

**DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT
NEUER 2,3-DIHYDRO-1,3-DIBOROL(YL)-
RHODIUM-KOMPLEXE**

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

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER ACHIM GINSBERG
AUS BÜNDE
2000

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

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER ACHIM GINSBERG
AUS BÜNDE
2000

**DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT
NEUER 2,3-DIHYDRO-1,3-DIBOROL(YL)-
RHODIUM-KOMPLEXE**

Gutachter: Prof. Dr. Walter Siebert
Prof. Dr. Hans Peter Latscha

Tag der mündlichen Prüfung: 12.05.2000

Herrn Prof. Dr. W. Siebert möchte ich für die Überlassung des Themas, die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die stets gewährte Unterstützung herzlich danken.

Für Maren und Marco

Gelobt sei der Herr täglich. Gott legt uns eine Last auf, aber er hilft uns auch.

Psalm 68,20

Wer dem Herrn vertraut, den wird Gottes Güte umgeben.

Psalm 32,10

Inhaltsverzeichnis

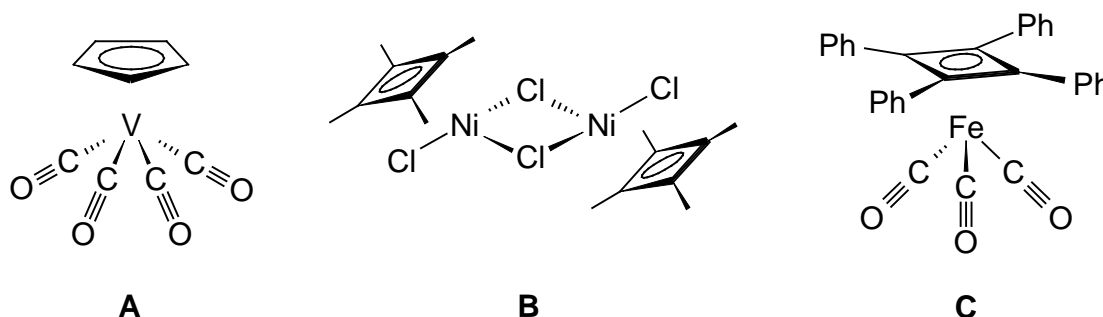
1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	5
3	Beschreibung der Ergebnisse	6
3.1	Neue 2,3-Dihydro-1,3-diborole mit <i>t</i> Bu-Substituenten	6
3.1.1	1,3-Di <i>t</i> butyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (1c)	7
3.1.2	1,3-Di <i>t</i> butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (1h)	9
3.2	Tetraalkyldiborol(yl)rhodium-Komplexe	12
3.2.1	Darstellung von (η^5 -1,3-Di <i>t</i> butyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)- (η^6 -toluol)rhodium (3c)	12
3.2.2	Synthese von 3c aus 1c und Darstellungsversuch von 2c	18
3.2.3	Umsetzungen des 1,3-Diborols 1a mit Basen und [(C ₂ H ₄) ₂ RhCl] ₂	19
3.2.4	Temperaturabhängige ¹¹ B-NMR-Untersuchungen zur Klärung der Bildung von 3c aus 1a	20
3.3	Pentaalkyldiborol(yl)rhodium-Komplexe	23
3.3.1	Dimere 2,3-Dihydro-1,3-diborolrhodiumchloride 2e,h,j,l	24
3.3.2	Umsetzungen von 2 zu 2,3-Dihydro-1,3-diborolyärenrhodium- Komplexen 3	31
3.3.3	Darstellung und Eigenschaften von (η^5 -1,3-Di <i>t</i> butyl-2,4,5-trimethyl-2,3- dihydro-1,3-diborol)-(η^5 -1,3-di <i>t</i> butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3- diborolyl)rhodium (9)	36
3.3.4	Versuche zur Darstellung von Carboran- und Carboranylmetall- Verbindungen	40
3.4	Synthesversuche neuer Pentamethylcyclopentadienyl-(2,3-dihydro-1,3- diborolyl)eisen-Komplexe 5	41
3.5	Versuche zur Darstellung von Stapeloligomeren.....	43

3.6	Versuche zur Darstellung neuer Cyclopentadienyl-(2,3-dihydro-1,3-diborol)-rhodium-Komplexe 16	46
3.6.1	Darstellung von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-(η^5 -1,3-di <i>t</i> butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)rhodiumhydrid (17) und (η^5 -Cyclopentadienyl)-(η^5 -1,3-di <i>t</i> butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol)-rhodium (16h)	46
3.6.2	Umsetzungen der Tetraalkyldiborole 1a,c mit $(C_5R_5)Rh(C_2H_4)_2$	49
3.6.3	Reaktivität von 17 gegenüber $CpCo(C_2H_4)_2$, MeLi/FeCl ₂ und Fe(CO) ₅ ...	50
4	Zusammenfassung	52
5	Experimenteller Teil	57
5.1	Allgemeines	57
5.2	Beschreibung der Versuche.....	60
6	Verwendete Abkürzungen	84
7	Literaturverzeichnis	85
8	Verbindungsübersicht	91

1 Einleitung

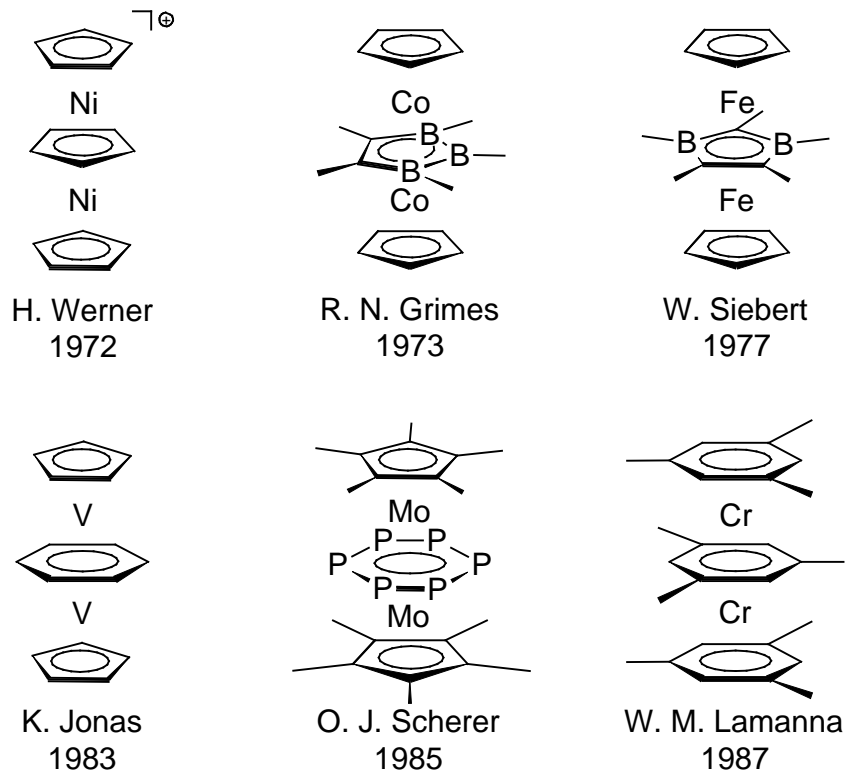
Komplexverbindungen sind seit der 2. Hälfte des 18. Jahrhunderts durch die Verwendung des Berliner Blaus bekannt, aber erst durch die Koordinationslehre von A. WERNER erhielt man einen Einblick in den Aufbau und die Art der Bindung solcher "Verbindungen höherer Ordnung"^[1].

Mit der Entdeckung des ersten Dicyclopentadienyleisen-Komplexes 1951 durch T. J. KEALY und P. L. PAUSON^[2] sowie S. A. MILLER et al.^[3] begann die stürmische Entwicklung der Komplexchemie metallorganischer Verbindungen. Drei Jahre später konnte $\text{CpV}(\text{CO})_4$ (**A**) als erste Halbsandwich-Verbindung dargestellt werden.^[4] Halbsandwich-Verbindungen enthalten neben einem zyklischen π -Perimeter wie Cyclopentadienyl noch mindestens einen weiteren σ -gebundenen Liganden. H. C. LONGUET-HIGGINS und L. E. ORGEL hatten 1956 das unbekannte Cyclobutadien als π -Liganden vorhergesagt.^[5] Dieses wurde mit der Darstellung von $[(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{NiCl}_2]_2$ (**B**)^[6] und der Synthese von $[(\text{C}_4\text{Ph}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**C**)^[7] präparativ bestätigt.

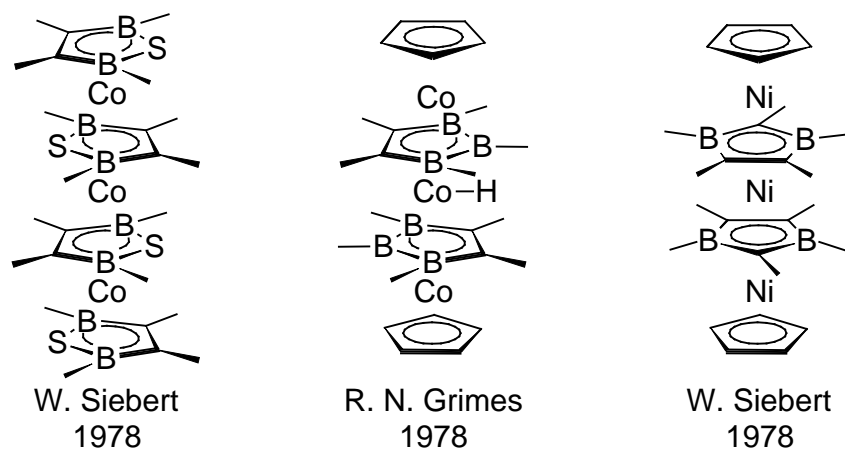


Im Jahre 1955 beschrieben E. O. FISCHER und W. HAFNER das Bis(benzol)chrom, den ersten Sandwich-Komplex mit Benzol-Liganden.^[8] Durch die von P. L. TIMMS entwickelte Metallatom-Ligand-Cokondensation^[9] wurde die Darstellung weiterer Sandwich-Verbindungen möglich.

H. WERNER und A. SALZER synthetisierten 1972 den ersten Tripeldecker-Sandwich-Komplex, $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2]^+$, in dem ein Cyclopentadienyl-Ring als Brückenligand von zwei CpNi -Fragmenten bifacial koordiniert ist.^[10] Von R. N. GRIMES et al. wurde 1973 die Chemie der Tripeldecker-Sandwich-Komplexe mit Heterozyklen als Brückenliganden eingeleitet. Sie beschrieben die Darstellung des $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{B}_3)\text{CoCp}$ -Tripeldeckers mit dem frei nicht existenten 1,2,3-Triboracyclopenten-Ring als Brückenligand.^[11]

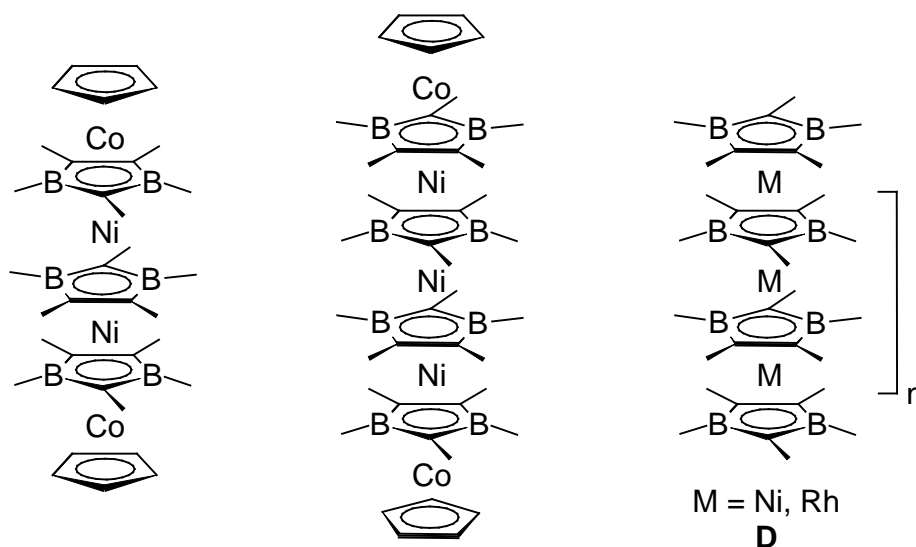


W. SIEBERT et al. stellten mit den 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Brückenliganden eine ganze Serie von $\text{CpM}(\text{C}_3\text{B}_2)\text{M}'\text{Cp}$ -Tripeldecker-Komplexen dar, darunter auch die ersten Tripeldecker-Sandwich-Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Metallzentren.^[12] Ein spektakuläres Ergebnis erzielten O. J. SCHERER et al. mit der Synthese des $\text{Cp}^*\text{Mo}(\mu, \eta^6\text{-P}_6)\text{MoCp}^*$ -Tripeldeckers, in dem das Hexaphosphabenzol P_6 als Brückenligand fungiert.^[13] K. JONAS et al.^[14] und W. M. LAMANNA et al.^[15] konnten die ersten Tripeldecker mit Benzol bzw. Mesitylen als Brückenliganden darstellen.



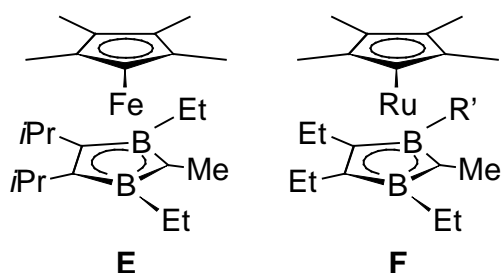
Eine weitere Aufstockung mit den reinen carbazyklischen Liganden zu Oligodecker-Sandwich-Verbindungen gelang jedoch nicht. Hierfür sind die borhaltigen, elektronenarmen Heterozyklen in den Brückenligand-Positionen notwendig. Mit dem 1,2,5-Thia-diborol-Ring konnte 1978 erstmals ein Tetradecker-Sandwich dargestellt und röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen werden.^[12h,16] Die ersten Tetradecker-Sandwich-Komplexe mit terminalen Cp-Liganden wurden von R. N. Grimes^[11d,17] und W. Siebert^[12d,16a,18] beschrieben.

Mit der Darstellung des [CpCo(C₃B₂Et₄Me)Ni]₂(C₃B₂Et₄Me)-Pentadecker^[19] und des [CpCo(C₃B₂Et₂Me₂H)Ni(C₃B₂Et₂Me₂H)]₂Ni-Hexadecker-Sandwich-Komplexes^[20] begannen die Oligo- und Polydecker-Synthesen. Die erste Polydecker-Sandwich-Verbindung, das [(C₃B₂Me₄H)Ni]_n (**D**, M = Ni), konnte 1986 aus Trisallyl-dinickel-μ-1,3-diborolyll bzw. seinem Hexadien-allyl-dinickel-μ-1,3-diborolyll-Isomeren durch langsames Erhitzen im Vakuum synthetisiert werden.^[12h,21] Eine Vierpunktmessung lieferte eine Leitfähigkeit von 10⁻² S cm⁻¹, während das Rhodium-Polydecker-Sandwich **D** mit 10⁻¹⁰ S cm⁻¹ ein Isolator ist.^[22]



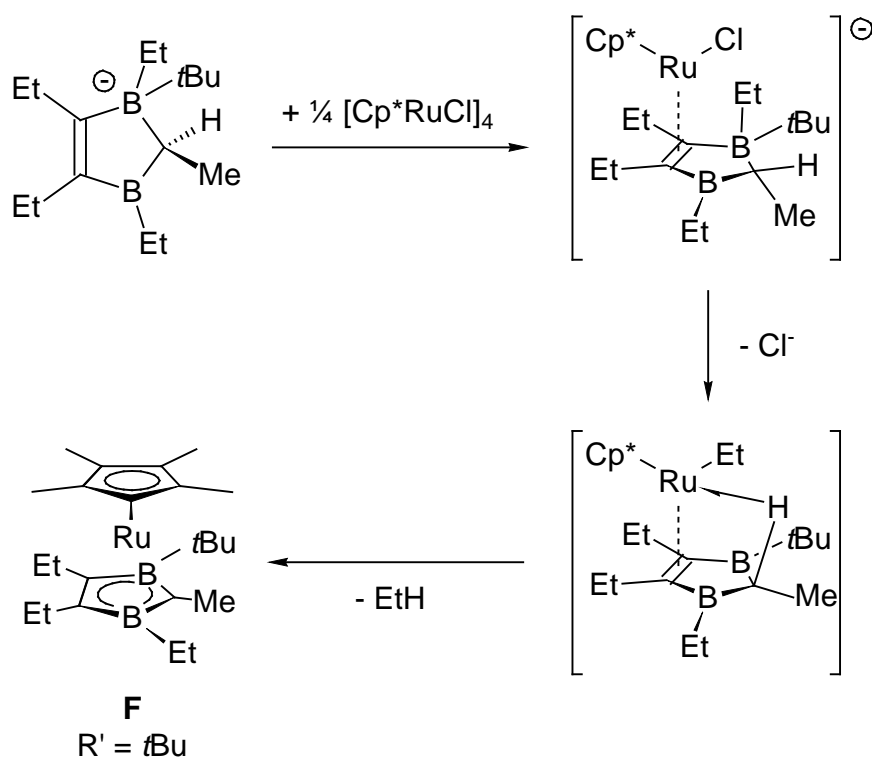
Von besonderem Interesse sind die Verbindungen vom Typ **E**^[12d,23,24] und **F**^[25,26,27], die formal nur 16 VE besitzen, aber eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Der Diborolyll-Ring im Eisen-Komplex **E** ist entlang des B–B-Vektors um 41,3° gefaltet.^[23] Um diese überraschende Stabilität und Struktur zu erklären, wurden *Extended Hückel*-Rechnungen durchgeführt, die ein halbquantitatives Bild liefern.^[25] Hieraus geht hervor, daß neben den beiden π-Orbitalen des Diborolyll-Rings auch die Elektronendichten zweier σ-Orbitale an der Stabilisierung des Komplexes beteiligt sind. Das resultierende MO ist von der Energie

und der Symmetrie her in der Lage, durch das d_{xz} -Metallorbital stabilisiert zu werden, welches keine Wechselwirkung mit den π -Orbitalen des Liganden hat. Dadurch ergibt sich, daß es sich bei **E** nicht um einen 16 VE- sondern einen 18 VE-Sandwich-Komplex handelt ($\pi^5 + d^8 + \pi^3 + \sigma^2$). Aufgrund des energetisch verhältnismäßig hochliegenden HOMO in **E** spricht man von elektronenarmen 18 VE-Sandwich-Komplexen. Die homologen Komplexe vom Typ **F** gehen eine Reihe von Additionsverbindungen, z. B. mit CO, Isonitrilen oder H_2 , ein.^[25,26,27]



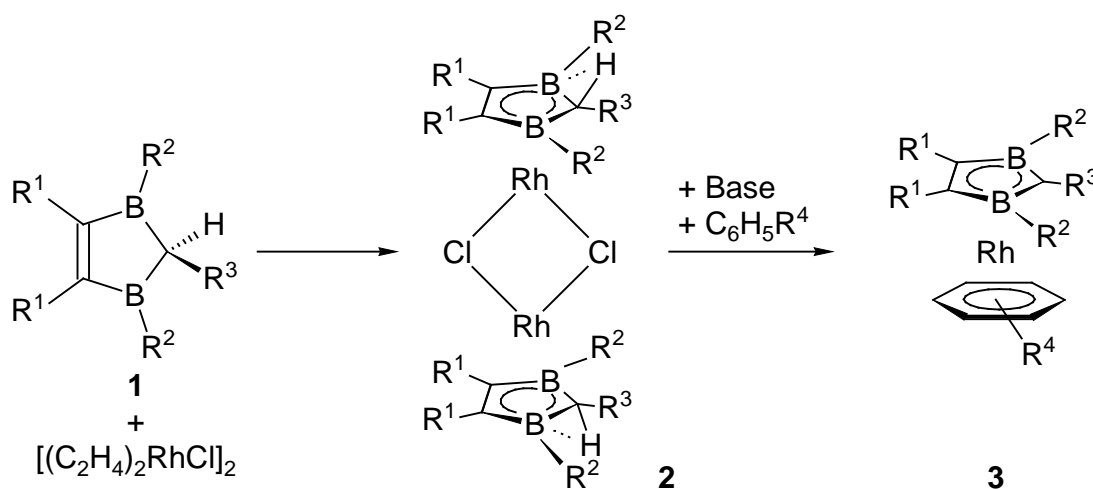
Bei der Synthese von **F** aus $[Cp^*RuCl]_4$, 1,3,4,5-Tetraethyl-2-methyl-2,3-dihydro-1,3-diborol und $tBuLi$ erhält man einen Austausch einer borgebundenen Ethyl-Gruppe gegen einen tBu -Rest ($R' = tBu$). Als Reaktionsmechanismus wird zunächst durch Angriff der Base $R'Li$ die

Quartärnisierung eines Bor-Atoms des Heterozyklus, danach die Präkoordination des Cp^*RuCl -Fragments an der C=C-Doppelbindung von der sterisch weniger beanspruchten Seite des Diborol-Rings, die Ausbildung einer agostischen C2-H \rightarrow Ru-Bindung unter Chlorid-Eliminierung und schließlich die Freisetzung von **F** durch Alkan-Abspaltung vorgeschlagen.^[25] Bei Verwendung von $tBuLi$ als Base verbleibt dadurch der gegenüber dem eingesetzten Ethyl-Rest sterisch anspruchsvollere tBu -Rest der Base im Molekül.



2 Aufgabenstellung

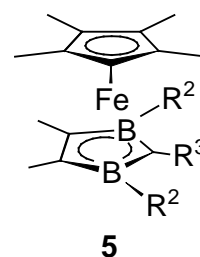
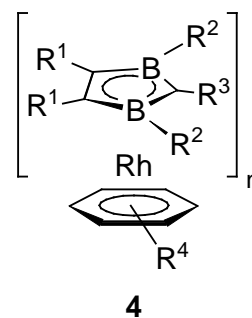
Im Rahmen dieser Arbeit sollten Tetraalkyldiborole **1** ($R^3 = H$) an Rhodium-Komplexfragmente koordiniert werden. Hierfür mußte ein neuer Zugang gefunden werden, da der übliche Weg über die 2,3-Dihydro-1,3-diborolrhodiumchlorid-Dimere **2** nicht erfolgreich ist^[28a]. Die aus **2** und Arenen erhaltenen 2,3-Dihydro-1,3-diborolyarenrhodium-Komplexe zeigen Thermolabilität bezüglich einer Abspaltung der Aren-Liganden und eignen sich zur Darstellung von Oligodecker-Sandwich-Verbindungen.^[29]



Weiterhin sollten andere Wege zum Aufbau von Polydeckern gesucht werden. Hier ist von Interesse, ob sich das (2,3-Dihydro-1,3-diboroly)rhodium-Fragment durch Kopf-Schwanz-Koordination zu Verbindungen des Typs **4** stabilisieren könnte.

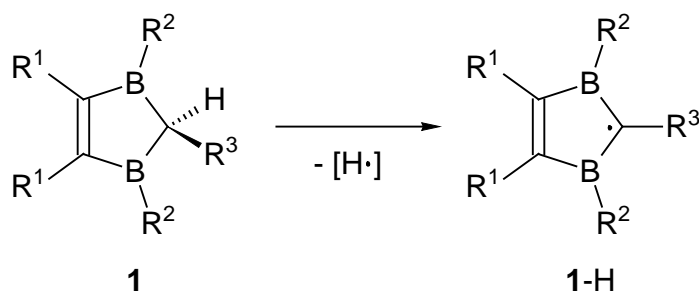
Ein besonderes Augenmerk sollte auf der Reaktivität der Pentaalkyldiborolrhodiumchlorid-Dimeren **2** zum einen gegenüber Arenen und dem Aufstockungsverhalten der hierbei erhaltenen Produkte und zum anderen hinsichtlich Überkappungsversuchen liegen. Dabei sollte der sterisch anspruchsvolle *t*Bu-Rest an den Bor-Zentren des Heterozyklus näher untersucht werden.

Desweiteren sind Synthesen neuer Pentamethylcyclopentadienyl-eisen-Komplexe **5** mit sterisch anspruchsvollen 2,3-Dihydro-1,3-diboroly-Liganden interessant, da bisher nur das $Cp^*Fe[(C/Pr)_2(BEt)_2CMe]$ -Derivat **E** strukturell untersucht werden konnte.^[23,24]



3 Beschreibung der Ergebnisse

Für die Herstellung von 1,3-Diborol(yl)metall-Komplexen sind eine Reihe von Liganden bekannt^[30,31]. Im folgenden werden die Synthesen der Verbindungen **1c**, **1g** und **1h** sowie ihre Komplexeigenschaften und Reaktivitäten beschrieben; die 2,3-Dihydro-1,3-diborole **1i,k** werden zu Vergleichszwecken herangezogen. Die Diborole **1** können in Komplexen als 4e-Liganden oder nach Abspaltung von Wasserstoff (**1-H**) als 3e-Donoren wirken.



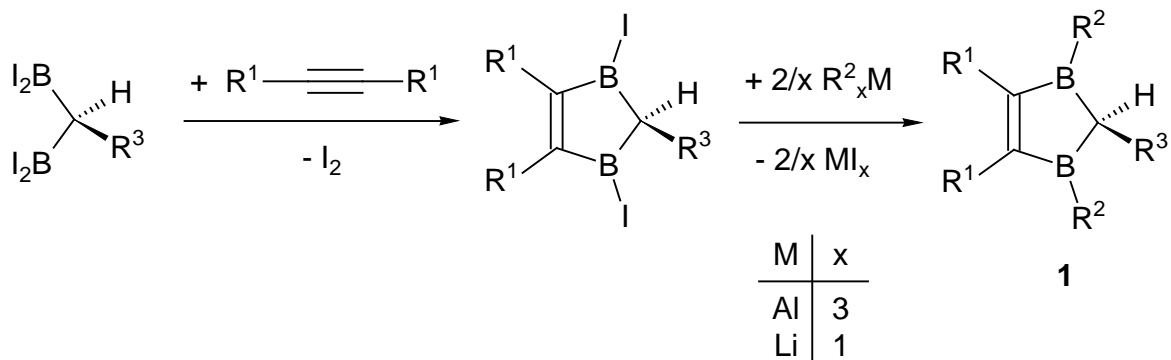
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
R ¹	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Et	Me
R ²	Me	OEt	<i>t</i> Bu	<i>n</i> Bu	Me	I	OEt	<i>t</i> Bu	Me	Me	Et	CH ₂ SiMe ₃
R ³	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me	CH ₂ Mes	Me	Me	Me

Tab. 3.1: Verwendete 2,3-Dihydro-1,3-diborol(yl)-Derivate **1(-H)**

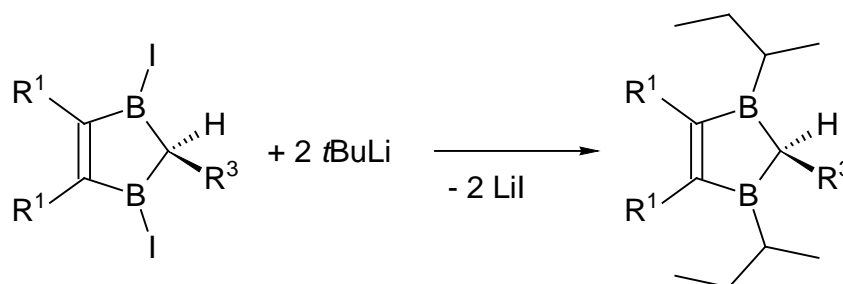
3.1 Neue 2,3-Dihydro-1,3-diborole mit *t*Bu-Substituenten

Die Komplexierung von Tetraalkyldiborolen **1** (R³ = H) an Bisethenrhodiumchlorid-Dimer gelingt aufgrund der reaktiven C2(H)–H-Einheit im Gegensatz zu den Pentaalkyldiborolen (R³ = Alkyl) nicht.^[28a] Deshalb sollen Tetraalkyldiborol(yl)e auf einem anderen Weg an ein Rhodium-Komplexfragment koordiniert werden.

Hierzu wird das neue Diborol 1,3-Di*t*butyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1c**) synthetisiert, um den sterischen Einfluß der *t*Butyl-Substituenten und die daraus resultierende Abschirmung der H-Atome am C2-Atom zu untersuchen. Zur Darstellung der 2,3-Dihydro-1,3-diborole **1** werden 1,1-Bis(diiodboryl)alkane mit einem Alkin in einer Redox-Reaktion zum Fünfring unter Iodabspaltung umgesetzt und die erhaltenen 1,3-Diioddiborole mit Metallalkylen alkyliert.^[12h,30,31]

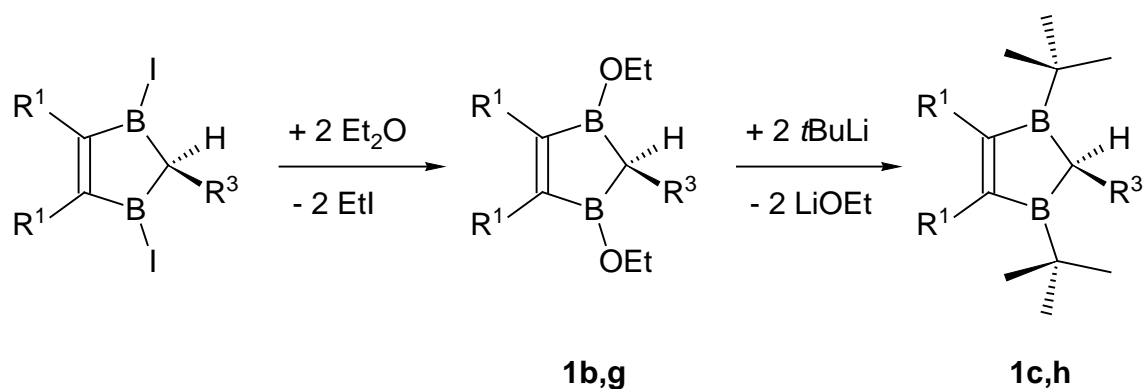


Bisherige Versuche, 1,3-Di*t*butyl-diborole auf diesem Weg durch Umsetzung der Iodstufe mit *t*BuLi zu synthetisieren, scheiterten an der Lewis-Acidität der B–I-Gruppen. Hierbei tritt Isomerisierung des einzuführenden *t*Butyl- zum 2-Butyl-Substituenten ein^[32], welche an anderen Verbindungen schon beobachtet wurde^[33].



3.1.1 1,3-Di*t*butyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1c**)

Über den Umweg der 1,3-Diethoxy-2,3-dihydro-1,3-diborole **1b,g** ($R^2 = \text{OEt}$) sind die 1,3-Di*t*butyl-2,3-dihydro-1,3-diborole **1c,h** durch Reaktion mit *t*BuLi in moderaten Ausbeuten zugänglich. Nach Etherspaltung mit Iodboranen zu Ethoxyboranen erfolgt die Umsetzung mit Alkyl lithium-Reagenzien.^[34,35,36]



1,3-Di*t*butyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1c**) lässt sich durch Substitution der Ethoxy-Gruppen in **1b**^[30] mit *t*BuLi bei 0 °C in Pentan in 47 % Ausbeute darstellen. Die farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit wird destillativ gereinigt und spektroskopisch charakterisiert. Die Verschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum von 68,8 ppm liegt im erwarteten Bereich.^[30,31] Im ¹H-NMR-Spektrum erhält man drei Singulets bei 1,91 ppm für die olefinischen Methylprotonen, bei 1,57 ppm für die Protonen am C2-Atom und bei 1,09 ppm für die Methylprotonen der beiden *t*Butyl-Einheiten. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt zwei schlanke und drei borverbreiterte Signale.

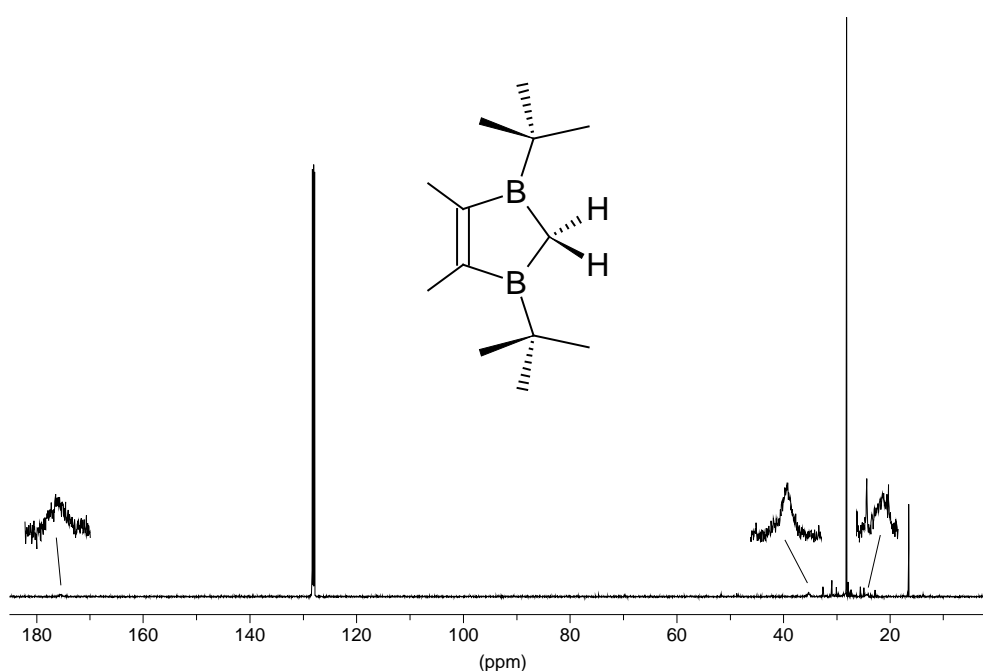


Abb. 3.1: ¹³C-NMR-Spektrum von **1c** in C₆D₆ (126 MHz)

Tab. 3.2: ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **1c** in C₆D₆

1c	¹ H-NMR (200 MHz)	¹³ C-NMR (126 MHz)
=C–		176 (br)
=C <u>C</u> H ₃	1,91 (6H, s)	16,4
C2H ₂	1,57 (2H, s)	35 (br)
<u>C</u> (CH ₃) ₃		24 (br)
C(<u>C</u> H ₃) ₃	1,09 (18H, s)	28,1

Im EI-Massenspektrum erscheint der Molekülpeak mit 42 % Intensität. Charakteristische Fragmente sind $m/z = 147$ ($M^+ - tBu$, 70 %), 131 ($M^+ - tBu, -H, -CH_3$, 51 %), 105 ($M^+ - tBu, -C_3H_7$, 43 %), 91 ($M^+ - tBu, -C_4H_8$, 24 %) und 41 ($C_2H_6B^+$) als Basispeak. Das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten gut überein.

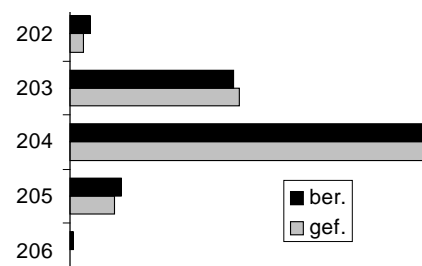


Abb. 3.2: Isotopenmuster von **1c**

3.1.2 1,3-Di*t*butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1h**)

1h lässt sich analog zu **1c** in etwas besserer Ausbeute aus der 1,3-Diethoxy-Vorstufe **1g** darstellen. Letzteres erhält man aus 1,3-Diiod-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1f**)^[30] durch Umsetzung mit zwei eq Et_2O . Hierzu wird **1f** in Pentan vorgelegt und bei R.T. mit Diethylether versetzt. **1g** kann in 65 % Ausbeute durch Destillation gewonnen werden. Die farblose Flüssigkeit riecht "aromatisch", sie raucht im Gegensatz zu den Bor-alkylierten 2,3-Dihydro-1,3-diborolen nicht an der Luft. Aufgrund der elektronischen Absättigung der Bor-Zentren durch die Ethoxy-Gruppen erhält man eine ^{11}B -NMR-Verschiebung von 50,1 ppm.

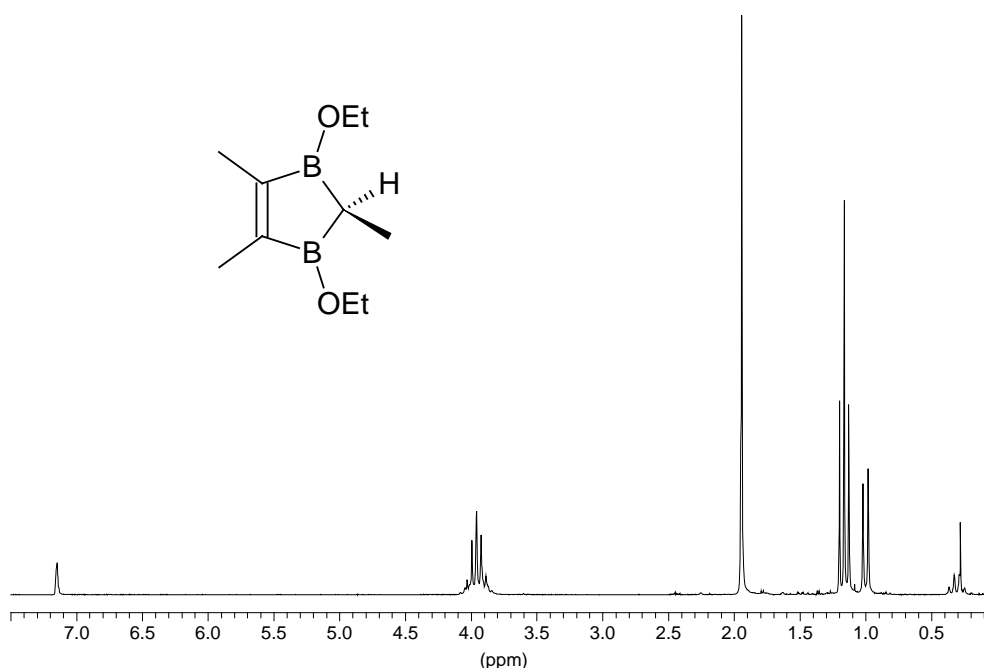


Abb. 3.3: 1H -NMR-Spektrum von **1g** in C_6D_6 (200 MHz)

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Methylenprotonen der EtO-Reste aufgrund eines ABX_3 -Spinsystems als *pseudo*-Quintett (zwei sich überlagernde Quartetts) bei $\delta = 3,97$ mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 7,07$ Hz. Die hiermit koppelnden Methylenprotonen treten bei $\delta = 1,17$ als Triplet in Resonanz. Für die beiden vinylichen Methylgruppen erhält man ein Singulett bei 1,95 ppm. Das Proton und die Methylgruppe am C2-Atom koppeln mit $^3J_{\text{HH}} = 7,79$ Hz und zeigen ein Quartett bei 0,32 (C2H) und ein Dublett bei 1,01 ppm (C2CH₃). Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man ein breites Signal bei 167 ppm für die C=C-Doppelbindung und vier schlanke Signale für die Methylen- und die drei verschiedenen Methylgruppen. Das C2-Atom konnte nicht detektiert werden. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak mit 3 % Intensität. Das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten überein.

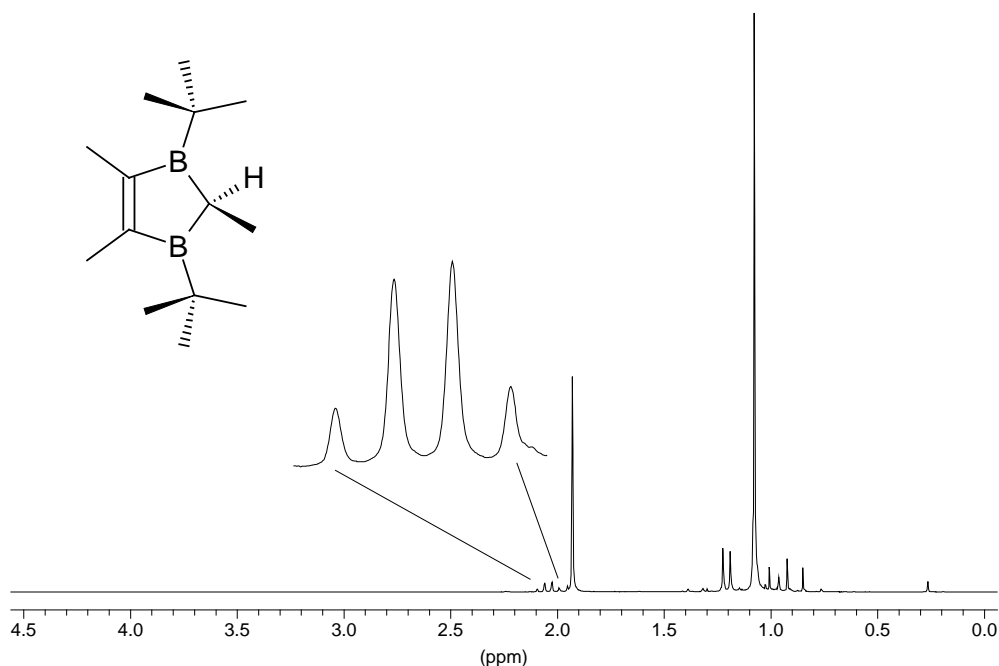
Tab. 3.3: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **1g** in C_6D_6

1g	^1H -NMR (200 MHz)	^{13}C -NMR (50 MHz)
OCH_2-	3,97 (4H, <i>pseudo</i> -qui, $^3J_{\text{HH}} = 7,07$ Hz)	62,8
OCH_2CH_3	1,17 (6H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7,07$ Hz)	13,7
=C-		167 (br)
=CCH ₃	1,95 (6H, s)	18,0
C2H	0,32 (1H, q, $^3J_{\text{HH}} = 7,79$ Hz)	n. d.
C2CH ₃	1,01 (3H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7,79$ Hz)	10,0

Die weitere Umsetzung von **1g** mit zwei eq $t\text{BuLi}$ verläuft wie die Darstellung von **1c** aus der 1,3-Diethoxy-Stufe **1b**. Durch Destillation erhält man farbloses, an der Luft rauchendes **1h** in 58 % Ausbeute. Die "aromatisch" riechende Flüssigkeit zeigt einen ^{11}B -NMR-Wert von 69,9 ppm (**1c**: 68,8).

Für die Methylenprotonen an der C=C-Doppelbindung und der $t\text{Bu}$ -Gruppen sieht man im ^1H -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett bei 1,94 bzw. 1,09 ppm. Die Protonen der C2-Methylgruppe und das Proton an C2 erscheinen aufgrund der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung mit 6,89 Hz als Dublett (1,22 ppm) bzw. als Quartett (2,05 ppm).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den drei borverbreiterten Signalen bei 177, 38 und 25 ppm für die olefinischen, das C2- und die quartären Kohlenstoffatome drei schlanke Peaks bei 28,1, 19,0 und 16,9 ppm für die Methylgruppen der $t\text{Bu}$ -Gruppen, am C2-Atom und an der C=C-Doppelbindung.

Abb. 3.4: ^1H -NMR-Spektrum von **1h** in C_6D_6 (200 MHz)Tab. 3.4: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **1h** in C_6D_6

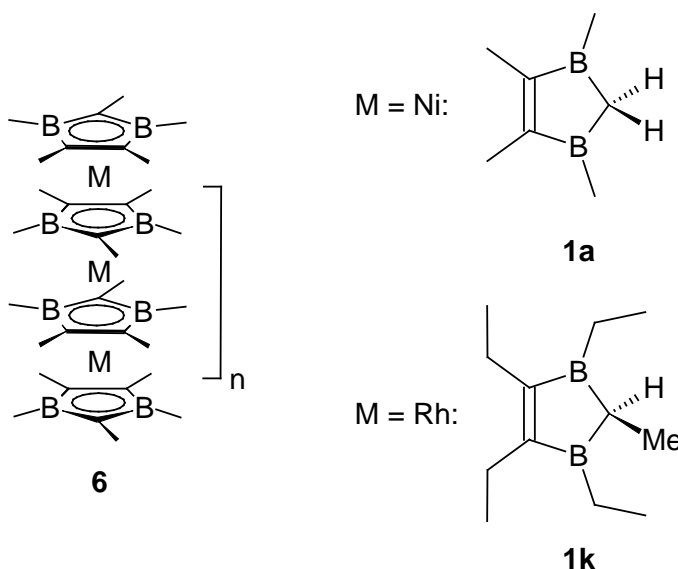
1h	^1H -NMR (200 MHz)	^{13}C -NMR (50 MHz)
C2H	2,05 (1H, q, $^3J_{\text{HH}} = 6,89$ Hz)	38 (br)
C2CH ₃	1,22 (3H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6,89$ Hz)	19,0
=C-		177 (br)
=CCH ₃	1,94 (6H, s)	16,9
C(CH ₃) ₃		25 (br)
C(CH ₃) ₃	1,09 (18H, s)	28,1

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülpeak mit 7 % Intensität detektiert. Daneben findet man die Abspaltungen einer *t*Bu-Gruppe bei $m/z = 161$ (17 %) und zusätzlichem Methan bei $m/z = 145$ (16 %). Im unteren Massenbereich werden das *t*Bu⁺ ($m/z = 57$, 76 %) und C₃H₅⁺-Ion ($m/z = 41$) als Basispeak detektiert. Die gefundenen Isotopenmuster stimmen mit den berechneten überein.

Abb. 3.5: Isotopenmuster von **1h**

3.2 Tetraalkyldiborol(yl)rhodium-Komplexe

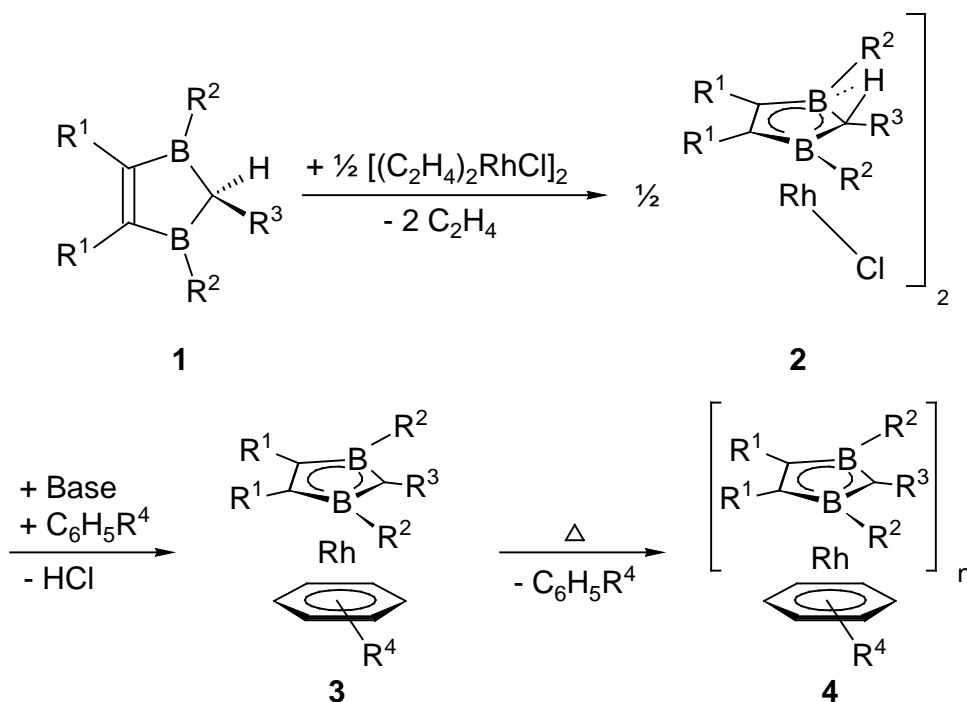
In unserem Arbeitskreis konnte 1986 erstmals ein 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Metall-Polydecker **6** von T. KUHLMANN mit $M = \text{Ni}$ dargestellt werden.^[21a,b] Als 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Ligand diente 1,3,4,5-Tetramethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl (**1a-H**). Der erste Rhodium-Polydecker **6** ($M = \text{Rh}$) mit dem 1,3,4,5-Tetraethyl-2-methyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl-Liganden (**1k-H**) wurde 1988 von K. GEILICH in unserem Arbeitskreis gefunden.^[22]



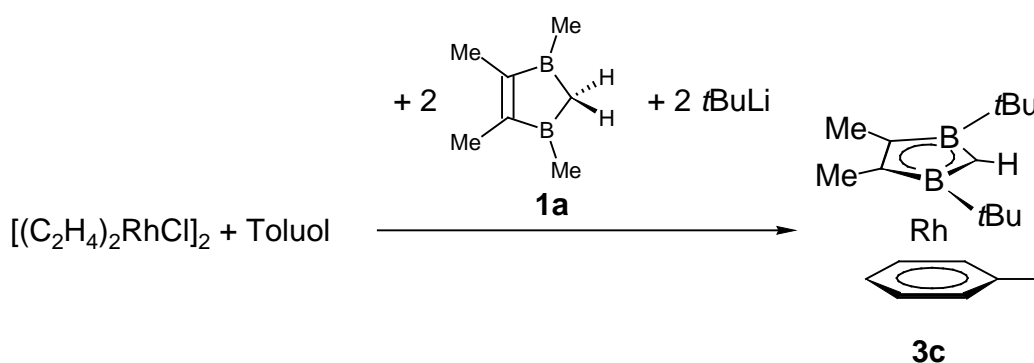
Da die Komplexchemie der 1,3,4,5-Tetraalkyl-2,3-dihydro-1,3-diborole **1** ($R^3 = \text{H}$) am Rhodium bisher kaum untersucht und **1a** als Edukt für den Polydecker **6** ($M = \text{Ni}$) erfolgreich eingesetzt wurde, werden im folgenden die Komplexeigenschaft und Reaktivität von **1a** gegenüber Rhodium beschrieben. Methylierte 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Derivate geben einerseits einfache NMR-Spektren, und andererseits werden die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Alkylresten der 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Ringe des Mehrfachdeckers verringert^[25].

3.2.1 Darstellung von (η^5 -1,3-Diäbutyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)-(η^6 -toluol)rhodium (**3c**)

Im Rahmen seiner Dissertation beobachtete K. GEILICH, daß 4,5-Diethyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol mit $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ nicht wie das Pentaalkyldiborol **1k** zum entsprechenden Diborolrhodiumchlorid-Dimer **2** reagiert. Stattdessen konnte nur Zersetzung des 2,3-Dihydro-1,3-diborols festgestellt werden.^[28a] S. HUCK fand bei der Umsetzung der Pentaalkyldiborolrhodiumchlorid-Dimere **2i,k** mit Basen in Gegenwart von Aromaten die 2,3-Dihydro-1,3-diborolylarenrhodium-Sandwich-Verbindungen **3i,k** mit $R^4 = \text{H}, \text{Me}$.^[29]



Die Aren-Komplexe **3** eignen sich aufgrund der thermisch leicht abspaltbaren organischen Liganden als Precursor für die Oligo- bis Polydecker-Verbindungen **4** bzw. **6** ($M = Rh$). Zur Darstellung der Tetraalkyldiborolyarenrhodium-Komplexe **3** ($R^3 = H$) muß ein anderer Zugang gefunden werden. Hierfür bietet sich eine Einstufenreaktion an, in der das Bisethenrhodiumchlorid-Dimer im entsprechenden Aren direkt mit dem **1a**/Basen-Gemisch umgesetzt wird.

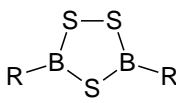
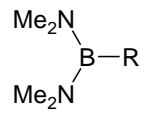
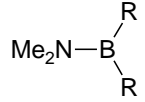
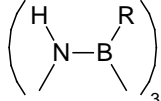
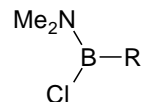
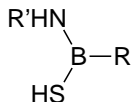


Das 2,3-Dihydro-1,3-diborol **1a** wird hierzu mit einem eq $tBuLi$ bei $-60^\circ C$ in THF versetzt und die Reaktionslösung nach einer $\frac{1}{2}$ h bei $-30^\circ C$ zur $[(C_2H_4)_2RhCl]_2/Toluol$ -Suspension gegeben. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile kann aus dem Rückstand das Sandwich **3c** sublimiert oder mit Hexan über Al_2O_3 chromatographiert werden. Man findet nicht den erwarteten Komplex **3a** sondern ausschließlich **3c**, das durch einen zweifachen Me/tBu -Austausch an den Bor-Zentren entstanden ist.

Den gelben, kristallinen, an der Luft für kurze Zeit stabilen Feststoff erhält man in 46 % Ausbeute bezogen auf eingesetztes **1a**. Die Umsetzung von 2 eq *t*BuLi mit einem eq **1a** und einem halben eq Rh-Komponente in Toluol ergibt **3c** in nur 10 % Ausbeute.

Der ^{11}B -NMR-Wert von 31,9 ppm liegt gegenüber den von S. HUCK synthetisierten Komplexen **3i,k** ($\text{R}^4 = \text{H}, \text{Me}$) mit B–Me-Gruppen um $\Delta\delta = 3,3 - 4,2 \text{ ppm}^{[29]}$ tieffeldverschoben. In der Literatur findet man die gleiche Tendenz bei anderen Verbindungen:

Tab. 3.5: Vergleich der ^{11}B -NMR-Werte von B–Me- mit B–*t*Bu-Gruppen^[37]

R	Me	<i>t</i> Bu
	70,6 ^[38]	75,4 ^[39]
	33,5 ^[40]	35,8 ^[41]
	44,6 ^[40,42]	49,9 – 50,4 ^[43]
	32,4 – 34,8 ^[44,45]	37,0 ^[45]
	38,5 ^[40a,46]	40,5 ^[47]
	R' = <i>i</i> Pr 42,2 ^[39]	44,9 ^[39]
	R' = <i>t</i> Bu 41,5 ^[39]	44,5 ^[39]

Die Protonen des komplexgebundenen Toluols in **3c** erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum gegenüber freiem Aren deutlich hochfeldverschoben. Bei $\delta = 5,41$ ($\Delta\delta = 1,72 \text{ ppm}$) treten die *m*-CH_{ar} als Triplet, bei $\delta = 5,31$ ($\Delta\delta = 1,71 \text{ ppm}$) die *o*-CH_{ar} als Dublett und bei $\delta = 5,11$ ($\Delta\delta = 1,91 \text{ ppm}$) das *p*-CH_{ar} als Triplet in Resonanz. Die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{HH}}$ betragen 5,87 Hz, während die $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung nicht vollständig aufgelöst ist. Für die Methylgruppe des Aromaten erhält man ein Singulett bei 1,56 ppm ($\Delta\delta = 0,55 \text{ ppm}$) neben den drei Singulett für die Protonen des 2,3-Dihydro-1,3-diborolyli-Rings **1c-H**: $\delta = 3,81$ (C2H), 1,80 (=CCH₃) und 1,36 (C(CH₃)₃).

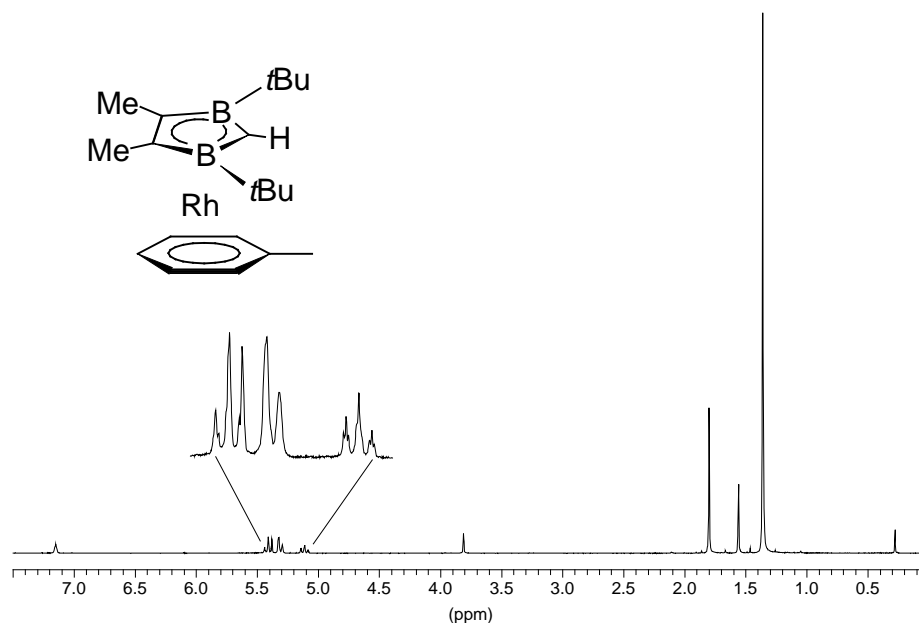


Abb. 3.6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3c** in C_6D_6 (200 MHz)

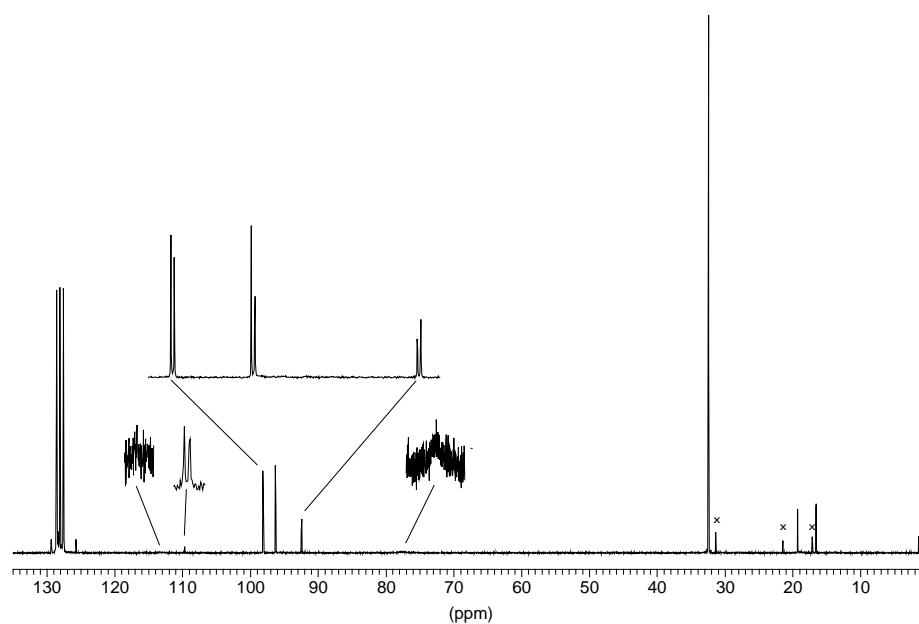


Abb. 3.7: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **3c** in C_6D_6 (50 MHz)

Die Ringkohlenstoffatome des Toluol-Rings ergeben im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wegen der Kopplung mit dem Rh-Atom jeweils ein Dublett bei 109,6, 98,1, 96,2 und 92,4 ppm mit $^1J_{\text{RhC}}$ -Kopplungskonstanten zwischen 3,66 und 4,27 Hz. J. MASON berichtet von Kopplungskonstanten $^1J_{\text{RhC}} = 11 - 43$ Hz für Alkyle und Aryle.^[48] S. HUCK findet in **3i,k** ($\text{R}^4 = \text{H}$) ebenfalls Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{RhC}} = 3,9$ bzw. 3,5 Hz für komplexgebundenes Benzol.^[29] Die Kopplungen des Rh-Atoms mit den Ringkohlenstoffatomen des 2,3-Dihydro-1,3-diborolyls **1c-H** können aufgrund der borverbreiterten Signale nicht bestimmt

werden. Für die Doppelbindung findet man einen Hochfeldshift von $\Delta\delta = 62$ ppm gegenüber freiem **1c**; C2 tritt bei 77,4 ppm in Resonanz. Die Methylgruppen erscheinen bei $\delta = 32,4$ (*t*Bu), 19,3 (=CCH₃) und 16,5 (C_{ar}CH₃). Die quartären Kohlenstoffatome der *t*Bu-Reste konnten nicht detektiert werden.

Tab. 3.6: ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **3c** in C₆D₆

3c	¹ H-NMR (200 MHz)	¹³ C-NMR (50 MHz)
<i>o</i> - und <i>m</i> -CH _{ar}	5,41 (2H, t, ³ J _{HH} = 5,87 Hz, <i>m</i> -CH _{ar}) 5,31 (2H, d, ³ J _{HH} = 5,87 Hz, <i>o</i> -CH _{ar})	98,1 (d, ¹ J _{RhC} = 3,66 Hz) 96,2 (d, ¹ J _{RhC} = 4,27 Hz)
<i>p</i> -CH _{ar}	5,11 (1H, t, ³ J _{HH} = 5,87 Hz)	92,4 (d, ¹ J _{RhC} = 4,27 Hz)
C _{ar} CH ₃		109,6 (d, ¹ J _{RhC} = 3,67 Hz)
C _{ar} CH ₃	1,56 (3H, s)	16,5
C2H	3,81 (1H, s)	77 (br)
=C-		113 (br)
=CCH ₃	1,80 (6H, s)	19,3
C(CH ₃) ₃		n. d.
C(CH ₃) ₃	1,36 (18H, s)	32,4

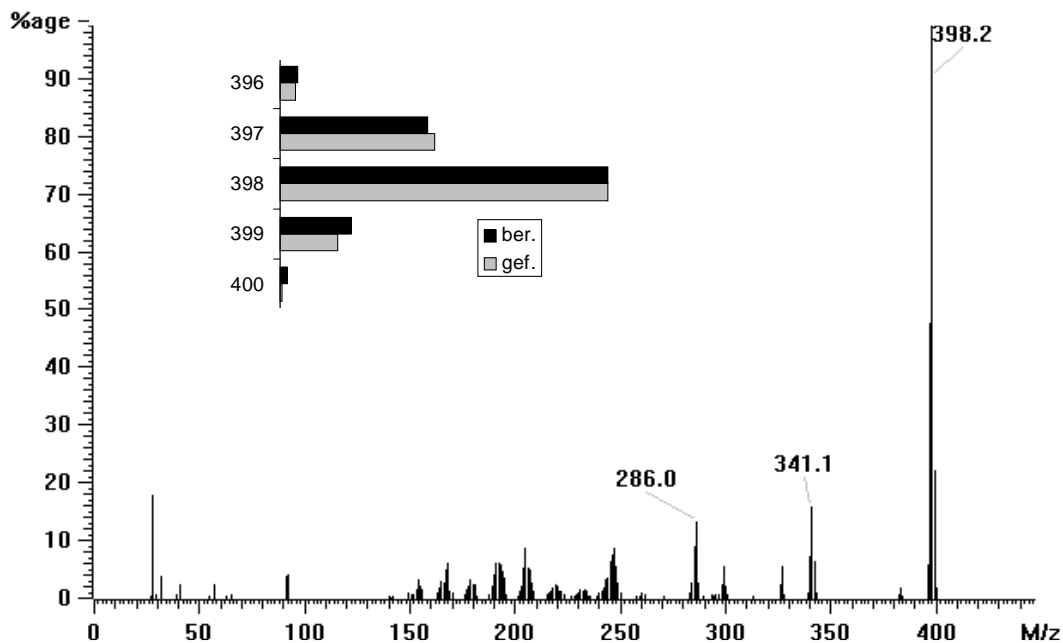


Abb. 3.8: EI-Massenspektrum und Isotopenmuster von **3c**

3c ist im EI-Massenspektrometer sehr stabil. Der Molekülpeak ist Basispeak, und das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten gut überein. Charakteristische Fragmente entstehen durch Abspaltung einer *t*Bu-Gruppe bei $m/z = 341$ mit 16 % Intensität und zweier Isobuten-Einheiten bei $m/z = 286$ mit 13 % Intensität.

Eine C,H-Analyse und die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls bestätigen die Konstitution von **3c**.

3c kristallisiert in einer orthorhombischen Elementarzelle (Raumgruppe *Pbnm*) mit den Kantenlängen $a = 9,838(7) \text{ \AA}$, $b = 12,149(11) \text{ \AA}$ und $c = 17,069(12) \text{ \AA}$. Das Volumen beträgt bei $Z = 4$ Molekülen $V = 2040(3) \text{ \AA}^3$. Von 2291 gemessenen Reflexen hatten 1641 eine Intensität $I > 2\sigma_I$. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome (bis auf eine Methylgruppe) in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und auf $R_1 = 0,038$ und $wR_2 = 0,080$ verfeinert.

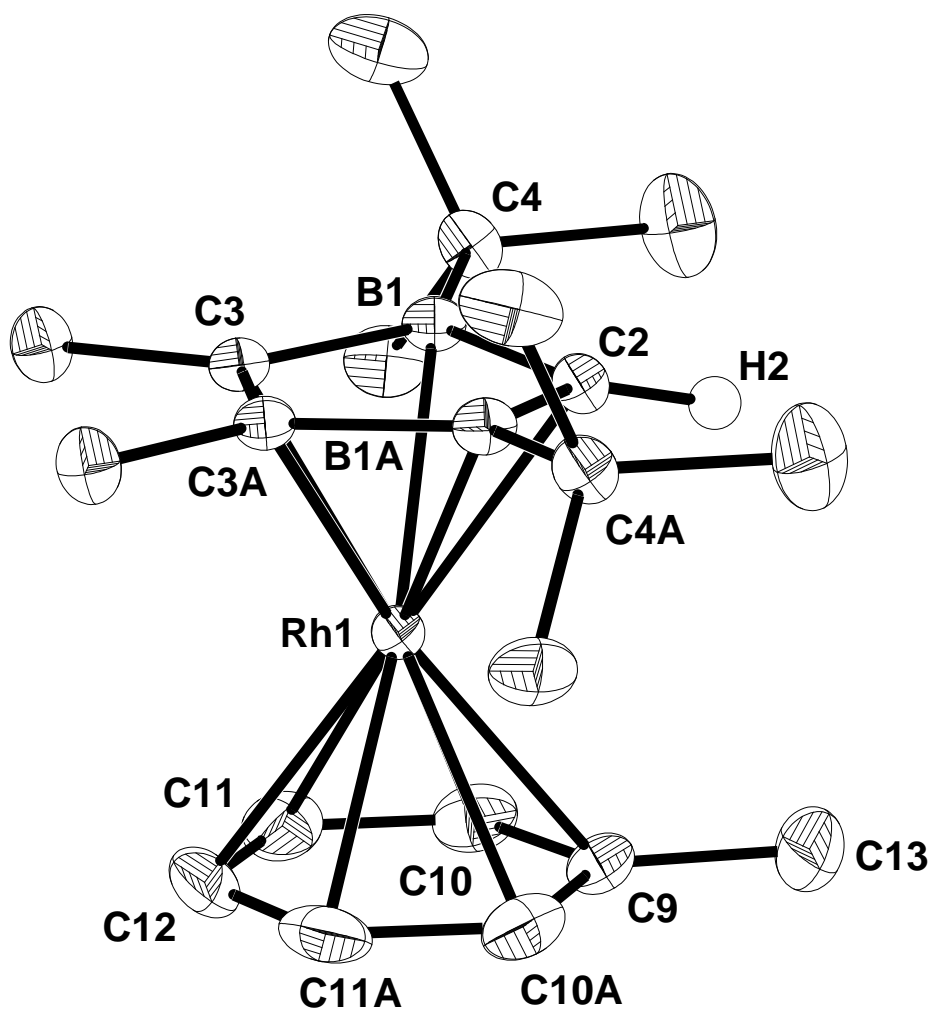


Abb. 3.9: Molekülstruktur von **3c**

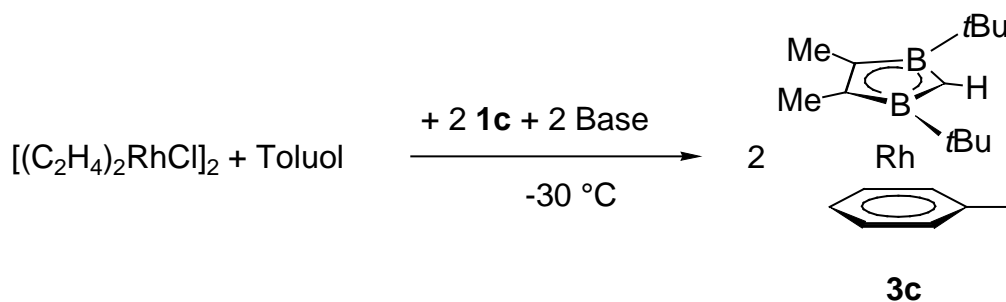
Der 2,3-Dihydro-1,3-diboroly-Ring **1c**-H ist entlang des B–B-Vektors um 9,9° abgewinkelt. Die besten Ebenen durch den heterozyklischen und aromatischen Liganden sind quasi coplanar (0,6°). Die Diboroly–Rh- und Toluol–Rh-Abstände von 1,813(3) Å bzw. 1,794(3) Å liegen im erwarteten Bereich^[29], die Bindungslängen im Toluol sind durch die Komplexbildung nicht signifikant verlängert. Der Heterozyklus ist stärker an das Rh-Zentrum gebunden als der Aromat, eine wichtige Voraussetzung für die thermische Polykondensation zu den 2,3-Dihydro-1,3-diborolyrhodium-Oligomeren **4c** (s. Kap. 3.3.4).

Tab. 3.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3c**

Bindungen	[Å]	Bindungen	[Å]
Rh1–B1	2,299(5)	C9–C10	1,414(7)
Rh1–C2	2,185(6)	C10–C11	1,389(8)
Rh1–C3	2,181(4)	C11–C12	1,392(8)
Rh1–C9	2,287(7)	Bindungswinkel	[°]
Rh1–C10	2,287(5)	C2–B1–C3	103,0(4)
Rh1–C11	2,265(5)	B1–C2–B1A	111,7(5)
Rh1–C12	2,253(8)	B1–C3–C3A	110,7(2)
B1–C2	1,538(6)	C10–C9–C10A	118,1(7)
B1–C3	1,559(6)	C9–C10–C11	120,5(6)
C3–C3A	1,446(8)	C10–C11–C12	120,7(7)
C2–H2	0,97(5)	C11–C12–C11A	119,5(9)

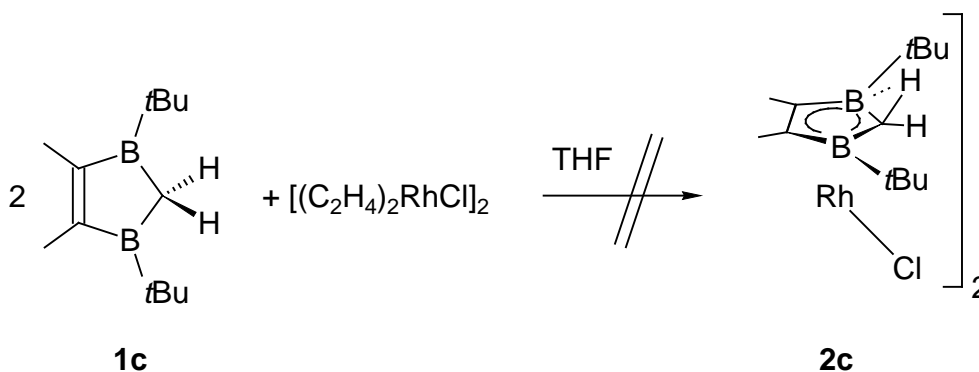
3.2.2 Synthese von **3c** aus **1c** und Darstellungsversuch von **2c**

3c lässt sich auch durch Umsetzung des 2,3-Dihydro-1,3-diborols **1c** mit $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ in Gegenwart von Toluol erhalten. Hierzu werden die Basen MeLi und KH eingesetzt.



Die Umsetzung mit MeLi verläuft analog der zuvor beschriebenen Darstellung aus **1a** mit *t*BuLi. Bei KH kann man den Basen-Überschuß über eine G4-Umkehrfritte abtrennen. Die Lösung des "deprotonierten" 2,3-Dihydro-1,3-diborols wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Rhodium-Komponente in Toluol getropft. Durch Sublimation oder Chromatographie wird **3c** mit MeLi in 40 % bzw. mit KH in 20 % Ausbeute erhalten.

Die Darstellung von **3c** zeigt, daß die beiden *t*Butyl-Gruppen an den Bor-Zentren des Heterozyklus den Wasserstoff am C2-Atom so stark abschirmen, daß keine "Weiterreaktion" (Zersetzung) eintritt. Deshalb sollte untersucht werden, ob die *t*Butyl-Gruppen des 2,3-Dihydro-1,3-diborols **1c** bei der Umsetzung mit $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ die Bildung von **2c** ermöglichen.

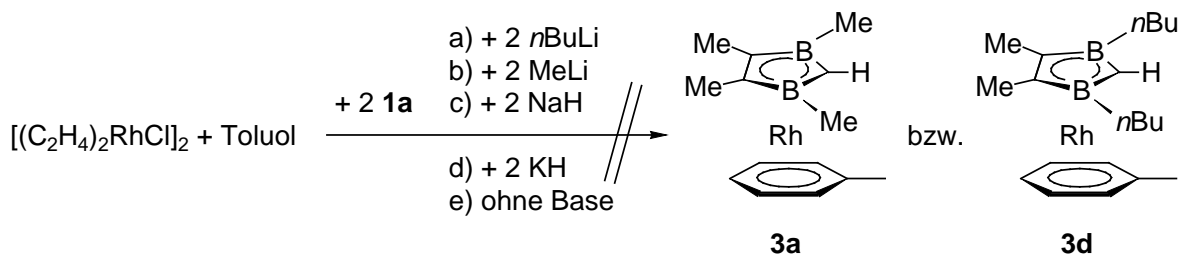


Zur Rhodium-Verbindung in THF gibt man das 2,3-Dihydro-1,3-diborol **1c** und läßt 18 h rühren. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV kann jedoch nur eine nicht charakterisierte, Bor-freie Verbindung erhalten werden. Offenbar reicht der sterische Anspruch der *t*Bu-Reste nicht aus, beide aciden Wasserstoffatome an C2 abzuschirmen. Somit war ein Zugang zu **3c** über das Dimer **2c** nicht erfolgreich.

3.2.3 Umsetzungen des 1,3-Diborols **1a** mit Basen und $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$

Da die Reaktion von **1a** mit *t*BuLi zu einem zweifachen Me/*t*Bu-Austausch an den Bor-Zentren geführt hat, wird im folgenden die Umsetzung von **1a** mit anderen Basen untersucht.

Mit der sterisch weniger anspruchsvollen Base *n*BuLi könnte ebenfalls ein Austausch der borgebundenen Me-Reste gegen *n*Butyl stattfinden. Ebenso wäre aber auch der Verbleib der Me-Gruppen denkbar.^[27] Bei Verwendung von MeLi, NaH und KH bzw. bei der Umsetzung ohne Zugabe einer Base sollte ausschließlich das Sandwich **3a** entstehen.



Die erwarteten Sandwich-Verbindungen **3a** bzw. **3d** werden nicht erhalten. Der sterische Anspruch der kleineren *n*Butyl- und Methyl-Reste gegenüber dem größeren *t*Butyl-Rest reicht nicht aus, den Wasserstoff am C2-Atom des eventuell entstandenen Komplexes **3** abzuschirmen. Mit dem 1,3-Di*t*butyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl **1c-H** konnte ein Ligand gefunden werden, dessen geringe Reaktivität die Stabilität des Komplexes **3c** bewirkt.

3.2.4 Temperaturabhängige ^{11}B -NMR-Untersuchungen zur Klärung der Bildung von **3c** aus **1a**

Zur Klärung des zweifachen Me/*t*Bu-Austausches an den Bor-Zentren des Heterozyklus **1a** bei der Darstellung von **3c** werden temperaturabhängige ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

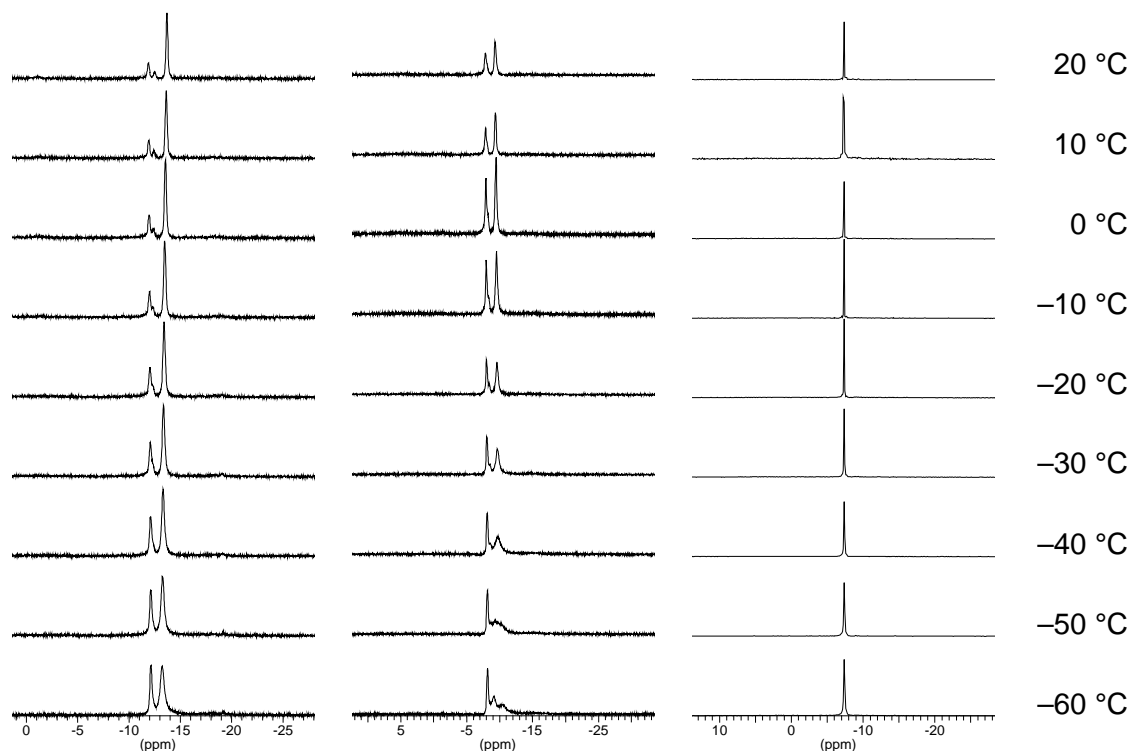
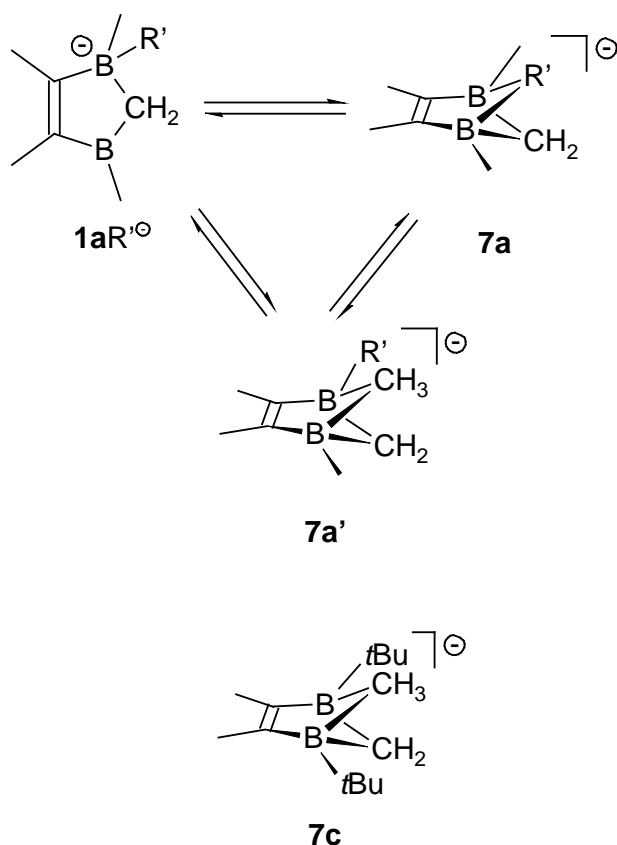


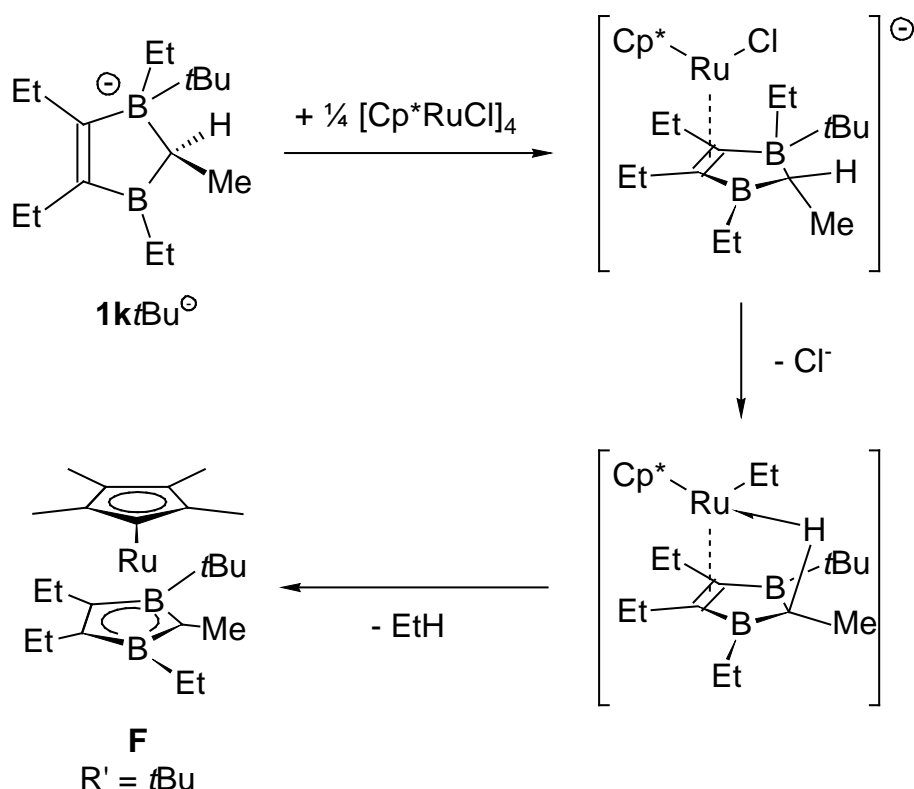
Abb. 3.10: Temperaturabhängige ^{11}B -NMR-Spektren in THF (64 MHz); **1a** mit MeLi (links), **1a** mit *t*BuLi (Mitte) und **1c** mit MeLi (rechts)

Das entsprechende 2,3-Dihydro-1,3-diborol **1** wird in THF bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit der Base versetzt und nach 10 min. werden ca. 0,8 ml Reaktionslösung in ein NMR-Röhrchen transferiert. Hiervon werden von -60 bis $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Schritten ^{11}B -NMR-Spektren aufgenommen.

Die ^{11}B -NMR-spektroskopischen Ergebnisse der Untersuchungen an **1a** lassen sich so erklären, daß zunächst ein Angriff der Base $\text{R}'\text{Li}$ an einem Bor-Atom des Heterozyklus unter Ausbildung von $1\text{aR}'^{\ominus}$ erfolgt. Mit $\text{R}' = \text{tBu}$ können hieraus die beiden verbrückten Diborolate **7a** und $7\text{a}'$ gebildet werden, wobei letzteres aus sterischen Gründen zu bevorzugen wäre. Mit $\text{R}' = \text{Me}$ sind die beiden verbrückten Strukturen **7a** und $7\text{a}'$ identisch. Bei Verwendung des 2,3-Dihydro-1,3-diborols **1c** und der Base MeLi entsteht aus sterischen Gründen sofort das entsprechende Diborolat **7c**, das einen ^{11}B -NMR-Wert von $-7,4\text{ ppm}$ zeigt (s. Abb. 3.10, rechts).



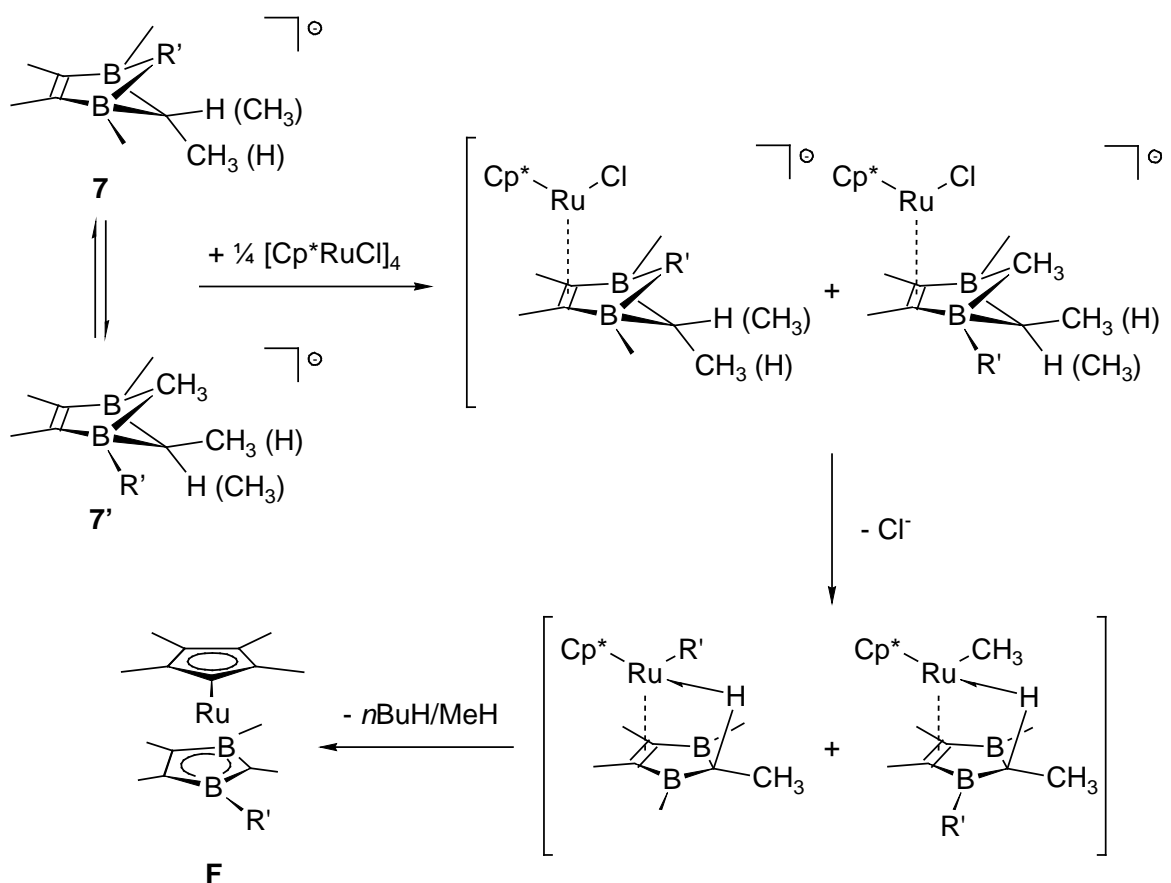
Diese Ergebnisse können allerdings keinen Aufschluß über den Reaktionsmechanismus bei der Umsetzung von **1a** mit tBuLi und Bisethenrhodiumchlorid-Dimer in Toluol zu **3c** geben. Sie stehen nicht ganz in Einklang mit den Ergebnissen von M. KASCHKE bei der Umsetzung von 1,3,4,5-Tetraethyl-2-methyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1k**) mit tBuLi und $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ ^[25] und den experimentellen Befunden von B. BACH an dem Pentamethyldiborol **1e** mit $n\text{BuLi}$ und $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ ^[27]. M. KASCHKE beobachtete einen einfachen Austausch eines Et-Restes an einem Bor-Zentrum gegen tBu und postulierte hierfür eine Quartärnisierung eines Bor-Atoms unter Ausbildung von $1\text{k}\text{tBu}^{\ominus}$.



Schema 3.1: Vorschlag für die Bildung von **F**^[25]

Durch Angriff des Cp^*RuCl -Fragments von der sterisch weniger beanspruchten Seite, Abspaltung von Chlorid durch Übertragung des Et-Restes auf das Ru-Zentrum und anschließende Eliminierung von Ethan entsteht der Sandwich-Komplex **F** mit einer B–Et- und einer B– tBu -Einheit.^[25] B. BACH findet bei der Umsetzung des Pentamethyldiborols **1e** mit $nBuLi$ und $[Cp^*RuCl]_4$ eine Produktmischung des entsprechenden Sandwich-Komplexes **F** mit $R' = Me$ und $R' = nBu$ im Verhältnis 6 : 1 auf Seiten des nicht ausgetauschten Derivats.^[27]

Diese Ergebnisse lassen sich besser mit den verbrückten Strukturen **7** und **7'** erklären. Die Base $R'Li$ greift **1e** bzw. **1k** von der sterisch weniger beanspruchten Seite unter Bildung von **7** an, wobei das C2–H-Atom zum Rest R' zeigt. Mit $R' = tBu$ lagert sich das Diborolat **7** in **7'** um. Danach werden mit $[Cp^*RuCl]$ die entsprechenden Übergangszustände durchlaufen (s. Schema 3.2), und es entsteht **F** mit $R' = tBu$ unter Methan- bzw. Ethan-Abspaltung. Mit $R' = nBu$ gibt es ein Gleichgewicht zwischen den Grenzstrukturen **7e** und **7e'**, da der nBu -Rest aufgrund der Flexibilität der C-Kette sterisch nur wenig anspruchsvoller ist als der Me-Rest. Es wird vermutet, daß das Gleichgewicht auf die Seite von **7e** verschoben ist, weil das Produktverhältnis an **F** ($R' = Me : nBu$) 6 : 1 beträgt.



Schema 3.2: Reaktionsmechanismus der Synthese von **F** über das Diborolat **7**

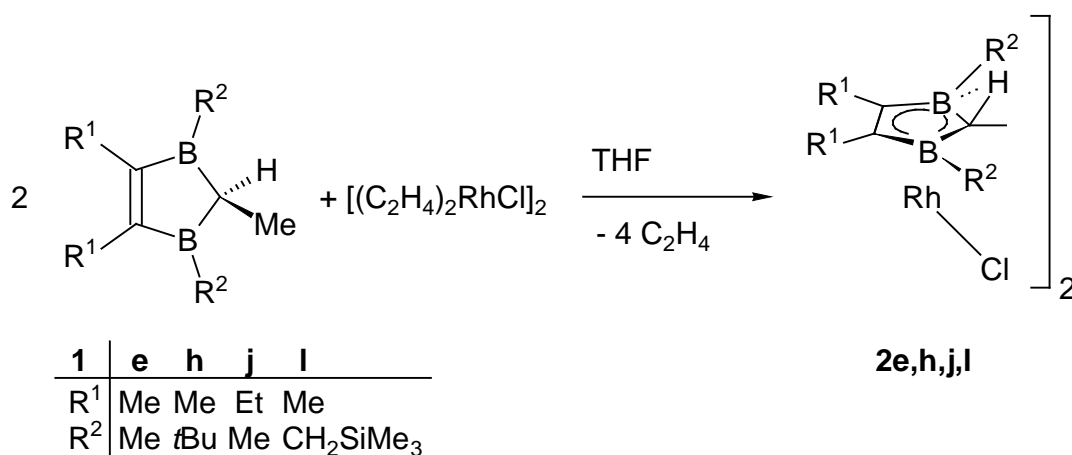
Eine Röntgenstrukturanalyse der verbrückten Diborolat-Verbindung **7** und *ab initio*-Rechnungen über die Stabilität der Übergangszustände könnten zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen bei der Bildung von **F** bzw. **3c** beitragen. Kristallisationsversuche aus einer Reaktionsmischung von **1c** mit MeLi haben bisher noch nicht den gewünschten Erfolg gebracht.

3.3 Pentaalkyldiborol(yl)rhodium-Komplexe

Der formale Austausch eines Wasserstoffatoms an C2 in **1a-d** durch eine Me-Gruppe führt zu den Pentaalkyldiborolen, die neben einem einfacheren Zugang auch eine größere Variationsmöglichkeit in der Darstellung neuer Diborol(yl)rhodium-Komplexe bieten. Die C2(Me)-H-Einheit ist weniger reaktiv als die C2(H)-H-Einheit der Tetraalkyldiborole.

3.3.1 Dimere 2,3-Dihydro-1,3-diborolrhodiumchloride **2e,h,j,l**

Diborolrhodiumchlorid-Dimere **2** wurden erstmals von K. GEILICH synthetisiert und charakterisiert.^[28] Man erhält **2** durch Umsetzung von Bisethenrhodiumchlorid-Dimer mit dem entsprechenden Pentaalkyldiborol **1** in THF in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Reaktionsmischung wird 18 h bei R.T. gerührt, von Unlöslichem abfiltriert, und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Zur Reinigung chromatographiert man über eine kurze Silicagel-Säule mit Hexan. Für weitere Umsetzungen von **2** ist eine säulenchromatographische Aufarbeitung nicht notwendig.



2h wird aus **1h** als gelbbrauner Feststoff in 91 % Ausbeute erhalten. Der ¹¹B-NMR-Wert von 30,6 ppm liegt aufgrund der *t*Butyl-Gruppen an den Bor-Zentren wie erwartet etwas tieffeldverschoben. Im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man neben den beiden Singulets für die Protonen der *t*Butyl-Reste und der olefinischen Methylgruppen bei 1,53 bzw. 1,46 ppm ein Dublett bei 1,17 ppm mit einer Kopplungskonstanten von ³J_{HH} = 4,19 Hz für die C2-Methylprotonen und ein Dublett von Quartetts bei -7,87 ppm mit ³J_{HH} = 4,19 Hz und ²J_{RhH} = 7,2 Hz für das Proton an C2.

Die Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum liegen im für diese Verbindungsklasse typischen Bereich. Das intensitätsschwache, breite Signal für die olefinischen Kohlenstoffatome ist gegenüber freiem 2,3-Dihydro-1,3-diborol **1h** um ca. 75 ppm hochfeldverschoben. Die ¹J_{RhC}-Kopplung kann aufgrund des borverbreiterten Signals nicht beobachtet werden. Das Signal für das C2-Atom erscheint bezogen auf **1h** um 4 ppm tieffeldverschoben als Dublett mit ¹J_{RhC} = 23 Hz. Protonenkopplungsexperimente ergeben die Kopplungskonstante ¹J_{CH} = 85 Hz. Neben drei schlanken Signalen für die Methylgruppen findet man ein weiteres, borverbreitertes Signal bei 20 ppm für die quartären Kohlenstoffatome der *t*Butyl-Gruppen.

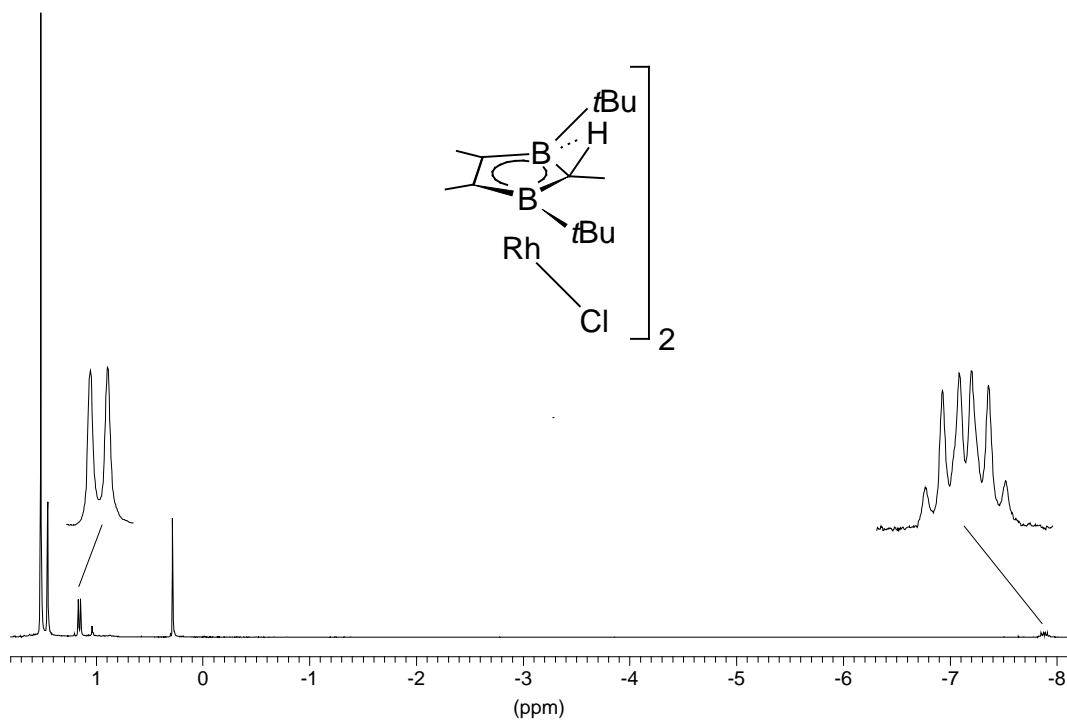


Abb. 3.11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2h** in C_6D_6 (200 MHz)

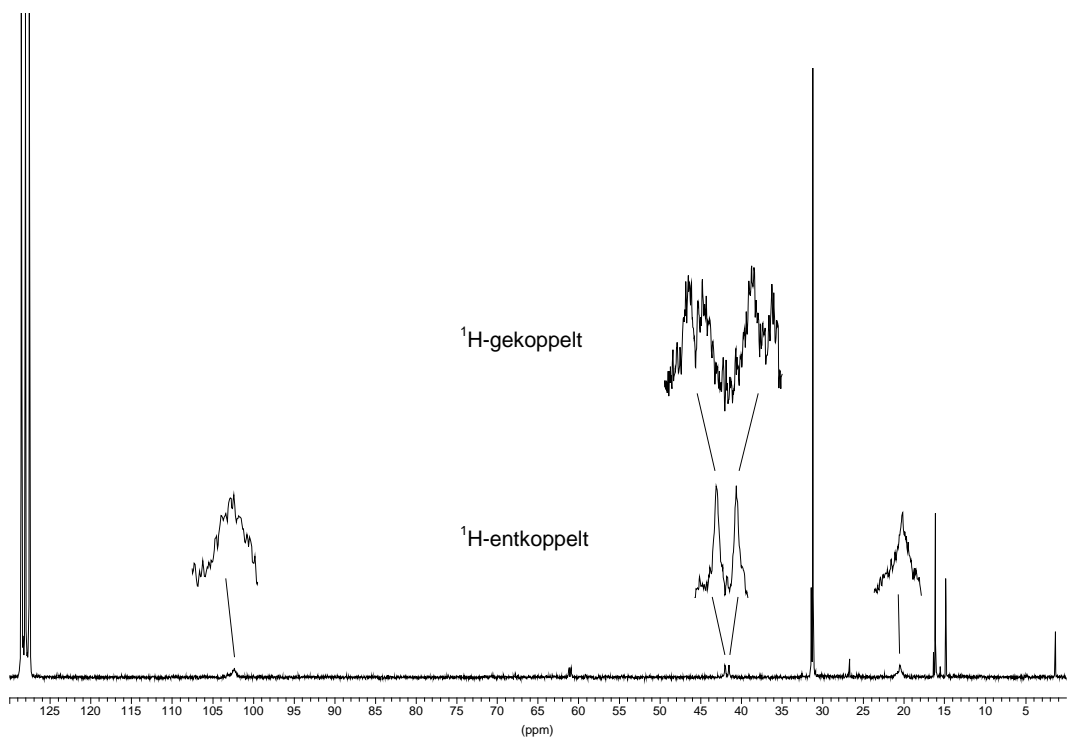


Abb. 3.12: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2h** in C_6D_6 (50 MHz)

Tab. 3.8: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **2h** in C_6D_6

2h	^1H -NMR (200 MHz)	^{13}C -NMR (50 MHz)
$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$		20 (br)
$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	1,53 (36H, s)	31,1
$=\underline{\text{C}}-$		102 (br)
$=\underline{\text{C}}\text{CH}_3$	1,46 (12H, s)	16,1
$\text{C}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$	1,17 (6H, d, $^3J_{\text{HH}} = 4,19$ Hz)	14,8
C_2H	-7,87 (2H, dq, $^3J_{\text{HH}} = 4,19$ Hz, $^2J_{\text{RhH}} = 7,2$ Hz)	41,8 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 23$ Hz)

Das Hochfeldsignal für das Proton C2–H im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -7,87$ und die Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CH}} = 85$ Hz für das C2-Atom im ^{13}C -NMR-Spektrum deuten auf eine Wechselwirkung zwischen dem C2–H-Atom und dem Rhodium-Zentrum hin.^[49] CpCo(C₃B₂R₅H)- und CpRh(C₃B₂R₅H)-Komplexe weisen eine Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem C2–H-Atom über den Ring-Kohlenstoff hinweg auf.^[12e,50,51] Dies wird durch die $^3J_{\text{RhP}}$ -Kopplung im CpRh[C₃B₂R₅(AuPPh₃)]-Sandwich bestätigt.^[50] Die Röntgenstrukturanalyse eines bei -30 °C aus Hexan erhaltenen Einkristalls zeigt, daß das Wasserstoffatom auf der dem Rh-Zentrum abgewandten Seite des Heterozyklus liegt.

Die monokline Elementarzelle (Raumgruppe $P2_1/c$) hat die Zellparameter $a = 16,6351(3)$ Å, $b = 11,6179(2)$ Å und $c = 19,3161(3)$ Å und den Winkel $\beta = 94,273(1)^\circ$. Das Volumen beträgt bei $Z = 4$ Molekülen $V = 3722,75(11)$ Å³. Von 49714 gemessenen Reflexen waren 9153 unabhängig und 7732 hatten eine Intensität $I > 2\sigma$. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome in gefundenen Lagen isotrop auf $R_1 = 0,024$ und $wR_2 = 0,062$ verfeinert.

Aufgrund der Faltung von $33,66^\circ$ am Cl1–Cl2-Vektor sind die 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Ringe **1h** zueinander gekippt. Solche Faltungen entlang des Cl–Cl-Vektors werden bei $[\text{L}_2\text{RhCl}]_2$ -Komplexen beobachtet, die zum größten Teil Akzeptorliganden enthalten^[52], z. B. $[(\text{C}_6\text{H}_{10})_2\text{RhCl}]_2$ ^[53], $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ ^[54], $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ ^[55] und $[(\text{PF}_3)_2\text{RhCl}]_2$ ^[56].

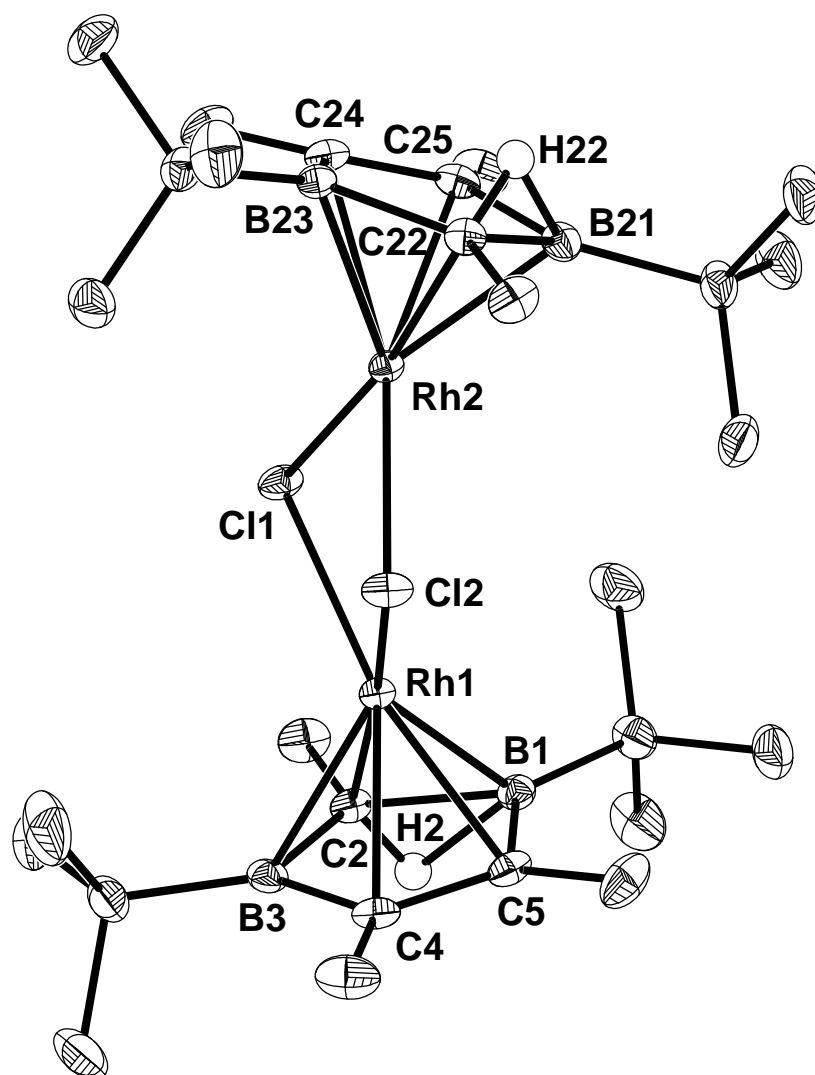


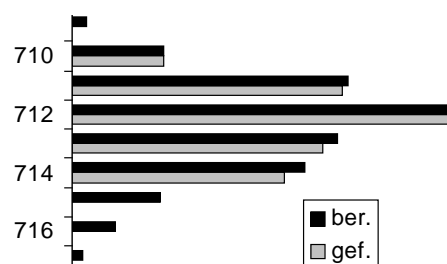
Abb. 3.13: Molekülstruktur von **2h**

Die Wasserstoffatome H2 und H22 konnten lokalisiert werden und liegen jeweils über einer C–B-Bindung, so daß die C2–B1- gegenüber der C2–B3-Bindung um 0,168 Å und die C22–B21- gegenüber der C22–B23-Bindung um 0,164 Å aufgeweitet sind. Die Diborol–Rh-Abstände betragen 1,6763(8) Å [Rh–(B1C2B3C4C5)] bzw. 1,6748(8) Å [Rh–(B21C22B23C24C25)]. Sie sind damit fester an das Zentralmetall gebunden als in den 2,3-Dihydro-1,3-diborolyärenrhodium-Komplexen **3**^[29] (s. auch Kap. 3.2.1 und 3.3.2). Die beiden Diborol–Rh–Cl-Einheiten unterscheiden sich leicht, was an Packungseffekten liegen kann.

Tab. 3.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **2h**

Bindungen	[Å]	Bindungen	[Å]
Rh1–B1	2,104(2)	Rh2–B21	2,095(2)
Rh1–C2	2,128(2)	Rh2–C22	2,128(2)
Rh1–B3	2,186(2)	Rh2–B23	2,218(2)
Rh1–C4	2,175(2)	Rh2–C24	2,154(2)
Rh1–C5	2,148(2)	Rh2–C25	2,148(2)
Rh1–Cl1	2,3767(4)	Rh2–Cl1	2,3674(4)
Rh1–Cl2	2,3760(4)	Rh2–Cl2	2,3903(4)
B1–C2	1,746(3)	B21–C22	1,750(3)
C2–B3	1,578(3)	C22–B23	1,586(3)
B3–C4	1,570(3)	B23–C24	1,563(3)
C4–C5	1,422(3)	C24–C25	1,423(3)
C5–B1	1,550(3)	C25–B21	1,559(3)
B1–H2	1,49(2)	B21–H22	1,49(2)
C2–H2	0,92(2)	C22–H22	0,93(2)
C2–C10	1,513(3)	C22–C30	1,514(3)
Bindungswinkel	[°]	Bindungswinkel	[°]
B1–C2–B3	107,37(14)	B21–C22–B23	106,74(14)
C2–B3–C4	103,9(2)	C22–B23–C24	104,57(15)
B3–C4–C5	114,3(2)	B23–C24–C25	114,3(2)
C4–C5–B1	113,3(2)	C24–C25–B21	113,04(15)
C5–B1–C2	100,95(15)	C25–B21–C22	101,16(15)
B1–H2–C2	90(1)	B21–H22–C22	90(1)
Rh1–Cl1–Rh2	89,88(1)	Rh2–Cl2–Rh1	89,35(1)
Cl1–Rh1–Cl2	85,23(1)	Cl1–Rh2–Cl2	85,12(2)

Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak mit 9 % Intensität. Neben den Peaks bei $m/z = 653$ ($M^+ - tBu, -2H$, 12 %), 57 (tBu^+ , 65 %) und 41 ($C_3H_7^+$, 100 %) sind keine weiteren charakteristischen Fragmente zu erkennen. Ein Vergleich zwischen den gefundenen und berechneten Isotopenmustern zeigt gute Übereinstimmung.

Abb. 3.14: Isotopenmuster von **2h**

2e wird als gelbbraunes Pulver gewonnen. Das ^{11}B -NMR-Signal liegt mit 29,0 ppm für dieses Bor-methylierte Derivat wie erwartet etwas hochfeldverschoben gegenüber dem B-*t*Bu-Derivat **2h** (30,6 ppm). Im ^1H -NMR-Spektrum sieht man neben den beiden Singulett für die olefinischen und borgebundenen Methylprotonen bei 1,47 bzw. 0,93 ppm ein Multiplett und ein Dublett für die miteinander koppelnden Protonen von C2-H und C2-CH₃. Sie treten bei $\delta = -8,04$ und 0,97 in Resonanz. Das Multiplett im Hochfeldbereich zeigt neben der $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplung von 3,9 Hz auch eine Kopplung mit dem Rh-Kern, die jedoch nicht quantitativ bestimmt werden konnte.

Tab. 3.10: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **2e** in C_6D_6

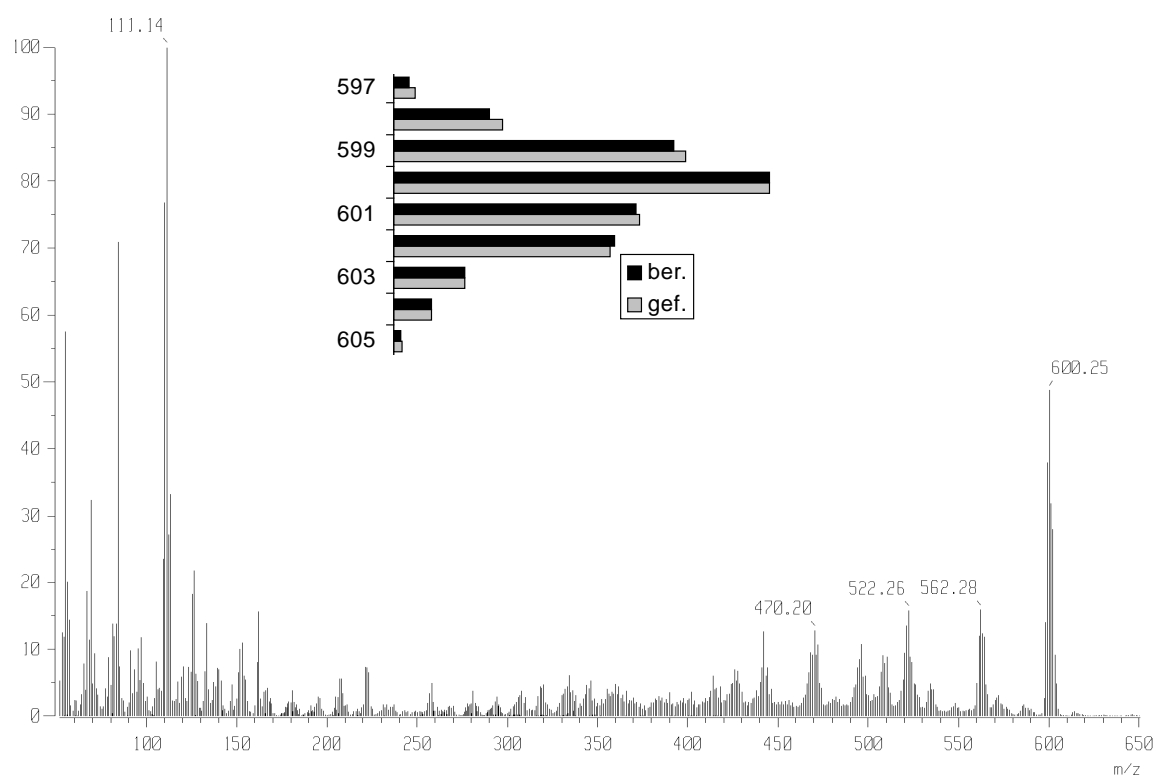
2e	^1H -NMR (200 MHz)	^{13}C -NMR (50 MHz)
=C-		101 (br)
=CCH ₃	1,47 (12H, s)	14,3
C2CH ₃	0,97 (6H, d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 3,9$ Hz)	11,2
C2H	-8,04 (2H, m, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 3,9$ Hz)	45 (br)
BCH ₃	0,93 (12H, s)	-3 (br)

Die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen im jeweils zu erwartenden Bereich und bestätigen die Konstitution. Im EI-Massenspektrum erkennt man den Molekülpeak ($m/z = 544$) mit 69 % Intensität. Die gefundenen und berechneten Isotopenmuster stimmen überein; das Fragmentierungsmuster ist untypisch.

2j fällt als orangefarbenes Öl an und zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum ein für Diborol-Rh-Cl-Dimere mit B-Me-Gruppen zu erwartendes Signal bei 29,5 ppm. Im Protonenresonanzspektrum erhält man für die Ethylgruppen einen ABX₃-Signalsatz mit zwei Multipletts bei $\delta = 2,24$ und 2,01 sowie einem Triplet bei $\delta = 1,05$ mit der Kopplungskonstanten $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz. Das Dublett der C2-Methylprotonen, das Singulett der Protonen der B-Me-Gruppen und das Multiplett des Protons an C2 erscheinen im jeweils typischen Bereich bei 1,00, 0,94 und -7,98 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man neben den drei schlanken auch die drei verbreiterten Signale der borbenachbarten Kohlenstoffatome. Die Verschiebungen liegen in den erwarteten Bereichen. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak mit 49 % Intensität. Die Fragmente im oberen Massenbereich sind durch Protonen-, Chlor- und Alkylabspaltungen erklärbar. Die gefundenen Isotopenmuster stimmen mit den berechneten überein.

Tab. 3.11: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **2j** in C_6D_6

2j	^1H -NMR (200 MHz)	^{13}C -NMR (50 MHz)
=C–		104 (br)
=CCH ₂ –	2,24 (4H, m, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz) 2,01 (4H, m, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz)	22,2
=CCH ₂ CH ₃	1,05 (12H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz)	14,3
C2CH ₃	1,00 (6H, d, $^3J_{\text{HH}} = 3,5$ Hz)	11,1
C2H	–7,98 (2H, m, $^3J_{\text{HH}} = 3,5$ Hz)	46 (br)
BCH ₃	0,94 (12H, s)	–3 (br)

Abb. 3.15: EI-Massenspektrum und Isotopenmuster von **2j**

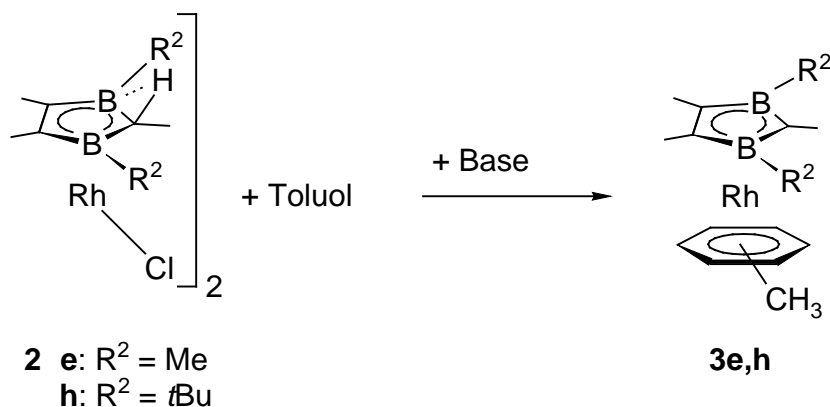
Das Dimer **2i** lässt sich ebenfalls darstellen, aber nicht rein isolieren. Ein möglicher Grund sind die sperrigen Trimethylsilylmethyl-Gruppen an den Bor-Zentren. Die ^{11}B -NMR-Verschiebung von 31 ppm zeigt an, daß das Produkt **2i** entstanden ist. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich die Signale den entsprechenden Gruppen eindeutig zuordnen, es sind aber auch unbekannte Verunreinigungen zu erkennen.

Tab. 3.12: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **2l** in C_6D_6

2l	^1H -NMR (200 MHz)	^{13}C -NMR (50 MHz)
=C–		99 (br)
=CCH ₃	1,54 (12H, s)	15,0
C2CH ₃	1,11 (6H, s)	12,0
C2H	–7,65 (2H, br)	39,7 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 25$ Hz)
BCH ₂ Si	0,26 (4H, s) 0,11 (4H, s)	6 (br)
Si(CH ₃) ₃	0,08 (36H, s)	0,8

3.3.2 Umsetzungen von **2** zu 2,3-Dihydro-1,3-diborolyarenrhodium-Komplexen **3**

Die Sandwich-Verbindungen **3** der Pentaalkyldiborole **1** werden durch Umsetzung ihrer 2,3-Dihydro-1,3-diborolrhodiumchlorid-Dimeren **2** im aromatischen Lösungsmittel mit einer Base bei -30 °C erhalten.^[29] Zur Darstellung von **3h** aus **2h** wird MeLi als Base verwendet. **3e** kann weder mit MeLi noch mit KH aus **2e** in Toluol synthetisiert werden.



3h lässt sich nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit Hexan an Al_2O_3 in 79 % Ausbeute erhalten. Der gelbe, kristalline, an der Luft kurze Zeit stabile Feststoff zersetzt sich ab 95 °C.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal in dem für monofacial koordinierte 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Ringe mit B-*t*Bu-Gruppen typischen Bereich. Es liegt mit 32,3 ppm gegenüber **3c** um 0,4 ppm tieffeldverschoben. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man die charakteristischen Signale für die aromatischen Protonen des komplexgebundenen Toluols bei 5,32 und 5,10 ppm als Multipletts. Daneben erhält man für die Protonen der Methylgruppen Singuletts in den entsprechenden Intensitäten.

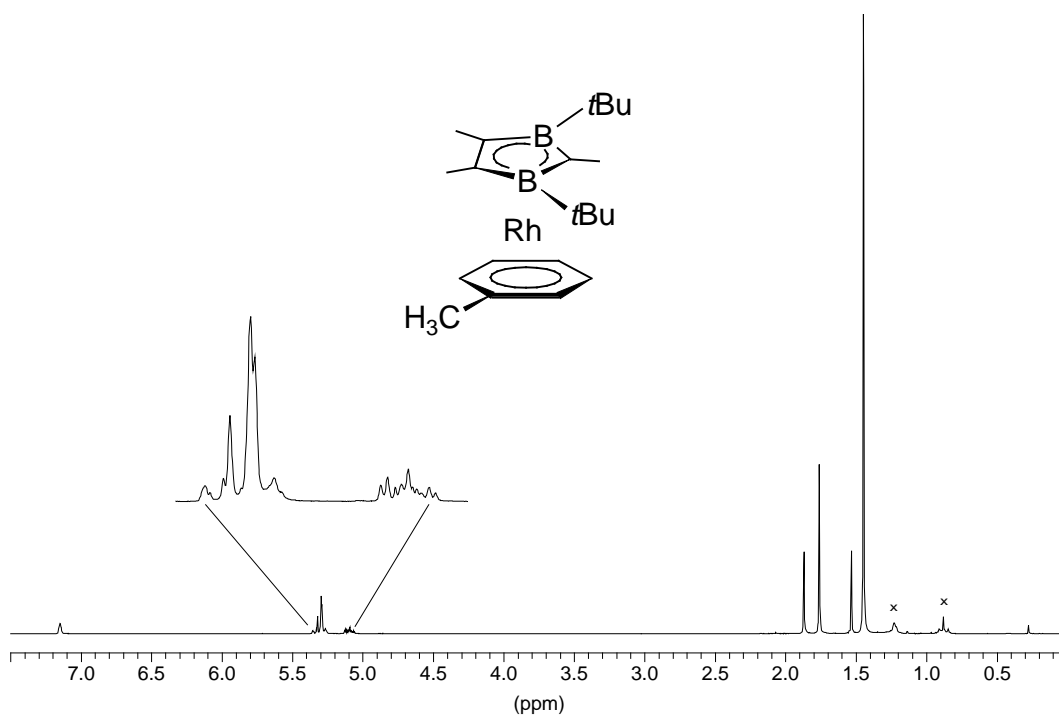


Abb. 3.16: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3h** in C_6D_6 (200 MHz)

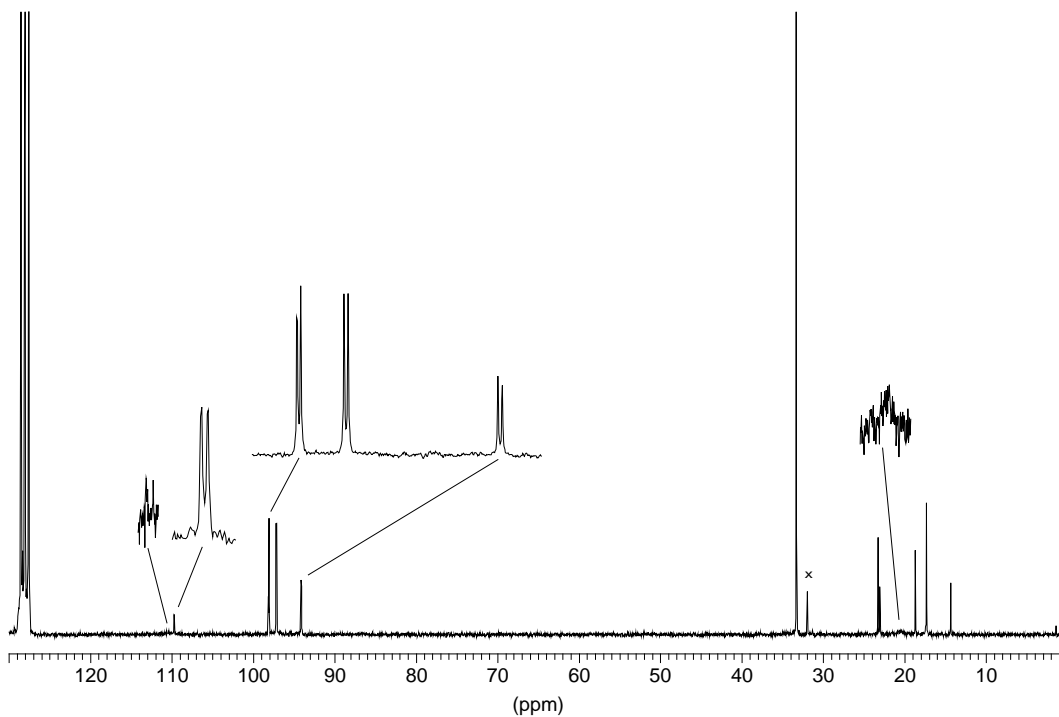
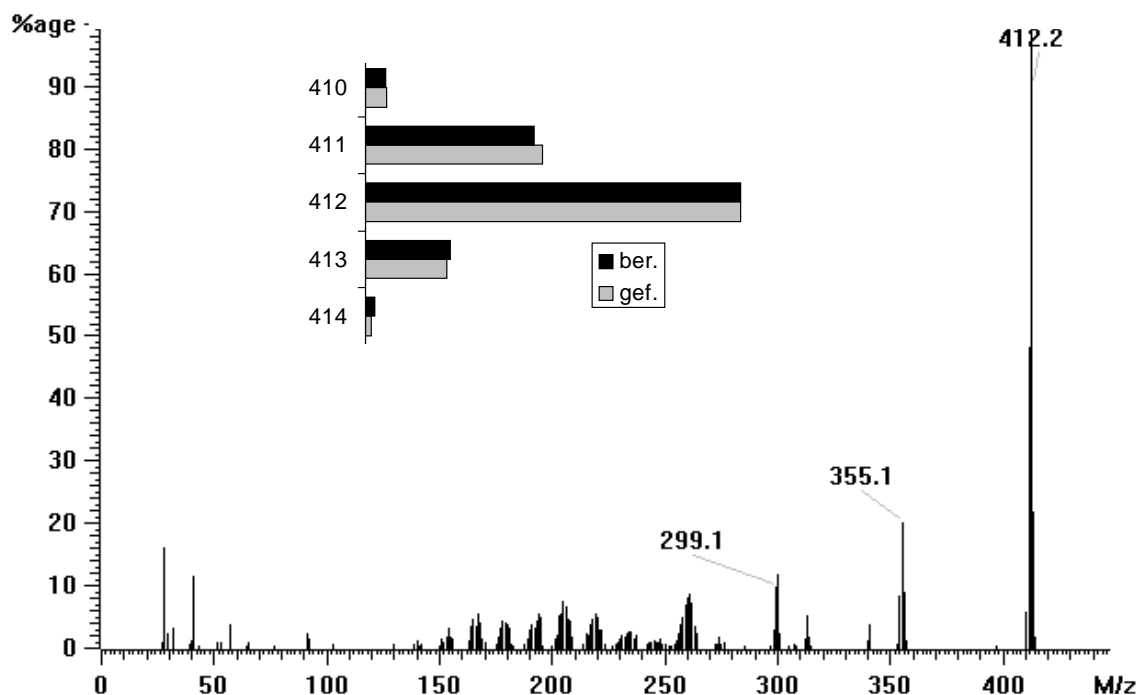


Abb. 3.17: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **3h** in C_6D_6 (50 MHz)

Tab. 3.13: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **3h** in C_6D_6

3h	^1H -NMR (200 MHz)	^{13}C -NMR (50 MHz)
<i>o</i> - und <i>m</i> - CH_{ar}	5,32 (4H, m)	98,1 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 3,95$ Hz) 97,1 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 3,95$ Hz)
<i>p</i> - CH_{ar}	5,10 (1H, m)	94,0 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 4,52$ Hz)
$\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{CH}_3$		109,6 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 3,39$ Hz)
$\text{C}_{\text{ar}}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	1,54 (3H, s)	18,6
C2		n. d.
$\text{C}2\underline{\text{C}}\text{H}_3$	1,88 (3H, s)	23,2
=C-		110 (br)
= $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	1,77 (6H, s)	17,2
$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$		20 (br)
$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	1,46 (18H, s)	33,2

Die Signale für die Ringkohlenstoffatome des komplexgebundenen Toluols erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum aufgrund der Kopplung mit dem Rhodium jeweils als Dubletts. Die Kopplungskonstanten liegen im Bereich von 3,39 – 4,52 Hz (s. auch Kap. 3.2.1).^[29,48] Desweiteren findet man vier schlanke Signale für die Methyl-C-Atome und zwei verbreiterte für die borbenachbarten Kohlenstoffatome. C2 wird nicht detektiert.

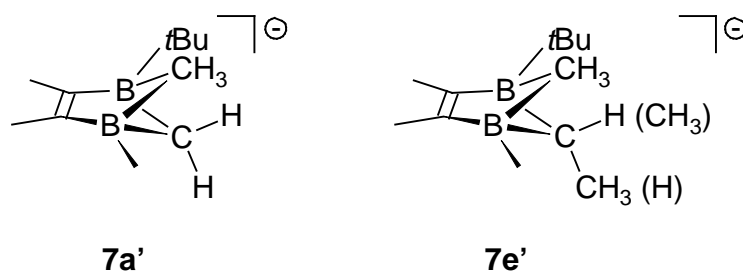
Abb. 3.18: EI-Massenspektrum und Isotopenmuster von **3h**

Tab. 3.14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3h**

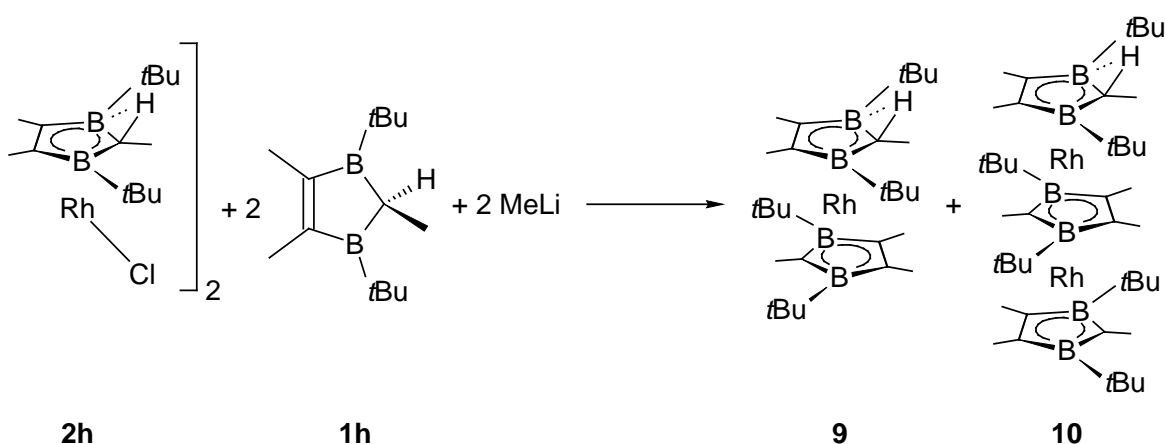
Bindungen	[Å]	Bindungen	[Å]
Rh1–B1	2,320(3)	C9–C10	1,399(7)
Rh1–C1	2,180(4)	C10–C11	1,361(9)
Rh1–C2	2,164(3)	C11–C12	1,409(9)
B1–C1	1,549(4)	Bindungswinkel	[°]
B1–C2	1,544(5)	C1–B1–C2	103,7(3)
C2–C2A	1,438(6)	B1–C1–B1A	109,3(4)
C1–C3	1,527(7)	B1–C2–C2A	110,6(2)
Rh1–C9	2,297(6)	C10–C9–C10A	117,1(9)
Rh1–C10	2,290(5)	C9–C10–C11	121,4(7)
Rh1–C11	2,272(5)	C10–C11–C12	122,2(10)
Rh1–C12	2,274(9)	C11–C12–C11A	115,5(13)

Der 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Ring **1h-H** ist entlang des B–B-Vektors um 15,1° abgewinkelt und um 1,5° zum Toluol gekippt. Die Winkelsumme an C1 beträgt 359,98°, der Diborolyl–Rh-Abstand 1,816(2) und der Toluol–Rh-Abstand 1,810(2) Å. Das Toluol ist im Kristall fehlgeordnet, die Methylgruppe steht unter beiden Methylgruppen der C=C-Doppelbindung des 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Rings und ist entweder an C11 oder an C11A gebunden.

Die Darstellung von **3h** aus dem Pentamethyldiborol **1e** mit *t*BuLi analog der Synthese von **3c** aus **1a** (s. Kap. 3.2.1) gelingt nur in 6%iger Ausbeute. Im verbrückten Diborolat **7a'** sind die beiden Brücken (CH₂ und CH₃) annähernd gleich groß. Im analogen **7e'** [mit C(H)CH₃ und CH₃] findet man dagegen einen größeren sterischen Unterschied, aufgrund dessen der zweifache Me/*t*Bu-Austausch erschwert sein könnte.



Das Derivat (η^5 -1,3-Di*t*butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol)-(η^5 -1,3-di*t*butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)rhodium (**9**) lässt sich als orangeroter Feststoff in 67 % Ausbeute aus **2h** und **1h** mit MeLi synthetisieren. Durch Säulenchromatographie mit Hexan an Al₂O₃ erhält man zwei Fraktionen. Die erste, rote Fraktion (67 % Ausbeute) enthält neben orangefarbenem **9** ein Nebenprodukt, das sich auch nach erneuter säulenchromatographischer Aufarbeitung weder abtrennen noch verringern lässt. Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten deuten auf den Tripeldecker **10** hin.



Wegen der geringen Ausbeute (2 %) lässt sich dunkelgrünes **10** als zweite Fraktion nur massenspektrometrisch nachweisen. Als massenhöchsten Peak erkennt man im FAB-Massenspektrum die Abspaltung von zwei H-Atomen aus dem Molekül bei $m/z = 856$ in 50 % Intensität. Weitere charakteristische Peaks sind bei $m/z = 640$ (35 %) der Verlust des 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Liganden **1h**, bei $m/z = 537$ das Sandwich **9**⁺-H als Basispeak und bei $m/z = 481$ die Abspaltung einer *t*Bu-Gruppe aus **9**⁺ mit 86 %. Ein hochaufgelöstes FAB-Massenspektrum bestätigt das Vorliegen des Tripeldeckers **10**. Die Abweichung von der berechneten Masse beträgt $\Delta = 4,8$ mmu. Ein Vergleich des gefundenen Isotopenmusters für $m/z = 856$ mit dem berechneten zeigt, daß es sich um eine Überlagerung von 75 % M^+ -H und 25 % M^+ -2H handelt.

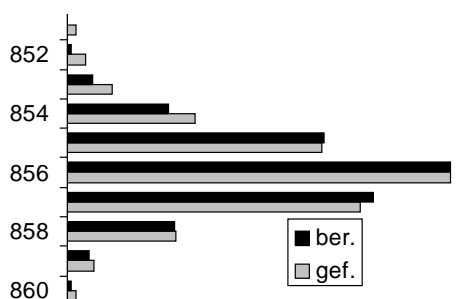


Abb. 3.20: Isotopenmuster von **10** für 75 % M^+ -H und 25 % M^+ -2H

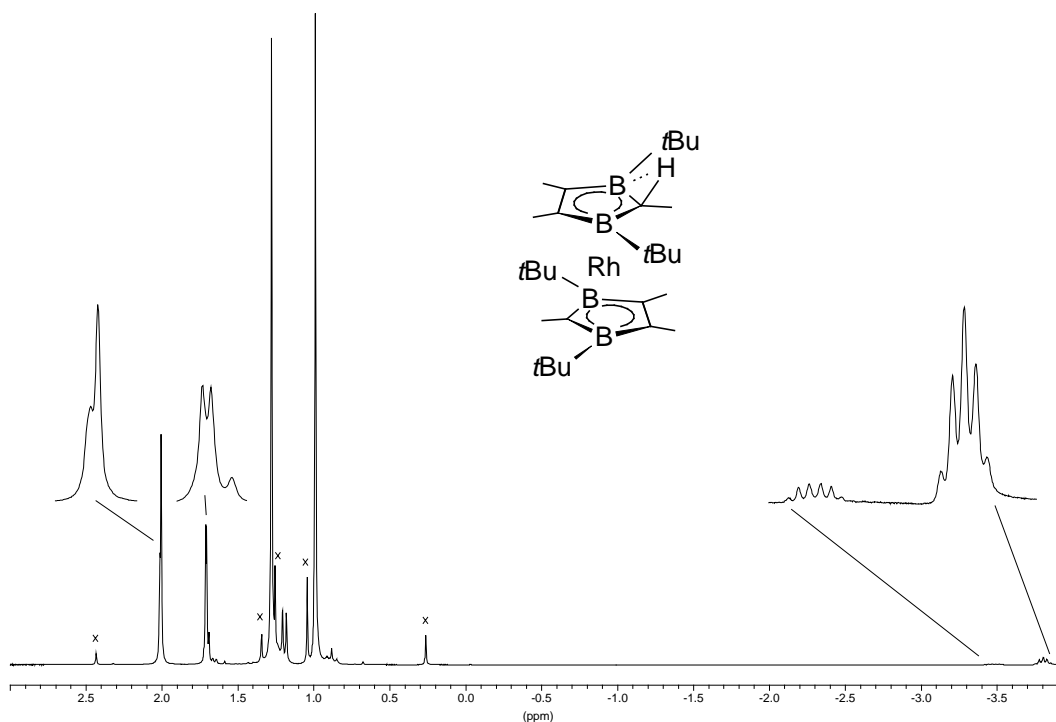


Abb. 3.21: ^1H -NMR-Spektrum von **9** in C_6D_6 (200 MHz)

Das Sandwich **9** hat einen ^{11}B -NMR-Wert von $\delta = 36,6$ [1,9 ppm tieffeldverschoben gegenüber $(\mathbf{1k})\text{Rh}(\mathbf{1k-H})^{[28]}$]. Die ^1H -NMR-Signale werden wie folgt zugeordnet: Für den komplexgebundenen Diborol-Ring **1h** erhält man bei 1,71 ppm zwei Singulets für die Protonen der beiden olefinischen Methylgruppen, ein Singulett bei 1,28 ppm für die der *t*Butyl-Gruppen, ein Dublett bei 1,19 ppm mit $^3J_{\text{HH}} = 4,84$ Hz für die C2-Methylprotonen und ein *pseudo*-Quintett mit $^3J_{\text{HH}} = ^2J_{\text{RhH}} = 4,84$ Hz bei $-3,80$ ppm für das Proton an C2. Die Protonen des Diboroly-Rings **1h-H** treten bei $\delta = 2,01$, $2,00$ und $0,99$ als Singulets in Resonanz. Sie können aufgrund der Intensitäten von Tief- nach Hochfeld den Methylprotonen an C2, an den olefinischen C-Atomen und der *t*Butyl-Gruppen zugeordnet werden. Neben kleineren Peaks im Alkylbereich erkennt man im hydridischen Bereich bei $-3,48$ ppm ein weiteres überlagertes Dublett von Quartetts ($^3J_{\text{HH}} = 4,5$ Hz und $^2J_{\text{RhH}} = 9$ Hz), welche nicht zugeordnet werden können.

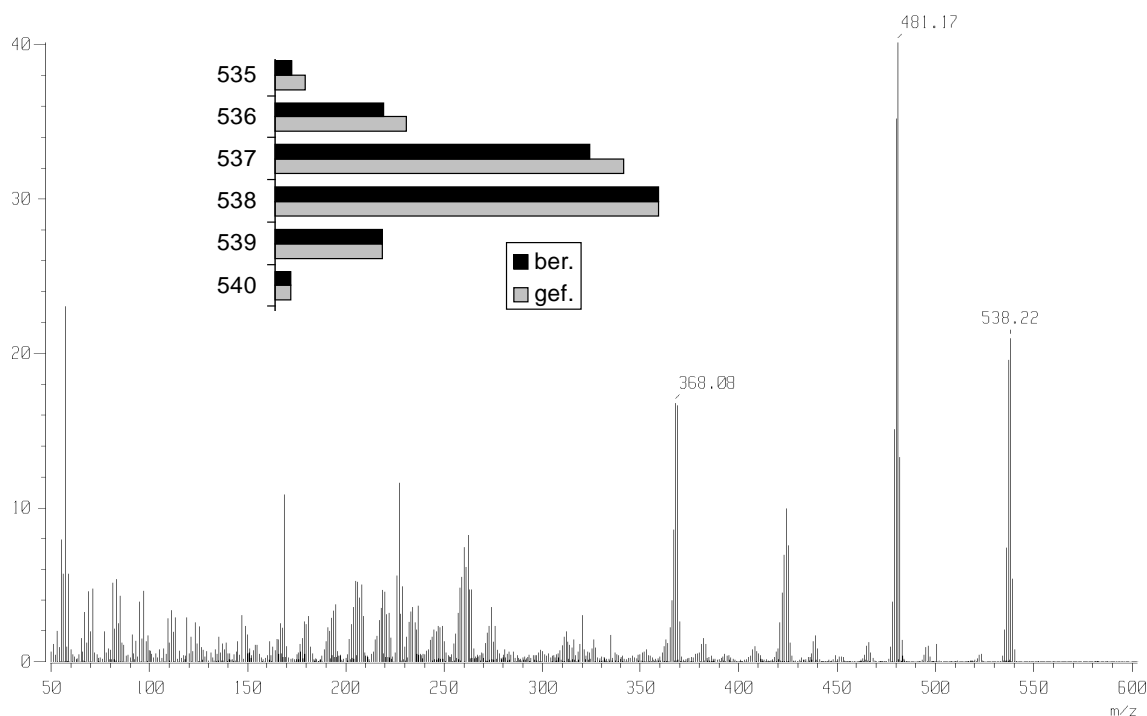
Die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich den beiden Heterozyklen nicht vollständig zuordnen. Für die quartären Kohlenstoffatome der *t*Butyl-Gruppen erhält man zwei verbreiterte Peaks bei 26 und 23 ppm; die olefinischen Methyl-Kohlenstoffatome treten als zwei schlanke Peaks bei 19,2 und 16,9 ppm in Resonanz. Die borgebundenen Ringkohlenstoffatome können nicht detektiert werden. Die Methylgruppen der *t*Bu-Einheiten und an C2 erscheinen bei $\delta = 31,8$ und $20,0$ (**1h-H**) bzw. 29,5 und 13,1 (**1h**).

Tab. 3.15: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **9** in C_6D_6

9	^1H -NMR (200 MHz)	^{13}C -NMR (50 MHz)
C2H	-3,80 (1H, <i>pseudo-qui</i> , $^3J_{\text{HH}} = ^2J_{\text{RH}} = 4,84 \text{ Hz}$) ^{b)}	n. d. ^{a) + b)}
C2CH ₃	2,01 (3H, s) ^{a)} 1,19 (3H, d, $^3J_{\text{HH}} = 4,84 \text{ Hz}$) ^{b)}	20,0 ^{a)} 13,1 ^{b)}
=C-		n. d. ^{a) + b)}
=CCH ₃	2,00 (6H, s) ^{a)} 1,71 (6H, 2x s) ^{b)}	19,2 + 16,9 ^{a) + b)}
C(CH ₃) ₃		26 (br) + 23 (br) ^{a) + b)}
C(CH ₃) ₃	0,99 (18H, s) ^{a)} 1,28 (18H, s) ^{b)}	31,8 ^{a)} 29,5 ^{b)}

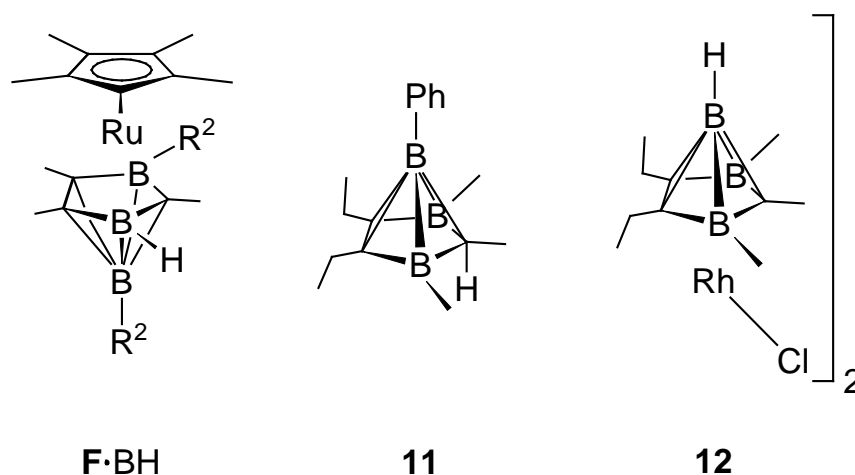
a) **1h-H**, b) **1h**

Im EI-Massenspektrum sieht man im oberen Massenbereich neben dem Molekülpeak bei $m/z = 538$ in 54 % Intensität Peaks, die sich durch *t*Bu- und Isobuten-Abspaltungen erklären lassen. Durch Verlust einer *t*Bu-Gruppe erhält man den Basispeak bei $m/z = 481$. Sowohl ein Vergleich der gefundenen und berechneten Isotopenmuster als auch ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum mit $\Delta = 0,4 \text{ mmu}$ bestätigen die Zusammensetzung von **9**.

Abb. 3.22: EI-Massenspektrum und Isotopenmuster von **9**

3.3.4 Versuche zur Darstellung von Carboran- und Carboranylmetall-Verbindungen

Bei der Darstellung von Oligodecker-Komplexen mit terminalen Diborolyll-Liganden trat die Bildung von komplexierten 2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Liganden auf. Sie entstanden durch Aufstockungs- und Überdachungsreaktionen aus Bis(1,3-diborol)nickel.^[59] Gezielt können Tricarbahexaborane durch Hydroborierung von 1,3-Diethyl-2-methyl-4,5-diisopropyliden-1,3-diborolan mit HBEt_2 synthetisiert werden.^[23] Kürzlich hat T. MÜLLER bei der Umsetzung der elektronenarmen Ruthenium-Sandwich-Komplexe **F** mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ unter H_2 -Eliminierung die Bildung von 2,3,5-Tricarbahexaboranylruthenium-Komplexen **F**•BH beobachtet. Dabei wird der 2,3-Dihydro-1,3-diborolyll-Ring **1**-H jedoch nicht wie erwartet mit einer B–H-Einheit überkappt, sondern durch Präkoordination des Borans an das Ruthenium wird die B–H-Gruppe in die basale Position des Rings unter Wanderung einer B–R²-Gruppe in die apikale Position eingebaut.^[25]



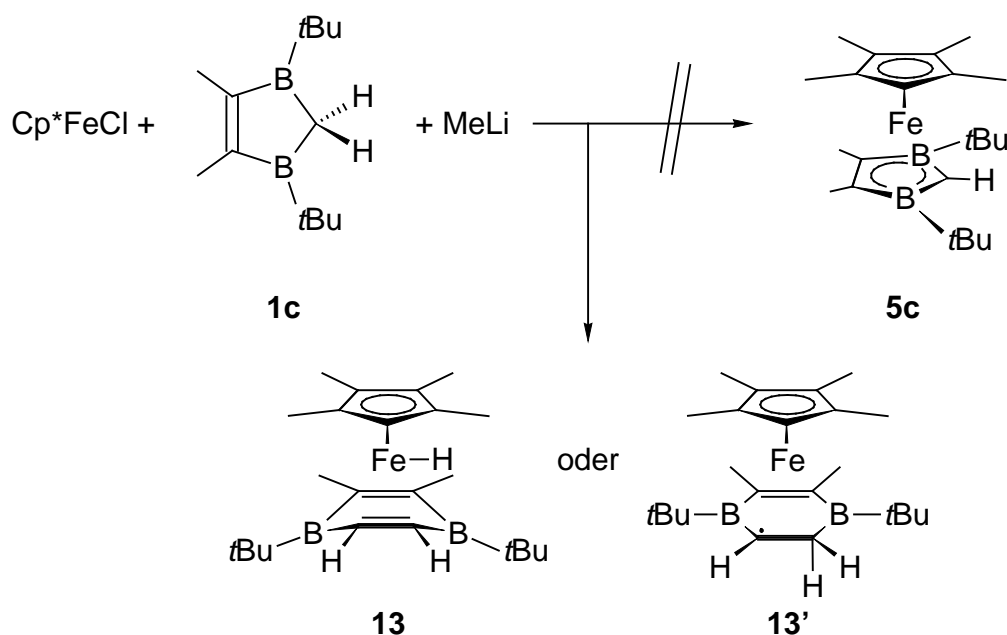
Die Reaktionen des Zweikernkomplexes **2j** mit Phenyldichlorboran bzw. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ sollten durch oxidative Eliminierung von RhCl_3 das freie Carboran **11** bzw. durch klassische Überkappung den Carboranyl-Komplex **12** ergeben. Bei der Umsetzung mit Phenyldichlorboran können im ^{11}B -NMR-Spektrum nur die Edukte **2j** und PhBCl_2 detektiert werden. Die Reaktion mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ führt zur Reduktion des Rhodiums. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung werden feinverteiltes Rhodium und eine Bor-freie Fraktion erhalten.

3.4 Syntheseversuche neuer Pentamethylcyclopentadienyl-(2,3-dihydro-1,3-diborolyl)eisen-Komplexe **5**

Bisher konnte $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\text{-}(\eta^5\text{-1,3-diethyl-4,5-diisopropyl-2-methyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl})\text{eisen (E)}$ als einziger Cp*-Komplex strukturell charakterisiert werden. Versuche mit anderen, sterisch anspruchsvolleren 2,3-Dihydro-1,3-diborolen ergaben keine neuen Derivate.^[23] Im folgenden wird versucht, die zwei unterschiedlich reaktiven und sterisch anspruchsvollen 2,3-Dihydro-1,3-diborole **1c** und **1l**^[25] mit dem Cp*Fe-Fragment zu komplexieren.

Die Durchführung der Reaktion verläuft analog der Darstellung von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\text{-}(\eta^5\text{-1,3-diethyl-4,5-diisopropyl-2-methyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl})\text{eisen (E)}$ ^[23], als Base wird MeLi eingesetzt. Nach dem Abtrennen der flüchtigen Komponenten im HV chromatographiert man an Silicagel.

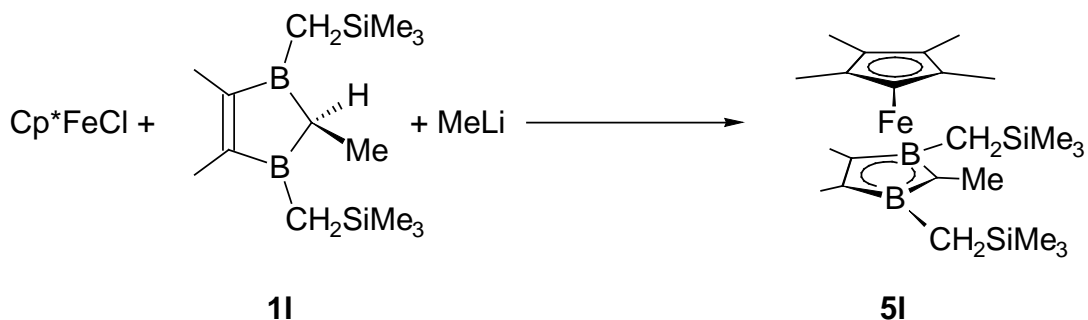
Die Umsetzung mit dem 2,3-Dihydro-1,3-diborol **1c** führt zu einer rotbraunen Fraktion, die drei ¹¹B-NMR-Signale im Verhältnis 2 : 3 : 4 bei ~63, ~34,5 und ~0,5 ppm ergibt. Für einen Komplex **5** wird ein Signal bei $\delta \sim 20$ erwartet. Das EI-Massenspektrum zeigt als massenhöchsten Peak $m/z = 408$, welches **5c**⁺+CH₂ entspricht. Hieraus entsteht das Fragment $m/z = 352$ durch Abspaltung von Isobuten. Aufgrund des breiten ¹H-NMR-Hochfeldsignals bei -8,8 ppm wird eine Insertion von :CH₂ in eine B-C2-Bindung mit anschließender Hydridumlagerung zum Fe-Zentrum unter Ausbildung des 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Komplexes **13** vorgeschlagen.



Tab. 3.16: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **13** in C_6D_6 (200 MHz)

$\text{C}(\text{CH}_3)_5$	1,72 (15H, s)
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1,60 (9H, s)
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1,48 (9H, s)
$=\text{CCH}_3$	1,46 (6H, s)
$=\text{CH}$	n. d.
FeH	-8,8 (1H, br)

Das Singulett bei 1,72 ppm wird den Cp^* -Wasserstoffatomen, die beiden Singulett bei 1,60 und 1,48 ppm jeweils einem $t\text{Bu}$ -Substituenten und das Singulett bei 1,46 ppm den olefinischen Methylprotonen zugeordnet. Ein Signal für die Wasserstoffatome der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung kann nicht zugewiesen werden. Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei $\sim 34,5$ ppm läßt sich durch Abwinkelung der $\text{B}t\text{Bu}$ -Gruppen vom Fe-Atom weg aufgrund des Fe-H -Atoms erklären. Für "planare", Eisen-komplexierte 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene wird ein $^{11}\text{B-NMR}$ -Wert von 20 – 25 ppm erwartet.^[60] Die Struktur **13'** kann aufgrund fehlender $^2\text{J}_{\text{HH}}$ - und $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplungen beim Hochfeldsignal ausgeschlossen werden.



Bei der Umsetzung mit **11** erhält man zwei Fraktionen. Die erste, dunkelgrüne hat ein $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei 69 ppm. Dieser Wert entspricht dem Edukt **11**. Im EI-Massenspektrum erkennt man neben dem Molekülpeak von **51**⁺ bei $m/z = 468$ (1 %) auch die Aufnahme eines Sauerstoffatoms bei $m/z = 484$ (1 %). Dies deckt sich allerdings nicht mit dem gefundenen $^{11}\text{B-NMR}$ -Wert. Basispeak im EI-MS ist Cp^*_2Fe^+ . Decamethylferrocen wird aus dieser Fraktion kristallin erhalten und röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen. Eine Charakterisierung des grünen Nebenproduktes gelang nicht. Es wird vermutet, daß **51** in so geringer Menge entstanden ist, daß ein $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopischer Nachweis nicht möglich war. Die zweite, dunkelbraune Fraktion enthält eine paramagnetische Verbindung, die eine NMR-spektroskopische Charakterisierung ausschließt.

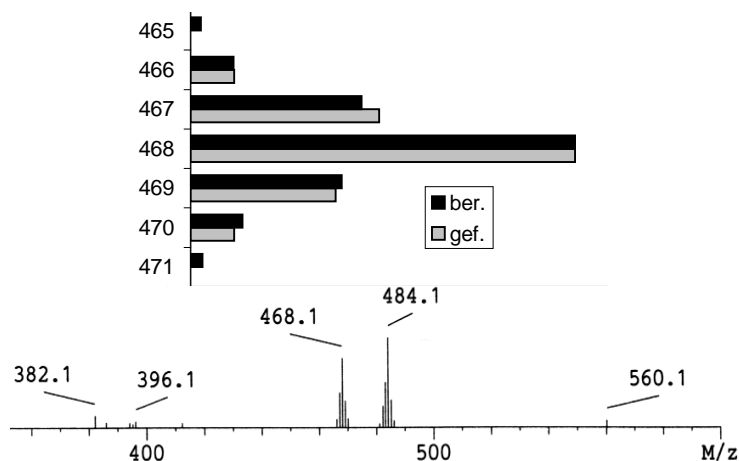
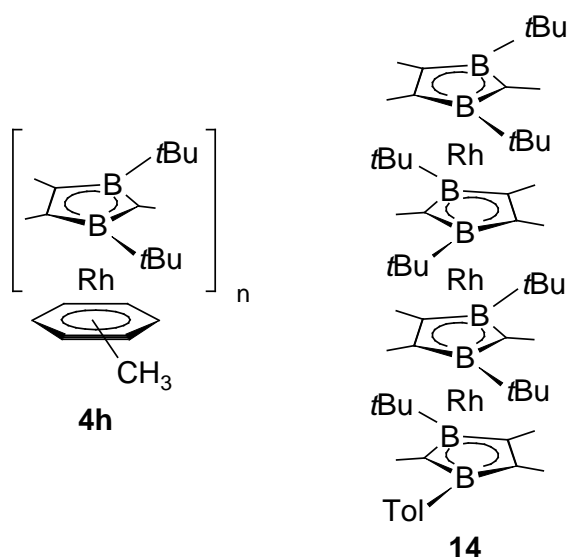


Abb. 3.23: Ausschnitt aus dem EI-Massenspektrum und Isotopenmuster von **5I**

3.5 Versuche zur Darstellung von Stapeloligomeren

Polydecker-Komplexe können sowohl formal durch stufenweisen Aufbau von Sandwich-Verbindungen über Tripel-, Tetra-, Pentadecker usw. als auch durch Polykondensationsreaktionen aus Sandwich-Verbindungen oder Mehrfachdeckern erhalten werden. Hierbei muß ein Ligand abgespalten werden. Da die Reaktionen am besten durch Erwärmen kontrolliert werden können, bieten sich insbesondere thermisch leicht abspaltbare Liganden an. S. HUCK konnte nach Erhitzen von **3i,j** ($R^4 = \text{CH}_3$) die entsprechenden Tripel- und Tetradecker **4i,j** ($n = 2 - 3$) FAB-massenspektrometrisch nachweisen.^[29]



Beim Erhitzen von **3h** für 3 h auf 150 °C erkennt man an der Schwarzfärbung, daß sich die Ausgangsverbindung zersetzt hat. Der im Vakuum getrocknete Rückstand wird massenspektrometrisch untersucht. Im FAB-Massenspektrum sind jedoch keine Signale für die erwarteten Aufstokkungsprodukte **4h** ($m/z = n \times 320 + 92$) zu erkennen. Als massenhöchsten Peak erhält man $m/z = 1210$ mit 11 % Intensität. Dies entspricht dem Tetradecker **14**⁺-H, der

formal durch Austausch einer *t*Bu-Gruppe gegen einen TolyI-Rest an einem 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Liganden entsteht. Die Fragmente $m/z = 1143$ und 1086 lassen sich durch B-*t*Bu- bzw. zusätzliche *t*Bu-Abspaltung erklären. Der Basispeak entspricht Edukt **3h**⁺.

Thermogravimetrische Untersuchungen an **3c** zeigen einen Massenverlust ab ca. 100 °C an. Unter ähnlichen Bedingungen im Labor wird beim Erhitzen unter einem Stickstoffstrom auf 160 °C Schwarzfärbung des Rückstandes und teilweise Sublimation beobachtet. Eine Schmelzpunktbestimmung von **3c** zeigt Zersetzung bei 110 °C an. Dies führt zu dem Schluß, daß der Massenverlust sowohl auf teilweise Sublimation wie auch auf partielle Zersetzung zurückzuführen ist. Massenspektrometrische Untersuchungen des schwarzen Rückstandes der Thermolysereaktion zeigen als Basispeak das Edukt und mit 37 % Intensität den Verlust einer *t*Bu-Gruppe von **3c**⁺. Daneben erkennt man nur wenige Peaks in sehr geringer Intensität im Massenbereich $m/z > 468$, jedoch keine Hinweise auf Bildung der Oligodecker **4c** ($m/z = n \times 306 + 92$).

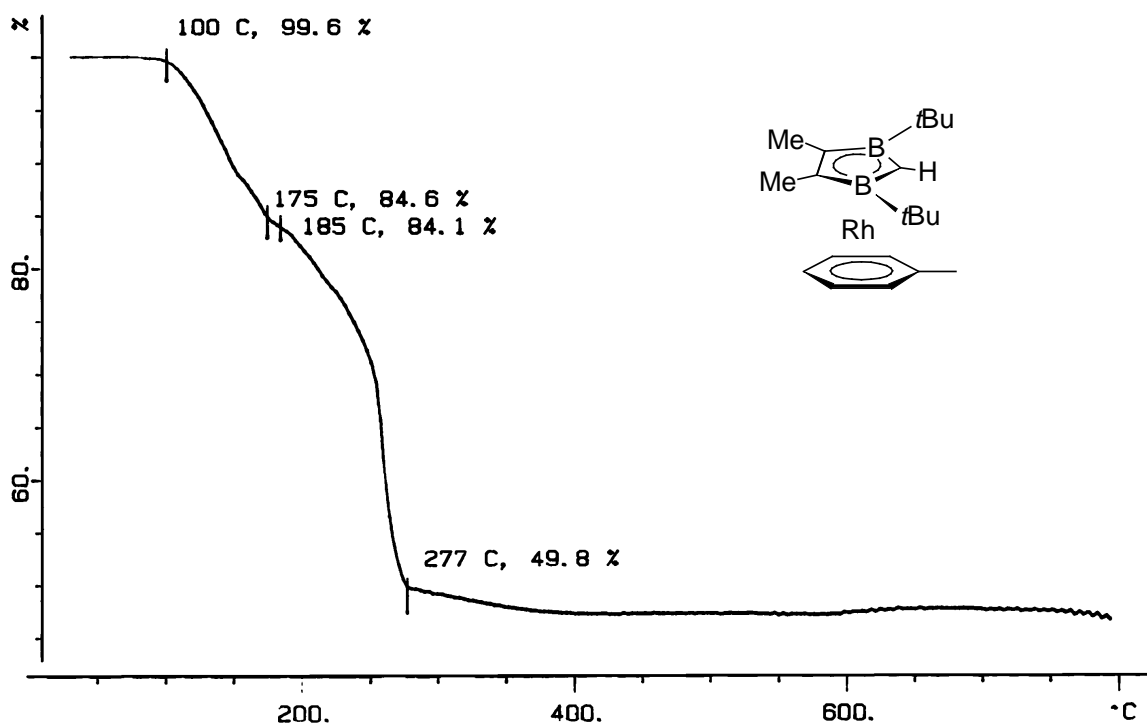
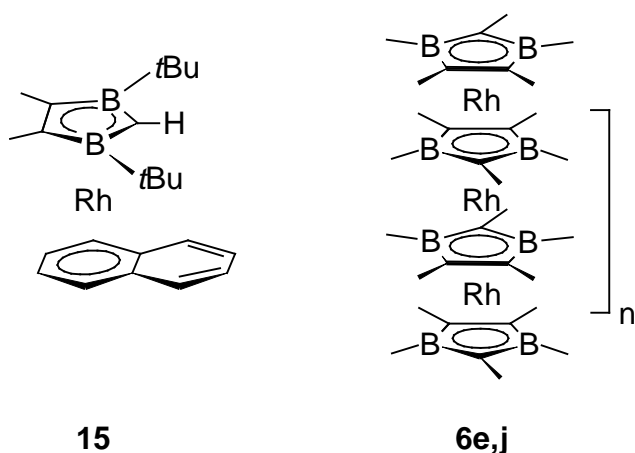


Abb. 3.24: TG von **3c**, Starttemperatur 25 °C, Endtemperatur 800 °C, Heizrate 10 K min⁻¹, Trägergas Argon

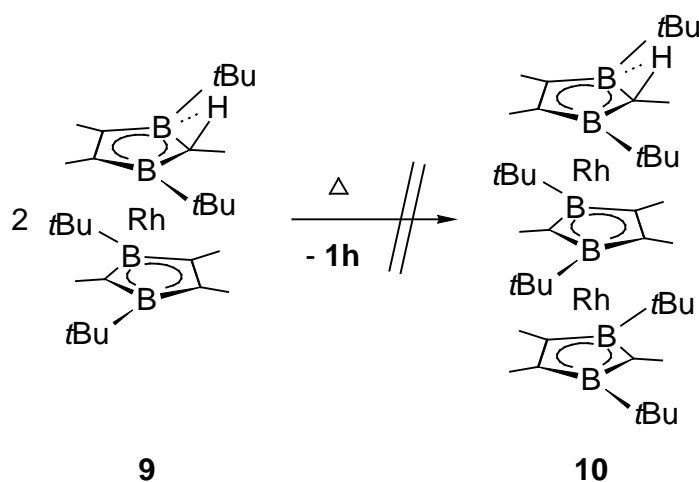
S. HUCK konnte bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen eines massenspektrometrisch nachgewiesenen 2,3-Dihydro-1,3-diborolynaphthalinrhodium-Komplexes des Typs **15** in C₆D₆ den Austausch der Aromaten unter Bildung von [(CEt)₂(BMe)₂CMe]Rh(C₆D₆) feststellen.^[29] Dies zeigt die schwächere Koordinationsfähigkeit des Naphthalins gegenüber Benzol und Toluol, welche nicht gegen C₆D₆ ausgetauscht werden. Somit sollten Sandwich-Verbindungen mit einem Naphthalin-Liganden diesen leicht bei Einwirkung von Wärme unter Aufstockung verlieren.



Die Umsetzung von **1c** zur Darstellung von **15** verläuft analog der Darstellung von **3c** (s. Kap. 3.2.1). Die Rh-Komponente wird mit Naphthalin in THF vorgelegt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man zwei Fraktionen. Die erste enthält Naphthalin, die zweite Fraktion kein Bor. $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen geben keinen Aufschluß

über das entstandene Produkt. Da sich **15** auf diesem Weg nicht darstellen ließ, waren keine Aufstockungsexperimente möglich.

Durch die Behandlung der 2,3-Dihydro-1,3-diborolrhodiumchlorid-Dimeren **2** mit Basen werden formal 2,3-Dihydro-1,3-diborolyrhodium-Fragmente gebildet, die sich durch Kopf-Schwanz-Reaktionen zu Polydeckern **6** aufstocken könnten. So sollte aus **2j** mit MeLi unter Methan-Abspaltung und LiCl-Eliminierung **6j** entstehen. FAB-MS-Untersuchungen können diese Überlegungen aber nicht bestätigen. Ebenso führt die Reaktion von Bisethenrhodiumchlorid-Dimer mit dem aus **1e** und MeLi dargestellten Diborolat **7e** ($\text{R}' = \text{Me}$) nicht zu den gewünschten Oligomeren **6e**.



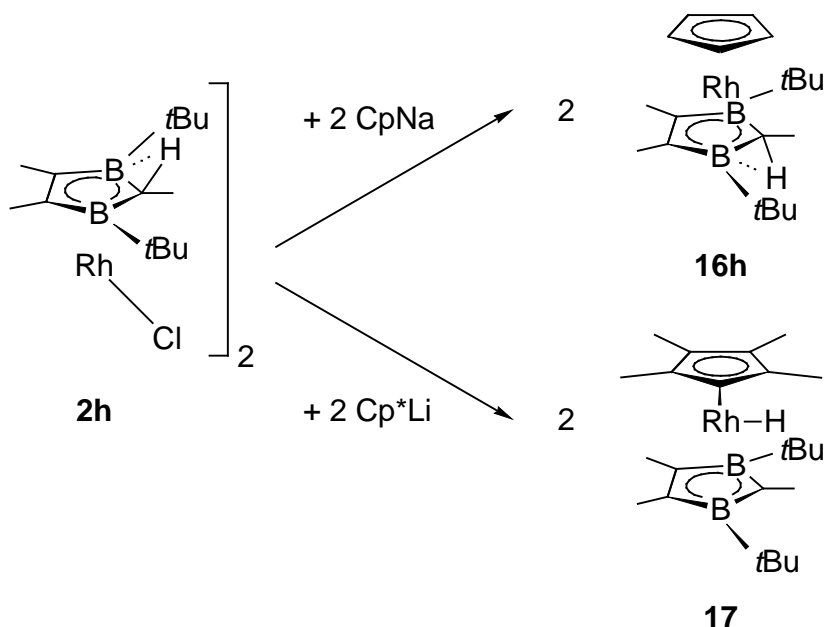
Erwärmen von **9** in Toluol auf 135 °C Ölbadtemperatur bzw. in Mesitylen auf 170 °C ergibt nicht das erwartete Aufstockungsprodukt. Das $(\mathbf{1k})\text{Rh}(\mathbf{1k-H})$ -Sandwich läßt sich bereits bei 80 °C in Toluol quantitativ in den entsprechenden Tripeldecker unter **1k**-Abspaltung überführen.^[28] Zersetzung von **9** unter Schwarzfärbung tritt bei der Schmelzpunktbestimmung ab 153 °C ein.

3.6 Versuche zur Darstellung neuer Cyclopentadienyl-(2,3-dihydro-1,3-diborol)rhodium-Komplexe 16

(η^5 -Cyclopentadienyl)-(η^5 -2,3-dihydro-1,3-diborol)rhodium-Derivate **16** sollten sich auf zwei Wegen darstellen lassen. Zum einen aus dem 2,3-Dihydro-1,3-diborolrhodiumchlorid-Dimer **2** mit $(C_5R_5)M$ und zum anderen aus $(C_5R_5)Rh(C_2H_4)_2$ und dem Diborol **1**. Die letztere Reaktion kann sowohl thermisch^[28a] als auch photochemisch^[61] induziert werden. Da mit Tetraalkyldiborol-Derivaten die entsprechenden Dimeren **2** nicht zugänglich sind, sollten ihre $(C_5R_5)Rh$ -Komplexe **16** auf den beiden letztgenannten Wegen darstellbar sein.

3.6.1 Darstellung von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-(η^5 -1,3-di*t*butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)rhodiumhydrid (**17**) und (η^5 -Cyclopentadienyl)-(η^5 -1,3-di*t*butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol)rhodium (**16h**)

Das Dimer **2h** lässt sich sowohl mit Cp^*Li als auch mit *in situ* dargestelltem $CpNa$ an der Chlorbrücke spalten. Dazu wird das Rohprodukt von **2h** zu festem Cp^*Li bzw. einer Lösung von $CpNa$ in THF bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ filtriert. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man die Komplexe **17** bzw. **16h**.



Die Umsetzung mit Cp^*Li führt nicht zum erwarteten **16h**. Hierfür müsste man im 1H -NMR-Spektrum ein Dublett von Quartetts mit $^2J_{RhH} = 4,5 - 7,5\text{ Hz}$ im Bereich von -6 bis -8 ppm sowie ein Dublett für die C2-Methylprotonen sehen. Stattdessen erkennt man ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 23 Hz bei $-11,90\text{ ppm}$. Sowohl die große Hochfeld-

verschiebung als auch die starke Rh–H-Kopplung deuten auf ein direkt an das Rhodium-Zentrum gebundenes, hydridisches Wasserstoffatom hin ($^1J_{\text{RhH}} = 15 - 30 \text{ Hz}^{[48]}$). Die fehlende Kopplung mit der C2-Methylgruppe bestätigt diese Annahme. Für sie erscheint ein Singulett bei 1,57 ppm. Orangebraunes **17** lässt sich nicht rein isolieren. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man bei $-11,54 \text{ ppm}$ ein weiteres Dublett mit der gleichen Kopplungskonstanten von 23 Hz und der relativen Intensität von 0,28 gegenüber dem Dublett bei $-11,90 \text{ ppm}$. Dies spricht für eine weitere hydridische Spezies, die aber weder NMR-spektroskopisch noch massenspektrometrisch charakterisiert werden konnte.

Tab. 3.17: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **17** in C_6D_6

17	$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz)	$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz)
=C–		97,7 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 5,45 \text{ Hz}$)
=C <u>C</u> H ₃	1,59 (6H, s)	15,6
C2		n. d.
C2 <u>C</u> H ₃	1,57 (3H, s)	21,5
<u>C</u> ₅ (CH ₃) ₅		98,2 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 5,45 \text{ Hz}$)
C ₅ (<u>C</u> H ₃) ₅	1,55 (15H, s)	10,0
<u>C</u> (CH ₃) ₃		20 (br)
C(<u>C</u> H ₃) ₃	1,43 (18H, s)	33,4
Rh–H	$-11,90$ (1H, d, $^1J_{\text{RhH}} = 23 \text{ Hz}$)	

Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal liegt mit $\delta = 23,0$ im erwarteten Bereich. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheinen vier Singulett für die chemisch unterschiedlichen Methyl-Kohlenstoffatome, ein breites Signal für die quartären, borbenachbarten Kohlenstoffatome der *t*Butyl-Gruppen und zwei Dubletts für die Ringkohlenstoffatome des Cp* und die olefinischen C-Atome des 2,3-Dihydro-1,3-diboroly-Rings **1h-H**. Das C2-Atom kann nicht detektiert werden. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 456$. Daneben erkennt man Fragmente, die auf Alkylabspaltungen hindeuten. Ein hochaufgelöstes FAB-MS bestätigt die Summenformel von **17** mit $\Delta = 7,2 \text{ mmu}$.

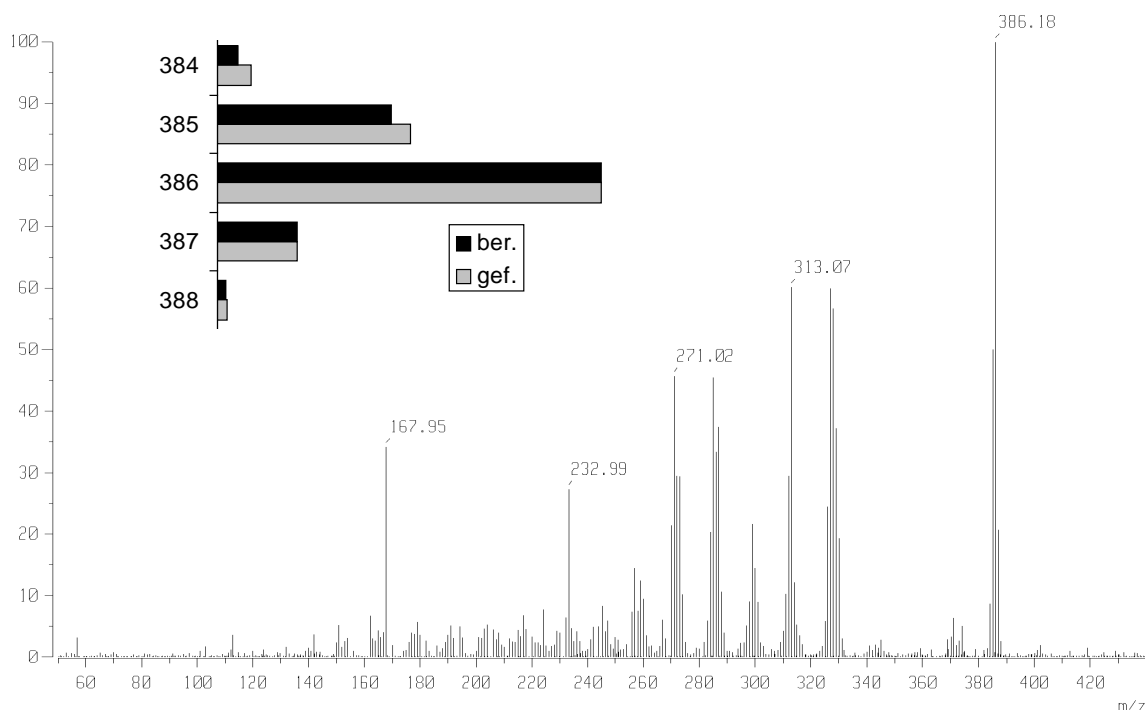
Die Reaktion von **2h** mit CpNa führt zum erwarteten Sandwich **16h** in 51 % Ausbeute. Der gelbbraune Feststoff tritt im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum bei 26,5 ppm in Resonanz. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt sowohl das Dublett für die C2–Me-Protonen ($\delta = 1,14$) als auch ein Dublett von Quartetts bei $-6,68 \text{ ppm}$ für das Proton an C2 mit $^3J_{\text{HH}} = 4,5 \text{ Hz}$ und $^2J_{\text{RhH}} = 7,3 \text{ Hz}$. Außerdem erkennt man die drei Singulett für die Protonen des Cyclopentadienyl-Rings, die der olefinischen Methylgruppen und der *t*Bu-Einheiten bei 4,72, 1,79 und 1,42 ppm.

Tab. 3.18: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **16h** in C_6D_6

16h	^1H -NMR (200 MHz)	^{13}C -NMR (50 MHz)
C_5H_5	4,72 (15H, s)	85,0 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 5,5$ Hz)
=C–		*
=C <u>CH</u> ₃	1,79 (6H, s)	*
<u>C</u> (CH ₃) ₃		*
C(<u>CH</u> ₃) ₃	1,42 (18H, s)	33,4
C2 <u>CH</u> ₃	1,14 (3H, d, $^3J_{\text{HH}} = 4,5$ Hz)	*
C2H	–6,68 (1H, dq, $^3J_{\text{HH}} = 4,5$ Hz, $^2J_{\text{RhH}} = 7,3$ Hz)	*

*nicht zuzuordnen

Außer den Cyclopentadienyl-C-Atomen und denen der Methylgruppen der *t*Bu-Reste bei 85,0 und 33,4 ppm können die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum aufgrund von Verunreinigungen nicht zugeordnet werden. Ob die Verunreinigungen sich durch die säulen-chromatographische Aufarbeitung nicht abtrennen lassen oder durch Zersetzung entstehen, konnte nicht geklärt werden.

Abb. 3.25: HR-El-Massenspektrum und Isotopenmuster von **16h**

Ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum bestätigt die Entstehung von **16h**. Es zeigt den Molekülpeak als Basispeak mit 2,4 mmu Abweichung. Die gefundenen und berechneten Isotopenmuster stimmen gut überein. Die weiteren Fragmente deuten auf Alkyl- und Proton-Abspaltungen aus dem Ligand **1h** hin.

Die zweite Fraktion der Säulenchromatographie ist ein roter Feststoff. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen wird an ein Rh-Zentrum komplexgebundenes Cp nachgewiesen. ^{11}B -NMR-Untersuchungen zeigen kein Bor an. Das Isotopenmuster des Peaks bei $m/z = 817$ im FAB-Massenspektrum deutet jedoch auf vier Bor-Atome hin. Eine Charakterisierung gelang nicht. Die grüne dritte Fraktion deutet auf einen Mehrfachdecker hin (^{11}B -NMR: 17,7 ppm); es gelingt jedoch ebenfalls keine Charakterisierung.

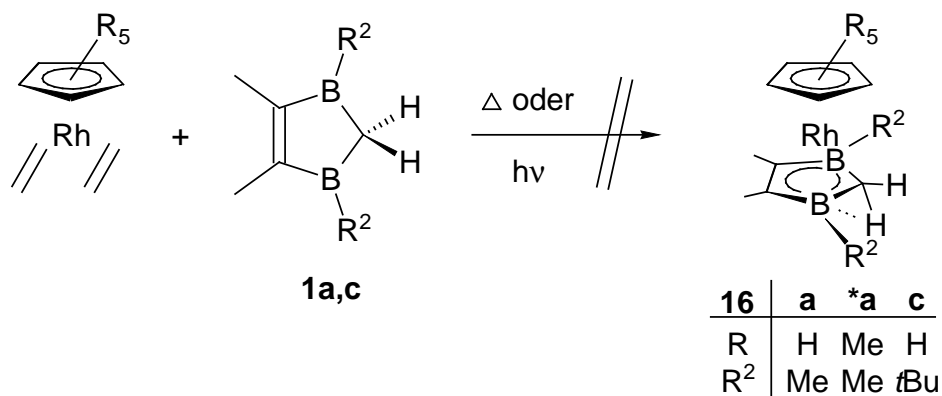
Die Bildung der beiden Strukturisomeren [Wasserstoffatom am C2-Atom (**16h**) bzw. am Rh-Metall (**17**)] kann unterschiedliche Gründe haben: Die Reaktionsbedingungen sind unterschiedlich – CpNa wird in Lösung, Cp*Li fest vorgelegt; **16h** wird aus dem Na-Salz, **17** aus dem Li-Salz dargestellt. Die Reaktionen können nach verschiedenen Mechanismen ablaufen. Da Salzeliminierungen über einen *Single Electron Transfer*-Mechanismus verlaufen können^[62], ist eine Vielzahl an Reaktionsschritten denkbar.

Die M–H-Bindung wird durch Donor-Liganden stabilisiert, weshalb Cp* gegenüber Cp auch die höhere Oxidationsstufe des Zentralmetalls bevorzugt bilden kann (Rh^{+III} in **17**, Rh^{+I} in **16h**). Die Synthesen der CpCo(C₃B₂R₅H)-Derivate zeigen, daß ausschließlich das Isomer mit dem Wasserstoffatom am Liganden gebildet wurde.^[12e,63] Dies ist in Einklang mit dem Befund, daß die Bindungsenergie der M–H-Bindung in den Nebengruppen-Triaden mit steigender Ordnungszahl zunimmt.

Durch einen Überschuß an CpNa deprotoniertes **16k** kann mit HCl•OEt₂ zum gleichen Isomer **16k** reprotoniert werden^[28], das entsprechende Rh–H-Isomer des Typs **17** entsteht nicht. Eine Umlagerung des Wasserstoffatoms vom Liganden **1** zum Rhodium-Zentrum ist ebenso denkbar. Bei der Synthese von (COD)Pt(C₃B₂R₅H) aus Pt(COD)₂ und dem 1,3-Diborol **1k** wird auch das Produkt beobachtet, bei welchem das Wasserstoffatom über das Pt-Metall zum COD-Liganden gewandert ist.^[64]

3.6.2 Umsetzungen der Tetraalkyldiborole **1a,c** mit (C₅R₅)Rh(C₂H₄)₂

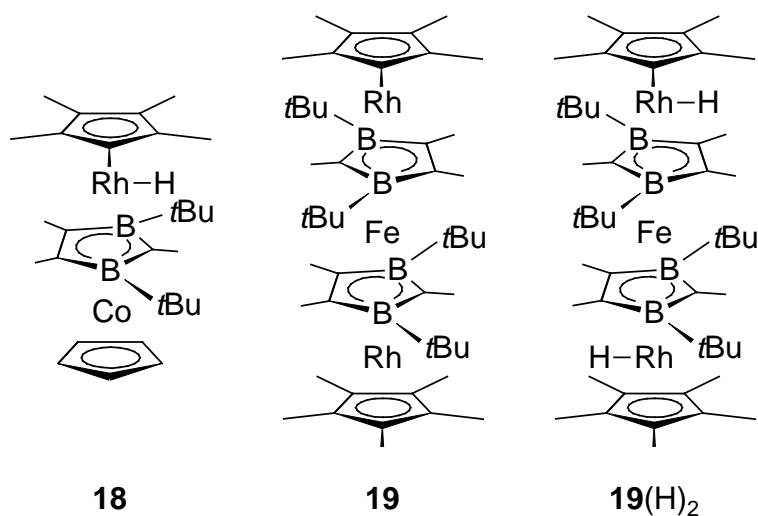
Zur Darstellung der (C₅R₅)Rh–Tetraalkyldiborol-Komplexe **16^(*)a,c** wird (C₅R₅)Rh(C₂H₄)₂ mit dem entsprechenden 2,3-Dihydro-1,3-diborol **1a,c** in THF für 2 h am Rückfluß erhitzt oder in Hexan (**1a**) bzw. in THF (**1c**) für 4 h bestrahlt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile konnte jeweils nur die nicht umgesetzte Rhodium-Komponente zurückgewonnen werden.



Die $(C_5R_5)Rh$ -Tetraalkyldiborol-Komplexe **16**^(*) sind aufgrund der gegenüber $(C_5R_5)Co(C_2H_4)_2$ herabgesetzten Reaktivität der Rh-Homologen auf diesem Weg nicht zugänglich. Auch die erhöhte Reaktivität der Tetraalkyldiborole gegenüber den Pentaalkyldiborolen reicht nicht aus, die Ethen-Liganden durch **1** zu substituieren.^[28a]

3.6.3 Reaktivität von **17** gegenüber $CpCo(C_2H_4)_2$, $MeLi/FeCl_2$ und $Fe(CO)_5$

Mit den Umsetzungen von **17** mit Jonas-Reagenz^[65], $MeLi/FeCl_2$ und $Fe(CO)_5$ sollte die Reaktivität und zweifache Komplexierungsmöglichkeit des sterisch anspruchsvollen 2,3-Dihydro-1,3-diborolylliganden **1h-H** untersucht werden. Hierbei können der Tripeldecker **18** bzw. die Tetradecker **19** und **19(H)₂** entstehen.



Zum Jonas-Reagenz gibt man bei R.T. in Hexan gelöstes **17**. Eine GC/MS-Analyse der Reaktionslösung nach 18 h Rühren zeigt vier Banden an. Sie entsprechen den Verbindungen (Retentionszeit[min]/Intensität[%]): 1. Cp_2Co (5,4/17), 2. Cp^*CoCp (8,2/23), 3. Edukt **17** (14,6/15) und 4. dem erwarteten Produkt **18** (20,0/43). Eine präparative Trennung der Reaktionsmischung war nicht möglich.

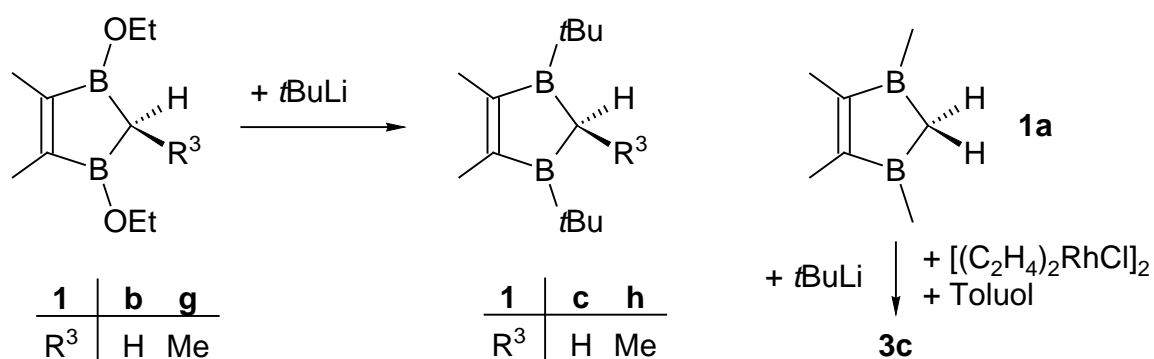
Der Tetradecker **19** sollte analog der $\text{CpCo}(\text{C}_3\text{B}_2\text{R}_5)\text{M}(\text{C}_3\text{B}_2\text{R}_5)\text{CoCp}$ -Tetradecker-Serie dargestellt werden^[12d-f,66]. Hierzu wird **17** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit MeLi in Hexan deprotoniert und FeCl_2 addiert. Der nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile zurückbleibende Feststoff wird mit Hexan extrahiert. ^{11}B -NMR-spektroskopische und FAB-massenspektrometrische Untersuchungen deuten darauf hin, daß **19** entstanden ist. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erkennt man ein Signal bei 17 ppm für **19** neben dem Signal für das Edukt **17** (23 ppm). Das FAB-Massenspektrum zeigt als massenhöchsten Peak die zweifache Isobuten-Abspaltung aus **19**⁺ in 5 % Intensität. Als weitere Fragmente sind hieraus die Abspaltungen von Cp^* und Alkylresten sowie die charakteristischen Signale des Edukts **17** zu erkennen.

Die zu **19** entsprechende Di-Cobalt-homologe Tetradecker-Verbindung konnte sowohl aus $\text{CpCo}(\text{C}_3\text{B}_2\text{R}_5\text{H})$ mit FeCl_2 durch Salzeliminierung als auch mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch Decarbonylierung dargestellt werden.^[12d] Bei Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit **17** ist neben dem 42 VE-Tetradecker **19** auch die Dihydrido-Spezies **19**(H)₂ denkbar, da das 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl **1h**-H in **17** für eine bifaciale Komplexierung nicht mehr deprotoniert werden muß. Nach mehrstündigem Erhitzen der Edukte in Mesitylen ($165\text{ }^\circ\text{C}$) wird jedoch keines der gewünschten Produkte erhalten. Es kann nur eine paramagnetische Substanz nachgewiesen werden. Laut FT-IR-Spektrum liegen neben einem endständig gebundenen CO ($\nu = 1930\text{ cm}^{-1}$, w) mehrere μ^3 -verbrückte COs ($\nu = 1734\text{ cm}^{-1}$, m) vor. Auch ein FAB-Massenspektrum gibt keinen Aufschluß über die entstandene Verbindung.

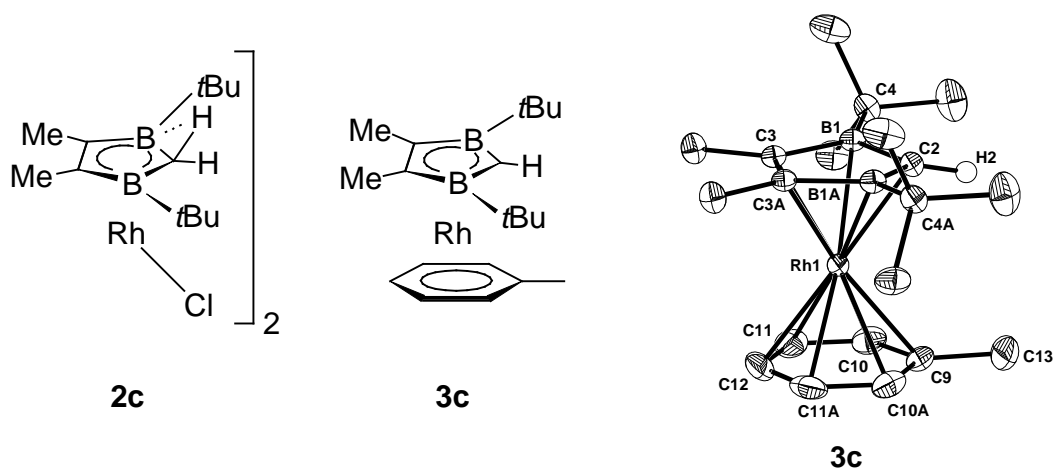
Das 1,3-Di*t*butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl (**1h**-H) ist für eine bifaciale Koordination an den Bor-Zentren offenbar sterisch zu anspruchsvoll. Deshalb können sich keine Metallkomplex-Fragmente von der noch nicht komplexierten Seite des 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Liganden annähern, um eine Koordination mit dem π -Akzeptorliganden einzugehen.

4 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer 2,3-Dihydro-1,3-diborol(yl)rhodium- und -eisen-Komplexe sowie die Untersuchung ihrer Reaktivität. Hierbei sollten vor allem die 1,3-Di-*t*butyl-2,3-dihydro-1,3-diborole **1c,h** eingesetzt werden. Sie konnten durch Spaltung der B–O-Bindungen in **1b,g** mit *t*BuLi erstmals hergestellt werden.

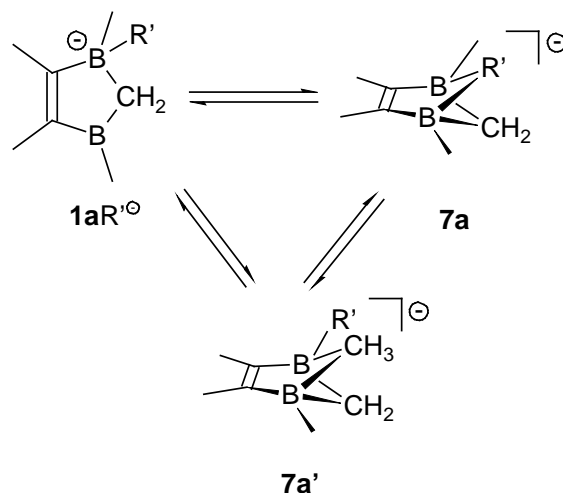


Durch Umsetzung des Tetramethyldiborols **1a** mit *t*BuLi und $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ in Toluol wurde überraschend der Komplex **3c** erhalten, der durch zweifachen Me/*t*Bu-Austausch an den Bor-Atomen entstanden ist. Die aus NMR- und MS-Daten abgeleitete Konstitution von **3c** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden.

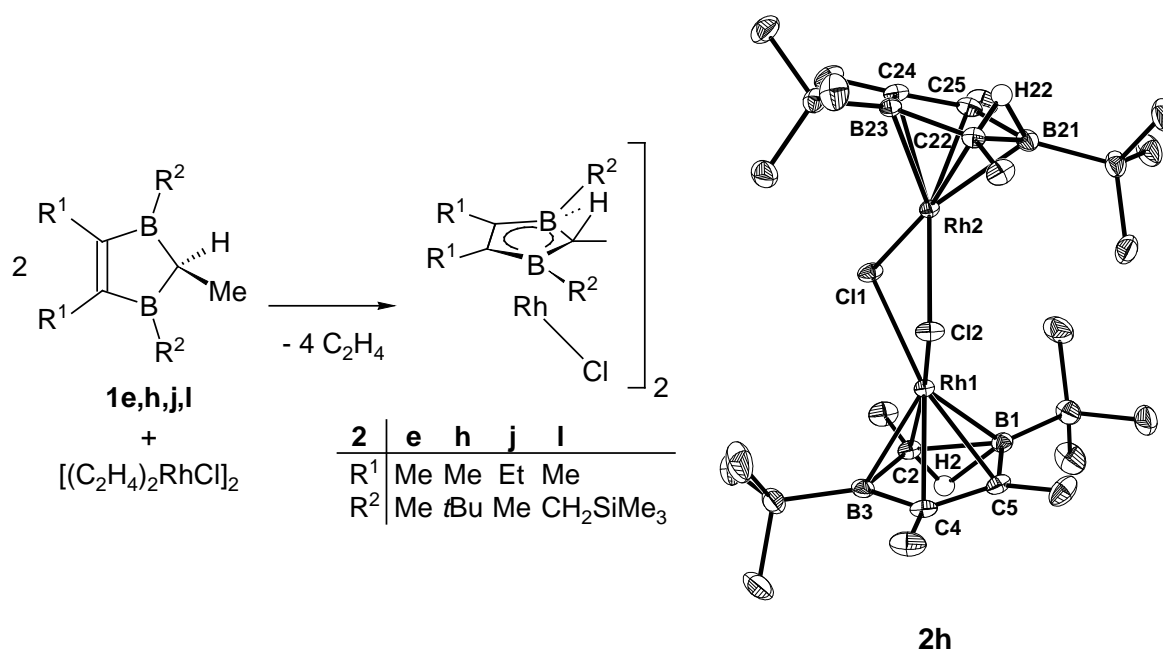


In **3c** schirmen die *t*Bu-Substituenten das C2–H-Atom soweit ab, daß die bei anderen Tetraalkyl-Derivaten **1** beobachtete Zersetzung von **3** nicht eintritt. Die gezielte Synthese von **3c** aus **1c**, MeLi, $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ und Toluol gelang in 40 % Ausbeute. Eine alternative Darstellung von **3c** über das Dimere **2c** war wegen der Instabilität von **2c** nicht möglich.

Um Hinweise auf den Mechanismus der Bildung von **3c** zu erhalten, wurden temperaturabhängige ^{11}B -NMR-Untersuchungen an Reaktionsmischungen von **1a** bzw. **1c** mit MeLi bzw. *t*BuLi durchgeführt. Sie zeigten, daß die Base R^{b} an einem Bor-Zentrum angreift und dann das entstandene 1R^{b} in verbrückte Diborolate **7** umlagert, aus denen die Komplexe **3** entstehen.

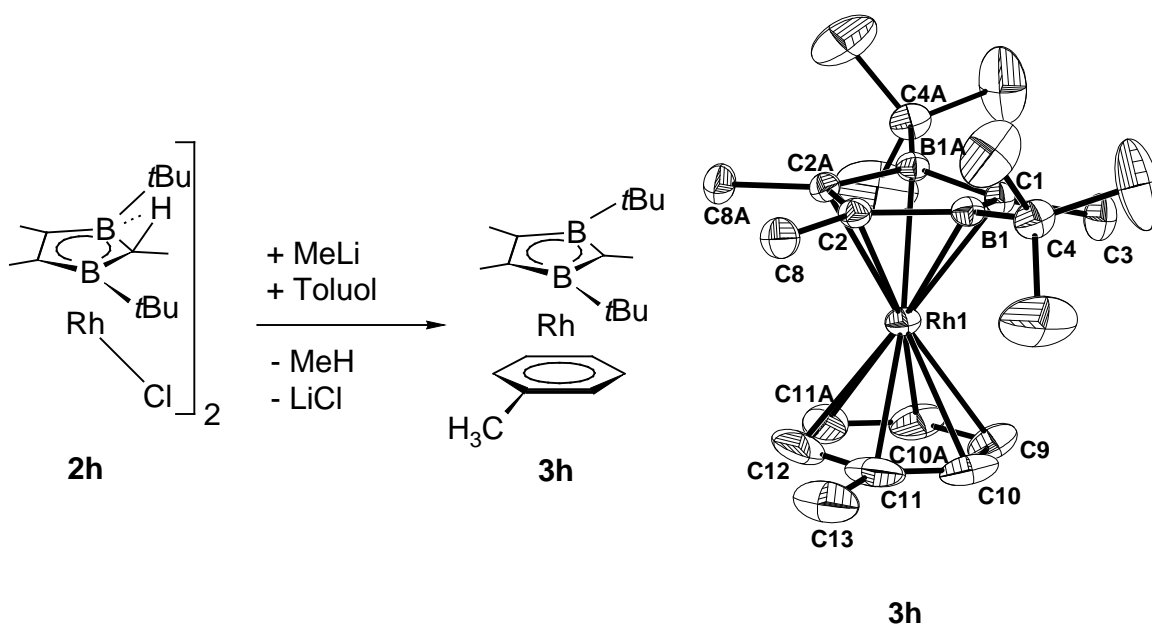


Durch Umsetzung der Pentaalkyldiborole **1e,h,j,l** mit Bisethenrhodiumchlorid-Dimer wurden die entsprechenden Diborolrhodiumchlorid-Dimere **2e,h,j,l** synthetisiert. Mit dem Derivat **2h** konnte erstmals eine Verbindung dieses Typs röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

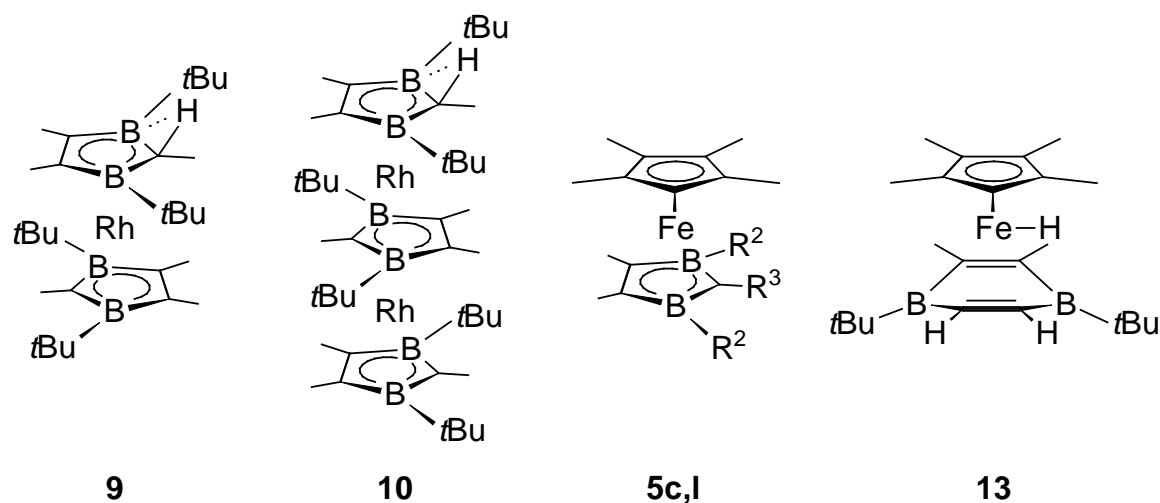


2h zeigt eine Aufweitung der C2–B1- bzw. der C22–B21-Bindungen aufgrund der 3z/2e-Wechselwirkungen zwischen C2, B1 und H2 bzw. C22, B21 und H22. Die Wasserstoffatome H2 und H22 liegen auf der den Rh-Atomen abgewandten Seiten der 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Ringe. Aufgrund der Ergebnisse von ^1H -NMR-Untersuchungen und $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -Kopplungsexperimenten konnte eine Wechselwirkung zwischen H2 bzw. H22 und ^{103}Rh nachgewiesen werden. Diese NMR-spektroskopischen Befunde wurden durch Untersuchungen an den Derivaten **2e,j,l** bestätigt.

2h setzte sich in Gegenwart von Toluol mit MeLi zu kristallinem **3h** um, dessen Röntgenstrukturanalyse keine großen Veränderungen gegenüber **3c** zeigte. Die Winkelsumme an C1 beträgt nahezu 360° , d. h. das Kohlenstoffatom C3 liegt in der Ebene B1–C1–B1A und ist somit leicht zum Rhodium geneigt.

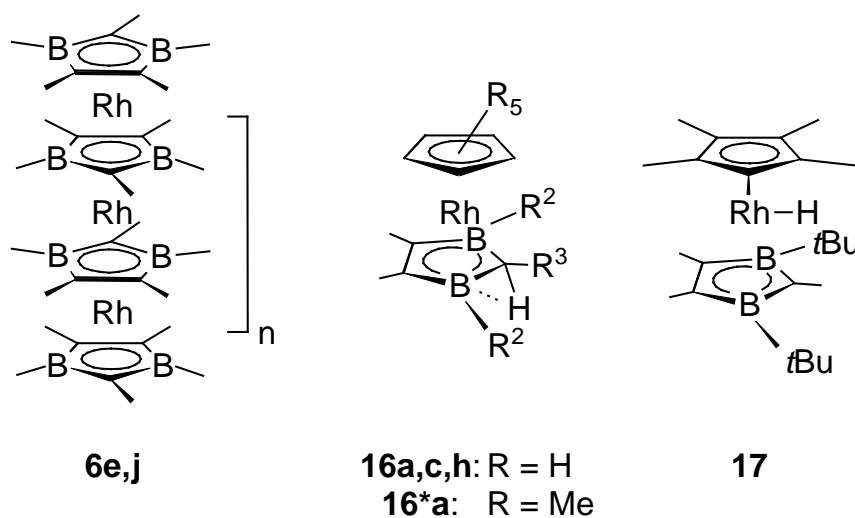


Die Cl-Brücken in **2h** wurden mit dem Diborolat **7h** unter Bildung des Komplexes **9** (67 %) gespalten, wobei wenig Tripeldecker **10** als Nebenprodukt entstand. Hierbei handelt es sich um elektronenarme Verbindungen: **9** ist ein 16 VE-Sandwich- und **10** ein 28 VE-Tripeldecker-Komplex.



Da erst ein kristallines Derivat von den elektronenarmen Sandwich-Komplexen **5** mit einer ungewöhnlichen Faltung entlang des B–B-Vektors von 41° bekannt ist, sollten mit **1c,l** neue Komplexe dieses Typs aufgebaut werden. Durch Umsetzungen von *in situ* dargestelltem Cp^*FeCl mit dem 2,3-Dihydro-1,3-diborol **1c** und MeLi konnte nicht der Sandwich-Komplex **5c** sondern Hinweise auf den 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Komplex **13** erhalten werden. Das Sandwich **5l** ließ sich nur massenspektrometrisch nachweisen.

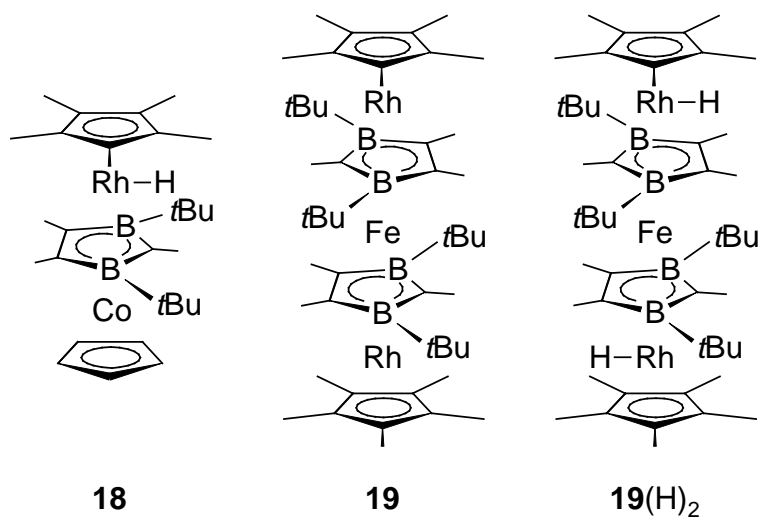
Ein Aufbau neuer oligomerer (2,3-Dihydro-1,3-diboroly)rhodium-Komplexe **6** durch Stapelung von *in situ* gebildeten (2,3-Dihydro-1,3-diboroly)rhodium-Fragmenten gelang nicht. Hierzu wurde versucht, die Cl-Brücken in **2j** mit RLi zu eliminieren und gleichzeitig durch Deprotonierung des Liganden **1j** in **2j** einen Oligodecker **6j** zu bilden. Auch die Umsetzung von Bisethenrhodiumchlorid-Dimer mit dem Diborolat **7e** führte nicht zu einem Oligomer **6e**.



Durch Umsetzung von **2h** mit NaC_5H_5 bzw. LiC_5Me_5 entstanden die Sandwich-Komplexe **16h** bzw. **17**. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **17** wurde deutlich, daß die Wanderung des C2–H-Atoms des 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Liganden **1h** zum Rhodium-Atom erfolgt war (Dublett mit $^1J_{\text{RhH}} = 23 \text{ Hz}$ bei $-11,90 \text{ ppm}$).

Da die Darstellung von **2** mit Tetraalkyldiborolen **1** ($R^3 = H$) nicht gelang, sollten die Komplexe **16a,c** und **16*a** durch Bestrahlen bzw. Erhitzen von $(C_5R_5)Rh(C_2H_4)_2$ mit den entsprechenden Diborol-Liganden **1a,c** synthetisiert werden, was aber nicht erfolgreich verlief.

Durch Umsetzungen von **17** mit $CpCo(C_2H_4)_2$, $MeLi/FeCl_2$ und $Fe(CO)_5$ sollte die bifaciale Koordinationsfähigkeit des 2,3-Dihydro-1,3-diborolyls **1h-H** getestet werden. Der Tripel-decker **18** ließ sich zwar GC/MS-analytisch nachweisen, präparativ aber nicht isolieren. Nach Reaktion von **17** mit $MeLi$ und $FeCl_2$ wurden für den 42 VE-Tetradeccker **19** ^{11}B -NMR-spektroskopische und FAB-massenspektrometrische Hinweise gefunden. Die alternative Umsetzung von **17** mit $Fe(CO)_5$ führte weder zu **19** noch zur Dihydrido-Spezies **19(H)₂**.



5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Alle Arbeiten wurden in einer Inertgasatmosphäre unter Verwendung von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff bzw. Argon durchgeführt. Die entsprechenden Apparaturen waren zweimal im Hochvakuum ausgeheizt und mit Schutzgas gespült, die Lösungsmittel nach gängigen Methoden getrocknet und mit Inertgas gesättigt worden.

NMR-Proben wurden unter Inertgasatmosphäre abgefüllt. Als interner Standard diente in den ^1H -NMR-Spektren das Signal des nicht vollständig deuterierten Anteils des hexadeuterierten Benzols und in den ^{13}C -NMR-Spektren das Signal des deuterierten Lösungsmittels (C_6D_6), die auf die entsprechenden Literaturwerte (^1H : $\delta = 7,15$, ^{13}C : $\delta = 128,06$)^[67] kalibriert wurden. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ wurde als externer Standard für die ^{11}B -NMR-Spektren verwendet.

NMR-Gerät	Kern	Frequenz	Operator
Jeol FX-90 Q	^1H	89,55 MHz	Frau B. Termin
	^{11}B	28,75 MHz	Frau D. Gutruf
Bruker AC 200	^1H	200,13 MHz	Herr Dr. J. Faderl
	^{11}B	64,21 MHz	Herr Dr. R. Rudolph
	^{13}C	50,32 MHz	Herr Dr. T. Müller Herr Dr. M. Bluhm Herr J. Groenewold
Bruker DRX 200	^1H	200,13 MHz	Frau B. Termin
	^{11}B	64,21 MHz	Frau D. Gutruf
	^{13}C	50,32 MHz	Herr J. Groenewold
Bruker AC 500	^1H	500,13 MHz	Herr W. Haseloff
	^{13}C	125,76 MHz	

Massenspektrometer	Methode	Operator
MAT CH-7	EI	Frau B. Termin Frau D. Gutruf
ZAB-2F VH Micromass CTD	EI	Herr Dr. J. Gross
Jeol MS Station JMS 700	EI FAB HR-FAB	Frau A. Seith Herr N. Nieth

Schmelzpunkte wurden in einer Apparatur der Fa. Büchi mit schutzgasgespülten und abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

Bestrahlungen wurden mit einer Quecksilber-Dampflampe, $\lambda = 250 - 600$ nm, 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 μ m) mit HP 5971 MSD gemessen.

Elementaranalysen wurden an einem Heraeus CHN-O-Rapid von Frau K. Rumpf, Frau K. Weiss und Herrn F. Liebscher ermittelt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. H. Pritzkow an einem Vierkreisdiffraktometer Siemens Stoe AED2 bzw. an einem Bruker AXS Smart 1000 CCD (Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung, ω -Scans, $\lambda = 0,71073$ Å, Graphit-Monochromator) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und gegen F² (SHELXL-97) verfeinert (Nichtwasserstoffatome anisotrop).^[68]

IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS 28 von Herrn R. Merkel gemessen.

Ausgangsverbindungen:

Nachfolgende Ausgangsverbindungen wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt und teilweise von Mitgliedern (*) des AKs zur Verfügung gestellt.

1,3-Diethoxy-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1b**)^[30]

1,3-Diod-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1f**)^[30]

$[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ ^[69]

1,3,4,5-Tetramethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1a**)^[30]

1,2,3,4,5-Pentamethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1e**)^[31]

4,5-Diethyl-1,2,3-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1j**)^[30]

*^a1,3-Bis(trimethylsilylmethyl)-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1i**)^[25]

*^bPhenyldichlorboran^[70]

*^cCp*Li^[71]

CpRh(C₂H₄)₂^[72]

Cp*Rh(C₂H₄)₂^[72,73]

*^dCpCo(C₂H₄)₂^[65]

^a Dr. Thomas Müller, ^b Dipl.-Chem. Andre Weiß, ^c Dipl.-Chem. Andreas Ziegler, ^d Dipl.-Chem. Rüdiger Merkel

5.2 Beschreibung der Versuche

VERSUCH 1: Darstellung von 1,3-Di*t*butyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1c**)

Ansatz:

1,57 g	(8,7 mmol)	$C_9H_{18}B_2O_2$ (1b)
12 ml	(18,0 mmol)	<i>t</i> BuLi (1,5 M in Pentan)
50 ml		Pentan

Innerhalb von einer ½ h tropft man zur Pentan-Lsg. von **1b** bei 0 °C *t*BuLi in 30 ml Pentan verdünnt zu und erhitzt anschließend für 1 h am Rückfluß. Nach Entfernen des LM im Vakuum wird das Produkt bei 90 °C/10 mbar destilliert.

Ausbeute: 830 mg (4,1 mmol) 47 %

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit, riecht aromatisch, raucht an der Luft,
Sdp. = 90 °C/10 mbar; $C_{13}H_{26}B_2$, Mr: 204,0 g

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): δ = 1,91 (6H, s, =CCH₃), 1,57 (2H, s, C₂H₂), 1,09 (18H, s, C(CH₃)₃)

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64 MHz): δ = 68,8

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 126 MHz): δ = 176 (br, =C–), 35 (br, C₂), 28,1 (C(C₂H₃)₃), 24 (br, C(CH₃)₃), 16,4 (=CCH₃)

EI-MS: m/z (%) = 204 (M^+ , 42), 147 ($M^+ - tBu$, 70), 131 ($M^+ - tBu, -H, -CH_3$, 51), 105 ($M^+ - tBu, -C_3H_7$, 43), 91 ($M^+ - tBu, -C_4H_8$, 24), 41 ($C_2H_6B^+$, 100)

Ergebnis: **1c** läßt sich aus **1b** in moderater Ausbeute darstellen.

VERSUCH 2: Darstellung von 1,3-Di*t*butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1h**)

a) 1,3-Diethoxy-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1g**)

Ansatz:

26,33 g	(76,6 mmol)	$C_6H_{10}B_2I_2$ (1f)
11,36 g	(153,2 mmol)	Et ₂ O
30 ml		Pentan

Die Pentan-Lsg. von **1f** wird innerhalb einer ½ h bei R.T. mit Et₂O versetzt und noch ½ h gerührt. Nach Entfernen des LM im Vakuum wird das Produkt bei 70 °C/7 mbar destilliert.

Ausbeute: 9,69 g (50,0 mmol) 65 %

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit, riecht aromatisch, raucht nicht an der Luft, Sdp. = 70 °C/7 mbar; C₁₀H₂₀B₂O₂, M_r: 193,9 g

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 3,97 (4H, *pseudo*-qui, ³J_{HH} = 7,07 Hz, OCH₂-), 1,95 (6H, s, =CCH₃), 1,17 (6H, t, ³J_{HH} = 7,07 Hz, OCH₂CH₃), 1,01 (3H, d, ³J_{HH} = 7,79 Hz, C2CH₃), 0,32 (1H, q, ³J_{HH} = 7,79 Hz, C2H)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 50,1

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 167 (br, =C-), 62,8 (OCH₂-), 18,0 (=CCH₃), 13,7 (OCH₂CH₃), 10,0 (C2CH₃), C2 n. d.

EI-MS: m/z (%) = 194 (M⁺, 3), 166 (M⁺-CHCH₃, 3), 131 (M⁺-C₄H₄B, 22), 117 (M⁺-C₅H₆B, 27), 101 (M⁺-C₅H₆BO, 43), 73 (M⁺-C₇H₁₀BO, 54), 45 (OEt⁺, 98), 28 (CHCH₃⁺, 100)

b) 1,3-Di*t*butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol (**1h**)

Ansatz: 9,69 g (50,0 mmol) C₁₀H₂₀B₂O₂ (**1g**)
58,8 ml (100,0 mmol) *t*BuLi (1,7 M in Pentan)
20 ml Pentan

Durchführung analog Versuch 1.

Ausbeute: 6,29 g (28,8 mmol) 58 %

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit, riecht aromatisch, raucht an der Luft, Sdp. = 65 °C/5 mbar; C₁₄H₂₈B₂, M_r: 218,0 g

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 2,05 (1H, q, ³J_{HH} = 6,89 Hz, C2H), 1,94 (6H, s, =CCH₃), 1,22 (3H, d, ³J_{HH} = 6,89 Hz, C2CH₃), 1,09 (18H, s, C(CH₃)₃)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 69,9

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 177 (br, =C-), 38 (br, C2), 28,1 (C(CH₃)₃), 25 (br, C(CH₃)₃), 19,0 (C2CH₃), 16,9 (=CCH₃)

EI-MS: m/z (%) = 218 (M⁺, 7), 161 (M⁺-*t*Bu, 17), 145 (M⁺-*t*Bu,-H,-CH₃, 16), 119 (M⁺-*t*Bu,-H,-C₃H₅, 15), 81 (M⁺-*t*Bu,-C₅H₈B, 20), 57 (*t*Bu⁺, 76), 41 (C₃H₅⁺, 100)

Ergebnis: Das Diborol **1h** läßt sich analog zu Versuch 1 in moderater Ausbeute darstellen.

VERSUCH 3: Darstellung von (η^5 -1,3-Di*t*butyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)-(η^6 -toluol)rhodium (**3c**) aus **1a**

a) Umsetzung von **1a** mit 1 eq *t*BuLi

Ansatz:	340 mg	(0,87 mmol)	$[(C_2H_4)_2RhCl]_2$
	210 mg	(1,75 mmol)	$C_7H_{14}B_2$ (1a)
	1,2 ml	(1,75 mmol)	<i>t</i> BuLi (1,5 M in Pentan)
	10 ml		THF
	10 ml		Toluol

Zur THF-Lsg. von **1a** gibt man bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ *t*BuLi zu und läßt noch eine $\frac{1}{2}$ h bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ weiterrühren. Diese Lösung wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Suspension aus Toluol und Bisethenrhodiumchlorid-Dimer getropft. Nach Auftauen über Nacht entfernt man die flüchtigen Bestandteile im HV und sublimiert **3c** bei $90\text{ }^\circ\text{C}/5\cdot 10^{-2}$ mbar oder chromatographiert mit Hexan über Al_2O_3 ($\varnothing = 2\text{ cm}$, $l = 5\text{ cm}$).

Ausbeute: 322 mg (0,81 mmol) 46 %

Eigenschaften: gelb, kristallin, an der Luft kurze Zeit stabil, Sbl. = $90\text{ }^\circ\text{C}/5\cdot 10^{-2}$ mbar, Zers. = $110\text{ }^\circ\text{C}$; $C_{20}H_{33}B_2Rh$, M_r : 398,0 g

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 5,41$ (2H, t, $^3J_{HH} = 5,87\text{ Hz}$, *m*-CH_{ar}), 5,31 (2H, d, $^3J_{HH} = 5,87\text{ Hz}$, *o*-CH_{ar}), 5,11 (1H, t, $^3J_{HH} = 5,87\text{ Hz}$, *p*-CH_{ar}), 3,81 (1H, s, C2H), 1,80 (6H, s, =CCH₃), 1,56 (3H, s, C_{ar}CH₃), 1,36 (18H, s, C(CH₃)₃)

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 31,9$

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 113$ (br, =C–), 109,6 (d, $^1J_{RhC} = 3,67\text{ Hz}$, C_{ar}CH₃), 98,1 (d, $^1J_{RhC} = 3,66\text{ Hz}$, *o*- oder *m*-C_{ar}), 96,2 (d, $^1J_{RhC} = 4,27\text{ Hz}$, *o*- oder *m*-C_{ar}), 92,4 (d, $^1J_{RhC} = 4,27\text{ Hz}$, *p*-C_{ar}), 77 (br, C2), 32,4 (C(CH₃)₃), 19,3 (=CCH₃), 16,5 (C_{ar}CH₃), C(CH₃)₃ n. d.

EI-MS: m/z (%) = 398 (M^+ , 100), 341 ($M^+ - tBu$, 16), 286 ($M^+ - 2C_4H_8$, 13)

C,H-Analyse: ber.: C 60,36 %, H 8,36 %, B 5,43 %, Rh 25,85 %
gef.: C 60,39 %, H 8,07 %

Ergebnis: Bei der Umsetzung von **1a** mit *t*BuLi in Gegenwart von $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ und Toluol entsteht das Sandwich **3c** durch zweifachen Me/*t*Bu-Austausch in guter Ausbeute und nicht das erwartete **3a**.

b) Umsetzung von **1a** mit 2 eq *t*BuLi

Ansatz:	400 mg	(1,03 mmol)	$[(C_2H_4)_2RhCl]_2$
	240 mg	(2,00 mmol)	$C_7H_{14}B_2$ (1a)
	2,6 ml	(3,90 mmol)	<i>t</i> BuLi (1,5 M in Pentan)
	10 ml		THF
	20 ml		Toluol

Durchführung und Charakterisierung s. Versuch 3a).

Ausbeute: 80 mg (0,20 mmol) 10 %

Ergebnis: Eine Verdoppelung der *t*BuLi-Konzentration bringt nicht die gewünschte Ausbeutensteigerung. **3c** entsteht mit 2 eq *t*BuLi in nur 10 % Ausbeute.

VERSUCH 4: Darstellung von (η^5 -1,3-Di*t*butyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)-(η^6 -toluol)rhodium (**3c**) aus **1c** mit a) MeLi bzw. b) KH

Ansätze:

	a) MeLi (1,6 M in Et ₂ O)	b) KH
$[(C_2H_4)_2RhCl]_2$	104 mg (0,27 mmol)	368 mg (0,95 mmol)
$C_{13}H_{26}B_2$ (1c)	109 mg (0,53 mmol)	386 mg (1,89 mmol)
Base	0,33 ml (0,53 mmol)	117 mg (2,90 mmol)
THF	10 ml	10 ml
Toluol	10 ml	10 ml

a) Durchführung und Charakterisierung s. Versuch 3a).

b) **1c** wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zum KH im THF gegeben und nach einer $\frac{1}{2}$ h über eine G4-Umkehrfritte zur Rhodium-Verbindung im Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ getropft. Aufarbeitung und Charakterisierung wie Versuch 3a).

Ausbeuten: a) 85 mg (0,21 mmol) 40 %
b) 150 mg (0,38 mmol) 20 %

Ergebnis: **3c** lässt sich aus **1c** mit MeLi in gleicher Ausbeute darstellen wie bei der Darstellung aus **1a** mit 1 eq *t*BuLi. Die Synthese mit KH gelingt nur in schlechterer Ausbeute.

VERSUCH 5: Umsetzungsversuch von **1c** mit $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ zu **2c**

Ansatz: 352 mg (0,91 mmol) $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$
369 mg (1,81 mmol) $C_{13}H_{26}B_2$ (**1c**)
20 ml THF

Zum Bisethenrhodiumchlorid-Dimer im THF gibt man bei R.T. **1c**, rührt 18 h, filtriert und entfernt das LM. Die in C_6D_6 lösliche, Bor-freie Verbindung lässt sich auch über 1H -NMR- und EI-MS-Untersuchungen nicht charakterisieren.

1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 1,6$ (s), 1,5 (s), 1,4 (s) im Verhältnis ~1 : 3 : 1

EI-MS: m/z (%) = 250 (4), 57 (100)

Ergebnis: **2c** lässt sich nicht darstellen, da das eingesetzte 2,3-Dihydro-1,3-diborol **1c** zu reaktiv ist.

VERSUCH 6: Umsetzungen von $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ und Toluol mit **1a** und diversen Basen**Ansätze:**

	$[(C_2H_4)_2RhCl]_2$	$C_7H_{14}B_2$ (1a)	Base	Toluol	THF
a) <i>n</i> BuLi	380 mg (0,98 mmol)	230 mg (1,95 mmol)	1,95 mmol	20 ml	10 ml
b) MeLi	360 mg (0,92 mmol)	220 mg (1,84 mmol)	1,84 mmol	12 ml	20 ml
c) NaH	316 mg (0,81 mmol)	195 mg (1,62 mmol)	75 mg (3,13 mmol)	10 ml	10 ml
d) KH	306 mg (0,79 mmol)	235 mg (1,96 mmol)	132 mg (3,29 mmol)	10 ml	10 ml
e) ohne Base	203mg (0,52 mmol)	125 mg (1,04 mmol)	-	5 ml	5 ml
f) ohne Base	390 mg (1,00 mmol)	240 mg (2,01 mmol)	-	10 ml	-

Durchführung a), b): s. Versuch 3a).

Durchführung c), d): s. Versuch 4b).

Durchführung e): Das Bisethenrhodiumchlorid-Dimer wird in der Toluol/THF-Mischung vorgelegt und bei R.T. mit **1a** versetzt. Es tritt langsam Schwarzfärbung ein, und Indikatorpapier zeigt HCl-Entwicklung an. Aufarbeitung wie Versuch 3a).

Durchführung f): Zur Rh-Verbindung in Toluol gibt man bei -30 °C **1a** und lässt auftauen. Aufarbeitung wie Versuch 3a).

Ergebnis: Die gewünschten Verbindungen **3a** (Versuche b-f) und **3d** (Versuch a) konnten nicht erhalten werden.

VERSUCH 7: Temperaturabhängige ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen bei der Umsetzung von a) **1a** mit MeLi
 b) **1a** mit *t*BuLi
 c) **1c** mit MeLi

Ansätze:

	a) 1a mit MeLi	b) 1a mit <i>t</i> BuLi	c) 1c mit MeLi
1	142 mg (1,19 mmol)	121 mg (1,01 mmol)	148 mg (0,73 mmol)
Base	1,19 mmol	1,01 mmol	0,73 mmol
THF	10 ml	10 ml	8 ml

Die THF-Lsg. des 2,3-Dihydro-1,3-diborols **1** wird bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit der Base versetzt und nach 10 min. werden ca. 0,8 ml Reaktionslösung in ein NMR-Röhrchen transferiert. Es wird eine ^{11}B -NMR-Spektren-Kaskade von -60 bis $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Schritten aufgenommen.

^{11}B -NMR (THF, 64 MHz)

	a)	b)	c)
$-60\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-12,2$ und $-13,3$	$-8,2$ und $-9,1$	$-7,4$
$-50\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-12,2$ und $-13,4$	$-8,1$ und $-9,3$	$-7,4$
$-40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-12,2$ und $-13,4$	$-8,1$ und $-9,6$	$-7,4$
$-30\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-12,2$ und $-13,5$	$-8,1$ und $-9,7$	$-7,4$
$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-12,2$ und $-13,5$	$-8,0$ und $-9,6$	$-7,4$
$-10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-12,1$ und $-13,6$	$-8,0$ und $-9,5$	$-7,4$
$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-12,1$ und $-13,7$	$-7,9$ und $-9,5$	$-7,4$
$10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-12,1$ und $-13,7$	$-7,9$ und $-9,4$	$-7,4$
$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-12,0$ und $-13,8$	$-7,9$ und $-9,3$	$-7,4$

Ergebnis: a) + b) Der Angriff der Base erfolgt an einem Bor-Atom des Heterozyklus. Mit steigender Temperatur findet zunehmende Umlagerung zum verbrückten Diborolat **7a** bzw. **7a'** statt.
 c) Aus sterischen Gründen wird sofort das Diborolat **7c** gebildet.

VERSUCH 8: Darstellung der 2,3-Dihydro-1,3-diborolrhodiumchlorid-Dimere **2e,h,j,l****Ansätze:**

	$[(C_2H_4)_2RhCl]_2$	1	THF
a) $C_{14}H_{28}B_2$ (1h)	106 mg (0,27 mmol)	119 mg (0,55 mmol)	15 ml
b) $C_8H_{16}B_2$ (1e)	196 mg (0,50 mmol)	135 mg (1,01 mmol)	20 ml
c) $C_{10}H_{20}B_2$ (1j)	171 mg (0,44 mmol)	167 mg (1,03 mmol)	10 ml
d) $C_{14}H_{32}B_2Si_2$ (1l)	113 mg (0,29 mmol)	162 mg (0,58 mmol)	8 ml

Zur THF-Suspension des Bisethenrhodiumchlorid-Dimers gibt man das Diborol **1** bei R.T. und lässt 18 h rühren. Nach Filtration über eine G4-Umkehrfritte wird das LM im HV entfernt und der Rückstand mit Hexan an Silicagel (\varnothing 2 cm, l = 1 cm) chromatographiert.

a) Bis- $[(\eta^5-1,3\text{-di}t\text{butyl-}2,4,5\text{-trimethyl-}2,3\text{-dihydro-}1,3\text{-diborol})\text{rhodiumchlorid}]$ (**2h**)

Ausbeute: 178 mg (0,25 mmol) 91 %

Eigenschaften: gelbbrauner Feststoff; $C_{28}H_{56}B_4Cl_2Rh_2$, M_r : 712,7 g

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): δ = 1,53 (36H, s, $C(CH_3)_3$), 1,46 (12H, s, $=CCH_3$), 1,17 (6H, d, $^3J_{HH} = 4,19$ Hz, C_2CH_3), -7,87 (2H, dq, $^3J_{HH} = 4,19$ Hz, $^2J_{RhH} = 7,2$ Hz, C2H)

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64 MHz): δ = 30,6

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50 MHz): δ = 102 (br, $=C-$), 41,8 (dd, $^1J_{RhC} = 23$ Hz, $^1J_{CH} = 85$ Hz, C2), 31,1 ($C(\underline{C}H_3)_3$), 20 (br, $\underline{C}(CH_3)_3$), 16,1 ($=C\underline{C}H_3$), 14,8 ($C_2\underline{C}H_3$)

EI-MS: m/z (%) = 712 (M^+ , 9), 653 ($M^+ - tBu, -2H$, 12), 57 (tBu^+ , 65), 41 ($C_3H_7^+$, 100)

b) Bis- $[(\eta^5-1,2,3,4,5\text{-pentamethyl-}2,3\text{-dihydro-}1,3\text{-diborol})\text{rhodiumchlorid}]$ (**2e**)

Ausbeute: 260 mg (0,48 mmol) 96 %

Eigenschaften: gelbbraunes Pulver; $C_{16}H_{32}B_4Cl_2Rh_2$, M_r : 544,4 g

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): δ = 1,47 (12H, s, $=CCH_3$), 0,97 (6H, d, $^3J_{HH} = 3,9$ Hz, C_2CH_3), 0,93 (12H, s, BCH_3), -8,04 (2H, m, $^3J_{HH} = 3,9$ Hz, C2H)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): $\delta = 29,0$

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): $\delta = 101$ (br, =C–), 45 (br, C2), 14,3 (=CCH₃), 11,2 (C2CH₃), –3 (br, BCH₃)

EI-MS: m/z (%) = 544 (M⁺, 69), 258 (C₇H₁₄B₂ClRh⁺, 17), 36 (HCl⁺, 100)

c) Bis-[(η^5 -4,5-diethyl-1,2,3-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol)rhodiumchlorid] (**2j**)

Ausbeute: 250 mg (0,42 mmol) 95 %

Eigenschaften: orangefarbenes Öl; C₂₀H₄₀B₄Cl₂Rh₂, M_r: 600,5 g

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 2,24$ (4H, m, ³J_{HH} = 7,6 Hz, =CCH₂–), 2,01 (4H, m, ³J_{HH} = 7,6 Hz, =CCH₂–), 1,05 (12H, t, ³J_{HH} = 7,6 Hz, =CCH₂CH₃), 1,00 (6H, d, ³J_{HH} = 3,5 Hz, C2CH₃), 0,94 (12H, s, BCH₃), –7,98 (2H, m, ³J_{HH} = 3,5 Hz, C2H)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): $\delta = 29,5$

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): $\delta = 104$ (br, =C–), 46 (br, C2), 22,2 (=CCH₂–), 14,3 (=CCH₂CH₃), 11,1 (C2CH₃), –3 (br, BCH₃)

EI-MS: m/z (%) = 600 (M⁺, 49), 562 (M⁺-HCl, -2H, 16), 522 (M⁺-C₃H₇, -Cl, 16), 470 (M⁺-C₃H₇, -CH₃, -2HCl, 13), 111 (C₅H₇B₄⁺, 100)

d) Bis-[(η^5 -1,3-bis(trimethylsilylmethyl)-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol]rhodiumchlorid} (**2l**)

Eigenschaften: dunkelbraunes Öl; C₂₈H₆₄B₄Cl₂Rh₂Si₄, M_r: 833,1 g

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 1,54$ (12H, s, =CCH₃), 1,11 (6H, s, C2CH₃), 0,26 (4H, s, BCH₂Si), 0,11 (4H, s, BCH₂Si), 0,08 (36H, s, Si(CH₃)₃), –7,65 (2H, br, C2H)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 29 MHz): $\delta = 31$

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): $\delta = 99$ (br, =C–), 39,7 (d, ¹J_{RhC} = 25 Hz, C2), 15,0 (=CCH₃), 12,0 (C2CH₃), 6 (br, BCH₂Si), 0,8 (Si(CH₃)₃)

Ergebnis: **2e, h, j** lassen sich in hoher Ausbeute darstellen. Für weitere Umsetzungen ist eine chromatographische Reinigung nicht notwendig. **2l** lässt sich zwar darstellen und auch NMR-spektroskopisch nachweisen, jedoch nicht rein isolieren.

VERSUCH 9: Synthese von (η^5 -1,3-Di*t*butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)-(η^6 -toluol)rhodium (**3h**)

Ansatz:

228 mg	(0,32 mmol)	2h
0,43 ml	(0,64 mmol)	MeLi (1,5 M in Et ₂ O)
10 ml		Toluol

Zur Toluol-Lsg. von **2h** tropft man bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ MeLi, läßt über Nacht auftauen, filtriert über eine G4-Umkehrfritte ab und entfernt flüchtige Bestandteile im HV. Anschließend wird mit Hexan an Al₂O₃ chromatographiert (\varnothing 2 cm, l = 5 cm).

Ausbeute: 104 mg (0,25 mmol) 79 %

Eigenschaften: gelb, kristallin, an der Luft kurze Zeit stabil, Zers. $95\text{ }^\circ\text{C}$; C₂₁H₃₅B₂Rh, M_r: 412,0 g

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 5,32 (4H, m, CH_{ar}), 5,10 (1H, m, *p*-CH_{ar}), 1,88 (3H, s, C2CH₃), 1,77 (6H, s, =CCH₃), 1,54 (3H, s, C_{ar}CH₃), 1,46 (18H, s, C(CH₃)₃)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 32,3

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 110 (br, =C-), 109,6 (d, ¹J_{RhC} = 3,39 Hz, C_{ar}CH₃), 98,1 (d, ¹J_{RhC} = 3,95 Hz, σ - oder *m*-C_{ar}), 97,1 (d, ¹J_{RhC} = 3,95 Hz, σ - oder *m*-C_{ar}), 94,0 (d, ¹J_{RhC} = 4,52 Hz, *p*-C_{ar}), 33,2 (C(CH₃)₃), 23,2 (C2CH₃), 20 (br, C(CH₃)₃), 18,6 (C_{ar}CH₃), 17,2 (=CCH₃), C2 n. d.

EI-MS: *m/z* (%) = 412 (M⁺, 100), 355 (M⁺-*t*Bu, 18), 300 (M⁺-2C₄H₈, 13)

C,H-Analyse: ber.: C 61,21 % H 8,56 % B 5,24 % Rh 24,97 %
gef.: C 60,79 % H 8,80 %

Ergebnis: **3h** läßt sich in guter Ausbeute darstellen.

VERSUCH 10: Synthese von (η^5 -1,3-Di*t*butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)-(η^6 -toluol)rhodium (**3h**) aus **1e** mit *t*BuLi

Ansatz:

270 mg	(0,69 mmol)	[(C ₂ H ₄) ₂ RhCl] ₂
186 mg	(1,39 mmol)	C ₈ H ₁₆ B ₂ (1e)
0,93 ml	(1,39 mmol)	<i>t</i> BuLi (1,5 M in Pentan)
10 ml		Toluol
10 ml		THF

Durchführung analog Versuch 3a), Charakterisierung s. Versuch 9.

Ausbeute: 34 mg (0,08 mmol) 6 %

Ergebnis: **3h** lässt sich aus **1e** mit $t\text{BuLi}$ nur in sehr schlechter Ausbeute darstellen.

VERSUCH 11: Darstellungsversuch von **3e** mit a) MeLi und b) KH

Ansätze:

	a) MeLi	b) KH
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{B}_4\text{Cl}_2\text{Rh}_2$ (2e)	337 mg (0,62 mmol)	331 mg (0,61 mmol)
Base	0,88 ml (1,40 mmol)	59 mg (1,96 mmol)
Toluol	10 ml	10 ml

a) Durchführung analog Versuch 9.

b) Durchführung analog Versuch 4b).

Ergebnis: Das Sandwich **3e** lässt sich aus **2e**, Toluol und MeLi bzw. KH nicht darstellen.

VERSUCH 12: Darstellungsversuche der Sandwich-Komplexe **8a,b**

Ansätze:

	a) Furan	b) Thiophen
$[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$	196 mg (0,50 mmol)	181 mg (0,47 mmol)
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{B}_2$ (1e)	135 mg (1,01 mmol)	125 mg (0,93 mmol)
MeLi (1,6 M in Et_2O)	0,63 ml (1,01 mmol)	0,58 ml (0,93 mmol)
Heterozyklus	10 ml	10 ml

Durchführung analog Versuch 3a), die Rh-Komponente wird jedoch ohne LM vorgelegt.

a) Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man eine gelbbraune Fraktion.

Rohausbeute: 6 mg (0,02 mmol) 3 %

Eigenschaften: gelbbraunes Öl; $C_{12}H_{19}B_2ORh$, M_r : 303,8 g

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 17$

b) Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man zwei Bor-freie Fraktionen, die nicht näher charakterisiert werden konnten.

Ergebnis: Der Komplex **8b** entsteht nicht. Für **8a** findet man nur ^{11}B -NMR-spektroskopische Hinweise.

VERSUCH 13: Darstellung von (η^5 -1,3-Di*t*butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol)-(η^5 -1,3-di*t*butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diboroly)rhodium (**9**)

Ansatz:	217 mg	(0,56 mmol)	$[(C_2H_4)_2RhCl]_2$
	486 mg	(2,24 mmol)	$C_{14}H_{28}B_2$ (1h)
	0,70 ml	(1,12 mmol)	MeLi (1,6 M in Et_2O)
	20 ml		THF

Zur Suspension des Bisethenrhodiumchlorid-Dimers in 10 ml THF gibt man bei R.T. die Hälfte an **1h** zu und läßt 18 h rühren. Die zweite Hälfte von **1h** wird in 10 ml THF bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit MeLi versetzt und hierzu nach einer $\frac{1}{2}$ h die Diborol-Rh-Cl-Dimer-Lösung über eine G4-Umkehrfritte bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ getropft. Nach dem Entfernen des LM im HV chromatographiert man an Al_2O_3 mit Hexan ($\varnothing = 2\text{ cm}$, $l = 5\text{ cm}$) zwei Fraktionen.

1. Fraktion: Sandwich **9**

Ausbeute: 406 mg (0,75 mmol) 67 %

Eigenschaften: orangeroter Feststoff, Zers. $153\text{ }^\circ\text{C}$; $C_{28}H_{55}B_4Rh$, M_r : 537,9 g

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 2,01$ (3H, s, $C2CH_3^a$), $2,00$ (6H, s, $=CCH_3^a$), $1,71$ (3H, s, $=CCH_3^b$), $1,71$ (3H, s, $=CCH_3^b$), $1,28$ (18H, s, $C(CH_3)_3^b$), $1,19$ (3H, d, $^3J_{HH} = 4,84\text{ Hz}$, $C2CH_3^b$), $0,99$ (18H, s, $C(CH_3)_3^a$), $-3,80$ (1H, *pseudo-qui*, $^3J_{HH} = ^2J_{RHH} = 4,84\text{ Hz}$, $C2H^b$)
^a **1h**-H, ^b **1h**

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 36,6$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 31,8$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3^{\text{a}}$), $29,5$ ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3^{\text{b}}$), $26 + 23$ (br, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_{3}^{\text{a+b}}$), $20,0$ ($\text{C}2\underline{\text{C}}\text{H}_3^{\text{a}}$), $19,2 + 16,9$ ($=\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3^{\text{a+b}}$), $13,1$ ($\text{C}2\underline{\text{C}}\text{H}_3^{\text{b}}$), $=\text{C}^{-\text{a+b}}$ und $\text{C}2^{\text{a+b}}$ n. d.

^a 1h-H, ^b 1h

EI-MS: m/z (%) = 538 (M^+ , 54), 481 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$, 100), 424 ($\text{M}^+ - 2\text{tBu}$, 26), 368 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - 2\text{tBu}$, 45)

HR-EI-MS: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{55}\text{B}_4\text{Rh}$: 538,3731, gef.: 538,3727, $\Delta = 0,4$ mmu

2. Fraktion: Tripeldecker **10**

Ausbeute: 23 mg (0,03 mmol) 2 %

Eigenschaften: dunkelgrüner Feststoff; $\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{B}_6\text{Rh}_2$, M_r : 857,8 g

FAB-MS: m/z (%) = 856 ($\text{M}^+ - 2\text{H}$, 50), 640 ($\text{M}^+ - 1\text{h}$, 35), 537 ($9^+ - \text{H}$, 100), 481 ($9^+ - \text{tBu}$, 86)

HR-FAB-MS: ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{B}_6\text{Rh}_2$: 858,5000, gef.: 858,4952, $\Delta = 4,8$ mmu

Ergebnis: Das Diborol–Rh–Diborolyl-Sandwich **9** kann in akzeptabler Ausbeute neben dem Tripeldecker **10** dargestellt werden. Letzterer lässt sich aber nur massenspektrometrisch nachweisen.

VERSUCH 14: Umsetzungsversuch von **2j** mit Phenyldichlorboran zum Carboran **11**

Ansatz:	390 mg (0,65 mmol)	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Rh}_2$ (2j)
	124 mg (0,78 mmol)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$
	15 ml	Toluol

2j wird in Toluol bei -75 °C mit Phenyldichlorboran versetzt. Nach langsamem Auftauen wird für 3 h auf 65 °C erwärmt. NMR-spektroskopische Untersuchungen des im HV getrockneten Rückstandes geben keine Hinweise auf die Entstehung eines Carborans. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigen die Signale bei 30 ppm eingesetztes Dimer **2j** und bei 54 ppm $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): nicht aussagekräftig

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 54$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$), 30 (**2j**)

Ergebnis: Das Carboran **11** kann nicht durch Spaltung von **2j** mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ synthetisiert werden.

VERSUCH 15: Überkappingsversuch von **2j** mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ zu **12**

Ansatz:	131 mg (0,22 mmol)	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Rh}_2$ (2j)
	0,44 ml (0,44 mmol)	$\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (1 M)
	20 ml	Hexan

2j in Hexan wird mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ bei R.T. für 15 min gerührt, und anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Die beim Chromatographieren an Silicagel mit Hexan ($\varnothing = 2$ cm, $l = 1$ cm) erhaltene braune Fraktion ist Bor-frei. Der auf der Säule verbleibende Rückstand erweist sich als elementares Rhodium.

Ergebnis: Das Carboranylrhodiumchlorid-Dimer **12** wird nicht durch Überkapping von **2j** erhalten.

VERSUCH 16: Darstellungsversuche der $\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_3\text{B}_2\text{R}_5)$ -Komplexe **5c,l****Ansätze:**

	a) $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{B}_2$ (1c)	b) $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{Si}_2$ (1l)
Cp^*Li	181 mg (1,27 mmol)	227 mg (1,58 mmol)
FeCl_2	161 mg (1,27 mmol)	201 mg (1,58 mmol)
1	260 mg (1,27 mmol)	442 mg (1,58 mmol)
MeLi (1,6 M in Et_2O)	0,80 ml (1,27 mmol)	0,98 ml (1,58 mmol)
THF	25 ml	15 ml

Cp^*Li und FeCl_2 läßt man 1 h bei R.T. in 10 ml THF rühren und kühlt die Reaktionsmischung anschließend auf -196 °C ab. **1** wird im restlichen THF bei -60 °C mit MeLi versetzt, eine weitere $\frac{1}{2}$ h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend zum Cp^*FeCl_x -Reaktionsgemisch gegeben. Nach dem Auftauen werden flüchtige Komponenten im HV entfernt und an Silicagel mit Hexan ($\varnothing = 2$ cm, $l = 3$ cm) chromatographiert.

a) **13**

Ausbeute: 231 mg

Eigenschaften: rotbrauner Feststoff, $C_{24}H_{42}B_2Fe$, M_r : 408,1 g

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 1,72$ (15H, s, $C(CH_3)_5$), 1,60 (9H, s, $C(CH_3)_3$), 1,48 (9H, s, $C(CH_3)_3$), 1,46 (6H, s, $=CCH_3$), -8,8 (1H, s, FeH), =CH n. d.

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = \sim 63$ (~2B), $\sim 34,5$ (~3B), $\sim 0,5$ (~4B)

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta =$ kein Carben-Komplex

EI-MS: m/z (%) = 408 (**13**⁺, 61), 352 (**13**⁺- C_4H_8 , 17), 326 ($Cp^*_2Fe^+$, 97), 41 ($C_3H_5^+$, 100)

b) zwei Fraktionen

1. Fraktion:

Ausbeute: 290 mg

Eigenschaften: dunkelgrüner Feststoff, $C_{24}H_{46}B_2FeSi_2$, M_r : 468,3 g

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 2,69$ (s), 1,88 (s), 1,66 (s), 0,08 (s) im Verhältnis $\sim 3 : 12 : 15 : 50$

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 69$ (**1I**)

EI-MS: m/z (%) = 484 (**5I**⁺+O, 1), 468 (**5I**⁺, 1), 326 ($Cp^*_2Fe^+$, 100)

2. Fraktion:

Eigenschaften: brauner Feststoff

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): paramagnetische Verbindung, $\delta = 1,7$ (br), 1,2 (br), 0,9 (br), 0,3 (br) im Verhältnis $\sim 10 : 3 : 2 : 3$

Ergebnis: Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten beim Darstellungsversuch von **5c** führen zum 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Komplex **13**. Das Sandwich **5I** entsteht in so geringer Menge, daß nur ein massenspektrometrischer Hinweis gefunden werden kann.

VERSUCH 17: Darstellungsversuch der Oligodecker **4h** durch Erhitzen von **3h**

Ansatz: 3 mg (7 μ mol) $C_{21}H_{35}B_2Rh$ (**3h**)

Der Sandwich-Komplex **3h** wird für 3 h im Trockenschrank auf 150 °C erhitzt, danach der schwarze Rückstand im HV getrocknet und massenspektrometrisch untersucht.

FAB-MS: m/z (%) = 1210 (**14**⁺-H, 11), 1143 (**14**⁺-B*t*Bu, 9), 1086 (**14**⁺-B*t*Bu,-*t*Bu, 7), 412 (**3h**⁺, 100), 355 (**3h**⁺-*t*Bu, 19)

Ergebnis: Statt der erwarteten Oligodecker **4h** entsteht vermutlich der Tetradecker **14**, wobei an einem 2,3-Dihydro-1,3-diborolyli-Liganden formal eine *t*Bu-Gruppe durch einen Tolyrest ausgetauscht ist.

VERSUCH 18: Aufstockungsversuch von **3c** zu **4c**

Ansatz: 54 mg (0,14 mmol) C₂₀H₃₃B₂Rh (**3c**)

3c wird eine ½ h unter einem Stickstoffstrom auf 160 °C erhitzt und der schwarze Rückstand massenspektrometrisch untersucht.

FAB-MS: m/z (%) = 398 (**3c**⁺, 100), 341 (**3c**⁺-*t*Bu, 37) neben Peaks in sehr geringer Intensität mit $m/z > 468$, jedoch nicht $m/z = 704$ (**4c**⁺, n = 2) oder 1010 (**4c**⁺, n = 3)

Ergebnis: Neben verbliebenem Edukt **3c** kann kein gewünschter Oligodecker **4c** gefunden werden.

VERSUCH 19: Darstellungsversuch des Sandwich-Komplexes **15**

Ansatz: 246 mg (0,63 mmol) [(C₂H₄)₂RhCl]₂
258 mg (1,27 mmol) C₁₃H₂₆B₂ (**1c**)
186 mg (1,45 mmol) Naphthalin
0,79 ml (1,27 mmol) MeLi (1,6 M in Et₂O)
20 ml THF

Durchführung analog Versuch 3a). Die Rh-Komponente wird jedoch mit dem Naphthalin in THF vorgelegt. Durch Chromatographie erhält man zwei Bor-freie Fraktionen.

Ergebnis: In der ersten Fraktion kann durch EI-MS- und ¹H-NMR-Untersuchungen Naphthalin nachgewiesen werden. Die zweite Fraktion kann durch ¹H-NMR-Spektroskopie nicht charakterisiert werden.

VERSUCH 20: Darstellungsversuch der Oligomere **6e,j**a) **6e**

Ansatz:	114 mg	(0,29 mmol)	$[(C_2H_4)_2RhCl]_2$
	39 mg	(0,29 mmol)	$C_8H_{16}B_2$ (1e)
	0,18 ml	(0,29 mmol)	MeLi (1,6 M in Et_2O)
	10 ml		THF

Durchführung analog Versuch 3a). $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ wird jedoch ohne LM vorgelegt.

b) **6j**

Ansatz:	88 mg	(0,15 mmol)	$C_{20}H_{40}B_4Cl_2Rh_2$ (2j)
	0,18 ml	(0,29 mmol)	MeLi (1,6 M in Et_2O)
	10 ml		Et_2O

2j wird in Et_2O auf -35 °C gekühlt und mit MeLi versetzt. Nach Auftauen und Abfiltrieren wird das LM im HV entfernt.

Ergebnis: Sowohl massenspektrometrische Untersuchungen des Rohprodukts als auch säulenchromatographische Aufarbeitungen geben keine Hinweise auf das Entstehen der Oligomere **6e,j**.

VERSUCH 21: Erhitzen von **9** zur gezielten Darstellung des Tripeldeckers **10**

a) in Toluol

Ansatz:	58 mg	(0,11 mmol)	$C_{28}H_{55}B_4Rh$ (9)
	5 ml		Toluol

9 wird in Toluol langsam auf 135 °C Ölbadtemperatur erwärmt und dort für 5 h gehalten. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand säulenchromatographisch mit Hexan an Al_2O_3 ($\varnothing = 2\text{ cm}$, $l = 5\text{ cm}$) aufgearbeitet.

b) in Mesitylen

Ansatz: 11 mg (0,02 mmol) $C_{26}H_{55}B_4Rh$ (**9**)
5 ml Mesitylen

9 wird in Mesitylen für ½ h auf 170 °C erwärmt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile untersucht man den Rückstand NMR-spektroskopisch.

Ergebnis: a) Die orangerote Fraktion ist quantitativ zurückgewonnenes Edukt **9**.
b) Der Rückstand ist Bor-frei und kann nicht näher charakterisiert werden.

VERSUCH 22: Darstellung von **17** und **16h**

a) $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\text{-}(\eta^5\text{-1,3-dibutyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl})\text{rhodiumhydrid}$ (**17**)

Ansatz: 374 mg (0,57 mmol) $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$
419 mg (1,15 mmol) $C_{14}H_{28}B_2$ (**1h**)
273 mg (1,17 mmol) Cp^*Li
8 ml THF

Zur THF-Suspension des Bisethenrhodiumchlorid-Dimers gibt man bei R.T. das Diborol **1h** und läßt 18 h rühren. Über eine G4-Umkehrfritte filtriert man direkt in bei -18 °C vorgelegtes Cp^*Li . Nach Entfernen des LM im HV chromatographiert man an Al_2O_3 mit Hexan ($\varnothing = 2$ cm, $l = 5$ cm) und erhält drei Fraktionen. Die erste, orangebraune ist das Produkt **17**. Die weiteren Fraktionen (braungelb, grünbraun) waren Bor-frei und konnten nicht näher charakterisiert werden.

1. Fraktion: **17**

Ausbeute: 636 mg (1,39 mmol) 73 %

Eigenschaften: orangebraun, kristallin, an der Luft kurze Zeit stabil, Zers. 83 – 88 °C;
 $C_{24}H_{43}B_2Rh$, M_r : 456,1 g

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 1,59$ (6H, s, =CCH₃), 1,57 (3H, s, C₂CH₃), 1,55 (15H, s, C₅(CH₃)₅), 1,43 (18H, s, C(CH₃)₃), -11,90 (1H, d, $^1J_{RhH} = 23$ Hz, RhH)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): $\delta = 23,0$

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): $\delta = 98,2$ (d, $^1J_{\text{RhC}} = 5,45$ Hz, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), $97,7$ (d, $^1J_{\text{RhC}} = 5,45$ Hz, =C–), $33,4$ (C($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃), $21,5$ (C2 $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 20 (br, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), $15,6$ (=C $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $10,0$ (C₅($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₅), C2 n. d.

EI-MS: m/z (%) = 456 (M⁺, 21), 398 (M⁺-tBu,-H, 39), 383 (M⁺-tBu,-CH₃,-H, 12), 355 (M⁺-tBu,-C₃H₈, 14), 342 (M⁺-2C₄H₈, 35), 238 (Cp^{*}Rh⁺, 39), 43 (C₃H₇⁺, 100)

HR-FAB-MS: ber. für C₂₄H₄₃B₂Rh: 456,2606, gef.: 456,2678, $\Delta = 7,2$ mmu

Ergebnis: **17** entsteht neben nicht charakterisiertem Nebenprodukt. Erwartetes **16^{*h}** kann nicht nachgewiesen werden.

b) (η^5 -Cyclopentadienyl)-(η^5 -1,3-di t butyl-2,4,5-trimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborol)rhodium (**16h**)

Ansatz:	203 mg	(0,52 mmol)	[(C ₂ H ₄) ₂ RhCl] ₂
	228 mg	(1,04 mmol)	C ₁₄ H ₂₈ B ₂ (1h)
	69 mg	(1,04 mmol)	CpH
	151 mg	(6,29 mmol)	NaH
	20 ml		THF

Zur Suspension des Bisethenrhodiumchlorid-Dimers in 10 ml THF gibt man bei R.T. das Diborol **1h** und lässt 18 h rühren. Über eine G4-Umkehrfritte filtriert man in bei –18 °C vorgelegtes CpNa, welches *in situ* aus NaH in 10 ml THF und CpH bei R.T. dargestellt wird. Nach dem Entfernen des LM im HV chromatographiert man an Al₂O₃ mit Hexan ($\varnothing = 2$ cm, $l = 7$ cm) und erhält drei Fraktionen.

1. Fraktion: **16h**

Ausbeute: 204 mg (0,53 mmol) 51 %

Eigenschaften: gelbbrauner Feststoff; C₁₉H₃₃B₂Rh, M_r: 386,0 g

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 4,72$ (5H, s, C₅H₅), $1,79$ (6H, s, =CCH₃), $1,42$ (18H, s, C(CH₃)₃), $1,14$ (3H, d, $^3J_{\text{HH}} = 4,5$ Hz, C2CH₃), $-6,68$ (1H, dq, $^3J_{\text{HH}} = 4,5$ Hz, $^2J_{\text{RH}} = 7,3$ Hz, C2H)

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): $\delta = 26,5$

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): $\delta = 85,0$ (d, $^1J_{\text{RhC}} = 5,5$ Hz, C₅H₅), $33,4$ (C($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₃), C2, C2 $\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$, =C $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ und =C $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ nicht zuzuordnen

HR-EI-MS: m/z (%) = 386 (M^+ , 100), 327 ($M^+ - tBu, -2H$, 60), 313 ($M^+ - tBu, -CH_3, -H$, 60), 299 ($M^+ - tBu, -2CH_3$, 22), 285 ($M^+ - C_4H_8, -3CH_3$, 46), 271 ($M^+ - H, -2tBu$, 46), 233 (Cp_2Rh^+ , 27), 168 ($CpRh^+$, 34)
ber. für $C_{19}H_{33}B_2Rh$: 386,1824, gef.: 386,1848, $\Delta = 2,4$ mmu

2. Fraktion:

Ausbeute: 129 mg

Eigenschaften: roter Feststoff

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 4,82$ (C_5H_5)

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 87,9$ (d, $^1J_{RhC} = 3,81$ Hz, C_5H_5)

FAB-MS: $m/z = 817$ (90), 598 (28), 440 (58), 154 (100)

3. Fraktion:

Ausbeute: 118 mg

Eigenschaften: grüner Feststoff

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta =$ nicht interpretierbar, viel Schliffett, etwas LM

^{11}B -NMR (C_6D_6 , 64 MHz): $\delta = 17,7$ (bifacial koordiniertes Diboroly)l)

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta =$ kein Cp, ~ 32 , ~ 24 , ~ 15

Ergebnis: **16h** kann nur verunreinigt isoliert werden. Daneben entstehen ein roter Feststoff unbekannter Zusammensetzung und vermutlich ein Mehrfachdecker.

VERSUCH 23: Darstellungsversuche von **16a** bzw. **16*a**

Ansätze:

	a) 16a (R = H)	b) 16*a (R = Me)
$(CpR_5)Rh(C_2H_4)_2$	44 mg (0,13 mmol)	70 mg (0,24 mmol)
$C_7H_{14}B_2$ (1a)	16 mg (0,13 mmol)	29 mg (0,24 mmol)
THF	5 ml	12 ml

Die Edukte werden im THF für 2 h am Rückfluß gerührt und anschließend wird das LM im HV entfernt.

Ergebnis: Es konnte jeweils nur das Edukt $(CpR_5)Rh(C_2H_4)_2$ isoliert werden.

VERSUCH 24: Darstellungsversuche für **16a,c****Ansätze:**

	a) C ₇ H ₁₄ B ₂ (1a)	b) C ₁₃ H ₂₆ B ₂ (1c)
CpRh(C ₂ H ₄) ₂	130 mg (0,40 mmol)	116 mg (0,35 mmol)
1	48 mg (0,40 mmol)	72 mg (0,35 mmol)
LM	50 ml Hexan	20 ml THF

Die Edukte werden im LM für 4 h bestrahlt und anschließend wird das LM im HV entfernt.

Ergebnis: In beiden Versuchen konnte nur die nicht umgesetzte Rh-Komponente isoliert werden.

VERSUCH 25: Reaktion von **17** mit CpCo(C₂H₄)₂ zu **18**

Ansatz:

176 mg	(0,39 mmol)	C ₂₄ H ₄₃ B ₂ Rh (17)
136 mg	(0,75 mmol)	CpCo(C ₂ H ₄) ₂
6 ml		Hexan

In Hexan gelöst wird **17** bei R.T. zum Jonas-Reagenz gegeben und 18 h gerührt. Eine GC/MS-Analyse der Reaktionslösung zeigt vier Produkte, die durch eine präparative Säule (Ø = 2 cm, l = 8 cm, Al₂O₃, Hexan) in der Anzahl bestätigt werden konnten. Man erhält eine gelbgrüne (1), eine orangefarbene (2) und zwei dunkelgrüne (3, 4) Fraktionen. GC/MS-Analysen zeigen, daß die vier Fraktionen nicht rein sind, sondern aus mehreren Verbindungen bestehen. **18** konnte nicht isoliert werden.

GC/MS: (Hexan/30 kPa) aus der Reaktionslösung:
 Retentionszeit: 5,4 min (17 %), **Cp₂Co**
m/z (%) = 189 (M⁺, 42), 124 (M⁺-Cp, 36), 59 (Co⁺, 100), 39 (C₃H₃⁺, 49)
 Retentionszeit: 8,2 min (23 %), **Cp*CoCp**
m/z (%) = 245 (M⁺-CH₂, 37), 229 (M⁺-2CH₃, 44), 189 (Cp₂Co⁺, 19), 124 (M⁺-Cp*, 43), 59 (Co⁺, 100)

Retentionszeit: 14,6 min (15 %), **17**

m/z (%) = 400 (M^+ -*t*Bu, 12), 342 (M^+ -2*t*Bu,-H, 25), 238 (Cp^*Rh^+ , 14), 41 ($C_3H_5^+$, 100)

Retentionszeit: 20,0 min (43 %), **18**

m/z (%) = 523 (M^+ -*t*Bu, 88), 303 (Cp^*RhCp , 24), 124 ($CpCo^+$, 100), 59 (Co^+ , 30)

Ergebnis: Die Umsetzung von **17** mit $CpCo(C_2H_4)_2$ führt zu dem gewünschten Tripeldecker **18**, der jedoch nicht isoliert werden konnte.

VERSUCH 26: Umsetzung von **17** mit MeLi/FeCl₂

Ansatz:	387 mg	(0,85 mmol)	$C_{24}H_{43}B_2Rh$ (17)
	228 mg	(1,80 mmol)	FeCl ₂
	0,53 ml	(0,85 mmol)	MeLi (1,6 M in Et ₂ O)
	15 ml		Hexan

17 wird in Hexan bei -30 °C mit MeLi für ¾ h gerührt und anschließend zum FeCl₂ transferiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird mit Hexan über eine G4-Umkehrfritte extrahiert.

Ausbeute: 40 mg (0,04 mmol) 10 %

¹¹B-NMR (C₆D₆, 64 MHz): δ = 23 (**17**), 17 (**19**) im Verhältnis 4 : 3

FAB-MS: m/z (%) = 854 (**19**⁺-2C₄H₈, 5), 721 (**19**⁺-Cp^{*},-2C₄H₇, 24), 707 (**19**⁺-Cp^{*},-CH₂,-2C₄H₇, 10), 637 (**19**⁺-Cp^{*},-6CH₂,-2C₄H₇, 13), 456 (**17**⁺, 100), 398 (**17**⁺-*t*Bu,-H, 55), 341 (**17**⁺-H,-2*t*Bu, 23), 238 (Cp^*Rh^+ , 20)

Ergebnis: ¹¹B-NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen lassen vermuten, daß **19** entstanden ist. Der Tetradecker konnte jedoch nicht rein isoliert werden.

VERSUCH 27: Umsetzung von **17** mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Ansatz:

337 mg	(0,74 mmol)	$\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{Rh}$ (17)
350 mg	(1,79 mmol)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
20 ml		Mesitylen

Die Edukte werden im Mesitylen für 4 h auf 165 °C erhitzt, und nach dem Abkühlen wird das LM im HV entfernt.

Ausbeute: 371 mg

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): δ = paramagnetische Substanz

FAB-MS: m/z (%) = 854 (60)

FT-IR (Hexan): ν_{CO} = 1930 cm^{-1} (schwach, endständiges CO), 1734 cm^{-1} (mittel, μ^3 -verbrücktes CO)

Ergebnis: Es entstehen weder **19** noch **19(H)₂**.

6 Verwendete Abkürzungen

3z/2e	Dreizentren-Zweielektronen
ar	aromatisch
ber.	berechnet
eq	(Mol-)Äquivalente
FT-IR	Fourier-transformierte Infrarot-Spektroskopie
GC/MS	massenspektrometrisch gekoppeltes Gaschromatogramm
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
HV	Hochvakuum (10^{-2} bis 10^{-3} mbar)
l	Länge
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
M	Molar
<i>m-</i>	<i>meta-</i>
Mes	Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl
min	Minute(n)
M_r	Formelgewicht
MS	Massenspektrometrie (EI = Elektronenstoßionisation, FAB = Fast Atom Bombardment, HR = hochaufgelöst, m/z = Masse/Ladungszahl)
NMR	Kernresonanzspektroskopie (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qui = Quintett, m = Multiplett, br = breit, ppm = parts per million, n. d. = nicht detektiert, J = Kopplungskonstante, Hz = Hertz)
<i>o-</i>	<i>ortho-</i>
<i>p-</i>	<i>para-</i>
R.T.	Raumtemperatur
Sbl.	Sublimationspunkt
Sdp.	Siedepunkt
TG	Thermogravimetrogramm
Zers.	Zersetzung
∅	Durchmesser

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1898**, 19, 158.
- [2] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- [3] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [4] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1954**, 9b, 503.
- [5] H. C. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1969.
- [6] R. Criegee, G. Schröder, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 70.
- [7] W. Hübel, E. H. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 10, 250.
- [8] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, 10b, 665.
- [9] P. L. Timms, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 18, 1033.
- [10] 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.
- [11] a) D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, 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.
- [12] a) W. Siebert, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 895; *Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 857;
b) W. Siebert, J. Edwin, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 917; *Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 868;
c) W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 301;

- d) H. Wadepohl, Dissertation Universität Marburg **1982**;
- e) J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadepohl, *Organometallics* **1983**, 2, 1666;
- f) 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;
- g) W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 924; *Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 943;
- h) W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 947.
- [13] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 358; *Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 351.
- [14] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Krauss, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5479.
- [15] a) W. M. Lamanna, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 108, 2096;
b) W. M. Lamanna, W. B. Gleason, D. Britton, *Organometallics* **1987**, 6, 1583.
- [16] a) W. Siebert, *Autumn Meet. Chem. Soc. Warwick* **1978**;
b) W. Siebert, W. Rothermel, C. Böhle, C. Krüger, D. J. Brauer, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 1014; *Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 949.
- [17] a) R. N. Grimes, *Autumn Meet. Chem. Soc. Warwick* **1978**;
b) R. N. Grimes, *Coord. Chem. Rev.* **1979**, 28, 47.
- [18] W. Siebert, *Eur. Inorg. Chem. Symp. 3rd* **1978**.
- [19] M. W. Whiteley, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 464; *Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 453.
- [20] T. Kuhlmann, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 167.
- [21] 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;
c) W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 187.
- [22] W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1345.

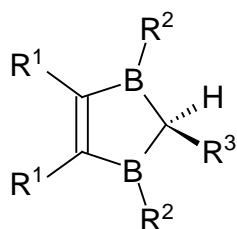
- [23] a) R. Hettrich, Dissertation Universität Heidelberg **1992**;
b) A. Feßenbecker, A. Hergel, R. Hettrich, V. Schäfer, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2205.
- [24] W. Siebert, R. Hettrich, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 215; *Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 203.
- [25] a) M. Kaschke, Dissertation Universität Heidelberg **1995**;
b) R. Hettrich, M. Kaschke, H. Wadepohl, W. Weinmann, M. Stephan, H. Pritzkow, W. Siebert, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 487.
- [26] a) T. Müller, M. Kaschke, M. Strauch, A. Ginsberg, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1685;
b) T. Müller, Dissertation Universität Heidelberg **1999**.
- [27] B. Bach, Diplomarbeit Universität Heidelberg **1999**.
- [28] a) K. Geilich, Dissertation Universität Heidelberg **1986**;
b) K. Geilich, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 671.
- [29] a) S. Huck, Dissertation Universität Heidelberg **1997**;
b) S. Huck, A. Ginsberg, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 571, 107.
- [30] W. Siebert, U. Ender, W. Herter, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 326.
- [31] G. Knörzer, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 15.
- [32] T. Müller, persönliche Mitteilung.
- [33] a) G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby, A. J. Rutkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5190;
b) G. F. Hennion, P. A. McCusker, A. J. Rutkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 617;
c) P. A. McCusker, J. V. Marra, G. F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1924.
- [34] a) G. W. Kramer, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, 1;
b) E. Negishi, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6757.

- [35] a) A. Maderna, Dissertation Universität Heidelberg **1997**;
b) A. Maderna, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1664; *Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1501.
- [36] a) C. Ester, geplante Dissertation Universität Heidelberg **2000**;
b) C. Ester, A. Maderna, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, im Druck.
- [37] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag **1978**, Berlin, Heidelberg, New York, 111; Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld.
- [38] M. Schmidt, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2752.
- [39] T. Taeger, Dissertation Universität München **1977**.
- [40] a) H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049;
b) W. Becker, W. Beck, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2883.
- [41] a) J. K. Ruff, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1020;
b) B. Wrackmeyer, Dissertation Universität München **1973**.
- [42] a) H. Nöth, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 558;
b) W. Haubold, R. Schaeffer, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 513.
- [43] a) H. Nöth, H. Vahrenkamp, B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Ergebnisse;
b) W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 49;
c) H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1150;
d) H. Nöth, H. Prigge, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 338.
- [44] a) J. L. Boone, G. W. Willcockson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 311;
b) N. N. Greenwood, K. A. Hooton, J. Walker, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 21;
c) O. T. Beachley, Jr., *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 98;
d) B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3480.
- [45] M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 833.
- [46] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3353.

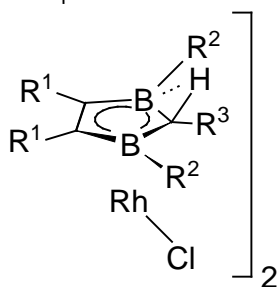
- [47] R. Schwerthöffer, Dissertation Universität München **1974**.
- [48] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press **1987**, New York, London, 521; und darin zitierte Literatur.
- [49] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner-Verlag **1993**, Stuttgart, 3. Aufl., 320.
- [50] K. Geilich, K. Stumpf, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 911.
- [51] G. E. Herberich, *Comp. Organomet. Chem. II*, Pergamon Press **1995**, Oxford, Vol. 1, 197; Eds.: E. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson.
- [52] P. Binger, J. Haas, G. Glaser, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1927.
- [53] M. G. B. Drew, S. M. Nelson, M. Sloan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1484.
- [54] zitiert in: L. R. Bateman, P. M. Maitlis, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7292.
- [55] L. Walz, P. Scheer, *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 640.
- [56] P. Doppelt, L. Ricard, V. Weigel, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1039.
- [57] a) E. A. Ganja, T. B. Rauchfuss, C. L. Stern, *Organometallics* **1991**, *10*, 270;
b) L. Shifang, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **1992**, *11*, 3497.
- [58] K. J. Chase, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3957.
- [59] a) T. Kuhlmann, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 994; *Int. Ed. Engl.* **1984**, *24*, 965;
b) T. Kuhlmann, Dissertation Universität Heidelberg **1985**.
- [60] K. F. Wörner, J. K. Uhm, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1239.
- [61] S. T. Belt, S. B. Duckett, D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *Organometallics* **1989**, *8*, 748.
- [62] a) G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 49;
b) J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press **1978**, New York.

- [63] W. Siebert, J. Edwin, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 147; *Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 148.
- [64] H. Wadepohl, H. Römich, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2103.
- [65] a) K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513; *Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 520;
b) K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729; *Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 716.
- [66] W. Siebert, J. Edwin, H. Wadepohl, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 148; *Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 149.
- [67] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [68] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-86 Program for Crystal Structure Solution, Göttingen **1986**;
b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97 Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen **1997**.
- [69] a) R. Cramer, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 722;
b) R. Cramer, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 14.
- [70] G. Gabbert, Diplomarbeit Universität Heidelberg **1991**.
- [71] U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 743.
- [72] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 528.
- [73] A. Metz, persönliche Mitteilung.

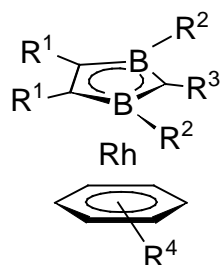
8 Verbindungsübersicht



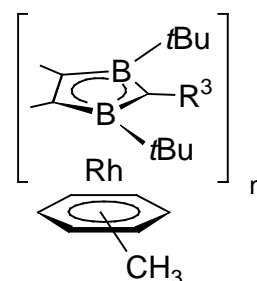
1	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
R ¹	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Et	Me
R ²	Me	OEt	<i>t</i> Bu	<i>n</i> Bu	Me	I	OEt	<i>t</i> Bu	Me	Me	Et	CH ₂ SiMe ₃
R ³	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me	CH ₂ Mes	Me	Me	Me



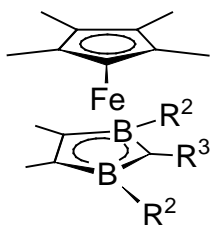
2c,e,h,j,l



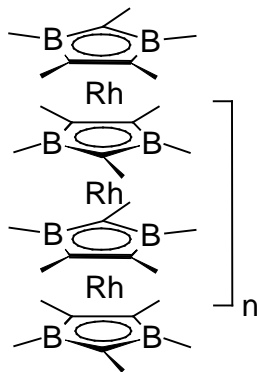
3a,c,d,e,h



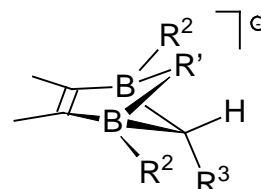
4c,h



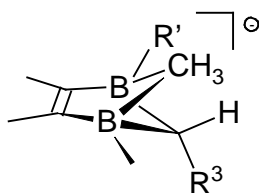
5c,l



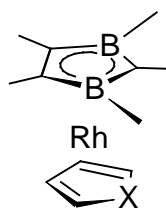
6e,j



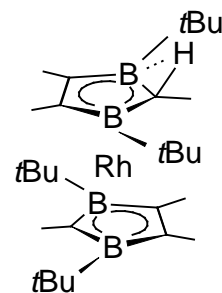
7a,c,e



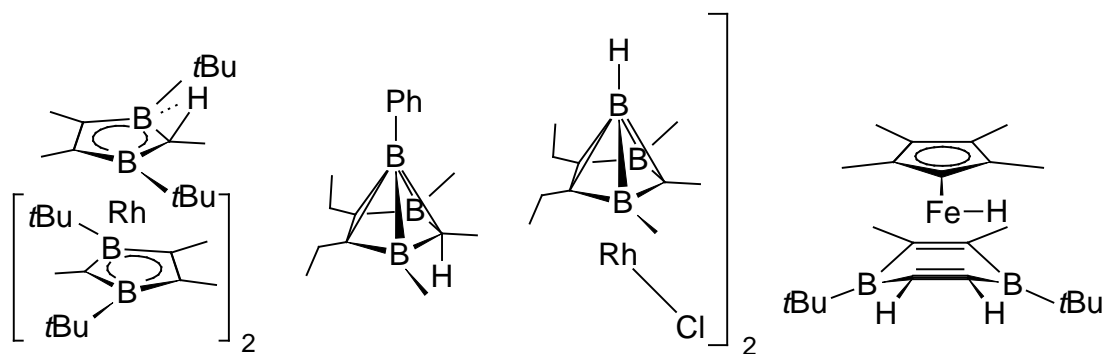
7a',e'



8
X | O S



9

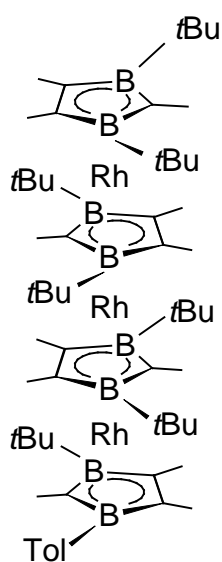


10

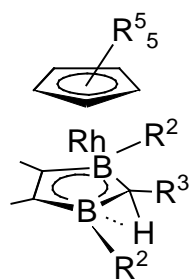
11

12

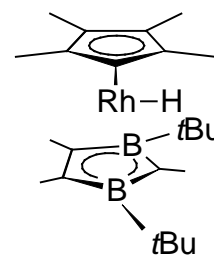
13



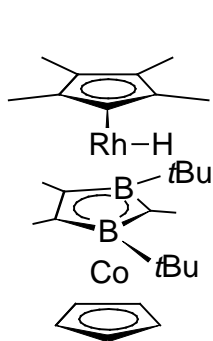
14



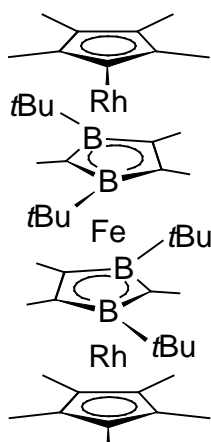
16(*)a,c,h



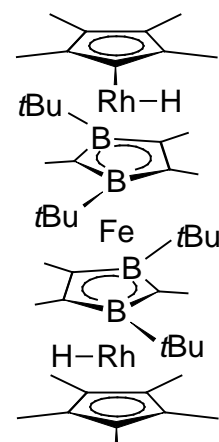
17



18



19

19(H)₂

Danksagung

Ganz herzlich bedanke ich mich bei den Angestellten der Verwaltungen und Werkstätten der chemischen Institute für Ihre Kooperations- und Hilfsbereitschaft. Namentlich erwähnen möchte ich Rosi Günthner und Marlies Kiene auf der anorganisch-chemischen Verwaltung sowie Wolfgang Mengesdorf von der Feinmechaniker-Werkstatt.

Ebenso sei den Operatoren Danuta Gutruf, Angelika Seith, Beate Termin, Dr. Martin Bluhm, Dr. Jürgen Faderl, Jann Groenewold, Dr. Jürgen Gross, Wilfried Haseloff, Rüdiger Merkel, Dr. Thomas Müller, Norbert Nieth und Dr. Ralph Rudolph für die Aufnahme der Massen-, NMR- und IR-Spektren sowie Dr. Hans Pritzkow für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen gedankt.

Weiterer Dank gebührt den (Ex-)Arbeitskreismitgliedern der AKs Siebert, Wadepohl und Enders für die freundliche Auf- und Annahme: Alexandra, Ali, Alox, Anette, Anke, Anu, AW, AZ, Kollesche Dr. Beez, Bettina, Blümchen, Chiquita, Christoph, Daniela, DME, Eva, Gebi, Gerald, Gunter, Hubert, Jann, Jürgen, Marion, Marion Goll, Matula, Melanie, Taxi Maier, Mechthild, Michael, Boxkollege Müller, Pablo, Petra Greiwe, Reinhard, Rosa, Rütze, Dr. S., Stöcki, Sven, Baby Thomas, Till, Toorsten, Traubentreter, Ulrich, Ute, dem Weis(s)'schen Bezirk, Yiqun, Zsuzsa und ZZ.

Ein ganz besonderer Dank an meine Studienkollegen Dr. Thomas von Hirschheydt mit Frau Elisabeth, Dr. Holger Hoffmann und Wolfgang (Chiquita) Lößlein für Ihre Freundschaft auch außerhalb des Labors. Vielen Dank für all die Gespräche, die weit über das Fachliche hinausgingen.

Vielen Dank an Ursula Brucker, Maren Ginsberg, Wolfgang Lößlein, Dr. Thomas Müller und Andreas Ziegler für das Durchlesen des Manuskriptes und die konstruktive Kritik.

Der größte Dank gilt meiner Familie; insbesondere meiner Frau, die mich durchs ganze Studium begleitet und unterstützt hat; meinem Sohn Marco für all die schönen Momente, durch die ich immer wieder erkennen durfte, daß es auch andere wichtige Dinge im Leben gibt; meinen Eltern und Schwiegereltern für die finanzielle und moralische Unterstützung und daß sie mir das Studium überhaupt ermöglicht haben; und nicht zuletzt meinen Freunden von Fermate.

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Achim Ginsberg