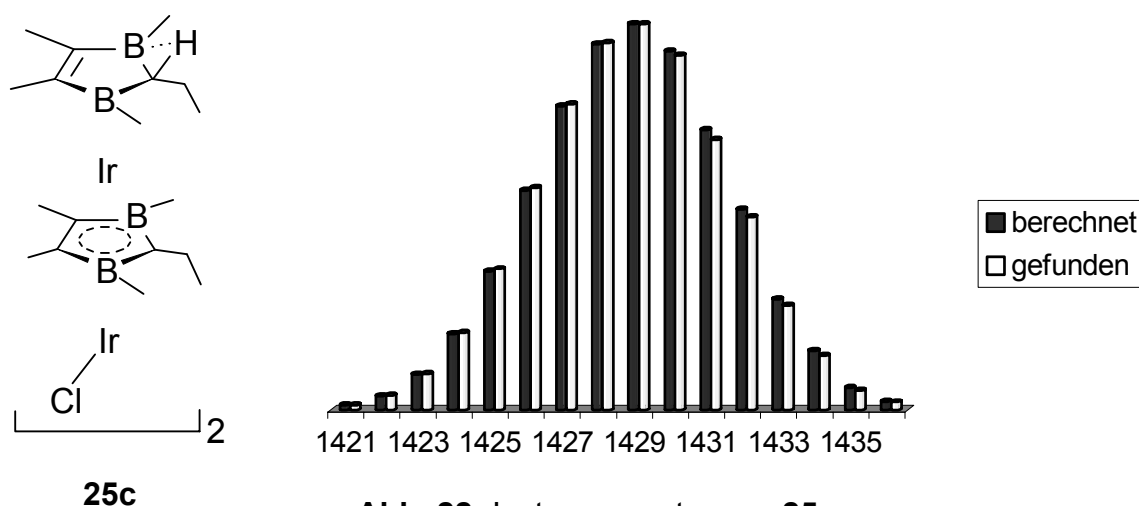
Als Edukt bietet sich zunächst das gut zugängliche $[(C_8H_{12})IrCl]_2$ an, jedoch erweist sich COD in einer Umsetzung mit dem Diborol **1g** als ungeeignete Abgangsgruppe. Aufgrund des Chelateffekts ist der Komplex zu stabil, weshalb bei Raumtemperatur keine Substitution durch **1g** beobachtet wird. Im ¹¹B-NMR-Spektrum detektiert man ausschließlich die Resonanz des freien Diborols bei $\delta = 70.6$.



Da koordinierte Ethenmoleküle wesentlich leichter abgespalten werden, wird eine Suspension von $[(C_2H_4)_2IrCl]_2$ in Hexan mit **1c** versetzt. Während der 18-stündigen Reaktionszeit beobachtet man Gasentwicklung und Farbänderung von rot nach olivgrün. Nach dem Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV erhält man **24c** als grünlichbraunen Feststoff.



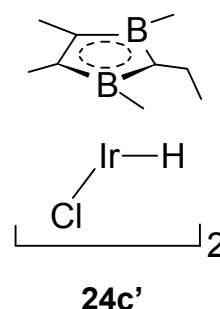
Bei dem Versuch der säulenchromatographischen Reinigung zersetzt sich der chlorverbrückte Komplex merklich. Vermutlich wird die Zersetzung im ersten Schritt durch Reaktion des axialen Wasserstoffs am C2-Atom des Heterocyclus mit der Chlorbrücke unter HCl-Abspaltung eingeleitet. Dies wird durch das Ergebnis der massenspektroskopischen Untersuchung unterstützt. Während der Moleküllionenpeak im FAB-MS nicht detektiert wird findet man das Fragment $[\text{M}^+ - \text{HCl}]$ bei $m/z = 714$ mit einer Intensität von 27 %. Zudem beobachtet man bei $m/z = 1428$ mit 11 % Intensität den chlorverbrückten vierkernigen Komplex **25c**, der aus zwei Molekülen **24c** durch intermolekulare Eliminierung von HCl entsteht. Ein Vergleich des gefundenen Isotopenmusters mit dem berechneten bestätigt die Zusammensetzung zu $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{B}_8\text{Ir}_4\text{Cl}_2$.



Aufgrund der leichten Zersetzbarkeit von **24c** werden zur Charakterisierung die Spektren des Rohprodukts verwendet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert man bei $\delta = 22.1$ ein breites Signal, das durch seine Verschiebung um 47.5 ppm zu tieferer

Frequenz gegenüber dem freien Liganden die Erhöhung der Koordinationszahl an den Boratomen von drei auf vier im Komplex anzeigt.

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum geht hervor, dass neben **24c** noch ein weiteres Produkt **24c'** vorliegt. Besonders deutlich wird dies im Tieffrequenzbereich, wo überraschenderweise zwei Signale beobachtet werden. Bei $\delta = -9.54$ erscheint ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, woraus folgt, dass das zugehörige H-Atom an das C2-Kohlenstoffatom gebunden ist. Zusätzlich beobachtet man noch ein Tieffrequenzsignal bei $\delta = -29.4$, das als Singulett erscheint und daher einem hydridischen, iridiumgebundenen Wasserstoff zugeordnet wird. In **24c'** liegt Iridium in seiner bevorzugten Oxidationsstufe +III vor. Die Bildung der beiden Isomere hängt davon ab, von welcher Seite der Angriff des Iridiumkomplexfragments an den Diborolring erfolgt. Befindet sich das Wasserstoffatom am C2-Kohlenstoffatom in syn-Position zum Iridium, so erfolgt eine Wanderung zum Metallzentrum und **24c'** entsteht. Eine Reaktion in anti-Position führt dagegen zur Bildung von **24c**. Aus dem Vergleich der Signalintensitäten lässt sich das Produktverhältnis von **24c** zu **24c'** zu 2 : 1 ermitteln. Die Zuordnung der Signale für die beiden Isomere ist in Tabelle 12 aufgeführt.



Tab. 12: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **24c** und **24c'** in C_6D_6

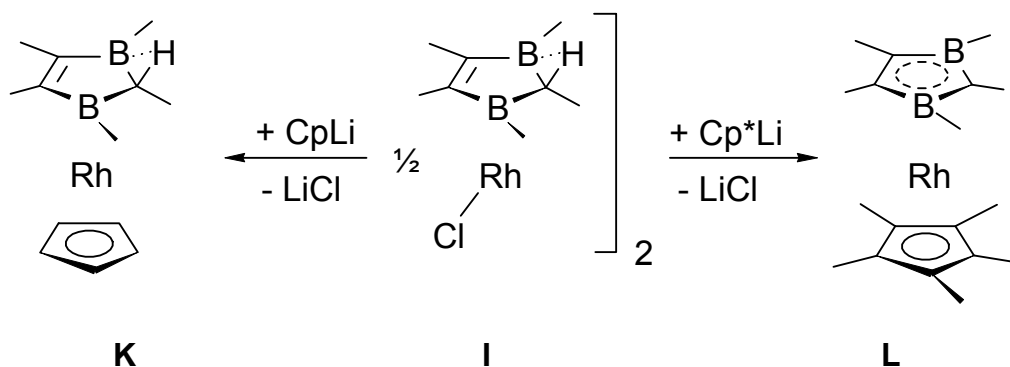
	24c	24c'
Ir-H		-29.42 (s, 2H)
$\text{B}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-9.54 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz)	
BCH_3	0.93 (s, 6H) 0.96 (s, 6H)	0.51 (s, 12H)
CH_2CH_3	0.81 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz)	1.00 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz)
CH_2CH_3	1.25 (m, 4H)	2.00 (m, 4H)
$=\text{CCH}_3$	1.31 (s, 6H) 1.38 (s, 6H)	2.38 (s, 12H)

Eine Interpretation der Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum des Rohprodukts ist aufgrund der eintretenden Zersetzung nicht möglich.

Da bei der Aufarbeitung von **24c** Eliminierung von HCl auftritt, wird für weitere Umsetzungen auf die Reinigung verzichtet.

3.3.2 Umsetzung von **24** mit CpLi

Die Chlorbrücke in den dimeren Diborolrhodiumchlorid-Komplexen **I** wird durch CpLi oder Cp*Li gespalten, wobei mit CpLi der Diborol-Komplex **K** entsteht, die Umsetzung mit Cp*Li dagegen unter Wanderung des C2-H-Atoms zum Diborolyl-Rutheniumhydrid-Komplex **L** führt.^[80, 81] Die Ursache für den unterschiedlichen Reaktionsverlauf liegt darin, dass Pentamethylcyclopentadienyl im Vergleich zu Cp als stärkerer Elektronendonator wirkt und daher in der Lage ist, die höhere Oxidationsstufe des Metalls (+III) zu stabilisieren.

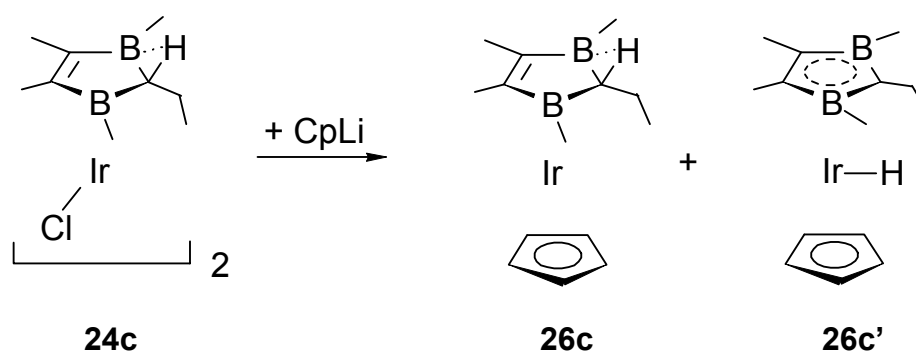


Innerhalb der Cobalttriade nimmt die Stabilität der höheren Oxidationsstufen mit steigender Ordnungszahl zu. Da auch die Bindungsenergie der M-H-Bindung in den Nebengruppentriaden mit steigender Ordnungszahl ansteigt, ist zu erwarten, dass die Umsetzung des chlorverbrückten Iridiumkomplexes **24c** mit CpLi zu dem Diborolyl-Iridiumhydrid-Komplex **26c'** führt.

Um dieses Reaktionsverhalten zu überprüfen, wird das Rohprodukt von **24c** in THF gelöst und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von CpLi in THF getropft.

Die Umsetzung führt nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV zu einem braunen Feststoff, der sich bei säulenchromatographischer Reinigung zersetzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt ein Signal bei $\delta = 15.8$, das verglichen mit dem Edukt **24c** um 6.3 ppm zu tieferer Frequenz verschoben ist. Im

Tieffrequenzbereich des Protonenresonanzspektrums erkennt man zwei Signale: Bei $\delta = -7.45$ detektiert man ein Triplett ($^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz), das aufgrund seiner chemischen Verschiebung sowie der Kopplungskonstante dem H-Atom an C2 zuzuordnen ist. Zusätzlich wird bei $\delta = -16.75$ mit der relativen Intensität von 0.8 ein weiteres Signal beobachtet, das als Singulett auf ein direkt an das Iridiumzentrum gebundenes hydridisches H-Atom hindeutet. Diese Beobachtungen belegen, dass bei der Reaktion ein Gemisch aus **26c** und **26c'** entstanden ist.



Für die Cyclopentadienyl-Protonen werden bei $\delta = 4.42$ bzw. 4.73 ppm zwei Singulett detektiert, die durch einen Vergleich der relativen Intensitäten die Bildung der beiden Isomere **26c** und **26c'** im Verhältnis $5 : 4$ bestätigen. Abgesehen von den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen bei $\delta = 80.7$ und 81.5 können die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum aufgrund von Nebenprodukten nicht eindeutig zugeordnet werden.

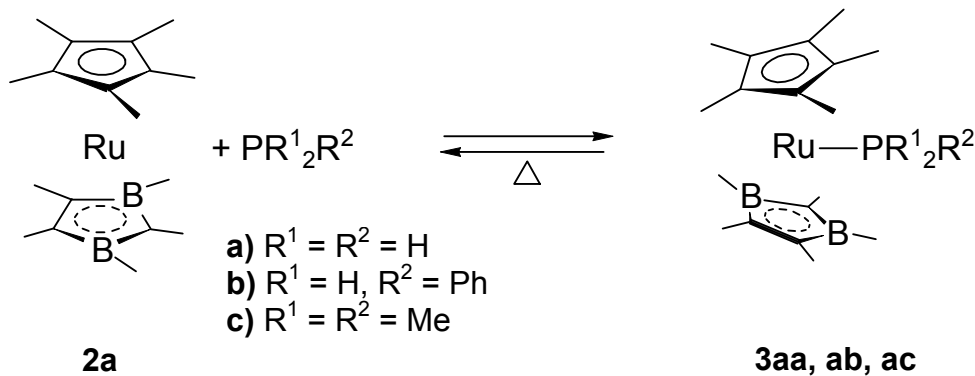
Im Massenspektrum von **26c/26c'** tritt der Molekülionenpeak bei $m/z = 405$ in guter Übereinstimmung des Isotopenmusters mit der berechneten Isotopenverteilung auf. Daneben erkennt man diverse Fragmente, die auf Alkylabspaltungen zurückzuführen sind.

Die Spaltung der Chlorbrücken in **24c** führt also teilweise zur Wanderung des Wasserstoffatoms vom C2-Atom des Diborolyl-Liganden zum Iridiumzentrum. Das Verhältnis der Bildung beider Isomere deutet darauf hin, dass **26c** und **26c'** ähnlich stabil sind.

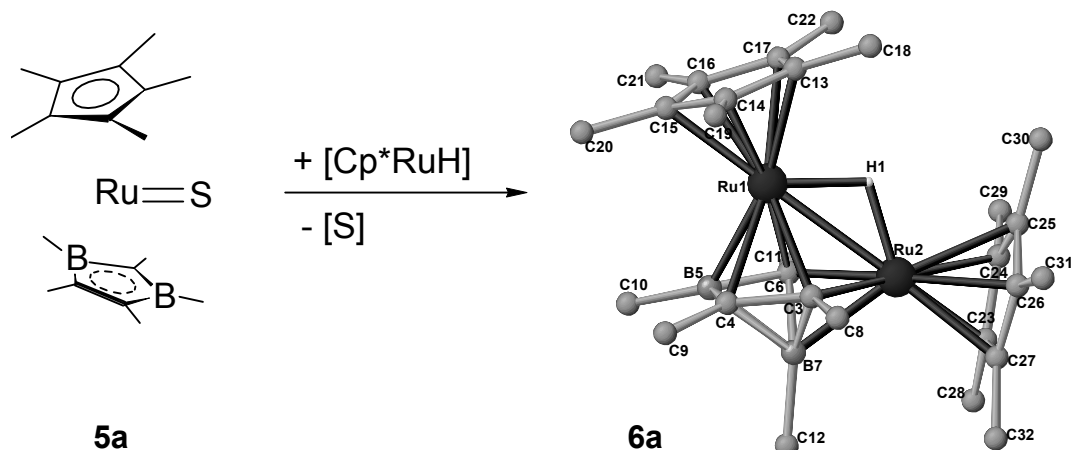
4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Reaktivität von 2,3-Dihydro-1,3-diborolyruthenium- sowie mit dem Aufbau und den Eigenschaften von 2,3-Dihydro-1,3-diboroliridium-Komplexen.

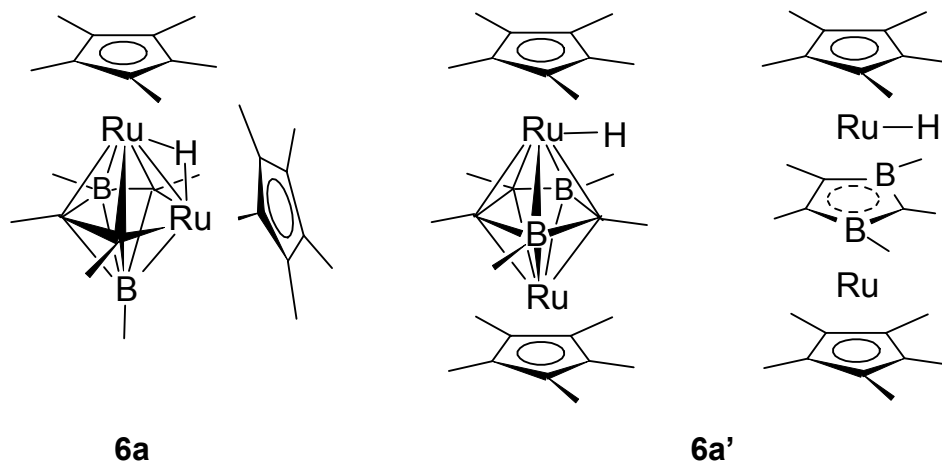
Im ersten Themenbereich wird das Reaktionsverhalten der elektronenarmen Sandwichverbindung **2** untersucht. Sterisch wenig anspruchsvolle Phosphane addieren sich reversibel an das Rutheniumzentrum des formalen 16 VE-Komplexes **2a** unter Bildung der labilen Komplexe **3aa**, **ab** und **3ac**. Beim Erwärmen werden die 2e-Donor-Liganden wieder abgespalten.



Die Umsetzung von **2a** mit Schwefel oder Schwefelübertragungsreagenzien führt zu dem 18 VE-Komplex **5a**. Bei der langsamen Zersetzung von **5a** in der Kälte wird Schwefel abgespalten, und es erfolgt formal durch den Einbau eines Cp*₂RuH-Fragments Umwandlung in das Ruthenacarboran **6a**.

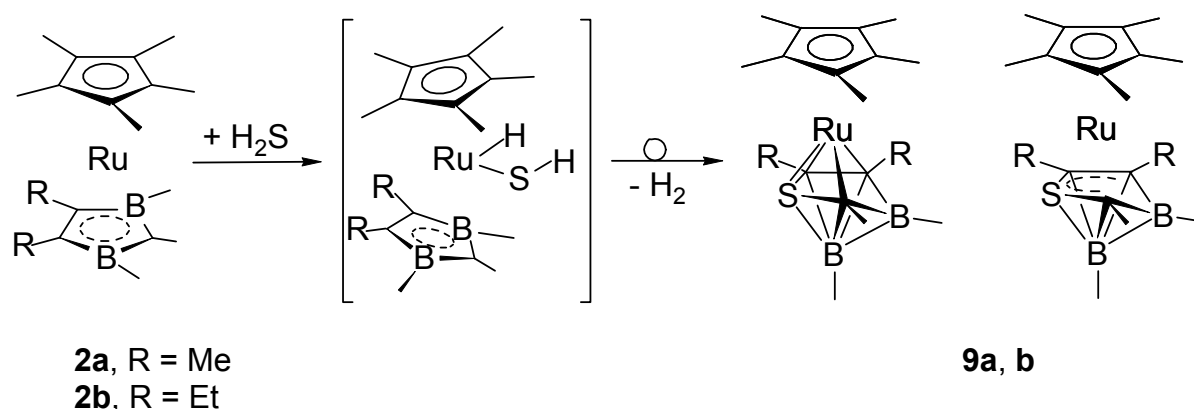


6a ist ein Isomer des bekannten Tripeldeckerkomplexes **6a'**. Beide Verbindungen besitzen mit 16 Gerüstelektronen und sieben Ecken eine *closo*-Struktur. Während bei **6a'** beide apex-Positionen von Cp**Ru* besetzt sind, nehmen in **6a** ein Ruthenium- und ein Boratom diese Gerüstpositionen ein.



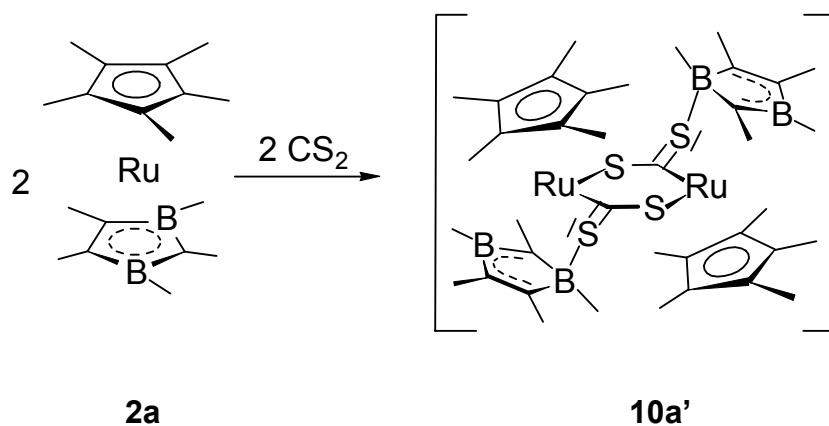
Um die überraschende Bildung von **6a** aus **5a** aufzuklären, wurden weitere Umsetzungen von **2a** mit schwefelhaltigen Verbindungen durchgeführt.

2a, b reagieren mit Schwefelwasserstoff zu den Thiacarboranyl-Komplexen **9a, b**, die durch Addition von H₂S an das Rutheniumzentrum und anschließende Insertion von Schwefel in den Diborolyll-Liganden unter H₂-Eliminierung gebildet werden. Mit 18 Gerüstelektronen und sieben Ecken besitzen **9a, b** *nido*-Strukturen, was aus den spektroskopischen Daten folgt.

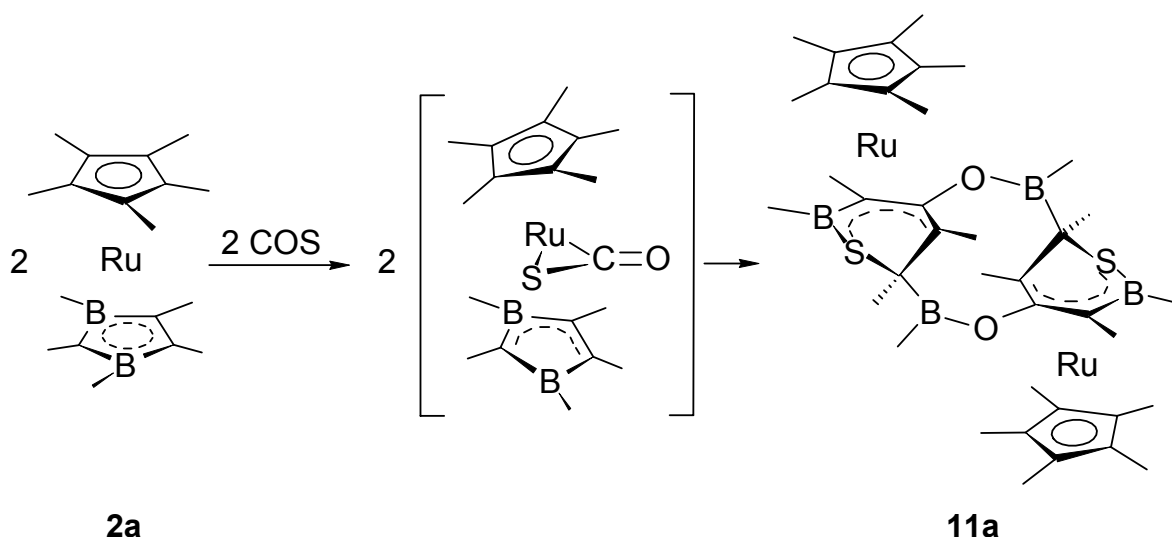


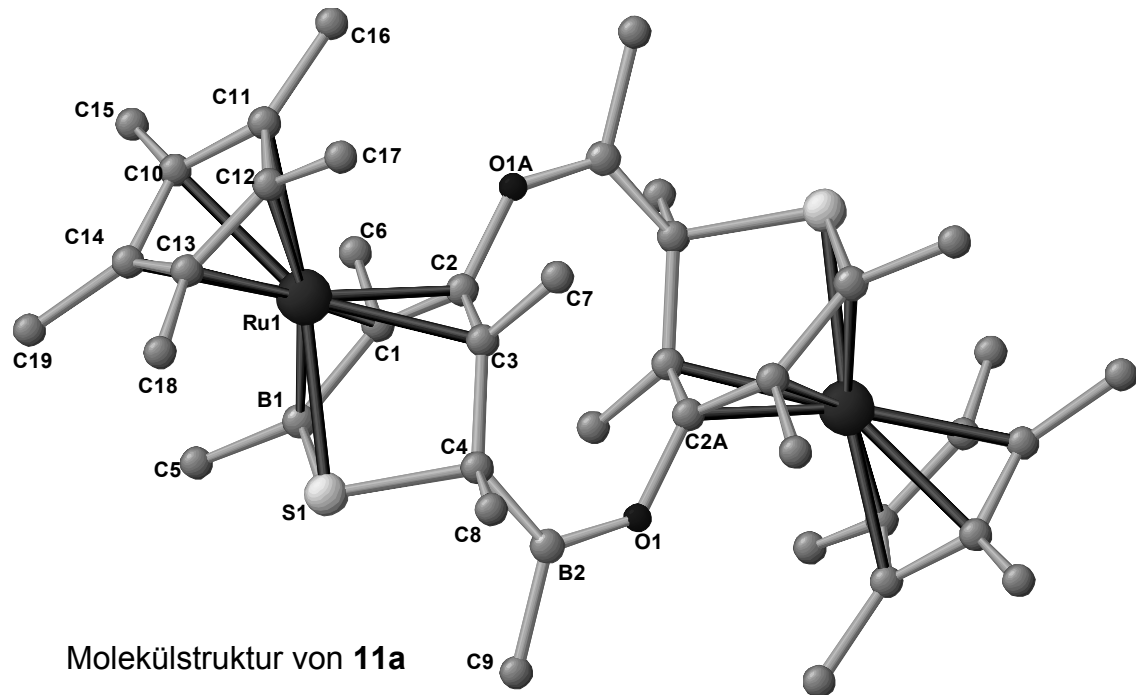
In den diamagnetischen Metallacarboranen **9a, b** fungieren die η^4 -gebundenen *arachno*-Carboranyl-Liganden als 5e-Donoren, somit liegen sie als 18 VE-Komplexe vor.

Auch gegenüber den Heterokumulenen CS_2 und COS zeigt **2a** eine hohe Reaktivität. Durch Umsetzung von **2a** mit Schwefelkohlenstoff entsteht die dimere Verbindung **10a'**, in der CS_2 als verbrückender Ligand wirkt. MS- und ^{11}B -NMR-Daten werden mit dem Vorliegen folgender Struktur interpretiert:

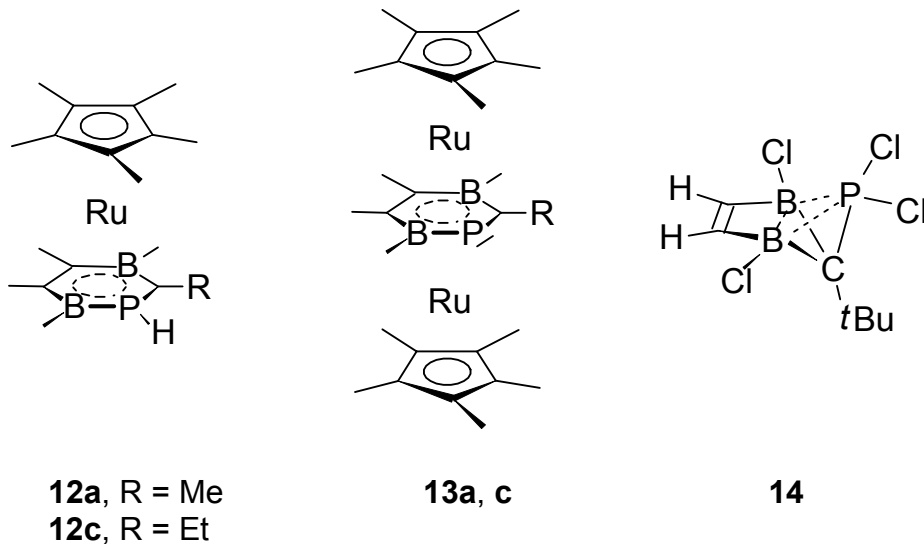


Bei der analogen Reaktion mit Carbonylsulfid findet zunächst die Addition einer $\text{C}=\text{S}$ -Bindung an das Rutheniumzentrum statt. Die $\text{C}-\text{S}$ -Bindung bricht auf, was dann zur Insertion des Schwefelatoms in den Diborolyli-Liganden führt. Gleichzeitig bewirkt der Carbonylsauerstoff eine Verknüpfung zu einem Borzentrum eines zweiten Komplexmoleküls und die Bildung einer exocyclischen Borylgruppe. Dadurch entsteht der Dirutheniumkomplex **11a**, dessen Strukturanalyse das Vorliegen eines Zehnrings beweist.



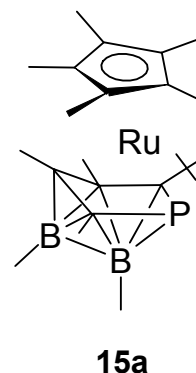


Bei der Umsetzung von **2a, c** mit P_4 wird Phosphor in den Diborolyring eingebaut. Es entstehen die Sandwich-Komplexe **12a, c**, in denen ein Wasserstoffatom an den Phosphor gebunden ist, sowie die Tripeldecker-Komplexe **13a, c**.

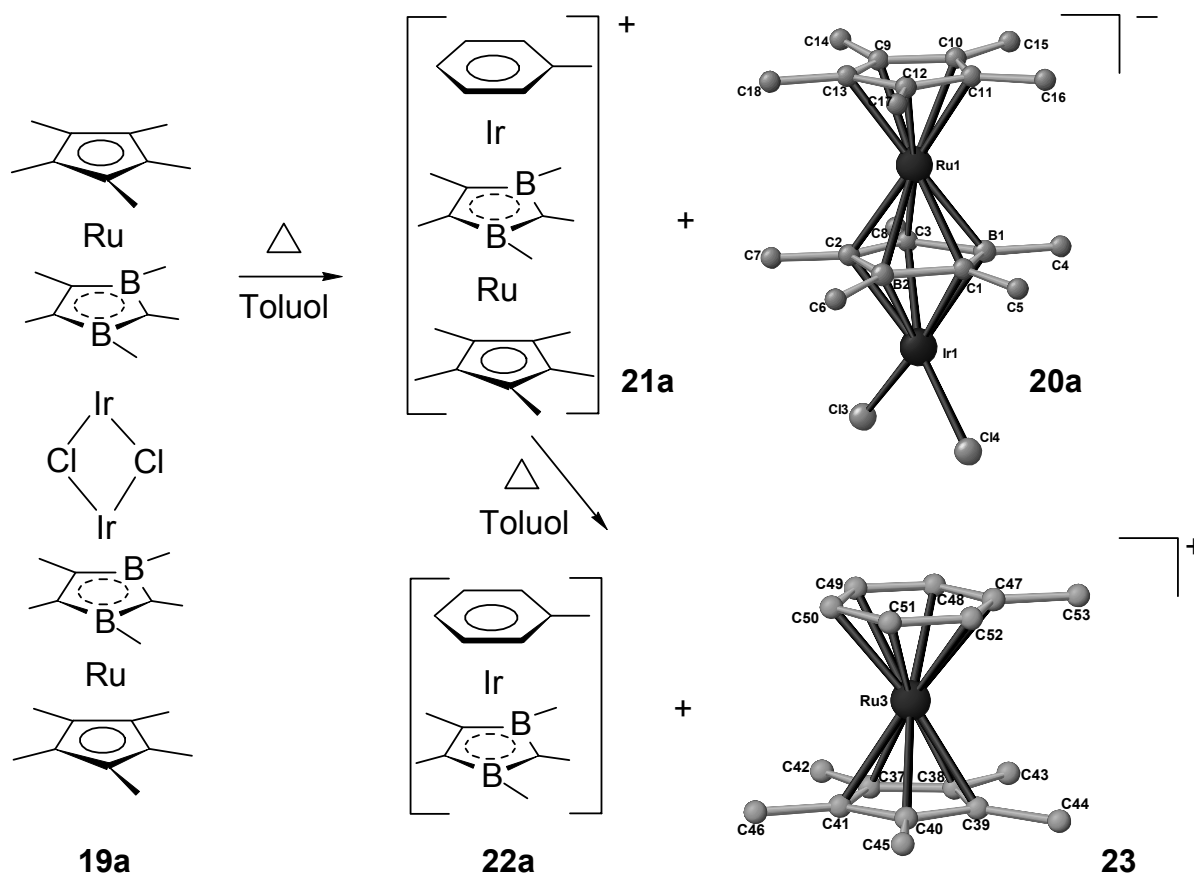


Der Versuch, den in **12** bzw. **13** enthaltenen C_3B_2P -Cyclus durch Haloborierung des Phosphaacetylens $P\equiv C^tBu$ mit 1,2-Bis(dichlorboryl)ethen gezielt herzustellen, führt nicht zu dem Sechsring sondern zur Verbindung **14**, in der eine 3z,2e BBP-Bindung (gestrichelt) vorliegt.

Das Phosphaacetylen $P\equiv C\text{tBu}$ erweist sich als geeigneter Baustein zum Einbau in den Diborolyli-Liganden von **2a**. Die Insertion führt zur Umlagerung in ein Phosphacarboran **15a**, in dem sich ein Boratom ($\delta = -0.3$) in *apex*-Position befindet während das andere ($\delta = 32.1$) keine Koordination zum Metall aufweist. Der entstandene Ligand ist η^5 an das Metallzentrum gebunden und liefert fünf Elektronen.

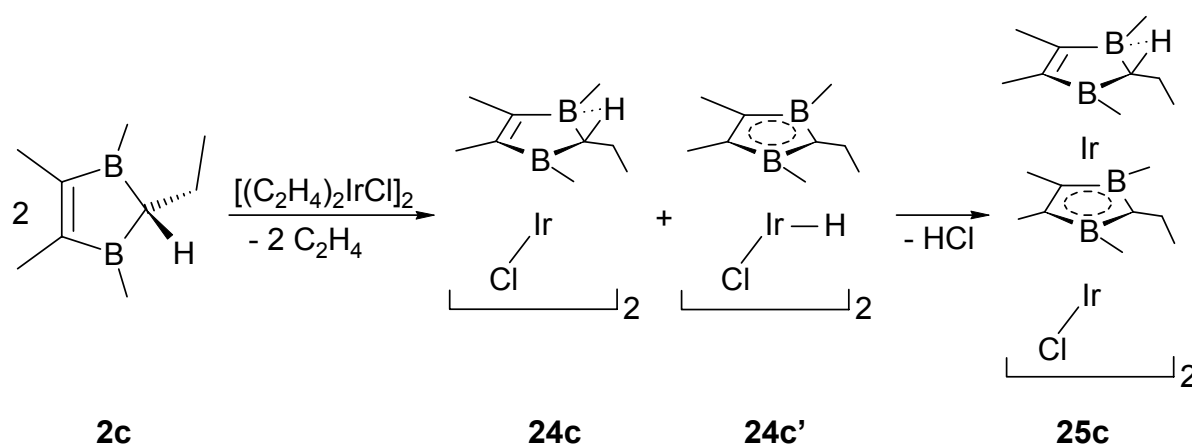


Der sterisch wenig anspruchsvolle Pentamethyldiborolyli-Ligand in **2a** ist aufgrund seiner Akzeptoreigenschaften zur bifacialen Koordination in der Lage. So lässt sich **2a** durch Umsetzung mit $[(C_2H_4)_2IrCl]_2$ zu dem chlorverbrückten vierkernigen Komplex **19a** aufstocken und isolieren. Bei Verwendung von $[(C_8H_{12})IrCl]_2$ findet eine ebensolche Aufstockung statt. Da zur Abspaltung des chelatstabilisierten COD-Liganden jedoch drastischere Reaktionsbedingungen notwendig sind unterliegt **19a** einer Weiterreaktion mit Toluol:



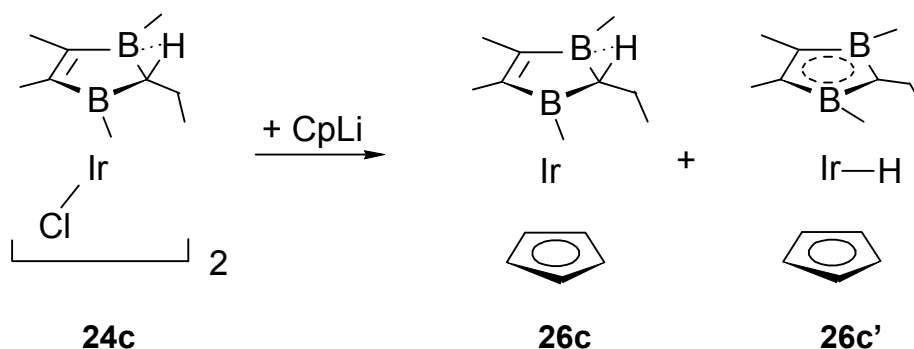
Durch den Einbau von Toluol erfolgt zunächst eine Spaltung des Iridium-Ruthenium-Vierkernkomplexes in den anionischen Komplex **20a** und den kationischen 30-VE-Tripeldecker **21a**, wovon letzterer durch Einbau eines weiteren Toluolmoleküls in die beiden 18 VE-Komplexe **22a** und **23** gespalten wird. Die Kristallstrukturanalyse des Produkts beweist das Vorliegen des Ionenpaares $[20a]^- [23]^+$.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Komplexen des Iridiums. Durch Umsetzung von **1c** mit $[(C_2H_4)_2IrCl]_2$ entstehen die zweikernigen chlorverbrückten Diborol-Iridiumkomplexe **24c** und **24c'**, die im 1H -NMR-Spektrum Tieffrequenzsignale bei $\delta = -9.54$ (t) und -29.42 (s) zeigen.



Die Bildung von **24c** oder **24c'** hängt vermutlich davon ab, mit welcher Seite das Diborol am Iridiumkomplex angreift. Die Verbindungen erweisen sich als äußerst reaktiv. Durch HCl-Abspaltung entsteht der vierkernige chlorverbrückte Komplex **25c**, der massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Der Komplex **24c** reagiert mit CpLi zu den isomeren Sandwichverbindungen **26c** und **26c'**. Letzterer entsteht durch Wanderung des Wasserstoffatoms vom C2-Kohlenstoffatom des 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Liganden zum Iridiumatom. Auf diese Weise erreicht das Metallzentrum seine bevorzugte Oxidationsstufe +III.



5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Alle Arbeiten wurden in Inertgasatmosphäre unter Verwendung von gereinigtem und getrocknetem Argon 4.8 oder Stickstoff in zuvor unter Vakuum ausgeheizten und mit Inertgas gespülten Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien wurden nach gängigen Methoden gereinigt bzw. getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

Schmelzpunkte wurden in einer Apparatur der Firma Büchi in inertgasgespülten und abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

NMR-Proben wurden unter Inertgasatmosphäre abgefüllt und im Bedarfsfall abgeschmolzen. Die deuterierten Lösungsmittel wurden getrocknet und mit Schutzgas gesättigt. Als interner Standard für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie diente das Signal des verwendeten Lösungsmittels, dessen Verschiebung auf die entsprechenden Literaturwerte kalibriert wurde. Für die ^{11}B -NMR-Spektren wurde $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ als externer Standard verwendet.

Gerät	Kern	Frequenz	Operatoren
Bruker DRX 200	^1H	200.13 MHz	Frau B. Termin
	^{13}C	50.32 MHz	Frau D. Gutruf
	^{11}B	64.21 MHz	
	^{31}P	81.01 MHz	

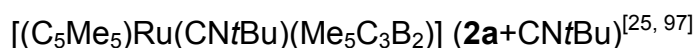
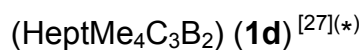
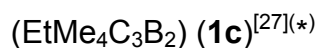
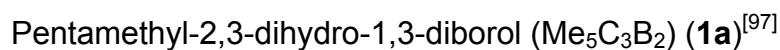
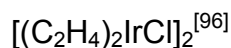
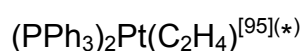
Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden in der MS-Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts von Frau A. Seith, Herrn Dr. J. Gross und Herrn N. Nieth an den Geräten Jeol JMS-700 und VG ZAB-2F durchgeführt.

GC/MS-gekoppelte Massenspektren wurden an einem HP 5840 II-Gaschromatographen (Säule HP-5, Methylsilicon mit 5 % Phenylsilicon, 10 m x 0.25 mm x 0.25 μm) mit HP 5971 MSD gemessen.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. H. Pritzkow an einem Bruker AXS CCD Flächenzähler (Mo-K α Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 verfeinert (Nichtwasserstoffe anisotrop).

5.2 Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt und teilweise von Mitarbeitern freundlicherweise zur Verfügung gestellt^(*):



5.3 Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Synthese von $(\eta^5\text{-Pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{ruthenium-phosphan (3aa)}$

Ansatz:	540 mg	(1.46 mmol)	2a
	10 ml/min	(0.4 mmol/min)	PH ₃
	100 ml		Hexan

In eine Lösung von **2a** in 100 ml Hexan leitet man bei Raumtemperatur Phosphan. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei nach wenigen Sekunden von violett nach gelb. Nach dem Entfernen des Lösungsmittel im HV bleibt ein gelb-brauner Feststoff zurück.

Ausbeute: 588 mg (quantitativ)

Eigenschaften: gelber, luftempfindlicher Feststoff.

Smp.: 85°C (Zersetzung)

¹H-NMR (C₆D₆, 200.1 MHz): $\delta = 0.65$ (d, 3H, BCH₃, ⁴J_{PH} = 12 Hz), 1.06 (s, 3H, BCH₃), 1.45 (d, 15H, C₅(CH₃)₅, ⁴J_{PH} = 4 Hz), 1.49 (s, 3H, =CCH₃), 1.50 (s, 3H, =CCH₃), 1.79 (d, 3H, B₂CCH₃, ⁴J_{PH} = 2 Hz), 4.96 (d, 3H, PH₃, ¹J_{PH} = 335 Hz)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): $\delta = 30$ (br, ~20 ppm)

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): $\delta = 8.9$ [C₅(C $\underline{\text{H}}$ ₃)₅], 10.7 (B₂C $\underline{\text{C}}$ H₃), 13.9 (=C $\underline{\text{C}}$ H₃), 14.7 (=C $\underline{\text{C}}$ H₃), 88.9 [C $\underline{\text{C}}$ ₅(CH₃)₅], B $\underline{\text{C}}$ H₃, B₂C $\underline{\text{C}}$ H₃ und =C $\underline{\text{C}}$ H₃ werden n. b.

³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): $\delta = -81.5$ (q, PH₃, ¹J_{PH} = 335 Hz)

Ergebnis: **2a** reagiert quantitativ mit PH₃ zu **3aa**. Oberhalb 85°C tritt Zersetzung ein, PH₃ spaltet sich unter Rückbildung des Rutheniumsandwichs wieder ab.

Versuch 2: Synthese von $(\eta^5\text{-Pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{ruthenium-phenylphosphan (3ab)}$

Ansatz:	275 mg	(0.74 mmol)	2a
	81 mg	(0.74 mmol)	PH ₂ Ph
	20 ml		Toluol

Bei RT wird zu einer Lösung von **2a** in 10 ml Toluol langsam in 10 ml Toluol gelöstes PH₂Ph getropft und noch 30 min gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV bleibt ein gelber Feststoff zurück.

Ausbeute: 300 mg (85 %)

Eigenschaften: gelber, luftempfindlicher Feststoff.

Smp.: 60°C (Zersetzung)

¹H-NMR (C₆D₆, 200.1 MHz): δ = 0.56 (d, 3H, BCH₃, J_{PH} = 9.6 Hz), 0.96 (s, 3H, BCH₃), 1.38 (d, 15H, C₅(CH₃)₅, J_{PH} = 2.8 Hz), 1.48 (d, 3H, =CCH₃, J_{PH} = 3.1 Hz), 1.53 (s, 3H, =CCH₃), 1.75 (d, 3H, B₂CCH₃, J_{PH} = 1.8 Hz), 5.88 (dd, 2H, PH₂, ¹J_{PHa} = 335.1 Hz, ¹J_{PHb} = 346.7 Hz, ²J_{HaHb} = 6.1 Hz), 7.10 – 7.13 (m, 2H, PPh), 7.38 – 7.49 (m, 3H, PPh)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): δ = 29 (br)

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): δ = 10.3 (B₂CCH₃), 10.7 [C₅(CH₃)₅], 13.5 (=CCH₃), 14.5 (=CCH₃), 89.4 [C₅(CH₃)₅], 129.3, 130.0, 134.7 (PC₆H₅), BCH₃, B₂CCH₃ und =CCH₃ n. b.

³¹P-NMR (C₆D₆, 80.9 MHz): δ = 11.1 (t, PH₂, ¹J_{PH} = 341.7 Hz)

Ergebnis: Der Sandwich reagiert mit PH₂Ph in guten Ausbeuten zu **3ab**. Oberhalb 60°C tritt Zersetzung ein, PH₂Ph spaltet sich unter Bildung des Rutheniumsandwichs wieder ab.

**Versuch 3: Syntheseversuch von (η^5 -Pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)-
(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium-trimethylphosphan
(**3ac**)**

Ansatz:	90 mg	(0.24 mmol)	2a
	20 mg	(0.26 mmol)	P(CH ₃) ₃
	5 ml		Toluol

Zu einer Lösung von **2a** in 5 ml Toluol tropft man bei 0°C Trimethylphosphan. Die Reaktionslösung ändert ihre Farbe sofort nach orange. Beim Entfernen des Lösungsmittels im HV färbt sich das Gemisch wieder violett und der Sandwich wird zurückerhalten.

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): $\delta = 27$ (br)

³¹P-NMR (C₆D₆, 80.9 MHz): $\delta = -48.8$

Ergebnis: PMe₃ wird nur sehr schwach an den Ruthenium-Komplex koordiniert. Es gelingt nicht, **3ac** zu isolieren, da schon beim Entfernen des Lösungsmittels das Phosphan wieder abgespalten wird.

**Versuch 4: Syntheseversuch von (η^5 -Pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)-
(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium-triphenylphosphan**

Ansatz:	180 mg	(0.49 mmol)	2a
	128 mg	(0.49 mmol)	PPh ₃
	20 ml		Hexan

Zu einer Lösung von **2a** in 10 ml Hexan wird bei RT das in 10 ml Hexan gelöste PPh₃ getropft und man lässt 2 h rühren. Die Farbe der Reaktionslösung bleibt unverändert violett.

Ergebnis: Es werden keine Hinweise auf eine Koordination des Phosphans gefunden, **2a** kann vollständig zurückgewonnen werden.

Versuch 5: Syntheseversuch von (η^5 -Pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium-acetonitril

Ansatz:	150 mg	(0.41 mmol)	2a
	18 mg	(0.44 mmol)	Acetonitril
	10 ml		Toluol

Zu einer Lösung von **2a** in 10 ml Toluol tropft man bei RT einen Überschuss an Acetonitril und lässt 12 h rühren. Die Farbe der Lösung bleibt unverändert violett. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV bleibt **2a** als dunkelvioletter Feststoff zurück.

Ergebnis: Es findet keine Umsetzung zum Addukt statt.

Versuch 6: Syntheseversuch von (η^5 -Pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium-methyliodid

Ansatz:	97 mg	(0.27 mmol)	2a
	40 mg	(0.28 mmol)	CH ₃ I
	5 ml		Toluol

Zu einer Lösung von **2a** in 5 ml Toluol tropft man bei RT Iodmethan und lässt 12 h rühren. Die Farbe der Lösung bleibt unverändert violett. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV bleibt **2a** als dunkelvioletter Feststoff zurück.

Ergebnis: Es findet keine Umsetzung zum Addukt statt, das Edukt **2a** kann quantitativ zurückgewonnen werden.

Versuch 7: **Syntheseversuch von (η^5 -Pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium-bromid (4a)**

Ansatz:	60 mg	(0.16 mmol)	2a
	26 mg	(0.16 mmol)	Br ₂
	10 ml		Toluol

Zu einer Lösung von **2a** in 5 ml Toluol tropft man bei RT langsam eine Lösung von Brom in Toluol. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort braun und es bildet sich ein dunkelbrauner Niederschlag. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV bleibt [Cp*RuBr₂]₂ als brauner Feststoff zurück.

Ergebnis: Das erwartete Bromaddukt **4a** ist nicht stabil, es tritt Zersetzung ein. Dabei entsteht [Cp*RuBr₂]₂ und ein unlöslicher dunkelbrauner Feststoff.

Versuch 8: **Synthese von (η^5 -Pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium-sulfid (5a)**

Ansatz:	207 mg	(0.56 mmol)	2a
	42 mg	(0.56 mmol)	Methylthiiran
	10 ml		Hexan

Zu einer auf –50°C gekühlten Lösung von **2a** in 10 ml Hexan tropft man langsam unter Rühren Methylthiiran. Beim Auftauen ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von violett nach gelb-grün, und am Kolbenrand scheidet sich ein brauner Feststoff ab, der abfiltriert wird. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und **13a** bleibt als gelber Feststoff zurück.

Ansatz II:	240 mg	(0.65 mmol)	2a
	50 mg	(0.20 mmol)	S ₈
	50 ml		Pentan

Zu einer Lösung von 240 mg **2a** in 50 ml Pentan gibt man bei Raumtemperatur einen Überschuss an Schwefel. Die violette Lösung färbt sich gelb. Nach zwei Stunden Rühren engt man die Lösung ein und filtriert überschüssigen Schwefel ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV bleibt ein gelber Feststoff zurück.

Ansatz III:	275 mg	(0.74 mmol)	2a
	70 mg	(0.74 mmol)	Me ₂ S ₂
	50 ml		Hexan

Zu einer Lösung von 275 mg **2a** in 50 ml Hexan tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren 70 mg Dimethyldisulfid. Da die Lösung nach 2 h Rühren unverändert violett bleibt und spektroskopische Untersuchungen keinen Hinweis auf eine Umsetzung liefern, wird 30 min unter Rückfluss erhitzt. Jetzt findet eine Farbänderung der Reaktionslösung von violett nach gelb statt. Außerdem fällt ein brauner Niederschlag aus der abfiltriert wird. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und man erhält **5a** als gelben Feststoff.

Das Rohprodukt wird jeweils säulenchromatographisch an Kieselgel/Hexan gereinigt und man erhält **5a** in guten Ausbeuten.

Ausbeute:	I	151 mg (67%)
	II	140 mg (54 %)
	III	105 mg (35 %)

Eigenschaften: gelber, wenig luftempfindlicher Feststoff,
Smp: 87 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.85 (s, 3H, BCH₃), 0.91 (s, 3H, BCH₃), 1.39 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.81(s, 3H, =CCH₃), 1.83 (s, 3H, =CCH₃), 1.91 (s, 3H, B₂CCH₃)

¹¹B-NMR (64.2 MHz, C₆D₆): δ = 21.5, 15.1

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = -3.51 (br, BCH₃), 9.87 (C₅(CH₃)₅), 10.67 (BCH₃), 17.31 (=CCH₃), 18.04 (=CCH₃), 24.29 (B₂CCH₃), 88.34 (C₅(CH₃)₅)

EI-MS: *m/z* (%) = 402 (M⁺, 100), 387 (M⁺-CH₃, 41), 370 (M⁺-S, 87), 325 (M⁺-S, -3CH₃, 54), 233 (Cp*Ru⁺-4H, 63), 41 (C₃H₅⁺, 96)

Nach mehreren Wochen im Kühlfach bei -20°C findet eine Umlagerung zum Ruthenacarboran **6a** statt:

Eigenschaften: gelber Feststoff,
Smp. 120°C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200.1 MHz): $\delta = -10.2$ (s, 1H, Ru_2H), -0.1 (s, 3H, BCH_3), 0.68 (s, 3H, BCH_3), 1.46 (s (br), 30H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.65 (s, 3H, $=\text{CCH}_3$), 1.68 (s, 3H, $=\text{CCH}_3$), 1.75 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.88 (s, 3H, CCH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64.2 MHz): $\delta = 12$ (br)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.3 MHz): $\delta = 10.8$ ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 11.3 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 14.4 ($=\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 23.1 ($=\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 32.0 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 83.0 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), BCH_3 , $=\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$
n. b.

EI-MS: m/z (%) = 606 (M^+ , 13), 591 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 19), 235 ($\text{Cp}^*\text{Ru}^+ - \text{H}$, 19), 57 (C_4H_9^+ , 100).

Versuch 9: Versuche zur Synthese von **6a durch Umsetzung von **1a** mit**

- a) $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$
- b) $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$

Ansätze:

	a)	b)
1a	147 mg (1.10 mmol)	123 mg (0.92 mmol)
MeLi (1.5 M in THF)		0.61 ml (0.92 mmol)
$[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ bzw. $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$	524 mg (1.10 mmol)	282 mg (0.92 mmol)
Li(Et ₃ BH) (1 M in THF)		2 ml (2.00 mmol)
THF	15 ml	15 ml

a) Das Diborol wird in 5 ml THF gelöst, zu einer Suspension von 1 eq. $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ in 10 ml THF gegeben und 18 h bei RT gerührt. $^{11}\text{B-NMR}$ -Kontrolle zeigt nur das nicht umgesetzte Diborol-Edukt, deshalb wird 3 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im HV entfernt.

Ergebnis: spektroskopische Untersuchungen des Rohprodukts geben keine Hinweise auf das Entstehen des gewünschten Ruthenacarborans.

b) Zu einer Suspension von $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$ in 10 ml THF wird bei RT das $\text{Li}(\text{Et}_3\text{BH})$ getropft, und man lässt 45 min rühren. In 5 ml THF gelöstes **1a** wird bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ mit MeLi umgesetzt und nach 15 min Rühren wird das gebildete Diborolat zu der ebenfalls auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Reaktionslösung von $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$ transferiert. Beim Auftauen färbt sich das Reaktionsgemisch violett. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV wird der Rückstand an Kieselgel mit Hexan chromatographiert.

Ergebnis: Das gewünschte Ruthenacarboran wird nicht gebildet, stattdessen entstehen wenig Tripeldecker **6a'** und Sandwich **2a**.

Versuch 10: Versuche zur Synthese von **6a** durch Umsetzung von **2a** mit

- a) $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$
- b) $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$

Ansätze:

	a)	b)
2a	210 mg (0.57 mmol)	180 mg (0.49 mmol)
$[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ bzw. $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$	135 mg (0.28 mmol)	132 mg (0.12 mmol)
NaH		11 mg (0.46 mmol)
THF	20 ml	20 ml

Zu einer Suspension von $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$ bzw. $\text{NaH}/[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ in 10 ml THF tropft man bei RT das ebenfalls in 10 ml THF gelöste **2a**. Nach 2 h Rühren zeigt die ^{11}B -NMR-Kontrolle nur das Sandwich-Edukt. Deshalb wird 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im HV entfernt.

Ergebnis: zu a): Es findet bei RT keine Umsetzung statt und beim Erhitzen erfolgt Zersetzung.

zu b): Beim Erhitzen entsteht in geringer Menge der Tripeldecker **6a'** während der größere Teil von **2a** nicht reagiert.

Versuch 11: Versuche zur Synthese von **6a** durch Umsetzung von **2a+L** mit $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$

a) L = S
 b) L = CO
 c) L = CN*t*Bu

Ansätze:

	a)	b)	c)
2a+L	144 mg (0.36 mmol)	150 mg (0.38 mmol)	136 mg (0.30 mmol)
$[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]_2$	86 mg (0.18 mmol)	90 mg (0.19 mmol)	71 mg (0.15 mmol)
Toluol	10 ml	10 ml	10 ml

Die beiden Edukte werden jeweils in 5 ml Toluol gelöst und bei RT zusammengegeben. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen keine Reaktion. Beim Erhitzen unter Rückfluss findet bei a) und b) ebenfalls keine Reaktion statt, im Fall von c) wird der Ligand L = Isonitril abgespalten und der Sandwich gebildet. Die Reaktionslösung ändert ihre Farbe nach violett.

Ergebnis: Die Umsetzungen führen nicht zu dem gewünschten Ruthenacarboran.

Versuch 12: Versuch zur Synthese von **6a** durch Umsetzung von **2a** mit **5a**

Ansatz:	76 mg	0.21 (mmol)	2a
	83 mg	0.21 (mmol)	5a
	10 ml		Toluol

Zu einer Lösung von **5a** in 5 ml Toluol tropft man bei RT in Toluol gelöstes **2a**. Die Lösung nimmt eine Mischfarbe aus violett und gelb an. ^{11}B -NMR-Untersuchungen der Reaktionslösung geben keine Hinweise auf eine Umsetzung.

Ergebnis: Die Umsetzung führt nicht zu dem gewünschten Ruthenacarboran.

Versuch 13: Synthese von $(\eta^5\text{-1,2,3,5,6-Pentamethyl-2,3,5-tricarba-4-thia-hexaboranyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{ruthenium (9a)}$

Ansatz:	50 mg	(0.14 mmol)	2a
	10 ml/min	(0.4 mmol/min)	H_2S
	20 ml		Pentan

Man legt **2a** in Pentan vor und leitet für 5 min Schwefelwasserstoff ein. Die Farbe der Lösung bleibt violett. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im HV wird der Rückstand an Kieselgel mit Hexan chromatographiert und man erhält **9a** als violetten Feststoff.

Ausbeute: 44 mg (82 %)

Eigenschaften: violetter, kurze Zeit luftstabiler Feststoff,
Smp. 130°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.1 MHz): $\delta = -0.38$ (s, 3H, BCH_3), 0.63 (s, 3H, BCH_3), 1.49 (s, 3H, CCH_3), 1.51 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.88 (s, 3H, $=\text{CCH}_3$), 1.93 (s, 3H, $=\text{CCH}_3$)

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , 64.2 MHz): $\delta = -12.2, 43$ (br)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta = 0.8$ (BCH_3), 10.1 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 13.3 ($=\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14.1 ($=\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 19.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 84.4 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), BCH_3 , $(\text{BS})\underline{\text{C}}\text{H}_3$ und $=\underline{\text{C}}\text{H}_3$ n. b.

CI-MS: m/z (%) = 402 (M^+ , 60), 387 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100), 375 ($\text{M}^+ - \text{CCH}_3$, 97)

Ergebnis: Sandwich **2a** reagiert in guter Ausbeute zu dem Metallthiacarboran **9a**.

Versuch 14: Synthese von $(\eta^5\text{-1,2,3,6-Tetraethyl-5-methyl-2,3,5-tricarba-4-thiahexaboranyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{ruthenium}$ (**9b**)

Ansatz:	54 mg	(0.29 mmol)	2b
	10 ml/min	(0.4 mmol/min)	H ₂ S
	20 ml		Hexan

In eine Lösung von **2b** in Hexan leitet man für 10 min Schwefelwasserstoff ein. Die Farbe der Lösung bleibt violett. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan chromatographiert. Man erhält **9b** als violetten Feststoff.

Ausbeute: 96 mg (78 %)

Eigenschaften: violetter, kurze Zeit luftstabiler Feststoff,
Smp. 133°C

¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = -0.31 (m, 2H, *apex*-BCH₂CH₃), 0.10 (s, 3H, CCH₃), 0.71 (t, 3H, ³J_{HH} = 5.9 Hz, *apex*-BCH₂CH₃), 0.89 (m, 6H, =CCH₂CH₃), 1.15 – 1.24 (m, 5H, BCH₂CH₃), 1.53 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.18 (m, 2H, =CCH₂CH₃), 2.67 (m, 2H, =CCH₂CH₃)

¹¹B-NMR (CDCl₃, 64.2 MHz): δ = -6.9, 43 (br)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 0.1 (CCH₃), 1.7 (*apex*-BCH₂CH₃, br.), 10.2 (C₅(CH₃)₅), 10.5 (BCH₂CH₃, br.), 12.6 (*apex*-BCH₂CH₃), 13.2 (=CCH₂CH₃), 15.8 (=CH₂CH₃), 23.1 (=CCH₂CH₃), 28.6 (=CCH₂CH₃), 66.4 (=CCH₂CH₃), 84.3 (C₅CH₃)₅, CCH₃, =CCH₂CH₃ n. b.

CI-MS: *m/z* (%) = 458 (M⁺, 45), 431 (M⁺ - CCH₃, 100)

Ergebnis: **2b** reagiert mit Schwefelwasserstoff in guter Ausbeute zu dem Metallthiacarboran **9b**.

Versuch 15: Syntheseversuch von (η^5 -Pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium-kohlendioxid

Ansatz:	47 mg	(0.13 mmol)	2a
	10 ml/min	(0.4 mmol/min)	CO ₂
	20 ml		Hexan

In eine Lösung von **2a** in Hexan leitet man bei RT CO₂ ein. Dabei ändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches nicht und spektroskopische Untersuchungen zeigen keinerlei Hinweise auf eine Umsetzung.

Ergebnis: Es findet keine Reaktion von **2a** mit Kohlendioxid statt.

Versuch 16: Synthese von Bis[(η^5 -Pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium-kohlendisulfid] (10a'**)**

Ansatz:	185 mg	(0.50 mmol)	2a
	40 mg	(0.53 mmol)	CS ₂
	20 ml		Hexan

Zu einer Lösung von **2a** in Hexan kondensiert man bei RT CS₂. Dabei findet eine sofortige Farbänderung nach gelbbraun statt. Nach 15 min Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der so erhaltene braune Rückstand spektroskopisch untersucht.

Ausbeute: 71 mg (32 %)

Eigenschaften: gelbbrauner, wenig luftempfindlicher Feststoff,
Smp. 75 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 0.59 (s, 3H, BCH₃), 1.03 (s, 3H, BCH₃), 1.40 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 1.47 (s, 3H, B₂CCH₃), 1.53 (s, 6H, =CCH₃).

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 11.4, 33.1$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 9.0$ ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 10.0 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14.1 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 88.1 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$).

FAB-MS: m/z (%) = 891 (M^+ , 2), 537 ($\text{M}^+ - \text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CS}_2\text{BMe})$, 33), 421 ($[\mathbf{10a} - \text{BMe}]^+$, 22), 388 ($[\mathbf{10a} - \text{SBMe}]^+$, 40)

Ergebnis: Durch Koordination von CS_2 an **2a** entsteht der dimere Komplex **10a'**.

Versuch 17: Synthese des dimeren Rutheniumkomplexes **11a**

Ansatz:	147 mg	(0.40 mmol)	2a
	30 mg	(0.50 mmol)	COS
	20 ml		Hexan

Carbonylsulfid wird bei RT in eine Lösung von **2a** in Hexan eingeleitet. Innerhalb weniger Minuten findet ein Farbwechsel von violett nach gelb statt. Die Lösung wird eingengt und man erhält innerhalb weniger Tage bei RT gelbbraune Kristalle.

Ausbeute: 108 mg (63 %)

Eigenschaften: gelbbrauner, wenig luftempfindlicher Feststoff,
Smp. $80\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.74$ (s, 3H, BCH_3), 1.29 (s, 3H, BCH_3), 1.43 (s, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.57 (s, 3H, CCH_3) 1.59 (s, 3H, CCH_3), 1.75 (s, 3H, CCH_3)

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 20$ (br), 60 (br)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 9.0$ ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 9.7 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 10.3 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 17.6 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 88.2 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 95.2 (CO).

FAB-MS: m/z (%) = 858 (M^+ , 5), 773 ($\text{M}^+ - \text{SBCMe}_2$, 8), 537 ($\text{M}^+ - \text{Cp}^*\text{Ru} - \text{SBCMe}_2$, 45), 402 ($[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{S}]^+$, 100), 233 ($[\text{Cp}^*\text{Ru-H}]^+$, 97).

Ergebnis: Der dimere Komplex **11a** entsteht in guter Ausbeute.

Versuch 18: Synthese von (1,2,3,5,6-Pentamethyl-1,3-dibora-4-phospha-cyclohexa-2,5-dienyl)(η^5 pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium (**12a**)

Ansatz:	150 mg	(0.41 mmol)	2a
	13 mg	(0.10 mmol)	P ₄
	30 ml		Toluol

Zu einer Lösung von **2a** in 20 ml Toluol tropft man bei RT eine Lösung von weißem Phosphor in 10 ml Toluol und erhitzt 4 h unter Rückfluss. Die Farbe ändert sich langsam von violett nach braun. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Durch Umkristallisieren aus Toluol erhält man **12a** als orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 87 mg (53 %)

Eigenschaften: orangefarbener, schlecht löslicher Feststoff,
Smp. 160 °C

¹H-NMR (C₆D₆, 200.1 MHz): δ = 0.21 (s, 3H, BCH₃), 0.91 (s, 3H, BCH₃), 1.40 (s, 3H, B₂CCH₃), 1.43 (C₅(CH₃)₅), 1.56 (s, 3H, =CCH₃), 1.62 (s, 3H, =CCH₃).

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): δ = 17 (br), 25 (br)

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): δ = 10.0 (C₅(CH₃)₅), 83.5 (C₅(CH₃)₅), übrige n. b.

³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): δ = -85.3 (d, PH, ¹J_{PH} = 263 Hz)

GC/MS (Toluol/50 kPa): Retentionszeit: 15.6 min, **13a**-BCH₃ (14 %)

m/z (%) = 376 (M⁺, 81), 359 (M⁺-17, 100), 345 (M⁺-P, 78)

Retentionszeit 18.6 min, **13a** (86 %)

m/z (%) = 401 (M⁺, 42), 386 (M⁺-CH₃, 100), 233 (Cp⁺Ru⁺-3H, 36)

FAB-MS: *m/z* (%) = 636 (**13a**⁺, 8), 605 (**13a**⁺ -P, 20), 401 (M⁺, 100)

Ergebnis: **12a** entsteht in guter Ausbeute, kann jedoch nicht vollständig von Nebenprodukten (u. a. Tripeldecker **13a**) abgetrennt werden.

Versuch 19: Synthese von (η^5 -1,4,5,6-Tetramethyl-3-ethyl-1,4-dibora-2-phospha-cyclohexa-2,5-dien)(η^5 pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenium (**12c**) und (η^5 Pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(μ,η^5 -1,4,5,6-tetramethyl-3-ethyl-1,4-dibora-2-phospha-cyclohexa-triendiyl)-ruthenium(η^5 pentamethylcyclopentadienyl) (**13c**)

Ansatz:	238 mg	(0.62 mmol)	2c
	20 mg	(0.16 mmol)	P ₄
	30 ml		Toluol

Zu einer Lösung von **2c** in 20 ml Toluol tropft man bei RT eine Lösung von weißem Phosphor in 10 ml Toluol und erhitzt 4 h unter Rückfluss. Die Farbe ändert sich langsam von violett nach braun. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der braune Rückstand wird säulenchromatisch an Kieselgel mit Hexan aufgereinigt.

12c Sandwich:

¹H-NMR (C₆D₆, 200.1 MHz): δ = 0.31 (s, 3H, BCH₃), 0.97 (s, 3H, BCH₃), 1.16 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.55 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 0.04 (s, 3H, =CCH₃), 2.09 (s, 3H, =CCH₃), 2.48(q, 2H, CH₂CH₃, J_{HH} = 9.7 Hz), 3.86 (d, 1H, PH, ¹J_{PH} = 267 Hz)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): δ = 26 (br)

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): δ = 10.3 (C₅(CH₃)₅), 90.2 (C₅(CH₃)₅), übrige nicht zuordenbar

³¹P-NMR (d₈-THF, 81.0 MHz): δ = -77.4 (d, PH, ¹J_{PH} = ca. 267 Hz)

GC/MS (Toluol(50kPa): Retentionszeit: 14.1 min, Cp*₂Ru (56 %)

m/z (%) = 374 (M⁺, 12), 315 (M⁺-4 CH₃-H, 45), 235 (Cp*⁺Ru⁺-H, 100)

Retentionszeit: 26.7 min, **14c** (35 %)

m/z (%) = 415 (M⁺, 14), 235 (Cp*⁺Ru⁺-H, 86)

FAB-MS: m/z (%) = 651 (M⁺+Cp*⁺Ru-H, 25), 620 (Cp*⁺Ru(**1c**)RuCp*, 42), 415 (M⁺, 47), 235 (Cp*⁺Ru⁺-H, 22)

HR-FAB-MS: ber. für C₁₉H₃₃B₂RuP: 415.1464, gef.: 415.1457, Δ = 0.7 mmu

13c Tripeldecker:

¹H-NMR (C₆D₆, 200.1 MHz): δ = 0.83 (s, 3H, BCH₃), 1.19 (s, 3H, BCH₃), 1.38 (t, 3H, CH₂CH₃, J_{HH} = 7.4 Hz), 1.59 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 1.76 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.06 (s, 3H, =CCH₃), 2.10 (s, 3H, =CCH₃), 2.98 (m, 2H, CH₂CH₃)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): δ = 3 (br)

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): δ = 10.3 (C₅(CH₃)₅), 10.8 (C₅(CH₃)₅), 88.0 (C₅(CH₃)₅), 90.2 (C₅(CH₃)₅), übrige nicht zuordenbar

³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): δ = -36.2

FAB-MS: *m/z* (%) = 621 (Cp*₂Ru⁺-H, 40), 651 (M⁺, 28), 415 (M⁺-Cp*Ru, 48), 136 (Cp*H⁺, 100)

HR-FAB-MS: ber. für C₂₉H₄₇B₂Ru₂P: 650.1654, gef.: 650.1621, Δ = 3.3 mmu

Ergebnis: Bei der Umsetzung von **2c** mit Phosphor entstehen der Sandwich **12c** und der Tripeldecker **13c**. Die Trennung und Reinigung von Nebenprodukten gelingt nur unvollständig.

Versuch 20: Synthese von 1,2,2,3-Tetrachlor-6-*t*butyl-1,3-dibora-2-phosphahexaboran (14)

Ansatz:	57 mg	(0.30 mmol)	1,2-Bisdichlorborylethen
	30 mg	(0.30 mmol)	P≡C <i>t</i> Bu
	20 ml		Hexan

Zu einer Lösung von 1,2-Bisdichlorborylethen in 10 ml Hexan tropft man bei -78°C eine Lösung von Phosphaacetylen in 10 ml Hexan. Man rührt noch 1 h in der Kälte und lässt dann auf RT auftauen. Dabei entsteht ein gelblicher Feststoff, der abfiltriert und spektroskopisch untersucht wird.

Ausbeute: 48 mg (56 %)

Eigenschaften: hellgelber, pyrophorer Feststoff,
Smp. 50°C (Zersetzung)

¹H-NMR (d₈-THF, 200.1 MHz): δ = 1.34 (d, 9H, C(CH₃)₃, ⁴J_{PH} = 16 Hz), 8.78 (s, 2H, =CH)

¹¹B-NMR (d₈-THF, 64.2 MHz): δ = 10 (br)

¹³C-NMR (d₈-THF, 50.3 MHz): δ = 14.6 (C(CH₃)₃), 31.9 (C(CH₃)₃), (=CH) und B₂C
n. b.

³¹P-NMR (d₈-THF, 80.9 MHz): δ = 107.5 (d, ¹J_{PC} = 313 Hz)

CI-MS: *m/z* (%) = 287 (M⁺-Cl+2OH, 5), 215 (C₅H₁₁PCl₂BO₂, 13), 199 (C₅H₉PCl₂BOH₂, 15) Hydrolyseprodukte

Ergebnis: **14** entsteht in guter Ausbeute, kann jedoch nicht gereinigt werden.

Versuch 21: **Synthese von (η⁵-2,3,4,6,7-Pentamethyl-5-*t*butyl-1-phospha-2,3,4,5-tetracarba-heptaboranyl)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium (15a)**

Ansatz:	150 mg	0.41 mmol	2a
	46 mg	0.46 mmol	P≡C <i>t</i> Bu
	10 ml		Hexan

Zu einer Lösung von **2a** in 10 ml Hexan tropft man langsam bei RT eine Lösung von Phosphaacetylen in Hexan. Es findet sofort ein Farbumschlag von violett nach orange statt und die Lösung trübt sich leicht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV bleibt ein orange-brauner Feststoff zurück, der durch Umfällung aus Hexan gereinigt wird.

Ausbeute: 153 mg (79%)

Eigenschaften: oranger, wenig luftempfindlicher Feststoff,
Smp. 154 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (C₆D₆, 200.1 MHz): δ = 0.31 (s, 3H, BCH₃), 0.41 (s, 3H, BCH₃), 1.27 (d, 3H, CCH₃, ³J_{PH} = 1.5 Hz), 1.37 (d, 9H, C(CH₃)₃, ⁴J_{PH} = 1.8 Hz), 1.55 (s, 3H, =CCH₃), 1.66 (s, 15 H, C₅(CH₃)₅), 1.70 (d, 3H, =CCH₃, ⁴J_{PH} = 1.5 Hz)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): δ = -0.3 (br), 32.1 (br)

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50.3 MHz): $\delta = 10.4$ ($=\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 10.5 ($=\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 10.9 ($\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 23.0 ($\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 33.5 (d, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$, $^3J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz), 91.9 ($\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), BCH_3 , $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ und $=\underline{\text{C}}\text{CH}_3$ n. b.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 80.9 MHz): $\delta = 51.1$

GC/MS (Toluol/50kPa): Retentionszeit 20.6 min, **15a**- BCH_3
 m/z (%) = 444 (M^+ , 22), 387 (M^+ -tBu, 100), 233 (Cp^*Ru^+ -3H, 11)

FAB-MS: m/z (%) = 682 (M^+ -BMe+Cp* Ru , 7), 470 (M^+ , 20)

HR-FAB-MS: ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{PRu}$: 470.2019, gef.: 470.1999, $\Delta = 2.0$ mmu

Ergebnis: Sandwich **2a** reagiert in guter Ausbeute zu dem Metallacarboran **15a**.

Versuch 22: Syntheseversuch von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenium(μ,η^5 -pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)platin-bistriphenylphosphan (16a**)**

Ansatz I:	54 mg	(0.15 mmol)	2a
	110 mg	(0.15 mmol)	(PPh_3) $_2$ Pt(C_2H_4)
	20 ml		Hexan

(PPh_3) $_2$ Pt(C_2H_4) wird in 10 ml Hexan gelöst und auf -20°C gekühlt. Dazu tropft man eine ebenfalls gekühlte Lösung von **2a** in 10 ml Hexan, lässt das Reaktionsgemisch langsam erwärmen und rührt noch 12 h bei RT. NMR-Kontrolle zeigt keine Umsetzung, deshalb wird 4 h unter Rückfluss erhitzt.

Ansatz II:	35 mg	0.09 mmol	2a
	70 mg	0.09 mmol	(PPh_3) $_2$ Pt(C_2H_4)
	20 ml		Toluol

(PPh_3) $_2$ Pt(C_2H_4) wird in 10 ml Hexan suspendiert und 5 h bestrahlt. Dazu tropft man unter Rühren eine Lösung von **2a** in 10 ml Toluol. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen keine Hinweise auf eine Umsetzung von **2a**.

Ergebnis: In beiden Fällen wird **2a** quantitativ zurückerhalten, es findet keine Umsetzung statt.

Versuch 23: Aufstockungsversuche von 2a mit

a) $(C_8H_{12})PtCl_2$ und

b) $(C_8H_{12})PdCl_2$

Ansätze:

	a)	b)
2a	123 mg (0.33 mmol)	96 mg (0.26 mmol)
$(C_8H_{12})MCl_2$	125 mg (0.33 mmol)	75 mg (0.26 mmol)
Toluol	20 ml	20 ml

Eine Lösung von $(C_8H_{12})MCl_2$ und **2a** in Toluol wird jeweils 1 h unter Rückfluss erhitzt. An der Kolbenwand setzt sich nach kurzer Zeit ein schwarzer Feststoff ab, der abfiltriert wird und sich als in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich erweist.

Ergebnis: Es erfolgt Zersetzung der Edukte, spektroskopische Untersuchungen zeigen keine Hinweise auf die Bildung von **17a** bzw. **18a**.

Versuch 24: Syntheseversuch von Bis[(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenium(μ , η^5 -pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)]iridiumchlorid] (19a**)**

Ansatz:	100 mg	(0.27 mmol)	2a
	91 mg	(0.14 mmol)	$[(C_8H_{12})IrCl]_2$
	20 ml		Toluol

Zu einer Suspension aus $[(C_8H_{12})IrCl]_2$ in 20 ml Toluol wird das in 10 ml Toluol gelöste **2a** gegeben und 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbt sich braun und an der Kolbenwand setzt sich ein schwarzer Feststoff ab. Die Lösung wird abfiltriert

und nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV bleibt ein schwarzbrauner Feststoff zurück.

Ausbeute: 130 mg Rohprodukt

Eigenschaften: dunkelbrauner Feststoff, Gemisch aus mehreren Produkten das nicht getrennt werden kann.

¹H-NMR (C₆D₆, 200.1 MHz): 23: δ = 2.00 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 2.23 (s, 3H, C₆H₅CH₃), 5.76 (m, 5H, C₆H₅CH₃).

für **20a**, **21a** und **22a** keine eindeutige Zuordnung möglich

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): δ = 4.8 (**20a**), 10.2 (**21a**), 30.5 (**22a**)

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): 23: δ = 10.6 (C₅(C_HCH₃)₅), 18.7 (C₆H₅C_HCH₃), 87.4 (C₆H₅CH₃), 88.4 (C₆H₅CH₃), 89.5 (C₆H₅CH₃), 97.6 (C₅(CH₃)₅), 101.8 (C₆H₅CH₃).

FAB-MS: m/z (%) = 668 (**20a**⁺+Cl, 80), 329 (**23**⁺, 43)

Ergebnis: Der Vierkernkomplex **19a** kann nicht nachgewiesen werden, stattdessen entstehen durch Spaltung mit Toluol die Reaktionsprodukte **20a**, **21a**, **22a** und **23**, isoliert als Ionenpaar [**20**⁻**23**⁺].

Versuch 25: Synthese von Bis[η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl]ruthenium- (μ , η^5 -pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)iridiumchlorid] (**19a**)

Ansatz:	120 mg	(0.33 mmol)	2a
	91 mg	(0.32 mmol)	[(C ₂ H ₄) ₂ IrCl] ₂
	30 ml		Hexan

Zu einer Suspension aus [(C₂H₄)₂IrCl]₂ in 20 ml Hexan wird das in 10 ml Hexan gelöste **2a** gegeben und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbt sich braun und an der Kolbenwand setzt sich ein schwarzer Feststoff ab. Die Lösung wird abfiltriert und nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV bleibt **19a** als brauner Feststoff zurück. Bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgt Zersetzung, daher konnte das Edukt nicht vollständig abgetrennt werden.

Ausbeute: 150 mg (76 %) Rohprodukt

Eigenschaften: brauner, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, in den gängigen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich;

Smp. 45 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (C₆D₆, 200.1 MHz): δ = 1.29 (s, 3H, BCH₃), 1.37 (s, 3H, BCH₃), 1.61 (C₅(CH₃)₅, 1.74 (s, 3H, B₂CCH₃), 1.88 (s, 3H, =CCH₃), 1.97 (s, 3H, =CCH₃).

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): δ = 9.9

FAB-MS: *m/z* (%) = 1215 ([**19a**+2(C₂H₄)–Cl]⁺, 9), 1203 ([**19a**+(C₂H₄)+OH–Cl]⁺, 23), 1174 ([**19a**+OH–Cl]⁺, 22), 1158 ([**19a**–Cl]⁺, 22%), 616 ([2a IrCl(OH₂)]⁺, 100).

Ergebnis: Der Vierkernkomplex **19a** entsteht in geringer Ausbeute und zersetzt sich leicht.

Versuch 26: Syntheseversuch von (η⁵-Pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)- (η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)osmium

Ansatz:	580 mg	(0.6 mmol)	[Cp*OsBr ₂] ₂
	0.60 ml	(0.60 mmol)	Li(Et ₃ BH) (1 M in THF)
	165 mg	(1.20 mmol)	1a
	0.75 ml	(1.20 mmol)	MeLi (1.6 M in THF)
	50 ml		THF

Zu einer Suspension aus [Cp*OsBr₂]₂ in 25 ml THF wird bei RT das Li(Et₃BH) getropft, und man lässt 45 min rühren. **1a** wird in 25 ml THF auf –50 °C gekühlt und langsam mit MeLi versetzt. Nach 15 min Rühren wird das gebildete Diborolat zu der ebenfalls auf –50 °C gekühlten Reaktionslösung von [Cp*OsBr₂]₂ transferiert. Nach erfolgtem Auftauen wird noch 18 h gerührt, das Lösungsmittel im HV entfernt und anschließend der verbleibende Rückstand Massen- und NMR-spektroskopisch untersucht. Trennversuche mittels Sublimation und Chromatographie an Kieselgel blieben erfolglos.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): keine eindeutige Zuordnung möglich

$^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.9, -6.2, -8.4, -11.2$

GC/MS (Toluol/50kPa): Retentionszeit: 14.0 min (9%), Cp^*_2Os

m/z (%) = 460 (M^+ , 53), 445 (M^+-CH_3 , 40), 84 (100)

Ergebnis: Das Diborolat ($\mathbf{1a-H}^-$) reagiert nicht mit (Cp^*Os) zu dem erwarteten Sandwich. Stattdessen entsteht Cp^*_2Os .

Versuch 27: Syntheseversuch von Bis[(η^5 -1,2,3,4-tetramethyl-5-heptyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)iridiumchlorid]

Ansatz:	96 mg	(0.44 mmol)	1g
	147 mg	(0.44 mmol)	$[(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{IrCl}]_2$
	20 ml		Toluol

Zu einer Suspension von $[(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{IrCl}]_2$ in 20 ml Toluol tropft man bei RT das Diborol und lässt das Reaktionsgemisch 2 h rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht.

Ergebnis: In den NMR-Spektren sind ausschließlich die Edukte nachzuweisen. Es findet keine Umsetzung statt.

Versuch 28: Synthese von Bis[(η^5 -1,3,4,5-tetramethyl-2-ethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)iridiumchlorid] (24c** und **24c'**)**

Ansatz:	148 mg	(1.00 mmol)	1c
	280 mg	(0.49 mmol)	$[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{IrCl}]_2$
	20 ml		Hexan

Zu einer Suspension von $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{IrCl}]_2$ in 20 ml Hexan tropft man bei RT das Diborol und lässt das Reaktionsgemisch 2 h rühren. Dabei entweicht Ethen und die Suspension ändert ihre Farbe von rot nach olivgrün. Nach dem Entfernen aller

flüchtigen Bestandteile im HV bleibt ein brauner Feststoff zurück. Beim Versuch der Reinigung durch Säulenchromatographie oder Sublimation erfolgt Zersetzung.

Ausbeute: 275 mg (74 %) Rohprodukt

Eigenschaften: grünlich-brauner, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, Smp. 40°C (Zersetzung)

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): 24c: δ = -9.54 (t, 2H, B₂CH₂CH₂CH₃, ³J_{HH} = 4.6 Hz), 0.93 (s, 6H, BCH₃), 0.96 (s, 6H, BCH₃), 0.81 (t, 6H, CH₂CH₃, ³J_{HH} = 7.4 Hz), 1.25 (m, 4H, CH₂CH₃), 1.31 (s, 6H, =CCH₃), 1.38 (s, 6H, =CCH₃).

24c': δ = -29.42 (s, 2H, Ir-H), 0.51 (s, 12H, BCH₃), 1.00 (t, 6H, CH₂CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Hz), 2.0 (m, 4H, CH₂CH₃), 2.38 (s, 12H, =CCH₃).

¹¹B-NMR (64.2 MHz, C₆D₆): δ = 22 (br)

FAB-MS: m/z (%) = 1428 (**25c⁺**, 11), 714 (M⁺-HCl, 27).

Ergebnis: Die beiden isomeren zweikernigen Komplex **24c** und **24c'** entstehen im Verhältnis 2:1, aufgrund von Zersetzung gelingt eine Trennung und Reinigung nicht.

Versuch 29: Synthese von Bis[(η⁵-cyclopentadienyl)(η⁵-1,3,4,5-tetramethyl-2-ethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol)iridium (**26c**) und Bis[(η⁵-cyclopentadienyl)(η⁵-1,3,4,5-tetramethyl-2-ethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)iridiumhydrid] (**26c'**)

Ansatz :	15 mg	0.21 mmol	CpLi
	79 mg	0.21 mmol	24c
	20 ml		THF

Zu einer Suspension von CpLi in 10 ml THF tropft man langsam bei -30°C eine Lösung des Iridiumkomplexes in 10 ml THF. Man lässt das Reaktionsgemisch innerhalb 1,5 h unter Rühren auf RT erwärmen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im HV erhält man einen braunen Feststoff.

Ausbeute: 54 mg (64 %)

Eigenschaften: brauner, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff

¹H-NMR (C₆D₆, 200.1 MHz): 26c: $\delta = -7.45$ (t, 1H, C2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz), 1.18 (s, 6H, BCH₃), 1.94 (s, 6H, =CCH₃), 4.42 (s, 5H, C₅H₅), CH₂CH₃ nicht zuzuordnen

26c': $\delta = -16.75$ (s, 1H, IrH), 1.33 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.59 (s, 3H, BCH₃), 1.68 (s, 3H, BCH₃), 1.98 (=CCH₃), 2.04 (=CCH₃), 2.10 – 2.25 (m, 2H, CH₂CH₃), 4.73 (s, 5H, C₅H₅).

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64.2 MHz): $\delta = 15.8$

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): $\delta = 80.7, 81.5$ (C₅H₅), übrige Signale nicht zuzuordnen

FAB-MS: m/z (%) = 405 (M⁺, 46).

Ergebnis: Bei der Umsetzung entsteht ein Gemisch der isomeren Komplexe **26c** und **26c'**, eine Reinigung gelingt nicht.

6 Verwendete Abkürzungen

ber.	berechnet
CI	Chemische Ionisation
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
dest.	destilliert
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
FT-IR	Fourier Transformierte Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
h	Stunde
Hept	Heptyl
min	Minute
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HR	High Resolution
HV	Hochvakuum
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LM	Lösungsmittel
<i>m/z</i>	Masse/Teilchenladung
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minuten
ml	Milliliter
M	molar
mmol	Millimol
mmu	Milli Mass Units
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrum

Verwendete Abkürzungen

NMR	Nuclear Magnetic Resonance: br = breit, d = Dublett, dd = Dublet von Dubletts, m = Multiplett, q = Quartett, s = Singulett, t = Triplett
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	<i>n</i> Propyl
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
SF	Schliff fett
Smp.	Schmelzpunkt
<i>t</i> Bu	tert-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
VE	Valenzelektronen

7 Literaturverzeichnis

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039.
- [2] a) E.O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B.* **1952**, 7, 377;
b) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [3] A. D. Horton, *Trends Polym. Sci.* **1994**, 2, 166.
- [4] C. U. Pittman, J. C. Lai, D. P. Vandepool, M. Good, R. Prado, *Macromolecules*, 19970, 3, 746.
- [5] Ian Manners, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 1713.
- [6] a) M. Rosenblum, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 159;
b) M. Rosenblum, H. M. Nugent, K. S. Jang, M. M. Labes, W. Cahalane, P. Klemarczyk, W. M. Reiff, *Macromolecules*, **1995**, 28, 6330;
c) B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics*, **1993**, 12, 4805.
- [7] E. Schuhmacher, R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta*, **1964**, 47, 1525.
- [8] a) H. Werner, A. Salzer, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1972**, 2, 239;
b) A. Salzer, H. Werner, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1972**, 2, 249;
c) A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 949; *Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 930;
d) H. Werner, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 1; *Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 1.
- [9] E. Dubler, M. Textor, H. R. Oswald, A. Salzer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 125.
- [10] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.*, **1993**, 35, 187.
- [10] G. E. Herberich, U. Englert, F. Marken, P. Hofmann, *Organomet.* **1993**, 12, 4039.
- [12] W. Siebert, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 483; *Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 468.
- [13] a) D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Matthew, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3046;
b) R. N. Grimes, D. C. Beer, L. G. Sneddon, V. R. Miller, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1138;
c) R. Weiss, R. N. Grimes, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 29;
d) R. N. Grimes, *Adv. Boron Chem.*, The Royal Society of Chemistry **1997**, 321; Ed.: W.Siebert.

- [14] J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiß, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2582.
- [15] M. Bochmann, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 895.
- [16] a) J. Edwin, H. Pritzkow, W. Siebert, H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 148; *Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 148;
 b) H. Wadepohl, H. Pritzkow, W. Siebert, *Organomet.* **1983**, *2*, 265;
 c) T. Kuhlmann, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1046;
 d) H. Wadepohl, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 729.
- [17] a) M. W. Whitley, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 464; *Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 453;
 b) T. Kuhlmann, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 167.
- [18] W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 947.
- [19] a) T. Kuhlmann, S. Roth, J. Rozière, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 87; *Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 105;
 b) T. Kuhlmann, S. Roth, J. Rozière, W. Siebert, u. Zenneck, *Synth. Met.* **1987**, *19*, 757.
- [20] W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1345.
- [21] a) K. Wade, *J. Chem. Soc. Comm.* **1971**, 792;
 b) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1;
 c) R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67;
 d) D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *15*, 1.
- [22] a) N. V. Sidgwick, *Trans. Faraday. Soc.* **1923**, *19*, 469;
 b) D. P. Graig, D. Dogget, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4189;
 c) P. R. Mitchell, P. V. Parish, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 811.
- [23] a) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3219;
 b) W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 301;
 c) E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 722.
- [24] a) H. Wadepohl, Dissertation Universität Marburg, **1982**;
 b) R. Hettrich, Dissertation Universität Heidelberg, **1992**;
 c) W. Siebert, R. Hettrich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 215; *Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 203.
- [25] W. Siebert, R. Hettrich, M. Kaschke, H. Wadepohl, W. Weinmann, M.

- Stephan, H. Pritzkow, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 487.
- [26] a) W. Siebert, R. Hettrich, M. Kaschke, H. Wadepohl, W. Weinmann, M. Stephan, H. Pritzkow, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 487;
- b) M. Kaschke, Dissertation Universität Heidelberg, **1995**.
- [27] T. Müller, M. Kaschke, M. Strauch, A. Ginsberg, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *10*, 1685.
- [28] a) P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675;
- b) P. Binger, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 288.
- [29] C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313.
- [30] a) L. J. Guggenberger, U. Klabunde, R. A. Schunn, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1143;
- b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, **1987**.
- [31] J. E. Sutton, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 675.
- [32] B. N. Stochoff, H. C. Lewis Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 1.
- [33] E. O. Sherman Jr., P.R. Schreiner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 3.
- [34] Y. S. Sohn, A. W. Schlueter, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 301.
- [35] K. Kirchner, K. Mereiter, A. Umfahrer, R. Schmid, *Organometallics*, **1994**, *13*, 1886.
- [36] H. Nagashima, K. Mukai, Y. Shiota, K. Yamaguchi, K. Ara, T. Fukahori, H. Suzuki, M. Akita, Y. Moro-oka, K. Itoh, *Organometallics*, **1990**, *9*, 799.
- [37] U. Koelle, J. Kossakowski, N. Klaff, L. Wesemann, U. Englert, G. E. Herberich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 732.
- [38] T. Müller, Dissertation Universität Heidelberg **1999**.
- [39] a) H. Suzuki, H. Omuri, Y. Moro-oka, *Organometallics*, **1988**, *7*, 2579;
- b) H. Omuri, H. Suzuki, Y. Moro-oka, *Organometallics*, **1989**, *8*, 1576.
- [40] H. Suzuki, H. Omuri, D. H. Lee, Y. Yoshida, M. Fukushima, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1994**, *13*, 1129.
- [41] R. Hettrich, M. Kaschke, H. Wadepohl, W. Weinmann, M. Stephan, H. Pritzkow, W. Siebert, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 107.
- [42] a) A. Cowan, *Inorganic Biochemistry*, VCH Publishers, New York, **1993**;

- b) W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl. Teubner , Stuttgart, **1995**.
- [43] a) A. Müller, W. Jagermann, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2631;
 b) A. Müller, E. Diemann, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Eds.; Pergamon Press, Oxford, **1987**, *2*, 531.
- [44] a) C. G. Kuehn, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 689;
 b) M. Herberhold, G. Süss, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 375; *Angew. Chem. , Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 366;
 c) P. J. Harris, S. A. R. Knox, R. J. McKinney, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1009;
 d) G. Urban, K. Sünkel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 329;
 e) K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3830;
 f) D. Morelli, A. Segre, R. Ugo, G. La Monica, S. Genini, F. Conti, E. Bonati, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 524;
 g) J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3875.
- [45] J. A. Ibers, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 57.
- [46] a) D. J. Darensbourg, R. A. Kudaroski, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 129;
 b) R. P. A. Sneed in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds., Pergamon: New York, 1982, Vol. 8, Chapter 50;
 c) C. J. Floriani, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 59;
 d) S. Gambarotta, F. Arena, C. J. Floriani, P. F. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5082.
- [47] B. Denise, R. P. A. Sneed, *Chemtech* **1982**, 108.
- [48] M. C. Baird, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 865.
- [49] K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 37.
- [50] H. Werner, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *43*, 165.
- [51] P. Leoni, M. Pasqualli, L. Fadini, A. Albinati, P. Hofmann, M. Metz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8625.
- [52] E. Hoyer, *Comments Inorg. Chem.* **1983**, *2*, 261.
- [53] S. J. N. Burgmayer, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3939.
- [54] E. Carmona, A. Galindo, A. Monge, M. A. Munoz, M. L. Poveda, C. Ruiz, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5074.

- [55] A. R. Manning, A. J. Palmer, J. McAdam, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1577.
- [56] H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2657.
- [57] M. Cowie, S. K. Dwight, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 198, C20.
- [58] H. Werner, O. Kolb, R. Feser, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 191, 283.
- [59] a) W. Hempel, *Angew. Chem.* **1901**, 35, 70;
b) A. Stock, W. Siecke, E. Pohland, *Chem. Ber.* **1924**, 57, 719.
- [60] M. C. Baird, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 865.
- [61] H. L. M. van Gaal, J. P. J. Verlaan, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 133, 93.
- [62] E. Uhlig, W. Poppitz, *Z. Chem.*, **1979**, 19, 191.
- [63] O.J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1137.
- [64] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 492.
- [65] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, ³¹P-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme, Stuttgart, New York, **1993**.
- [66] G. E. Herberich, B. Ganter, *Organomet.* **1997**, 16, 522.
- [67] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B*, **1981**, 36, 16;
b) W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1645.
- [68] a) A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 4781;
b) H. Keller, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 1903.
- [69] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1484.
- [70] K. K. Laali, B. Geissler, M. Regitz, J. J. Houser, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6362.
- [71] B. Breit, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 489.
- [72] G. Becker, J. Dautel, R. Knebl, R. Löw, R. Ruf, J. Schüler, *Adv. Boron Chem.* **199**, 249.
- [73] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327.
- [74] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, M. A. King, H. W. Kroto, J. F. Nixon, R. J. Suffolk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 755.
- [75] a) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 191;
b) L. Weber, *Advances in organometallic Chem.*, **1997**, 41, 1.
- [76] R. W. Miller, J. T. Spencer, *Polyhedron*, **1996**, 15, 3151.
- [77] S. Sostero, O. Traverso, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 134, 259.

- [78] R. Boaretto, S. Sostero, O. Traverso, *Inorganica Chimica Acta*, **2002**, 330, 59.
- [79] S. Huck, A. Ginsberg, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 571, 107.
- [80] A. Ginsberg, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 619, 7.
- [81] A. Ginsberg, Dissertation Universität Heidelberg **2000**.
- [82] C. L. Gross, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10294.
- [83] D. C. Liles, A. Shaver, E. Singleton, M. B. Wiege, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, C33.
- [84] M. O. Albers, D. C. Liles, D. J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, M. B. Wiege, *Organometallics*, **1986**, 5, 2321.
- [85] J. A. Connor, *Top. Curr. Chem.* **1977**, 71, 71.
- [86] J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadepohl, *Organometallics*, **1983**, 2, 1666.
- [87] K. Geilich, W. Siebert, *Z. Naturforsch.*, **1986**, 41b, 671.
- [88] a) K. Geilich, Dissertation Universität Heidelberg **1986**;
b) K. Geilich, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 671.
- [89] G. Knörzer, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 15.
- [90] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1689.
- [91] H. Suzuki, H. Omori, D. H. Lee, Y. Yoshida, Y. Moro-oka, *Organometallics*, **1988**, 7, 2243.
- [92] a) W. Hempel, *Z. Angew. Chem.* 1901, 35, 70;
b) A. Stock, W. Siecke, E. Pohland, *Chem. Ber.* **1924**, 719.
- [93] a) F. Kuhlmann, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1987**;
b) H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 1042.
- [94] M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 39.
- [95] C. D. Cook, G. S. Jauhal, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, 2, 31.
- [96] M. A. Arthurs, J. Bickerton, S. R. Stobart, J. Wang, *Organometallics*, **1998**, 17, 2743.
- [97] a) J. Edwin, Dissertation, Universität Marburg, **1979**;
b) J. Edwin, W. Siebert, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 215, 255.
- [98] B. Bach, Diplomarbeit Universität Heidelberg **1999**.

8 Anhang

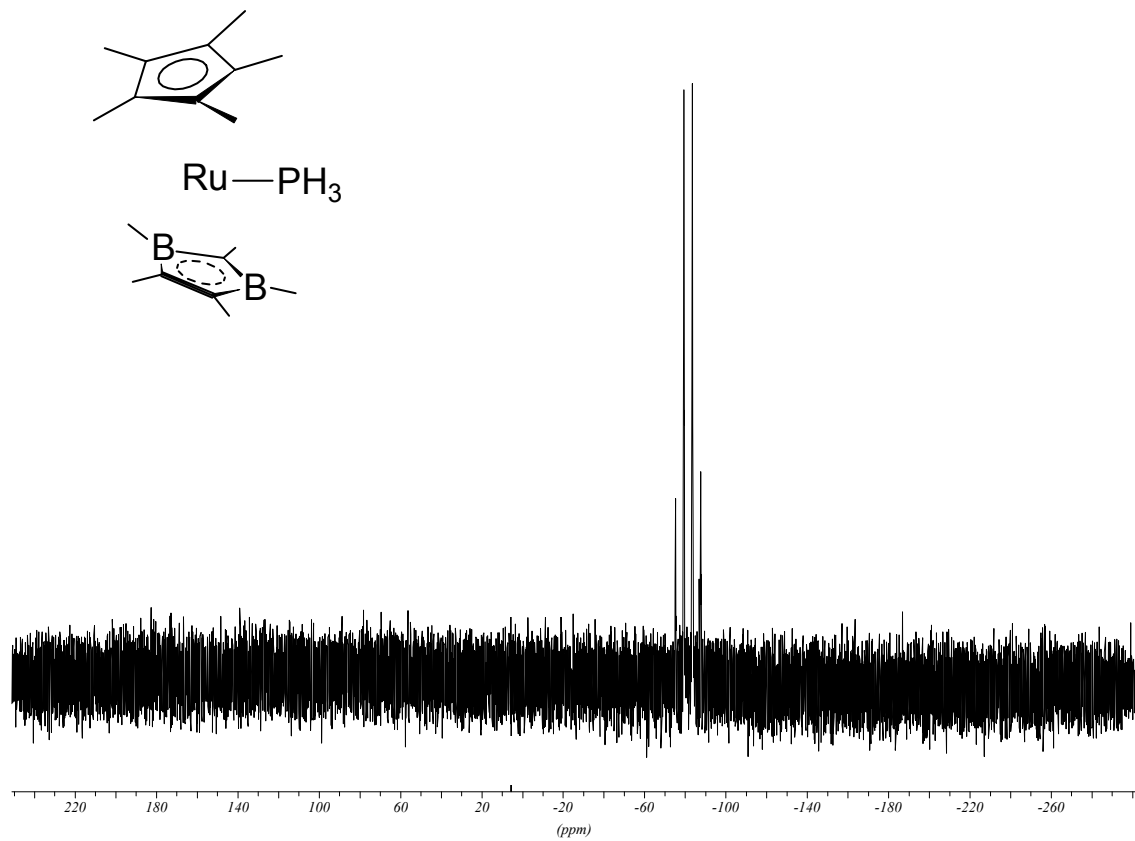
8.1 Kristallstrukturdaten

Identification code	6a	11a
Empirical formula	$C_{28}H_{46}B_2Ru_2$	$C_{38}H_{60}B_4O_2S_2Ru_2, C_6H_{14}$
Formula weight	606.41	944.53
Temperature	190(2) K	103(2) K
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/n	P2(1)/n
Unit cell	a = 9.783(4) Å	a = 8.7270(6) Å
Dimensions	b = 15.6274(8) Å	b = 11.2703(7) Å
	c = 19.9006 (10) Å	c = 23.2474(15) Å
Volume	2789.6(2) Å ³	2262.0(3) Å ³
Z	4	2
Density (calculated)	1.444 g/cm ³	1.387 g/cm ³
Absorption coefficient	1.096 mm ⁻¹	0.795 mm ⁻¹
F (000)	1248	988
Crystal size	0.33 x 0.22 x 0.17 mm ³	0.30 x 0.30 x 0.20 mm ³
Theta range	1.66 to 32.04 °	1.77 to 32.04°
Index ranges	-13/13, 0/23, 0/29	-12/12, -0/16, 0/34
Reflections collected	49056	26251
Observed reflections	9451	7778
Final R indices		
[I>2σ(I)]	0.0263	0.0315
wR2	0.0627	0.0731
Max diff. peak/hole	0.739 and -0.557 e/Å ³	1.008 and -1.402 e/ Å ³

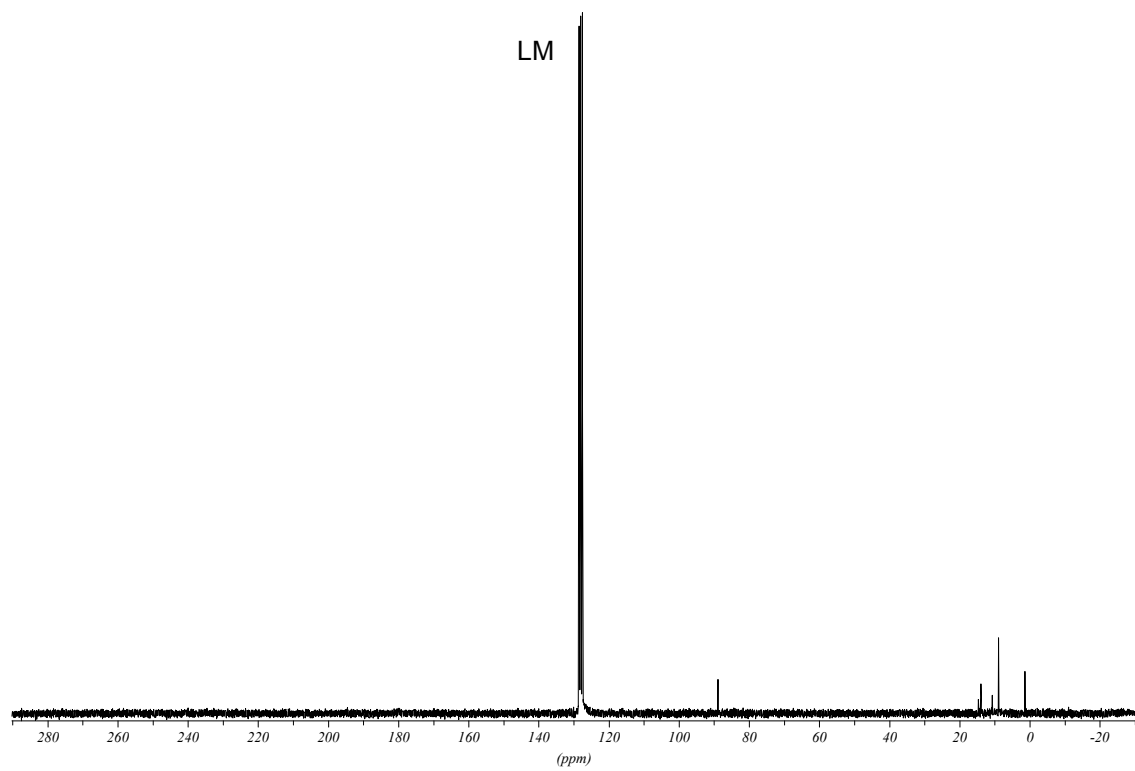
Identification code	20a ⁻ 23a ⁺
Empirical formula	C ₁₈ H ₃₀ B ₂ Cl ₂ IrRu, C ₁₇ H ₂₃ Ru
Formula weight	960.63
Temperature	103(2) K
Crystal system	Triclinic
Space group	P - 1
Unit cell dimensions	a = 8.6436 (19) Å b = 17.803(4) Å c = 24.218(5) Å
Volume	3638.8(14) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.754 g/cm ³
Absorption coefficient	4.637 mm ⁻¹
F (000)	1888
Crystal size	0.01 x 0.10 x 0.35 mm ³
θ _{max}	1.37 to 25.00 °
Index ranges	-10/10, -21/21, 0/28
Reflections collected	39297
Observed reflections	12818
Final R indices	
[I>2σ(I)]	0.0485
wR2	0.1238
Max diff. peak/hole	1.447 and -1.377 e/ Å ³

8.2 Spektrenanhang

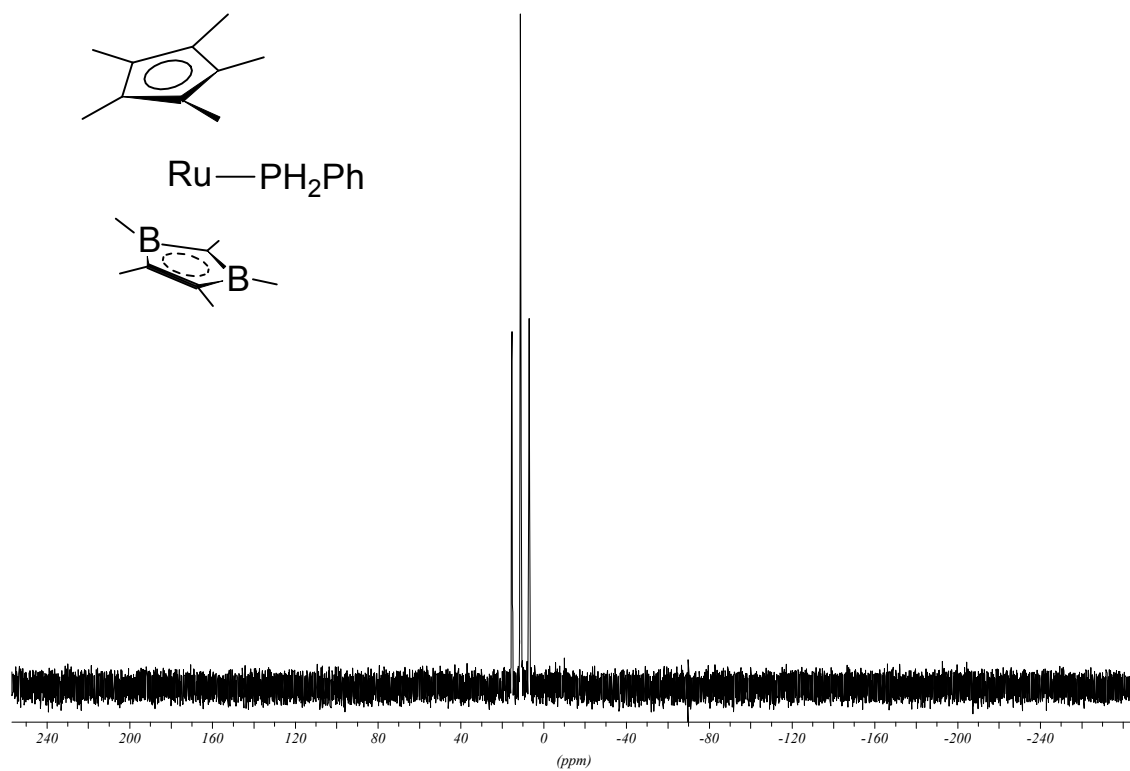
	Seite
^{31}P -NMR-Spektrum von 3aa in C_6D_6	107
^{13}C -NMR-Spektrum von 3aa in C_6D_6	107
^{31}P -NMR-Spektrum von 3ab in C_6D_6	108
^1H -NMR-Spektrum von 3ab in C_6D_6	108
^{11}B -NMR-Spektrum von 5a in C_6D_6	109
^1H -NMR-Spektrum von 5a in C_6D_6	109
^{11}B -NMR-Spektrum von 9a in C_6D_6	110
^1H -NMR-Spektrum von 9a in CDCl_3	110
^{11}B -NMR-Spektrum von 10a in C_6D_6	111
^{11}B -NMR-Spektrum von 11a in C_6D_6	111
^{13}C -NMR-Spektrum von 11a in C_6D_6	112
^{31}P -NMR-Spektrum von 12a in d^8 -THF	112
^{31}P -NMR-Spektrum von 14 in C_6D_6	113
^{11}B -NMR-Spektrum von 15a in C_6D_6	113
FAB-MS-Spektrum von 15a	114
^1H -NMR-Spektrum von 26c und 26c' in C_6D_6	114



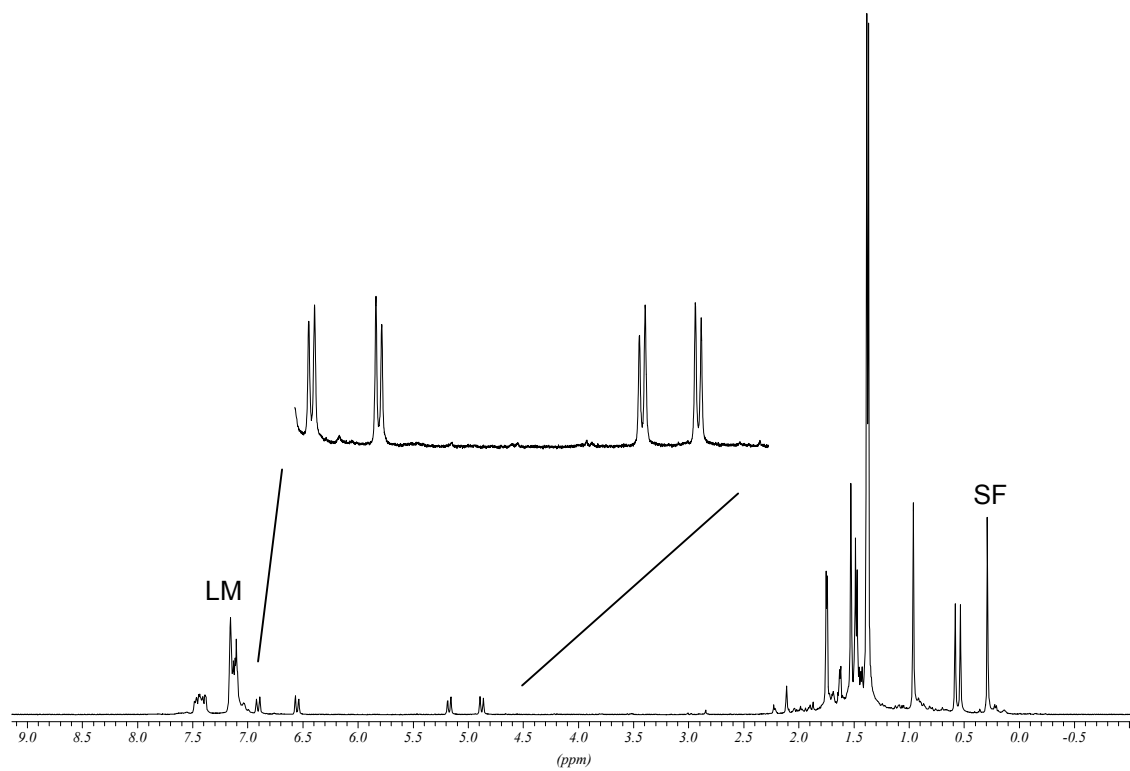
^{31}P -NMR-Spektrum von **3aa** in C_6D_6



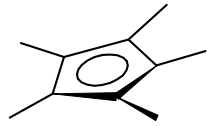
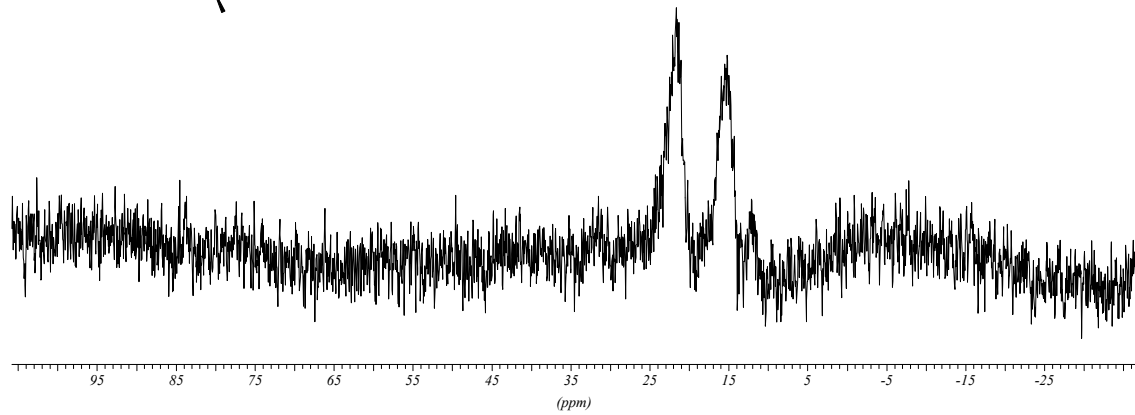
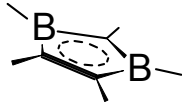
^{13}C -NMR-Spektrum von **3aa** in C_6D_6



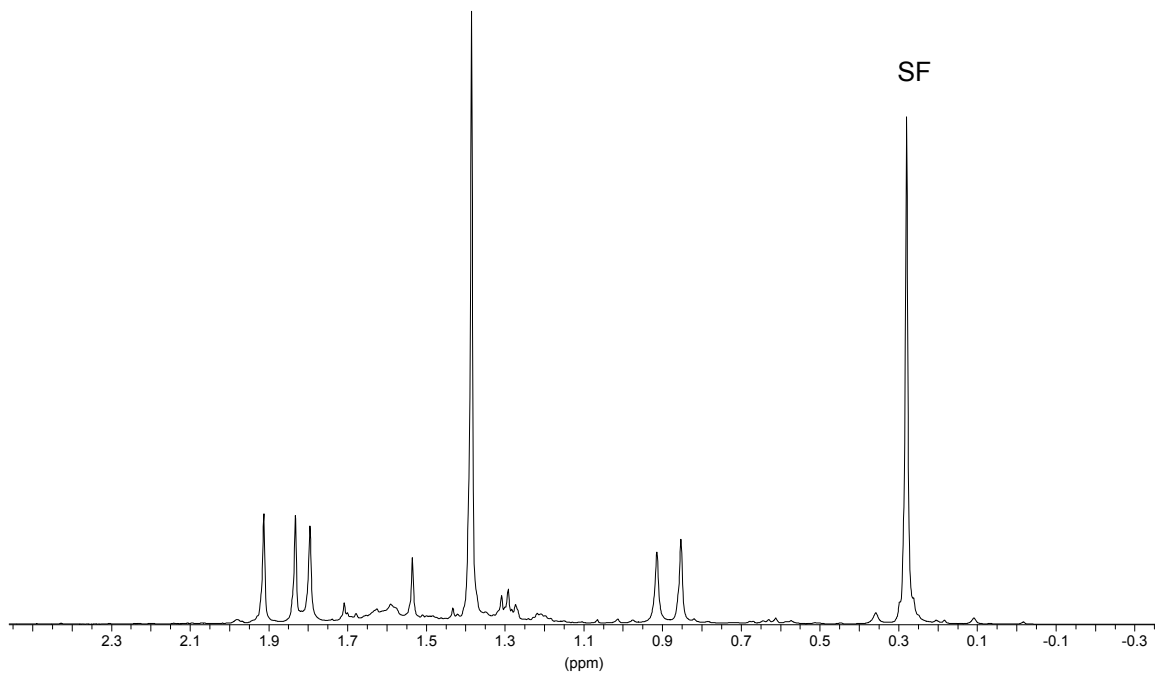
^{31}P -NMR-Spektrum von **3ab** in C_6D_6



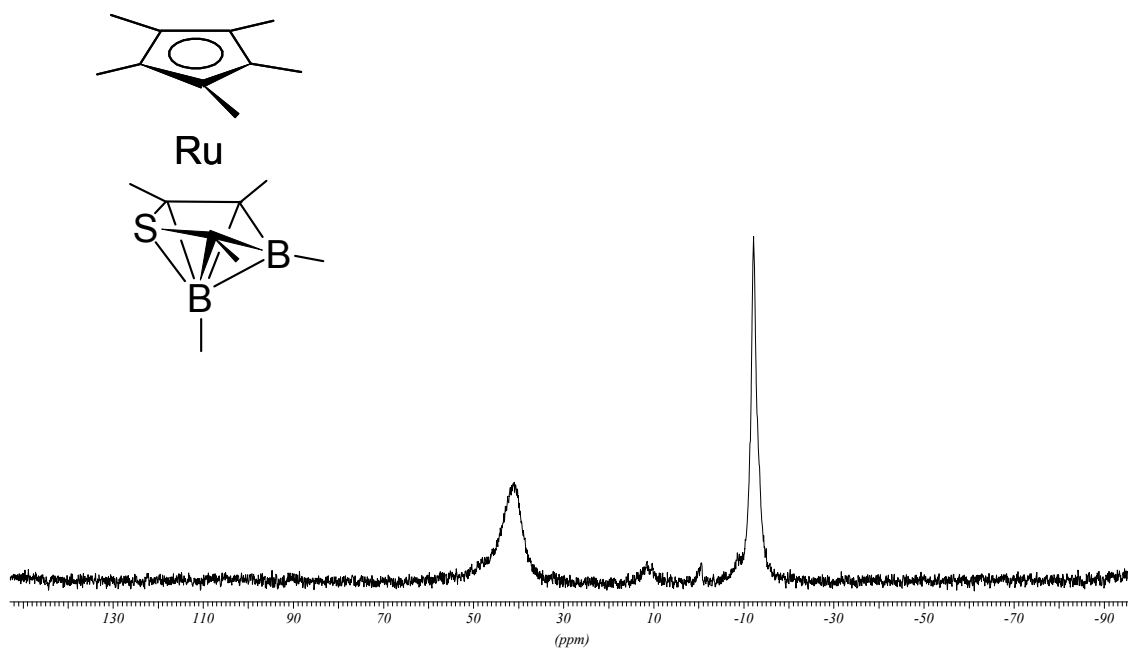
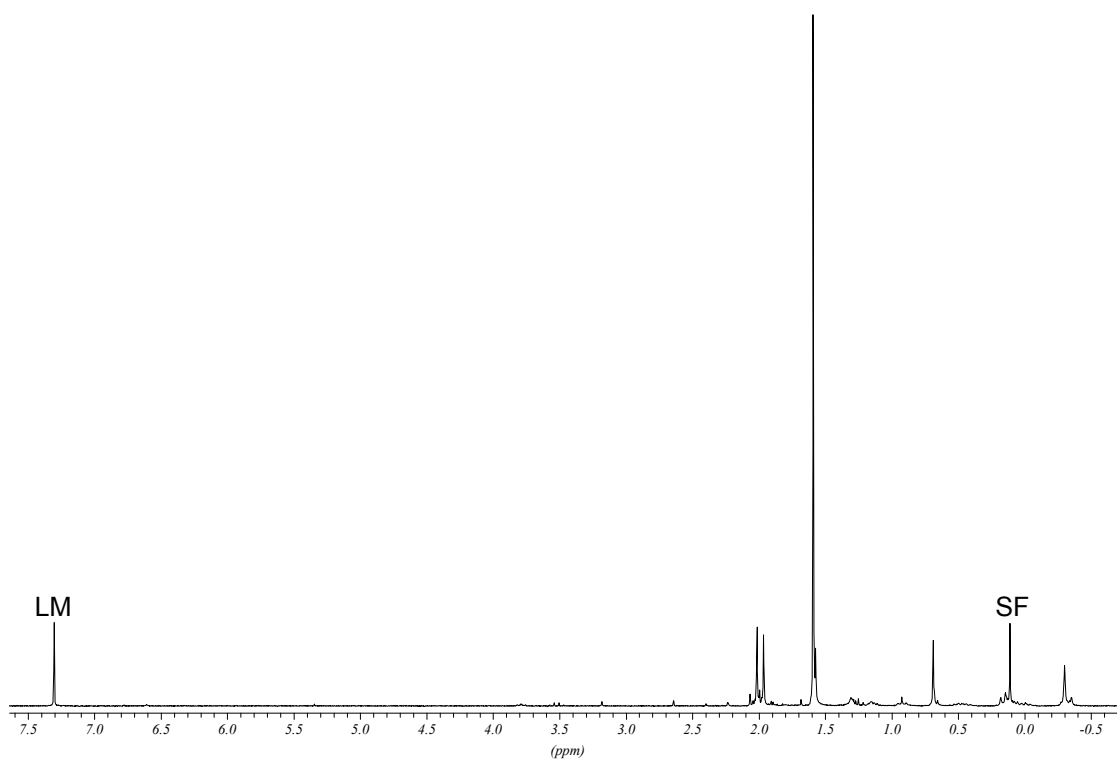
^1H -NMR-Spektrum von **3ab** in C_6D_6

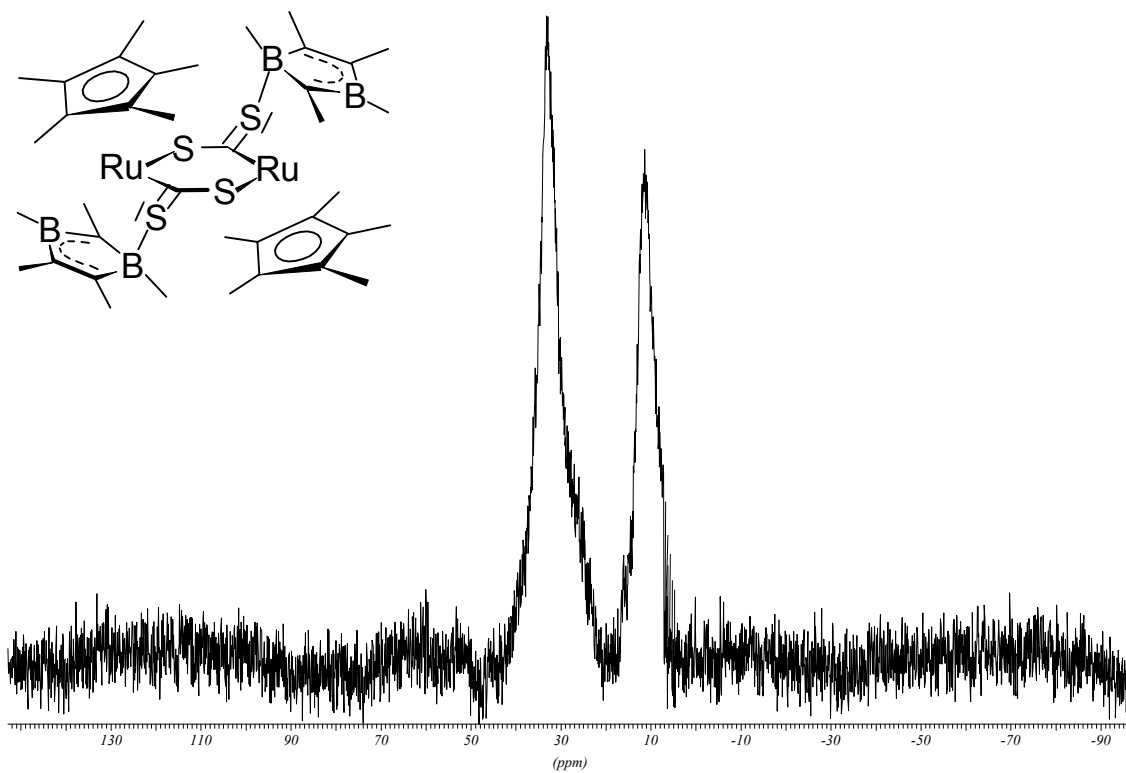
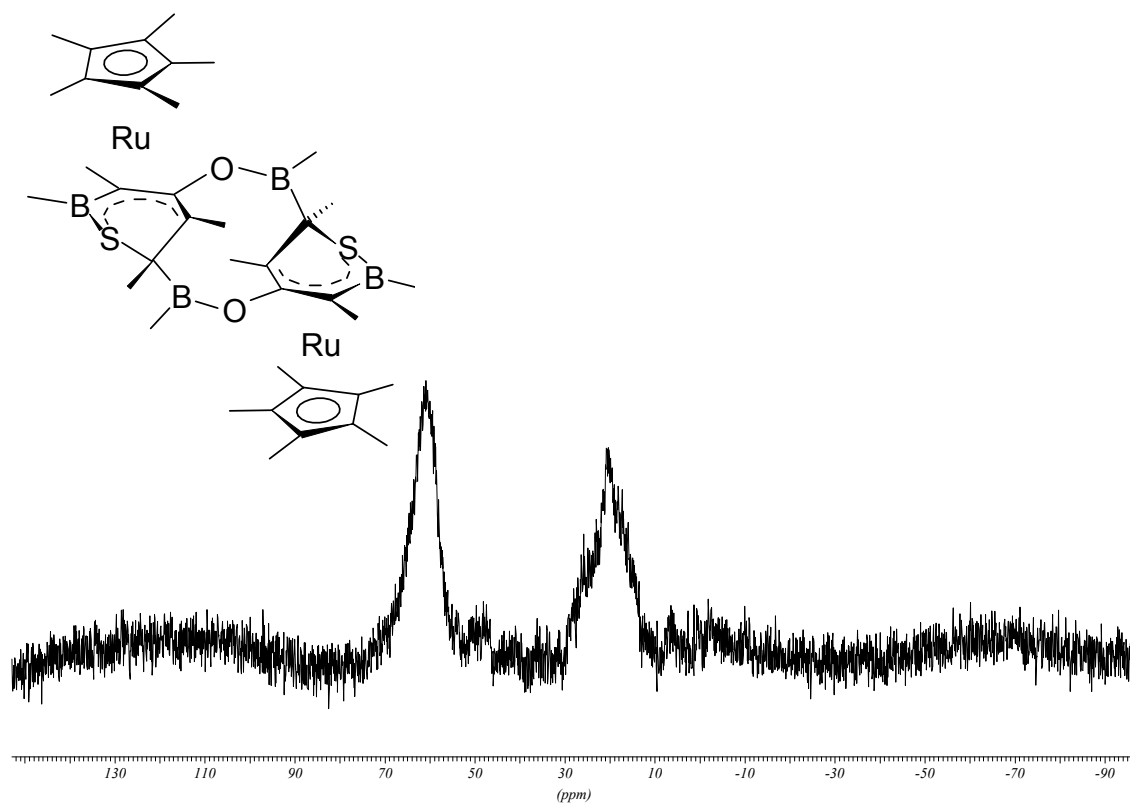
 $\text{Ru}=\text{S}$ 

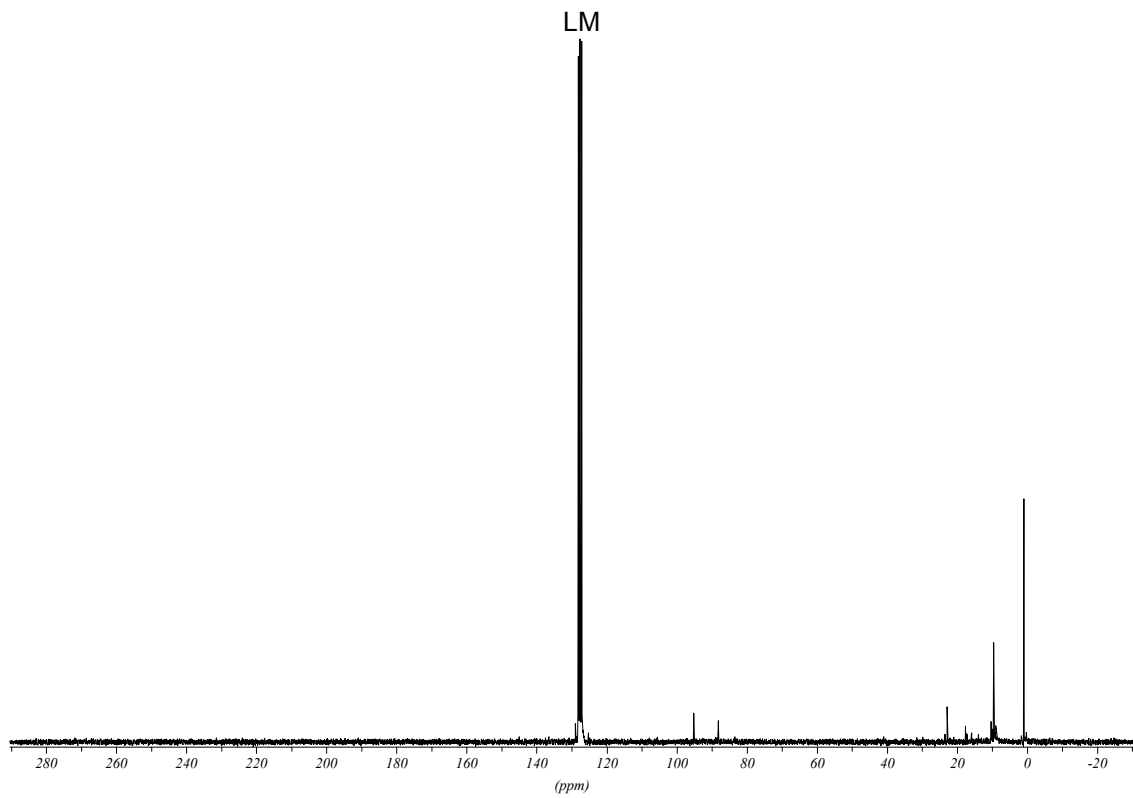
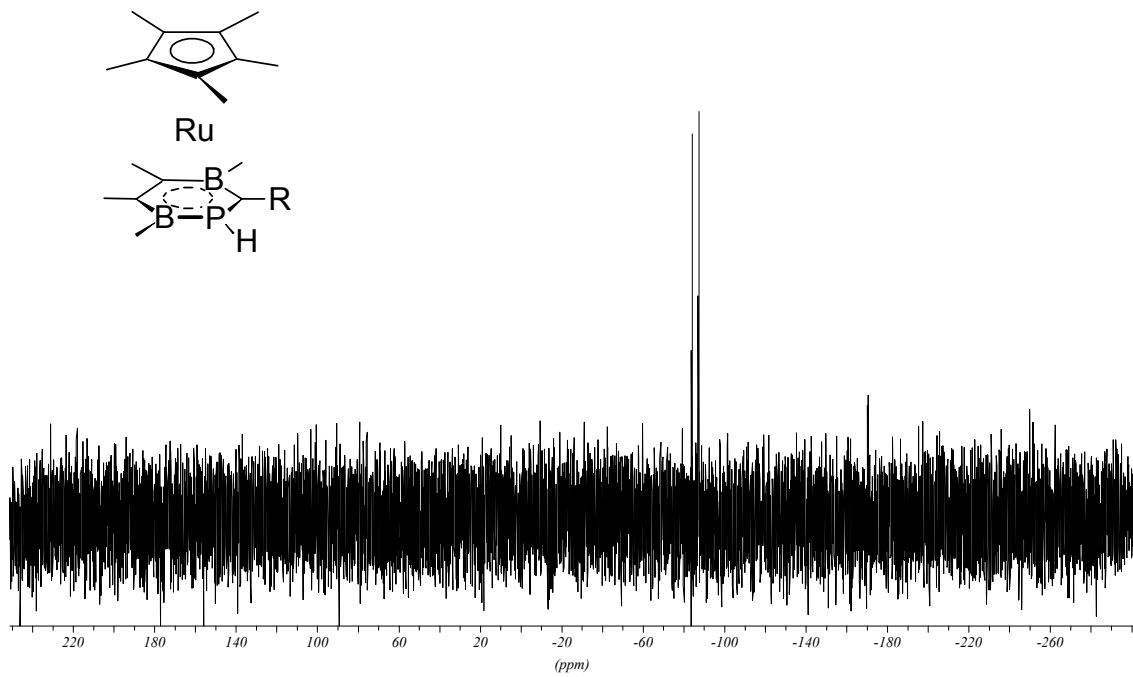
^{11}B -NMR-Spektrum von **5a** in C_6D_6

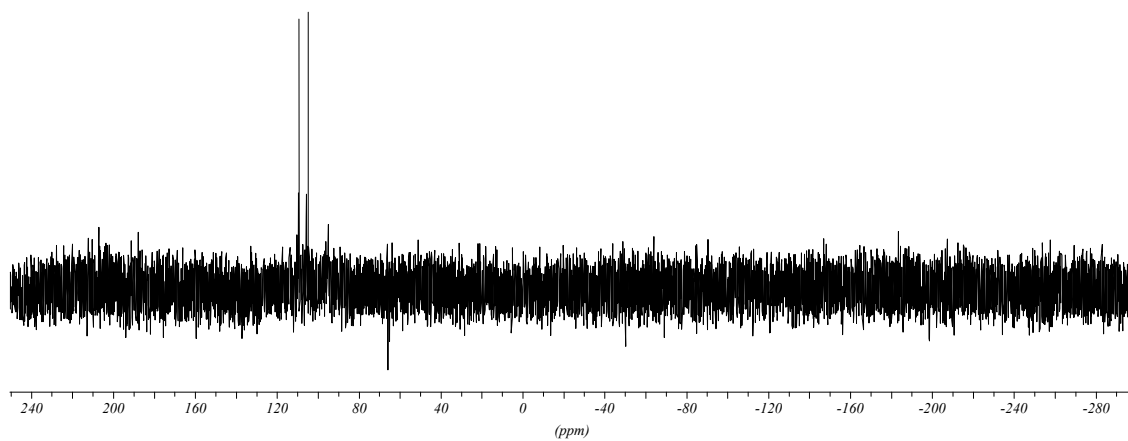
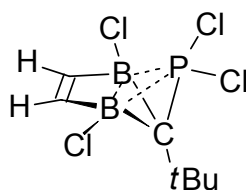


^1H -NMR-Spektrum von **5a** in C_6D_6

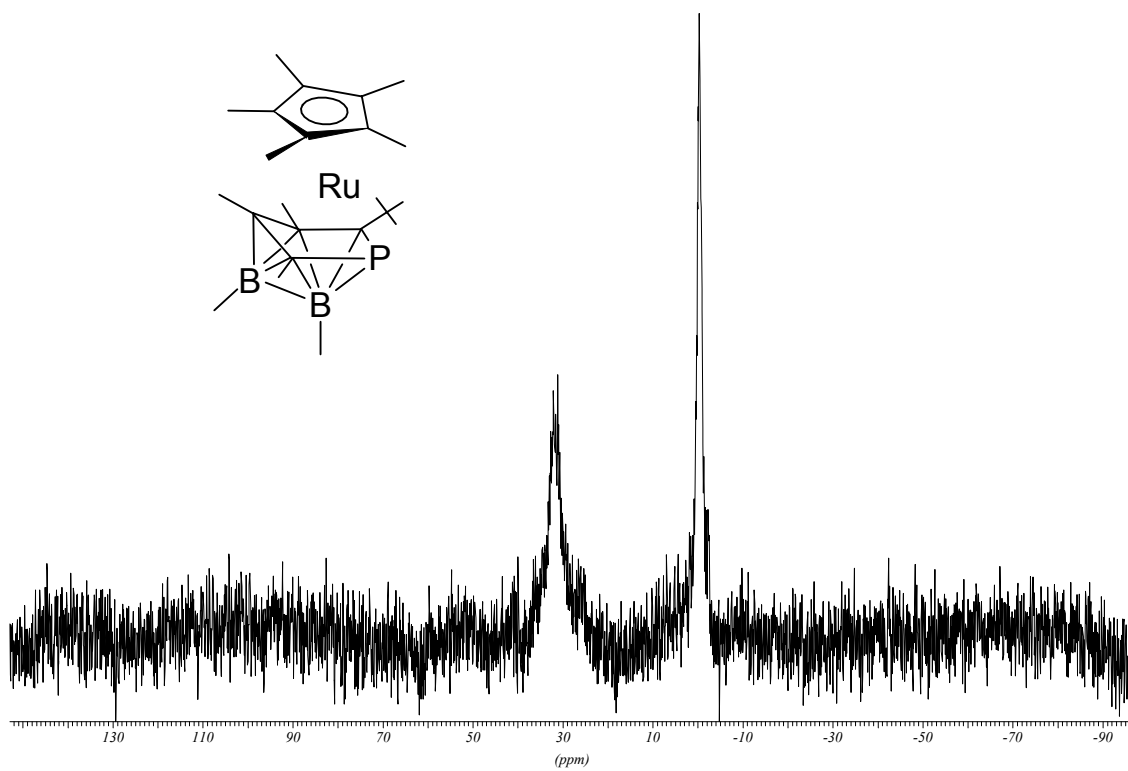
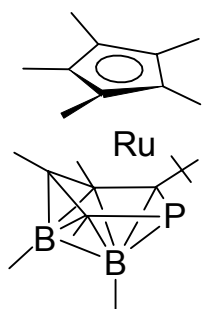
 ^{11}B -NMR-Spektrum von **9a** in CDCl_3  ^1H -NMR-Spektrum von **9a** in CDCl_3

 ^{11}B -NMR-Spektrum von **10a** in C_6D_6  ^{11}B -NMR-Spektrum von **11a** in C_6D_6

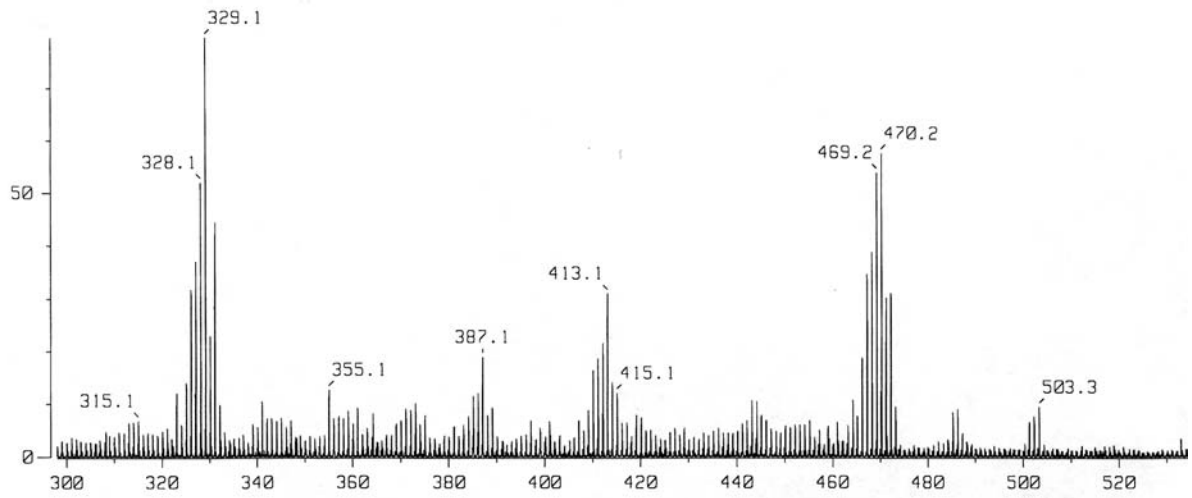
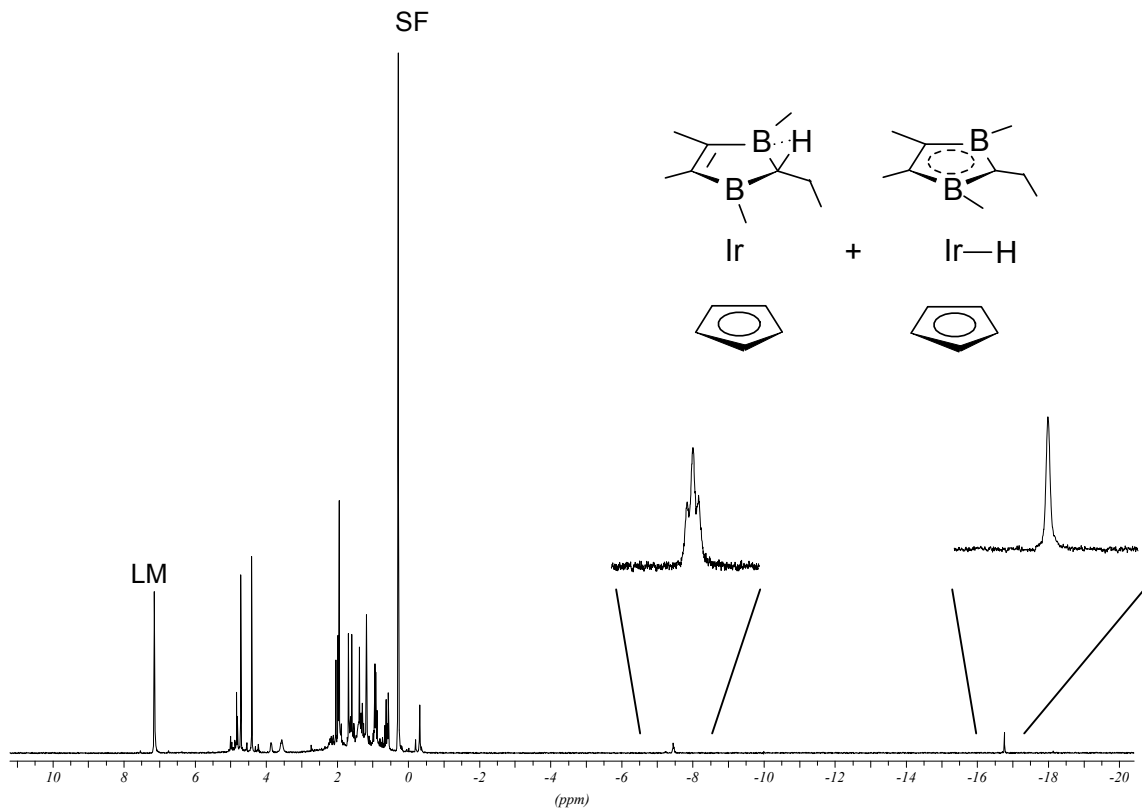
 ^{13}C -NMR-Spektrum von **11a** in C_6D_6  ^{31}P -NMR-Spektrum von **12a** in d^8 -THF



^{31}P -NMR-Spektrum von **14** in C_6D_6



^{11}B -NMR-Spektrum von **15a** in C_6D_6

FAB-MS-Spektrum von **15a** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **26c** und **26c'** in C_6D_6

Danksagung

Ich danke allen Angestellten der Chemischen Institute der Universität Heidelberg, die mich durch ihre Arbeit unterstützt haben. Für die Aufnahme von Massen- und NMR-Spektren möchte ich mich bei den Damen und Herren Dr. J. Gross, D. Gutruf, N. Nieth, A. Seith, B. Termin bedanken, sowie bei Herrn Dr. H. Pritzkow für die Durchführung und Auswertung von Röntgenstrukturanalysen.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitskreise Siebert, Enders und Wadepohl möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft danken. Nennen möchte ich: Dr. V. Barba, Dr. M. Bayer, Dr. M. Bluhm, Dr. A. Eckert, Dr. M. Enders, Dr. C. Ester, P. Fernández, Dr. J. Fink, O. Fritz, Dr. A. Ginsberg, D. Görz, A. Goswami, Dr. P. Greiwe, J. Groenewold, Dr. Y. Gu, G. Kaltenpoth, Dr. G. Kohl, U. Kohl, Dr. T. Köhler, L. Lorsch, Dr. W. Lößlein, Dr. G. Ludwig, Dr. A. Maier, Dr. C. Maier, Dr. R. Merkel, Dr. A. Metz, Dr. T. Müller, C. Nicoara, Y. Nie, Dr. S. Rihm, Dr. T. Sackner, V. Scherban, R. Schütze, Dr. A. Wacker, Prof. Dr. H. Wadepohl, Dr. A. Weiß, Dr. N. Weis, Prof. G. Yan, A. Zagorski, Dr. A. Ziegler.

In dieser Stelle möchte ich mich auch bei meiner Schwester Claudia und bei meinen Freunden bedanken, ganz besonders bei Daniela Görz, die mich durch das ganze Studium begleitet hat.

Der größte Dank gilt meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht haben und durch ihre Unterstützung in jeglicher Hinsicht einen großen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

„Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.“

Bettina Bach