

# Zum Koordinationsverhalten eines Lewis-Base stabilisierten Phosphanylborans

Dissertation  
zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV  
Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg



vorgelegt von  
**Christine Thoms**  
aus Zeitlarn

Regensburg 2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2007 bis August 2012 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Scheer am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg angefertigt.

Promotionsgesuch eingereicht am: 24.08.2012

Tag der mündlichen Prüfung: 19.09.2012

Vorsitzender: Prof. Dr. A. Vogler

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. M. Scheer

Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. B. Dick

*Meiner Mutter und meinem Vater gewidmet*

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

---

Christine Thoms

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Dehydrokopplung von Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe mit $\ddot{U}M$ -Komplex-Katalysatoren.....	2
1.2	Bindungssituation und Strukturtypen von Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe .....	5
1.3	Möglichkeiten zur E'-E-Bindungsknüpfung.....	9
1.4	Oligomere und polymere Verbindungen der 13. und 15. Gruppe.....	10
1.5	Das ausschließlich Lewis-Base stabilisierte Phosphanylboran $PH_2BH_2NMe_3$	12
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>15</b>
3.1	Die Reaktion von $PH_2BH_2NMe_3$ mit $[CpV(CO)_4]$ .....	15
3.2	Die Reaktionen von $PH_2BH_2NMe_3$ mit $[CpM(CO)_3H]$ (mit $M = Mo, W$ ) .....	18
3.2.1	Die Reaktion von $PH_2BH_2NMe_3$ mit $[CpW(CO)_3H]$ .....	19
3.2.2	Die Reaktion von $PH_2BH_2NMe_3$ mit $[CpMo(CO)_3H]$ .....	25
3.2.2.1	$[CpMo(CO)_2(PH_2BH_2NMe_3)H]$ <b>3</b> .....	26
3.2.2.2	$[Mo(CO)_3(PH_2BH_2NMe_3)_3]$ <b>4</b> .....	30
3.2.3	Quantenchemische Betrachtung des <i>cis-trans</i> -Gleichgewichtes bei $[CpM(CO)_2(PH_2BH_2NMe_3)H]$ ( $M = Mo$ ( <b>3</b> ), $W$ ( <b>2</b> )) .....	34
3.3	Die Reaktion von $PH_2BH_2NMe_3$ mit $[CpMo(CO)_3CH_3]$ .....	35
3.4	Die Reaktion von $PH_2BH_2NMe_3$ mit $[Co_2(CO)_8]$ .....	40
3.4.1	Die Clusterverbindungen $[Co_3(CO)_9(\mu_3-PBH_2NMe_3)]$ <b>6</b> und $[Co_4(CO)_8(\mu_2-CO)_2(\mu_4-PBH_2NMe_3)_2]$ <b>7</b> .....	41
3.4.2	$[Co(CO)_3(PH_2BH_2NMe_3)_2][Co(CO)_4]$ <b>8</b> .....	48
3.5	Die Reaktion von $PH_2BH_2NMe_3$ mit $[CpMo(CO)_2]_2$ .....	52
3.6	Die Reaktionen von $PH_2BH_2NMe_3$ mit $[(Cp^RCo)_2(\mu-\eta^4:\eta^4-C_7H_8)]$ ( $Cp^R = Cp'''$ , $Cp^*$ ) .....	57
3.6.1	Die Umsetzung von $PH_2BH_2NMe_3$ mit $[(Cp'''Co)_2(\mu-\eta^4:\eta^4-C_7H_8)]$ .....	57

3.6.2	Die Umsetzung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ .....	63
3.6.2.1	$[(\text{Cp}^*\text{Co})(\mu\text{-PH}_2)]_2$ <b>11</b> .....	69
3.6.2.2	$[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_3)(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\mu\text{-H})]$ <b>12</b> .....	71
3.6.2.3	$[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{PH})(\mu\text{-H})]$ <b>13</b> .....	78
3.6.2.4	$[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-P})_2]$ <b>14</b> .....	86
3.6.2.5	$[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-CCH}_3)]$ <b>15</b> .....	89
3.6.2.6	Zusammenfassung und mechanistische Überlegungen .....	91
3.6.2.7	Thermolyse von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_3)(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\mu\text{-H})]$ <b>12</b> .....	94
3.7	Die Oligomerisation von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ .....	96
3.7.1	Der Addukt-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$ <b>16</b> .....	98
3.7.2	Das $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -stabilisierte Phosphanlyboran-Trimer <b>17</b> .....	104
3.7.3	Das $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -stabilisierte Phosphanlyboran-Hexamer <b>18</b> .....	113
3.7.4	Das $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -stabilisierte Phosphanlyboran-Tetramer <b>19</b> .....	117
3.7.5	Mechanistische Überlegungen .....	123
3.7.5.1	Reaktion mit 1:1-Stöchiometrie .....	123
3.7.5.2	Reaktion mit 1:2-Stöchiometrie .....	125
3.7.6	Diverses.....	128
3.7.6.1	Umsetzung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit nach der <i>Negishi</i> -Methode in situ generiertem $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ .....	128
3.7.6.2	Umsetzung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit katalytischen Mengen $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ ...	128
3.7.6.3	Zersetzung von <b>19</b> in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	129
3.8	Die Umsetzung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ .....	132
4	<b>Experimentelles</b> .....	<b>137</b>
4.1	Allgemeines .....	137
4.1.1	Arbeitstechnik .....	137
4.1.2	Spektroskopie .....	137
4.1.3	Evans-Methode .....	138
4.2	Ausgangssubstanzen .....	139
4.3	Die Synthese von $[\text{CpV}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$ <b>1</b> .....	140
4.4	Die Synthese von $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$ <b>2</b> .....	141

4.5	Die Synthese von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$ <b>3</b> und $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_3]$ <b>4</b> .....	142
4.6	Die Synthese von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{COCH}_3]$ <b>5</b> .....	145
4.7	Die Synthese von $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PBH}_2\text{NMe}_3)]$ <b>6</b> , $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})_2(\mu_4\text{-PBH}_2\text{NMe}_3)_2]$ <b>7</b> und $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ <b>8</b> .....	146
4.8	Die Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\text{CO})_4]$ <b>9</b> .....	148
4.9	Die Synthese von $[(\text{Cp}^*\text{Co})(\mu\text{-PH}_2)]_2$ <b>10</b> .....	149
4.10	Die Umsetzungen von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ .....	150
4.10.1	Umsetzung bei Raumtemperatur: Die Synthese von <b>11</b> , <b>12</b> , <b>13</b> und <b>14</b> ..	150
4.10.2	Thermolyse: Die Synthese von <b>13</b> , <b>14</b> und <b>15</b> .....	154
4.11	$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$ <b>16</b> .....	155
4.12	$[(\text{Cp}_2\text{Ti})_3(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-(PHBHPHBHPHBH}_2\text{NMe}_3))]$ <b>17</b> .....	156
4.13	$[(\text{Cp}_2\text{Ti})_4(\mu_4\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-(PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{NMe}_3)_2)]$ <b>18</b> .....	157
4.14	$[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-(PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{NMe}_3)_2)]$ <b>19</b> .....	157
4.15	Die Synthese von $[\text{BH}_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2][\text{VCl}_4(\text{THF})_2]$ <b>20</b> .....	158
<b>5</b>	<b>Kristallstrukturuntersuchungen</b> .....	<b>160</b>
5.1	Allgemeines .....	160
5.2	$[\text{CpV}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$ <b>1</b> .....	161
5.3	$[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$ <b>2</b> .....	162
5.4	$[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$ <b>3</b> .....	163
5.5	$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_3]$ <b>4</b> .....	164
5.6	$[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{COCH}_3]$ <b>5</b> .....	165
5.7	$[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PBH}_2\text{NMe}_3)]$ <b>6</b> .....	166
5.8	$[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-PBH}_2\text{NMe}_3)]$ <b>7</b> .....	167
5.9	$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ <b>8</b> .....	168
5.10	$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\text{CO})_4]$ <b>9</b> .....	169
5.11	$[(\text{Cp}^*\text{Co})(\mu\text{-PH}_2)]_2$ <b>10</b> .....	170
5.12	$[(\text{Cp}^*\text{Co})(\mu\text{-PH}_2)]_2$ <b>11</b> .....	171
5.13	$[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_3)(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\mu\text{-H})]$ <b>12</b> .....	172
5.14	$[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{PH})(\mu\text{-H})]$ <b>13</b> .....	173
5.15	$[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-P})_2]$ <b>14</b> .....	174

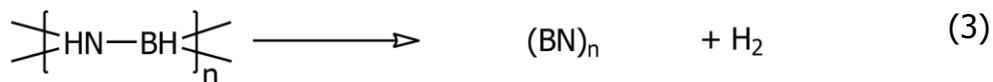
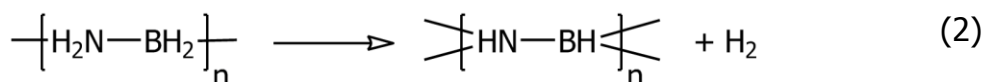
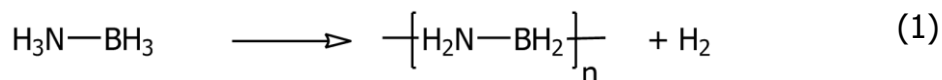
5.16	$[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-CCH}_3)]$ <b>15</b> .....	175
5.17	$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$ <b>16</b> .....	176
5.18	$[(\text{Cp}_2\text{Ti})_3(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-}(\text{PHBHPHBHPHBH}_2\text{NMe}_3))] $ <b>17</b> .....	177
5.19	$[(\text{Cp}_2\text{Ti})_4(\mu_4\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-}(\text{PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{NMe}_3)_2)]$ <b>18</b> .....	178
5.20	$[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-}(\text{PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{NMe}_3)_2)]$ <b>19</b> .....	179
5.21	$[\text{BH}_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2][\text{VCl}_4(\text{THF})_2]$ <b>20</b> .....	181
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>182</b>
6.1	Umsetzungen mit Carbonylkomplexen .....	182
6.2	Umsetzungen mit ÜM-Komplexfragmenten .....	184
6.2.1	Verwendung von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ als Reaktionspartner für $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ .....	184
6.2.2	Verwendung von in situ generiertem $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ als Reaktionspartner für $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ .....	186
6.2.3	Verwendung von $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ als Reaktionspartner für $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ .....	187
<b>7</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>188</b>
7.1	NMR-Spektren .....	188
7.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen .....	191
7.3	Indizierung von NMR-Spektren .....	192
7.4	Indizierung von IR-Spektren .....	192
7.5	Verzeichnis von nummerierten Verbindungen .....	193
7.6	Verzeichnis der Abbildungen .....	193
7.7	Verzeichnis der Tabellen .....	197
7.8	Literaturverzeichnis .....	199

# 1 Einleitung

In der letzten Dekade verlagerte sich der Schwerpunkt innerhalb des Bereichs der Forschung in der Chemie der Elemente der 13. und 15. Gruppe. Waren es früher noch Interessen bezüglich der isoelektronischen Analogie zu Kohlenwasserstoffverbindungen oder auch der Ansporn, Verbindungen der schweren Homologen der 13. und 15. Gruppe mit direkten E'-E-Bindungen darzustellen, so konzentriert sich heute ein großer Teil der Forschung auf die Möglichkeit Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe auf ihr Potential als Wasserstoffspeichermaterialien zu untersuchen.

Angesichts der limitierten Menge an fossilen Energieträgern und der steigenden Menge an Treibhausgasen ist Wasserstoff bereits seit längerem als sog. „Energielieferant der Zukunft“ in der Diskussion, aber auch schon in der Anwendung: Er hat nicht nur die höchste gravimetrische Energiedichte aller chemischen Brennstoffe (33.3 kWh/kg), zusätzlich entstehen bei dessen Verbrennung in einer Brennstoffzelle mit Luftsauerstoff keinerlei Treibhausgase, wie z.B. CO<sub>2</sub>, sondern ausschließlich Wasserdampf als Oxidationsprodukt. Wird der Wasserstoff durch Elektrolyse mit Energie aus regenerativen Energiequellen wie Wasser-, Solar- oder Windkraft hergestellt, ist seine Verwendung als Energielieferant also völlig klimaneutral. Die technischen Hürden die anfänglich bei der Speicherung von Wasserstoff bestanden, gelten heute zum Großteil als bewältigt. Wasserstoff kann einerseits im flüssigen bzw. gasförmigen Zustand in Druckbehältern gelagert werden, zu seiner Speicherung werden aber auch Trägermaterialien eingesetzt. Dazu können einerseits Metallhydride oder auch hochporöse Materialien zur Adsorptionsspeicherung verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Speicherung als „chemisch gebundener Wasserstoff“.

An dieser Stelle sind Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe von Relevanz. Die vielversprechendste Verbindung ist dabei der Ammoniak-Boran-Komplex NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> (AB).<sup>[1]</sup> Dieser hat mit 19.6 Gew.-% den höchsten Wasserstoffanteil aller denkbarer Gruppe-13/15-Verbindungen. Ein weiterer Vorteil von AB ist seine simple Handhabung (nichtentflammbarer und -explosiver Feststoff). Der Wasserstoff kann aus AB beispielsweise thermolytisch freigesetzt werden (Gleichungen (1)-(3)).

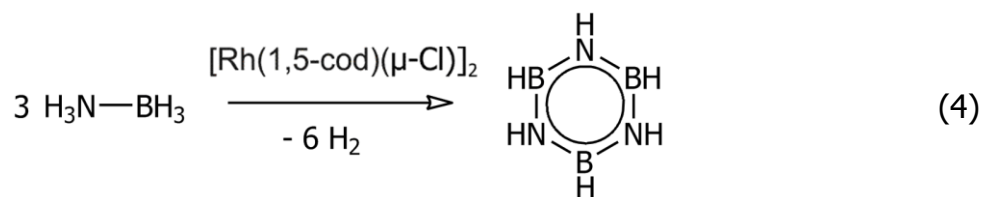


Allerdings ergeben sich auch Probleme: Werden durch Thermolyse alle drei Äquivalente Wasserstoff von AB abgespalten, erhält man das thermodynamisch stabilste Produkt Bornitrid (Gleichung (3)). Dieses weist eine zu hohe Stabilität auf, um ohne immensen Energieaufwand wieder zurück zu AB recycelt werden zu können. Außerdem können flüchtige Nebenprodukte wie Ammoniak oder Borazin die Brennstoffzelle schädigen.

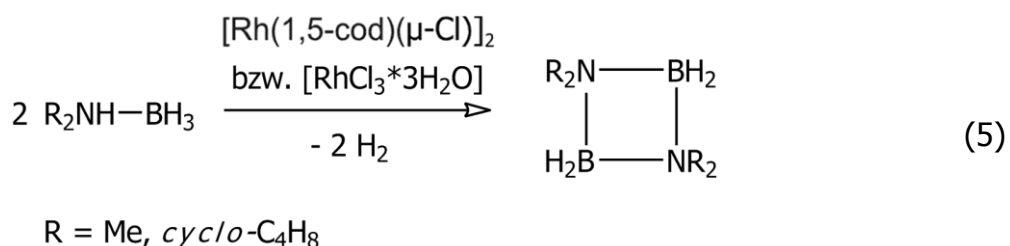
Eine weitere Möglichkeit, Wasserstoff von AB abzuspalten ist die Zuhilfenahme von Katalysatoren. Da die Dehydrokopplungsreaktionen die dabei ablaufen in vorliegender Arbeit mitunter von Bedeutung sind, sollen sie im folgenden Unterkapitel separat aufgeführt werden.

## 1.1 Dehydrokopplung von Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe mit ÜM-Komplex-Katalysatoren

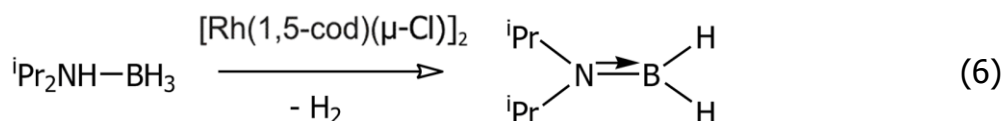
Den ersten Bericht über eine ÜM-Komplex-katalysierte Dehydrokopplung von AB wurde 2001 von *Manners* gegeben.<sup>[2]</sup> Die Arbeitsgruppe fand heraus, dass der zweikernige Rh(I)-Komplex  $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})]_2$  (mit cod = Cyclooctadien) in der Lage ist, AB unter milden Reaktionsbedingungen (Diglyme; 45 °C) zu dehydrokoppeln. Als Hauptprodukt entsteht dabei Borazin (Gleichung (4)).



Des Weiteren wurde berichtet, dass das primäre Amminboran-Addukt  $\text{MeNH}_2\text{BH}_3$  unter Einwirkung des Rhodium(I)-Katalysators ebenfalls unter Wasserstoffabspaltung zum entsprechenden Borazin-Derivat reagiert. Setzt man hingegen sekundäre Amminboran-Addukte um, entstehen dimere Verbindungen (Gleichung (5)). Dabei kann sowohl der bereits erwähnte Rh(I)-Katalysator, als auch der Rh(III)-Katalysator  $[\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$  verwendet werden.



Wird das sekundäre Amminboran-Addukt  ${}^i\text{Pr}_2\text{NHBH}_3$  mit dem sterisch anspruchsvollen *iso*-Propyl-Rest mit  $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})]_2$  dehydriert, entsteht die monomere Verbindung  ${}^i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$  (Gleichung (6)).

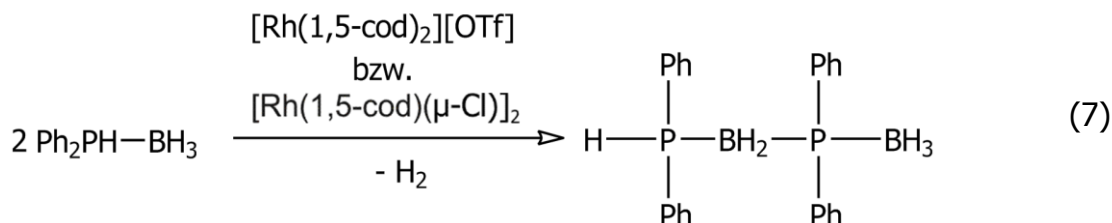


Ein weiterer wichtiger Schritt gelang der Arbeitsgruppe um *Goldberg*. Sie untersuchten die Dehydrokopplungseigenschaften von *Brookhart's* Pincer-Komplex  $[(\text{POCOP})\text{Ir}(\text{H}_2)]$  ( $\text{POCOP} = \eta^3\text{-1,3-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), welcher bis dato zu den effektivsten Katalysatoren zur Dehydrokopplung von  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  gehört.<sup>[3]</sup> Neben den milden Reaktionsbedingungen (RT), der schnellen Reaktionszeit (14 min) und der niedrigen benötigten Menge (0.5 mol%) ist außerdem noch hervorzuheben, dass es sich um einen homogenen katalytischen Prozess handelt, d.h., dass die Zugabe von Quecksilber nicht zu einer Vergiftung des Katalysators führt.

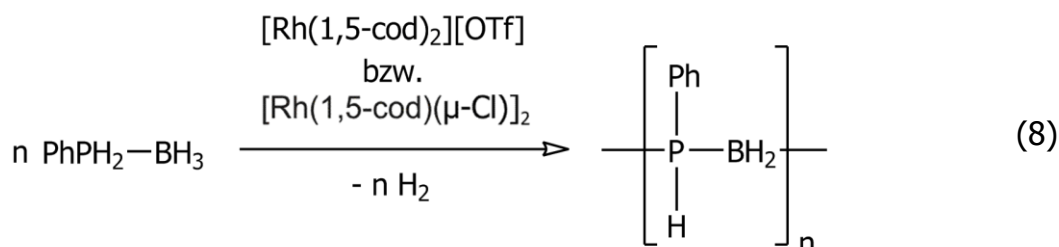
Mittlerweile ist eine große Zahl an ÜM-Komplexen bekannt, die die Dehydrokopplung von  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  und anderen Amminboran-Addukten katalysieren. Dabei kommen sowohl frühe als auch späte Übergangsmetalle zum Einsatz.<sup>[4]</sup>

Doch nicht nur Amminboran-Addukte können auf diese Weise dehydrogeniert werden, auch Phosphinboran-Addukte lassen sich dehydrokoppeln. Die erste katalytische Dehydrogenierung mittels eines ÜM-Komplexes wurde 1999 von *Manners et al.* publiziert: Durch Verwendung der Rh(I)-Katalysatoren

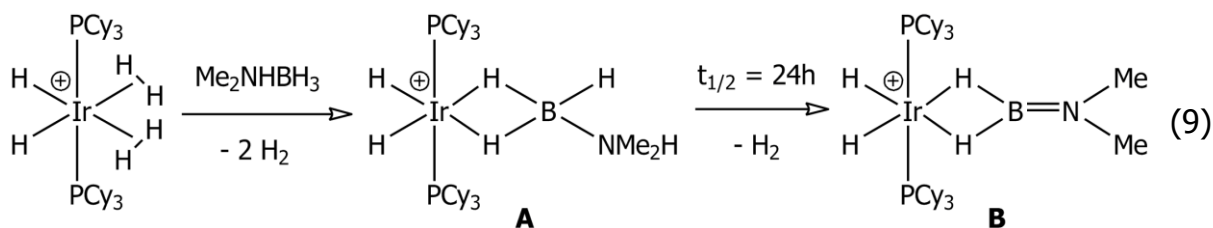
$[\text{Rh}(1,5\text{-cod})_2][\text{OTf}]$  bzw.  $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})_2]$  konnte unter Wasserstoffeliminierung aus dem Monomer  $\text{Ph}_2\text{PHBH}_3$  das lineare Dimer  $\text{Ph}_2\text{PHBH}_2\text{PPh}_2\text{BH}_3$  erhalten werden (Gleichung (7)).<sup>[5]</sup>



Wird statt des sekundären Phosphinboran-Adduktes das primäre eingesetzt, kommt es zur Bildung von Polyphosphinboran (Gleichung (8)).<sup>[5]</sup> Dieses war bis dahin das erste lösliche, charakterisierte Phosphinboran-Polymer.



Rückblickend auf die metallinduzierte Dehydrogenierung von AB und Amminboran-Addukten hat sich gezeigt, dass je nach verwendetem ÜM-Katalysator andere Produkte entstehen. Zusätzlich lassen die augenscheinlich sehr komplizierten Reaktionsabläufe dabei keine tieferen mechanistischen Einblicke zu. Dennoch konnten in den letzten Jahren neue Einsichten in die ersten Schritte solcher Reaktionen mit ÜM-Komplexen des Rhodiums<sup>[6]</sup> und Rutheniums<sup>[7]</sup> gewonnen werden. Dabei gelang es durch stöchiometrische Reaktionen des Substrates mit den ÜM-Komplexen die Addukte zu charakterisieren, die entstehen, noch bevor die Dehydrogenierung stattfindet. Außerdem war es möglich, stöchiometrische Produkte zu erhalten, die durch die folgende Dehydrogenierung entstehen. Ein anschauliches Beispiel ist eine Arbeit von der Gruppe um *Weller*, in der nicht nur von dem Addukt-Komplex **A** sondern auch dem Produkt der sich anschließenden Dehydrogenierung **B** berichtet wird (Gleichung (9); Cy = *cyclo*-Hexyl;  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^+$ -Gegenionen sind nicht abgebildet).<sup>[8]</sup>

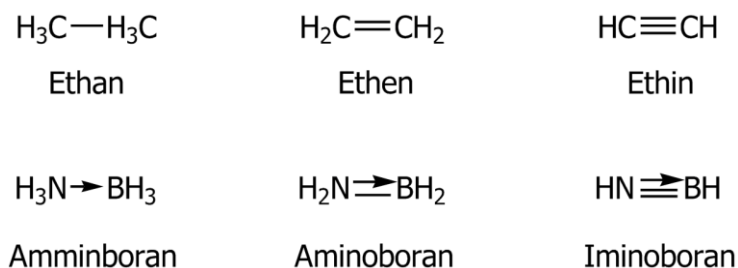


Für tiefere Einblicke in die Aktivierungsschritte von Aminboran-Addukten an verschiedenen Übergangsmetallkomplexen sei an dieser Stelle ein zusammenfassender Kurzaufsatz von *Alcaraz* und *Sabo-Etienne* empfohlen.<sup>[9]</sup>

Das Strukturmotiv des Aminoborans in Komplex **B** ist nicht nur von großer Bedeutung für die mechanistische Aufklärung von Dehydrogenierungsreaktionen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen. Es ist außerdem ein sehr interessantes Objekt für die Grundlagenforschung, die sich mit monomeren Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe beschäftigt. Auf diesen und weitere monomere Strukturtypen soll im folgenden Kapitel eingegangen werden.

## 1.2 Bindungssituation und Strukturtypen von Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe

Aufgrund ihrer isoelektronischen Analogie zu Kohlenwasserstoffen sind Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe schon immer von Interesse für die Grundlagenforscher: Betrachtet man eine C<sub>2</sub>-Einheit und ersetzt eines der C-Atome durch ein B-Atom (welches ein Elektron weniger besitzt) und das zweite C-Atom durch ein N-Atom (ein Elektron mehr), erhält man eine isoelektronische Einheit (Abbildung 1).

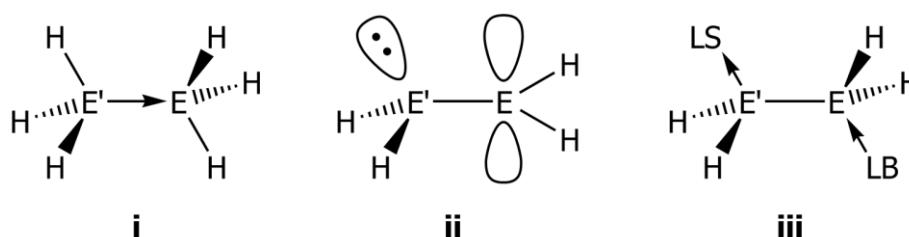


**Abbildung 1:** Illustration der isoelektronischen Analogie zwischen Kohlenwasserstoffen und Gruppe-13/15-Verbindungen am Beispiel von BN-Verbindungen.

Im Vergleich zur unpolarisierten C–C-Bindung liegt jedoch eine Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem B- und dem N-Atom vor ( $\Delta\text{EN} = 1.0$ ). Die Bindungssituation muss also anders beschrieben werden. Im Vergleich zur kovalenten C–C-Bindung im Ethan-Molekül liegt beim Amminboran eine dative Bindung vom N-Atom zum B-Atom vor. Theoretische Rechnungen zeigen, dass es dabei zum Transfer von nur  $0.2\text{ e}^-$  vom Stickstoff- auf das Boratom kommt.<sup>[10]</sup> Das dative Elektronenpaar ist also mehr am Stickstoffatom lokalisiert, was folglich zu einer schwächeren B–N-Bindung im Vergleich zur kovalenten C–C-Bindung führt. Die Unterschiede in der Bindungssituation äußern sich natürlich auch in einer unterschiedlichen Reaktivität.

### Monomere Gruppe-13/15-Verbindungen

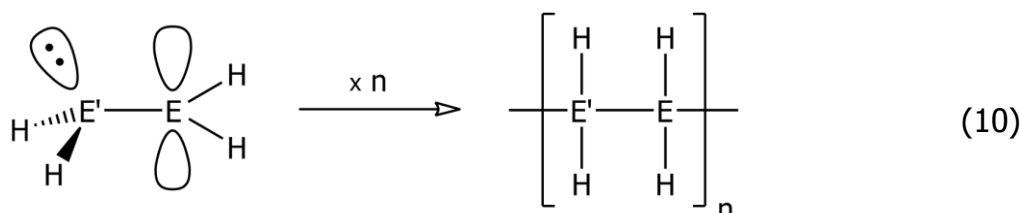
Vom größten wissenschaftlichen Interesse sind die ausschließlich wasserstoffsubstituierten Gruppe-13/15-Verbindungen. Abbildung 2 zeigt die Strukturmodelle dieser monomeren sogenannten „Stammverbindungen“.



**Abbildung 2:** Strukturmodelle monomerer Gruppe-13/15-Stammverbindungen (mit  $\text{E}' = \text{Element der 15. Gruppe}$  und  $\text{E} = \text{Element der 13. Gruppe}$ ).

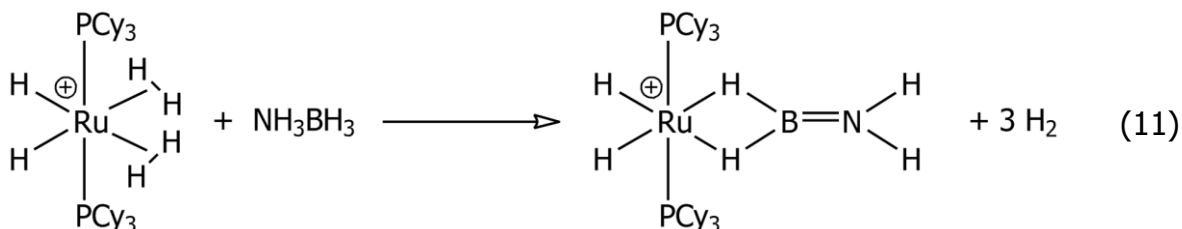
Der Verbindungstyp **i** stellt das einfache Lewis-Säure-Base-Addukt dar. Allerdings ist dieser Strukturtyp mit ausschließlich Wasserstoffsubstituenten nur im Fall von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  bei Raumtemperatur stabil.<sup>[11]</sup>  $\text{PH}_3\text{BH}_3$  beispielweise zersetzt sich oberhalb von  $0\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[12]</sup> Mit Halogen- bzw. organischen Substituenten sind jedoch zahlreiche LS/LB-Addukte bekannt. Das erste Aminboran-Addukt ( $\text{NH}_3\text{BF}_3$ ) wurde bereits 1809 von *Gay Lussac* publiziert.<sup>[13]</sup> Im Jahr 1890 folgte das erste Phosphinboran-Addukt ( $\text{PH}_3\text{BCl}_3$ ) von *Besson*.<sup>[14]</sup>

Verbindungstyp **ii** ist wie in Abbildung 2 als Monomer gezeigt nicht stabil, da es aufgrund des freien Elektronenpaares am  $\text{E}'$ -Atom und des leeren Akzeptororbitals am  $\text{E}$ -Atom zu einer intermolekularen Kopf-Schwanz-Oligomerisierung kommt (Gleichung (10)).

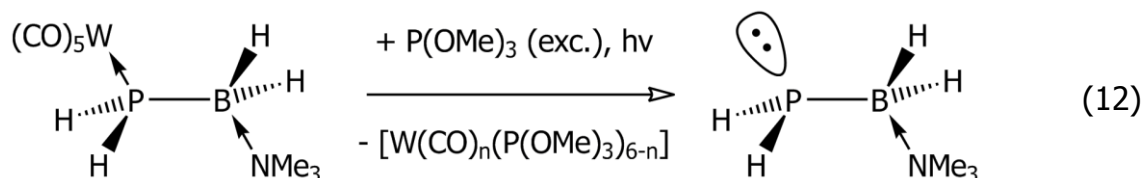


Dieser Strukturtyp kann jedoch durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Substituenten stabilisiert werden. Ein Beispiel dafür ist das erste Phosphinoboran  $\text{Ph}_2\text{PBMe}_2$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) von der Gruppe von *Power*.<sup>[15]</sup> Bei Verbindungen dieses Typs kommt es zur Donation des freien Elektronenpaares am  $\text{E}'$ -Atom in das leere Akzeptororbital am  $\text{E}$ -Atom. Dies führt zu einem partiellen Doppelbindungscharakter der  $\text{E}'\text{-E}$ -Bindung und der Planarisierung an den beiden Atomen. Im Phosphinoboran  $\text{Ph}_2\text{PBMe}_2$  beispielweise beträgt die  $\text{P-B}$ -Bindungslänge  $1.859(3)\text{ \AA}$ ,<sup>[15]</sup> während  $\text{P-B}$ -Einfachbindungen üblicherweise im Bereich von  $1.90\text{-}2.00\text{ \AA}$  liegen.<sup>[16]</sup> Die Winkelsumme von  $339.4^\circ$  am  $\text{P}$ -Atom ist ein Indikator für die Planarisierung.<sup>[15]</sup> Geht man zu den schwereren Homologen über, erschwert die höhere Energiebarriere der Änderung von pyramidalen zu planarer Geometrie bei den Pentel-Atomen die Stabilisierung des Strukturtyps **ii**. Infolgedessen werden vermehrt Kopf-Schwanz-Oligomere mit Vier- bzw. Sechsringmotiven gebildet, bei denen das Pentel- und das Triel-Atom tetravalent vorliegen. Viele solcher Verbindungen wurden von *Schulz et al.* synthetisiert, wie z.B.  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SbGaMe}_2]_3$ <sup>[17]</sup> und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BiAlMe}_2]_3$ .<sup>[18]</sup> Die Wasserstoffsubstituierten Stammverbindungen  $\text{H}_2\text{E}'\text{EH}_2$  konnten bislang nur für  $\text{E}' = \text{N}$  und  $\text{E} = \text{Al, In}$  und  $\text{Ga}$  in Matrixisoliations-

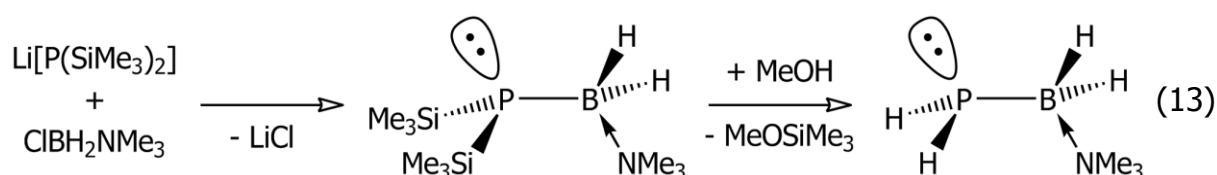
Experimenten stabilisiert und spektroskopisch untersucht werden.<sup>[19]</sup> Im Rahmen von Experimenten zur Aufklärung des Dehydrogenierungsmechanismus von Aminboran-Addukten an ÜM-Komplexen konnte die Stammverbindung  $\text{H}_2\text{NBH}_2$  an einem  $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})_2]^+$ -Fragment stabilisiert werden (Gleichung (11); Cy = *cyclo*-Hexyl;  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^+$ -Gegenionen sind nicht abgebildet).<sup>[7]</sup>



Neben der Stabilisierung mit sterisch anspruchsvollen Resten, der Matrixisolation und der Stabilisierung in der Koordinationssphäre eines ÜM-Komplexes existiert noch eine weitere Möglichkeit Gruppe-13/15-Stammverbindungen des Typs **ii** zu stabilisieren: die elektronische Absättigung bei der die beiden reaktiven Zentren blockiert werden. Dazu wird eine Lewis-Base eingeführt die in das leere Akzeptororbital am Triel-Atom doniert und eine Lewis-Säure die vom freien Elektronenpaar am Pentel-Atom koordiniert wird. Auf diese Weise wird Strukturtyp **iii** erhalten, bei dem sowohl Pentel- als auch Trielatom vierfach umgeben sind. Die ersten Beispiele dieser ausschließlich wasserstoffsubstituierten Verbindungen wurden im eigenen Arbeitskreis dargestellt. Als Lewis-Säure wurden dabei ÜM-Carbonyl-Komplexfragmente und als Lewis-Base Trimethylamin verwendet. Auf diese Weise konnten sowohl Phosphinoboran- und Arsinoboran,<sup>[20]</sup> als auch Phosphinoalan und -gallan stabilisiert werden.<sup>[21]</sup> Weiterhin ist es auch gelungen die Stammverbindungen des Phosphino- und Arsinoborans mit nur einer stabilisierenden Komponente darzustellen, nämlich mit Trimethylamin als Lewis-Base.<sup>[22]</sup> Die Synthese von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ , im Folgenden Phosphanylboran genannt, kann einerseits durch die Abspaltung des  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmentes von der Lewis-Säure/Base-stabilisierten Verbindung erfolgen. Dabei wird  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  mit einem großen Überschuss an  $\text{P}(\text{OMe})_3$  photolytisch, wodurch das Phosphanylboran vom stärkeren Liganden  $\text{P}(\text{OMe})_3$  verdrängt und somit freigesetzt wird (Gleichung (12)).



Ein anderer synthetischer Zugang ist die Umsetzung des Lewis-Base-stabilisierten halogenierten Borans  $\text{ClBH}_2\text{NMe}_3$  mit  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ . Nach einem weiteren Methanolyseschritt wird dann die Stammverbindung  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  erhalten (Gleichung (13)). Dieselbe Syntheseroute kann auch angewendet werden, um  $\text{AsH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  darzustellen.

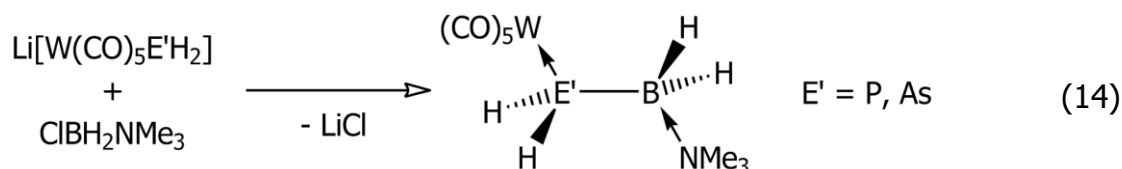


Die E'-E-Bindungsknüpfung wird dabei durch die Abspaltung von  $\text{LiCl}$  ermöglicht. Die Salzmetathese ist zwar die häufigste Methode E'-E-Bindungen zu knüpfen, jedoch kann sie nicht immer eingesetzt werden. Im folgenden Kapitel sollen deswegen die weiteren Möglichkeiten zur Bindungsknüpfung kurz vorgestellt werden.

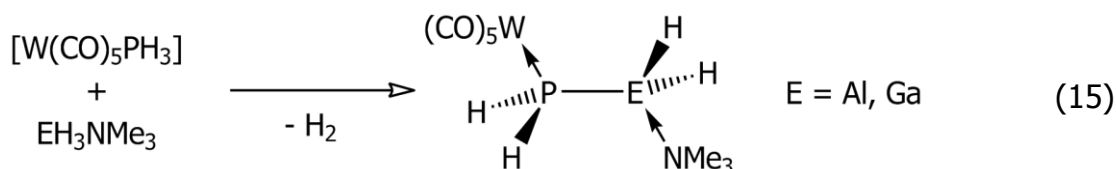
### 1.3 Möglichkeiten zur E'-E-Bindungsknüpfung

Zur E'-E-Bindungsknüpfung müssen je nach Elementen E' und E und je nach Substituenten an den beiden Atomen unterschiedliche Wege gegangen werden.

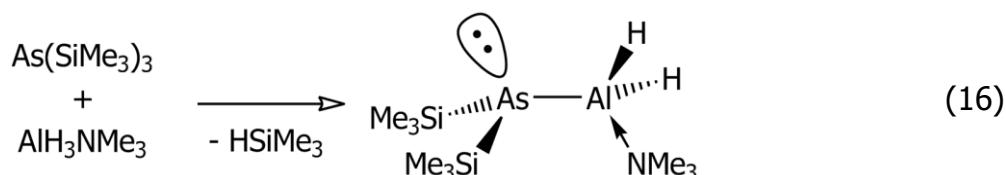
Möchte man beispielsweise das Wolframpentacarbonyl- und Trimethylamin-stabilisierte Phosphanyl- oder Arsenylboran darstellen, muss zur P-B- bzw. As-B-Bindungsknüpfung eine Salzmetathese durchgeführt werden (Gleichung (14)).<sup>[20]</sup>



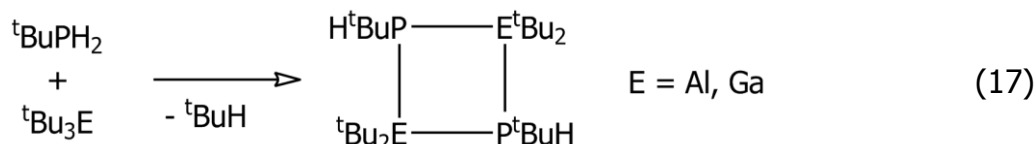
Zur Darstellung der analogen Phosphanylalane und -gallane kann aufgrund der höheren Polarität der E-H-Bindung die Wasserstoffeliminierung angewendet werden (Gleichung (15)).<sup>[21]</sup>



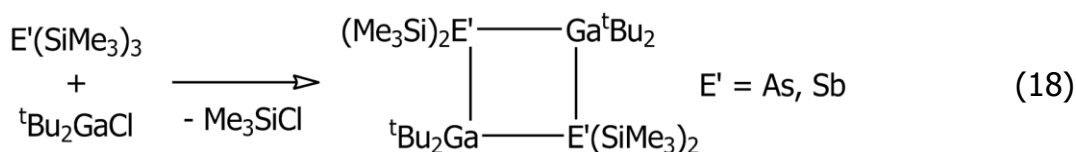
Eine dritte Möglichkeit zur Bindungsknüpfung zwischen dem Pentel- und dem Triel-Atom ist die Silanabspaltung. Ein Beispiel dafür ist in Gleichung (16) gezeigt.<sup>[23]</sup>



Aber auch eine Alkaneliminierung kann zur E'-E-Bindungsknüpfung führen. Aus  ${}^t\text{BuPH}_2$  und  ${}^t\text{Bu}_3\text{E}$  (E = Al, Ga) z.B. lassen sich unter Eliminierung von  ${}^t\text{BuH}$  die in Gleichung (17) gezeigten Vierringverbindungen  $[\text{}^t\text{BuPHE}{}^t\text{Bu}_2]_2$  darstellen.<sup>[24]</sup>



Die fünfte und letzte Möglichkeit ist die Eliminierung von Halogensilanen. Beispiele hierfür sind die von der Gruppe von *Wells* durchgeführten Reaktionen zwischen  $\text{E}'(\text{SiMe}_3)_3$  (E' = As, Sb) und  $\text{Et}_2\text{GaCl}$ , die unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung wiederum zu Verbindungen mit Vierringmotiven führen (Gleichung (18)).<sup>[25]</sup>



## 1.4 Oligomere und polymere

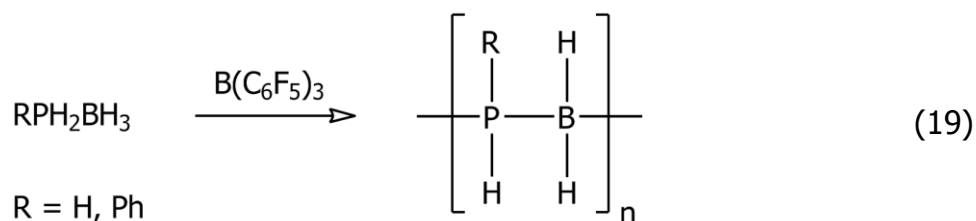
### Verbindungen der 13. und 15. Gruppe

Im letzten Teil der Einleitung soll noch kurz auf oligomere und polymere Verbindungen der 13. und 15. Gruppe eingegangen werden. Wie in Kapitel 1.1 gezeigt, sind oligomere Verbindungen Produkte von ÜM-Komplex-katalysierten

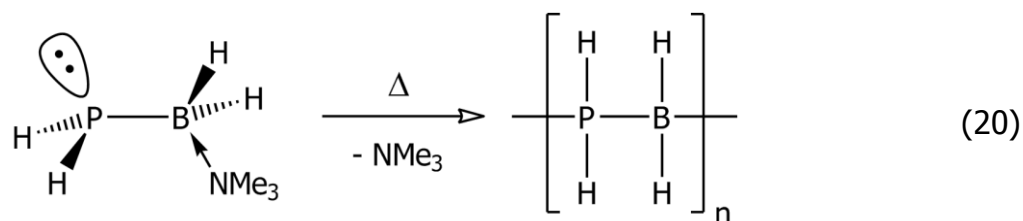
Dehydrokopplungsreaktionen, aber auch von Thermolyse-Reaktionen monomerer Verbindungen. Deswegen sind sie im Hinblick auf das Potential von Gruppe-13/15-Verbindungen als Wasserstoffspeichermaterialien von Interesse. Wie im vorhergehenden Kapitel 1.3 gezeigt, entstehen oligomere Struktur motive wie Vier- und Sechsringe ebenfalls bei E'-E-Bindungsknüpfungsreaktionen.

Aber auch polymere Gruppe-13/15-Verbindungen erregen große Aufmerksamkeit: Polymere Verbindungen mit B-N-Gerüsten können beispielsweise als Präkursoren für hexagonales Bornitrid dienen. Dieses ist nach dem Diamanten das zweithärteste bekannte Material und deswegen ein beliebter Werkstoff. Als Präkursor spielt Polyaminoboran  $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_n$  (PAB) die größte Rolle. Es wird vermutet, dass PAB ein Produkt der thermolytische Zersetzung von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  ist.<sup>[1]</sup> Jedoch gestaltet sich die exakte Charakterisierung aufgrund der extrem niedrigen Löslichkeit des PABs schwierig. Außerdem wird davon ausgegangen, dass kleinste Änderungen der Reaktionsbedingungen einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften des erhaltenen Materials haben. Dabei können sowohl der Polymerisationsgrad  $n$ , der Aufbau der Polymere (linear/cyclisch) als auch der Grad der Quervernetzung sehr stark variieren.

Auch Polyphosphinoboran  $[\text{PH}_2\text{BH}_2]_n$  (PPB) wird als Vorläuferverbindung zur Herstellung von Phosphor- und Bor-haltigen Materialien diskutiert. Borphosphid z.B. hat sehr interessante Halbleiter-Eigenschaften.<sup>[26]</sup> Das Phenyl-substituierte Polyphosphinoboran  $[\text{PPhHBH}_2]_n$  wurde erstmalig von *Manners et al.* dargestellt, indem  $\text{PhPH}_2\text{BH}_3$  mit einem Rh(I)-Katalysator dehydrogeniert wurde (Gleichung (8), Kapitel 1.1). Ein anderer Zugang zu diesem Polymer wurde von *Denis et al.* gefunden. Auch er nutzte die katalytische Dehydrogenierung von  $\text{PhPH}_2\text{BH}_3$ , verwendete allerdings die starke Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  als Katalysator (Gleichung (19)).<sup>[27]</sup> Das ausschließlich Wasserstoff-substituierte PPB wurde ebenfalls von *Denis et al.* mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  als Katalysator dargestellt (Gleichung (19)). Das dafür benötigte Addukt  $\text{PH}_3\text{BH}_3$  wurde dabei durch Einleiten von  $\text{PH}_3$  und Diboran in eine  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -enthaltende Lösung in situ erzeugt.<sup>[27]</sup>



Die beiden erhaltenen polymeren Materialien konnten NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Das wasserstoffsubstituierte PPB ist allerdings, ebenso wie das Stickstoff-Analoga, nur sehr schlecht löslich. Außerdem ist es in hohem Maße hydrolyse- und oxidationsempfindlich, weswegen die weitere Charakterisierung bislang fehlschlug. Ein anderer synthetischer Zugang zu PPB wurde im eigenen Arbeitskreis von *Schwan* erforscht: Die Thermolyse der ausschließlich Lewis-Base-stabilisierten Stammverbindung  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  führt zur Abspaltung des Trimethylamins und zur Polymerisation der  $\text{PH}_2\text{BH}_2$ -Einheit (Gleichung (20)).<sup>[28]</sup>

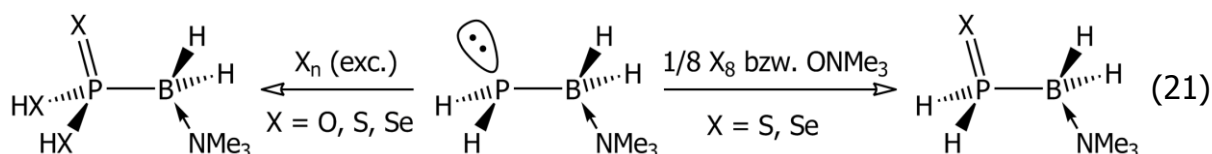


*Schwan* konnte zeigen, dass aus der Reinsubstanz  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  nach einer 12-stündigen Thermolyse bei 130-150 °C oligomere und polymere Phosphanylborane erhalten werden können: Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen des erhaltenen Öls und Vergleich mit den NMR-Daten literaturbekannter Verbindungen konnte er deutliche Hinweise auf das Vorliegen typischer Fragmente von oligomeren und polymeren Verbindungen erlangen.

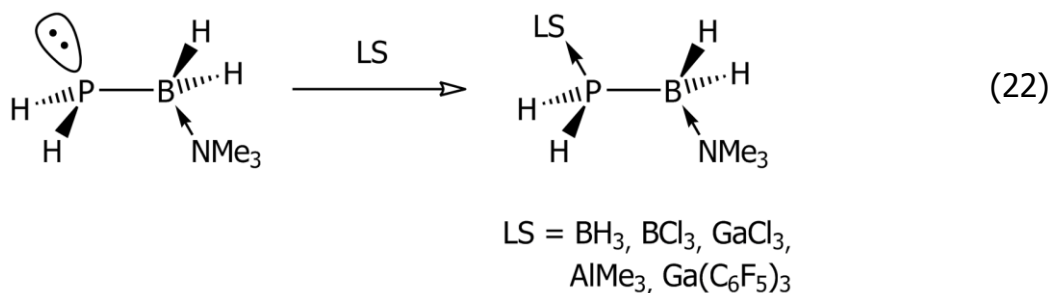
## 1.5 Das ausschließlich Lewis-Base stabilisierte Phosphanylboran $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$

Die in dieser Einleitung bereits mehrfach erwähnte Verbindung  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  stellt aufgrund der niedrigen Substitution der Stammverbindung  $\text{PH}_2\text{BH}_2$  eine Schlüsselverbindung zur Darstellung neuer, ausschließlich wasserstoffsubstituierter

Phosphanylborane dar. Neben den Arbeiten von *Schwan* zur Untersuchung des Thermolyseverhaltens wurden von ihm noch weitere Reaktivitätsuntersuchungen mitunter gegenüber Oxidationsmitteln durchgeführt (Gleichung (21)). Diese Untersuchungen zeigten, dass  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit einem Überschuss an elementarem Chalkogen zu Boranylphosphon-, -trithiophosphon-, bzw. -trisenophosphonsäure reagiert. Mit stöchiometrischen Mengen führt die Reaktion zur Bildung des jeweiligen Monochalkogenphosphanylborans.



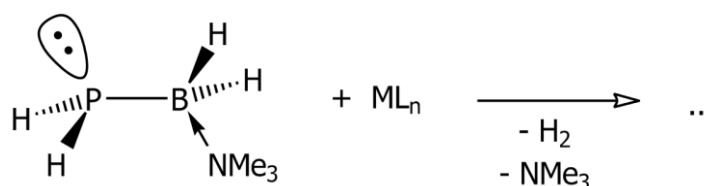
Die Reaktivität von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  gegenüber Hauptgruppen-Lewis-Säuren wurde von *Schwan* <sup>[28]</sup> und *Adolf* <sup>[29]</sup> untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit dem am Phosphoratom befindlichen freien Elektronenpaar in der Lage ist, eine Vielzahl von Hauptgruppen-Lewis-Säuren zu koordinieren (Gleichung (22)).



## 2 Aufgabenstellung

Das ausschließlich  $\text{NMe}_3$ -stabilisierte Phosphanylboran  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  stellt momentan die am niedrigsten substituierte Stammverbindung der Phosphinoborane dar. Die Reaktivität gegenüber Hauptgruppen-Lewis-Säuren wurde von *Schwan* und *Adolf* beginnend untersucht (siehe Abschnitt 1.5).<sup>[28-29]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Reaktivitätsuntersuchungen von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  auf Umsetzungen mit  $\ddot{\text{M}}$ -Komplexen ausgeweitet werden. Neben einführenden Untersuchungen zur klassischen Koordinationschemie sollte auch Augenmerk auf Reaktionen mit koordinativ ungesättigten  $\ddot{\text{M}}$ -Komplexfragmenten gelegt werden, da diese ein hohes Potential bezüglich stöchiometrischer als auch katalytischer Dehydrokopplungsreaktionen aufweisen (siehe Abschnitt 1.1):

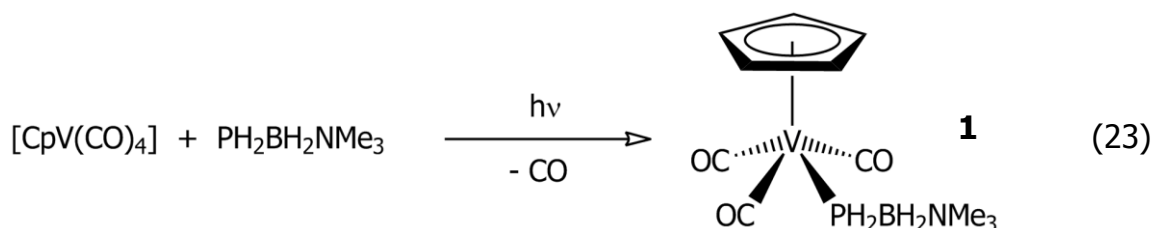


Auf diese Weise sollten neue Reaktionswege und Struktur motive zugänglich gemacht werden. Vor allem sollten die Abspaltung von Wasserstoff und die Synthese oligomerer Verbindungen erreicht werden.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Die Reaktion von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$

Bei der Reaktion von  $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$  mit  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  kann durch photolytische Reaktionsführung die Abspaltung eines Carbonylliganden initiiert und dadurch dessen Substitution durch  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  bewirkt werden (Gleichung (23)).



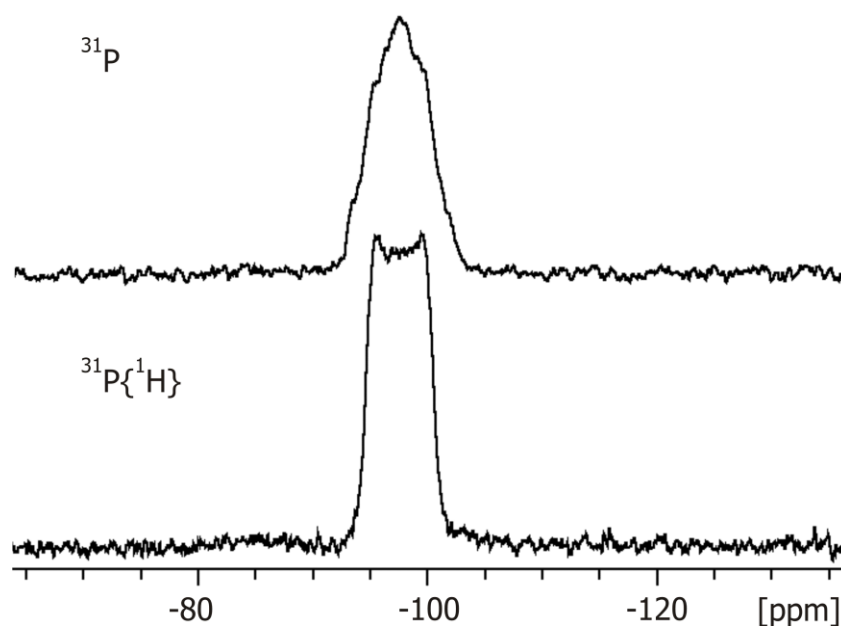
Der resultierende Vanadiumkomplex  $[\text{CpV}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  **1** ist gut in polaren Lösungsmitteln wie THF, Dichlormethan und Toluol löslich. Verbindung **1** kann in kristalliner Form durch Lagerung einer konzentrierten Toluollösung bei  $-28\text{ °C}$  in Form gelber Stäbe erhalten werden.

#### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von **1**

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** wird das Signal der  $\text{NMe}_3$ -Gruppe als Singulett bei  $\delta = 1.65\text{ ppm}$  und das des Cp-Liganden ebenfalls als Singulett bei  $\delta = 1.65\text{ ppm}$  im Integralverhältnis von 9:5 detektiert. Das Signal der  $\text{PH}_2$ -Gruppe kann als Dublett von Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von  $2.76\text{ ppm}$  gefunden werden ( $^1J_{\text{HP}} = 285\text{ Hz}$ ). Das Integral weist eine korrekte relative Intensität von zwei auf.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal der  $\text{PH}_2$ -Gruppe von **1** bei  $\delta = -97.5\text{ ppm}$  in Form eines Singuletts detektiert. Das Signal ist durch die Kopplung mit dem  $^{51}\text{V}$ -Kern (Kernspin  $I = 7/2$ ) stark verbreitert ( $\omega_{1/2} = 940\text{ Hz}$ ) und hat eine charakteristische Form (Abbildung 3). Die hohe Tieffeldverschiebung im Vergleich zum freien Phosphanlyboran ( $\delta = -215.5\text{ ppm}$ )<sup>[22]</sup> resultiert aus der Koordination an das Vanadiumatom und der damit verbundenen Entschirmung des Phosphoratoms. Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird die Kopplung mit den beiden

P-gebundenen Wasserstoffatomen aufgrund der starken Signalverbreiterung nicht aufgelöst (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Ausschnitte aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) und dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) von **1** ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

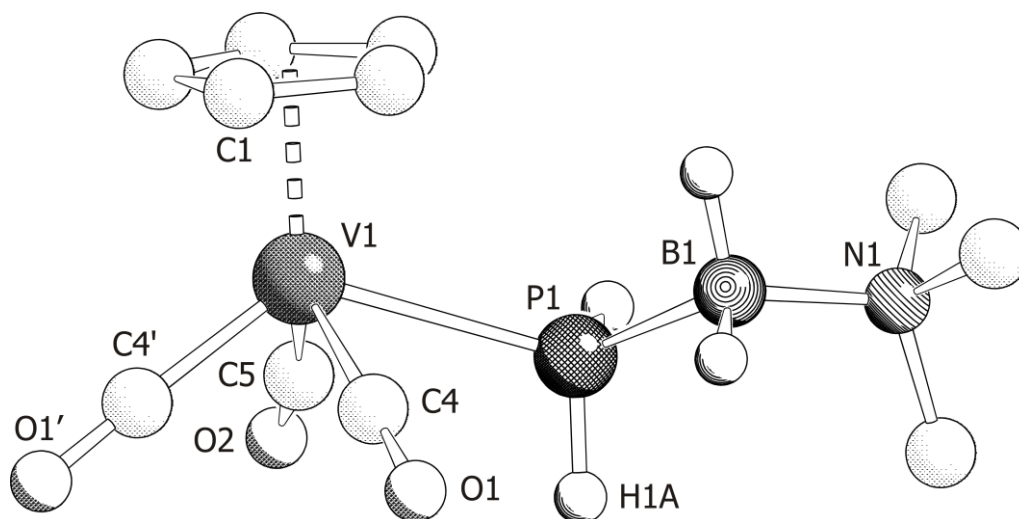
Die Resonanz für die  $\text{BH}_2$ -Gruppe von **1** wird im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von  $-8.1\text{ ppm}$ , mit einer Dublett-Aufspaltung durch die Kopplung mit dem benachbarten  $^{31}\text{P}$ -Kern detektiert ( $^1J_{\text{BP}} = 46\text{ Hz}$ ). Das Signal spaltet im protonengekoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum durch die zusätzliche Kopplung mit den beiden Wasserstoffsubstituenten in ein Dublett von Triplets auf ( $^1J_{\text{BH}} = 105\text{ Hz}$ ).

Das IR-Spektrum einer KBr-Verreibung von **1** zeigt die schwachen, breiten Banden der B–H-Streckschwingungen bei  $2439\text{ cm}^{-1}$  und  $2393\text{ cm}^{-1}$ , die der P–H-Streckschwingungen bei  $2324\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter. Die Streckschwingungen der Carbonylliganden treten als intensive Banden bei  $1936\text{ cm}^{-1}$  und  $1828\text{ cm}^{-1}$  auf. Da Verbindung **1**  $\text{C}_5$ -Symmetrie aufweist, müssten im IR-Spektrum eigentlich drei Carbonylbanden detektiert werden. Die Bande bei  $1828\text{ cm}^{-1}$  ist allerdings sehr breit: Es handelt sich vermutlich um eine Überlagerung von zwei Banden.

Im EI-Massenspektrum von **1** finden sich neben dem Molekülionenpeak bei  $m/z = 305.1$  auch noch die drei Fragmente, die aus der sukzessiven Abspaltung der drei Carbonylliganden resultieren.

### Die Molekülstruktur von **1**

[CpV(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Molekül liegt auf der kristallographischen Spiegelebene. (Diese verläuft durch die Atome V1 und C1.) Daraus resultiert eine Fehlordnung mit jeweils 50 % Besetzung. In Abbildung 4 ist die Molekülstruktur im Festkörper gezeigt. Aus Tabelle 1 können ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] entnommen werden.



**Abbildung 4:** Molekülstruktur von **1** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1**.

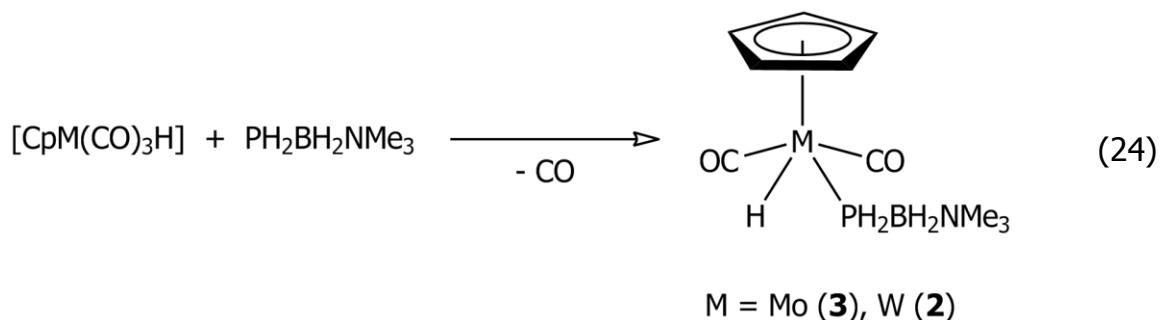
V1–P1	2.672(2)	C4–O1	1.157(5)
P1–B1	1.964(8)	C5–O2	1.172(8)
B1–N1	1.615(9)	V1–P1–B1	117.8(2)
V1–Cp <sub>cent</sub>	1.926(2)	P1–B1–N1	116.7(4)
V1–C4	2.248(4)	V1–P1–B1–N1	164.2(4)
V1–C5	2.258(4)	C4'–V1–P1–B1	116.2(3)

Das zentrale Strukturelement von **1** ist die, an das [CpV(CO)<sub>3</sub>]-Fragment koordinierende PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>-Einheit. Die Koordinationsumgebung am Vanadium kann

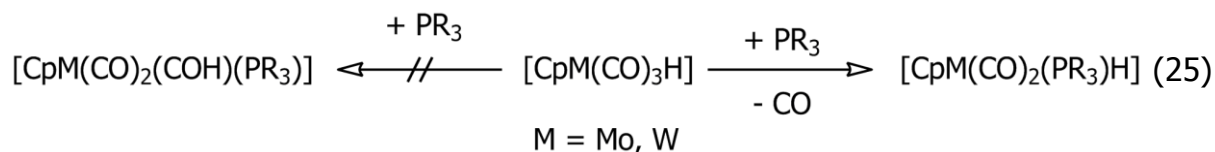
als verzerrt quadratisch pyramidal beschrieben werden. Durch die Substitution eines Carbonylliganden durch  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  wird der Cp-Ligand aus seiner ursprünglich im Ausgangskomplex  $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$  eingenommenen, symmetrischen Lage bezüglich des Vanadiumatoms verschoben, was sich in leicht unterschiedlichen  $\text{V}-\text{C}_{\text{Cp}}$ -Bindungslängen bemerkbar macht. Das Molekül besitzt  $C_1$ -Symmetrie. Der Torsionswinkel entlang  $\text{C}4'-\text{V}1-\text{P}1-\text{B}1$  beträgt  $116.2(3)^\circ$ , der entlang  $\text{V}1-\text{P}1-\text{B}1-\text{N}1$  misst  $164.2(4)^\circ$ . Die  $\text{V}-\text{C}-\text{O}$ -Gruppierungen sind annähernd linear ( $\text{V}1-\text{C}4-\text{O}1$   $178.3(4)^\circ$  und  $\text{V}1-\text{C}5-\text{O}2$   $170.1(6)^\circ$ ). Die  $\text{V}-\text{P}$ -Bindungslänge ist mit  $2.672(2) \text{ \AA}$  um ca.  $0.2 \text{ \AA}$  länger als bei der Verbindung  $[\text{CpV}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3)]$  ( $2.4846(8) \text{ \AA}$ ),<sup>[30]</sup> welche den im Vergleich zum Phosphanylboranliganden sterisch viel anspruchsvolleren Tris(cycloheptatrien)phosphanliganden aufweist. Auch in dem Komplex  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]$ <sup>[31]</sup> ist die  $\text{V}-\text{P}$ -Bindung mit  $2.485(2) \text{ \AA}$  (bzw.  $2.486(2) \text{ \AA}$ ; zwei kristallographisch unabhängige Moleküle) deutlich kürzer als in der hier vorgestellten Verbindung. In der Verbindung  $[\text{V}(\text{NO})(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)]$  beträgt sie  $2.543(1) \text{ \AA}$ .<sup>[32]</sup> Die Koordination des Phosphanylborans an das Vanadiumatom führt zu kaum einer Änderung in der  $\text{P}-\text{B}$ -Bindungslänge. Sie beträgt in **1**  $1.964(8) \text{ \AA}$ , in der Eduktverbindung  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$   $1.976(2) \text{ \AA}$ .<sup>[22]</sup>

## 3.2 Die Reaktionen von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}]$ (mit $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )

Die Umsetzung von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit den Cyclopentadienyltricarbonylhydridkomplexen des Molybdäns und des Wolframs liefert im Fall des Wolframs als einziges Produkt, und im Fall des Molybdäns als Hauptprodukt, die durch Carbonylabspaltung entstehende Substitutionsverbindung  $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$  (mit  $\text{M} = \text{Mo}$  (**3**) bzw.  $\text{M} = \text{W}$  (**2**)) (Gleichung (24)).



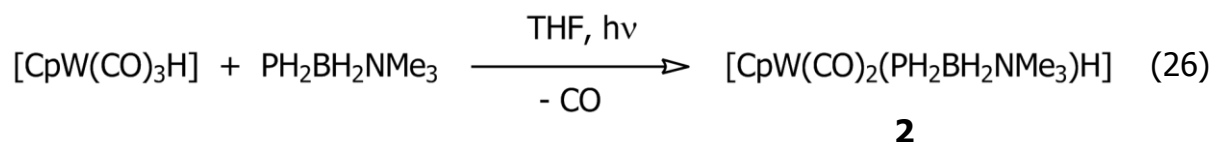
Ein erster Bericht über die Reaktion von  $[\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}]$  mit  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$  und Phosphan- bzw. Phosphitliganden als Nukleophilen wurde *von Craig et al.* 1968 gegeben.<sup>[33]</sup> In allen vorgestellten Reaktionen wurde anstatt der damals erwünschten Bildung eines Formylkomplexes durch CO-Insertion in die Metall-Hydrid-Bindung die Substitution eines CO-Liganden durch das P-Nukleophil beobachtet (Gleichung (25)).



Auch in den hier vorgestellten Reaktionen konnten keine Hinweise auf die Bildung von Formylkomplexen gefunden werden.

### 3.2.1 Die Reaktion von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}]$

Während beim Molybdän nach 21 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bereits ein Umsatz des Phosphanylborans von 85 % zu beobachten ist, sind im Falle des Wolframs photolytische Bedingungen notwendig, um die Edukte zur Reaktion zu bringen. Selbst nach 4 Tagen bei Raumtemperatur konnten nur 3 % Produkt detektiert werden. Nach 60-minütiger Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe hingegen, kann anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung ein 95 %iger Umsatz gemäß Gleichung (26) festgestellt werden. Auf thermolytische Reaktionsführung muss aufgrund der dadurch induzierten Polymerisation des Phosphanylborans (siehe Einleitung) verzichtet werden.

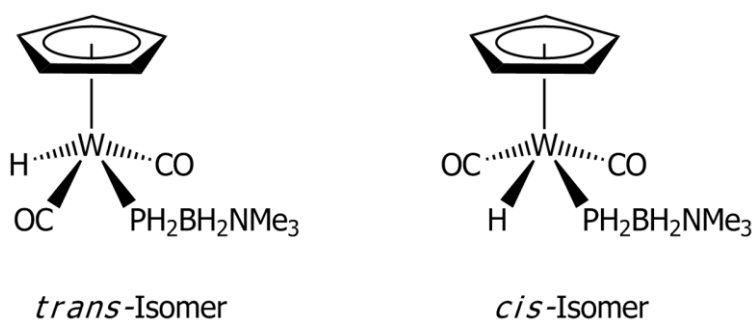


Auch *Craig et al.* verwiesen auf die längeren Reaktionszeiten des Wolfram- im Vergleich zu denen des Molybdänkomplexes.<sup>[33]</sup> Sie berichteten allerdings nicht über photolytisch induzierte Reaktionen.

### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von **2**

Durch Einengen der Reaktionslösung und Lagerung bei  $-28\text{ °C}$  kann das Produkt  $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$  **2** in Form hellgelber Nadeln, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen, erhalten werden. Die Verbindung ist gut in polaren Lösungsmitteln wie z.B. THF und Dichlormethan löslich, in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Hexan hingegen unlöslich.

NMR-spektroskopische Untersuchungen von **2** liefern Hinweise auf das Vorliegen zweier Verbindungen in Lösung, nämlich zwei Konfigurationsisomere die entweder eine *cis*- oder eine *trans*-Anordnung des Phosphanylboranliganden und des Hydridliganden zueinander aufweisen (Abbildung 5).

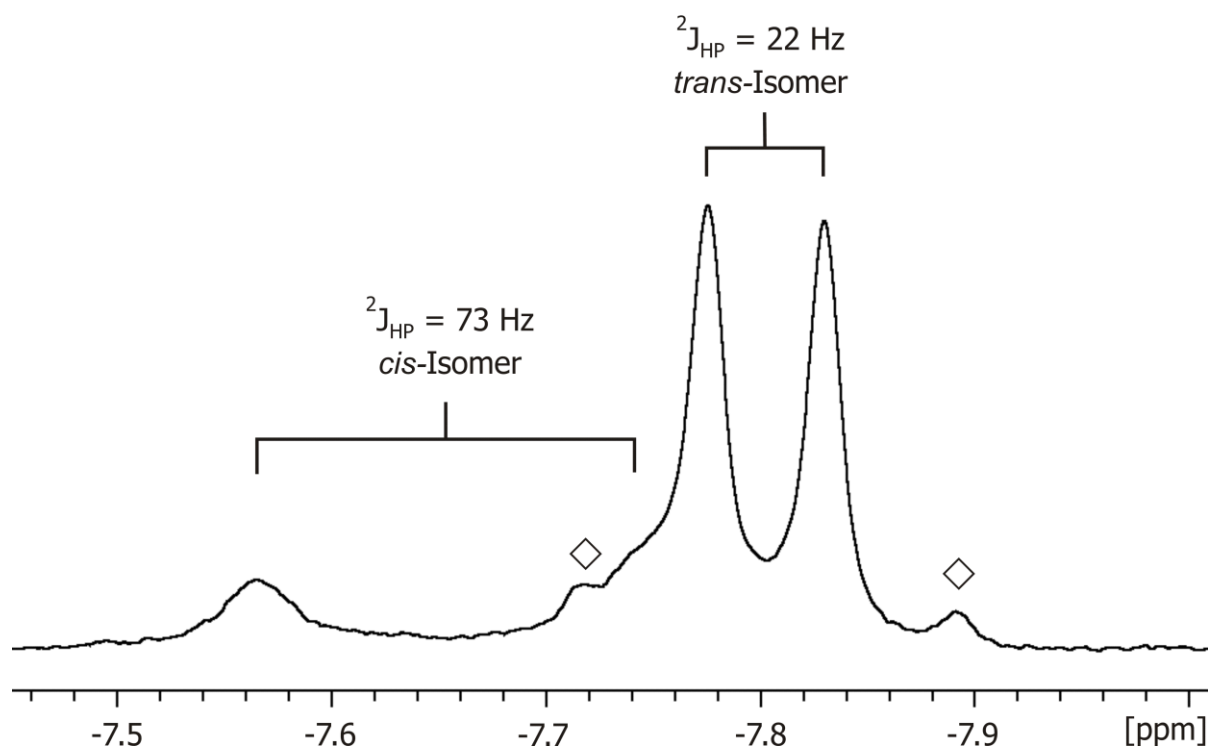


**Abbildung 5:** Die beiden Konstitutionsisomere von **2**.

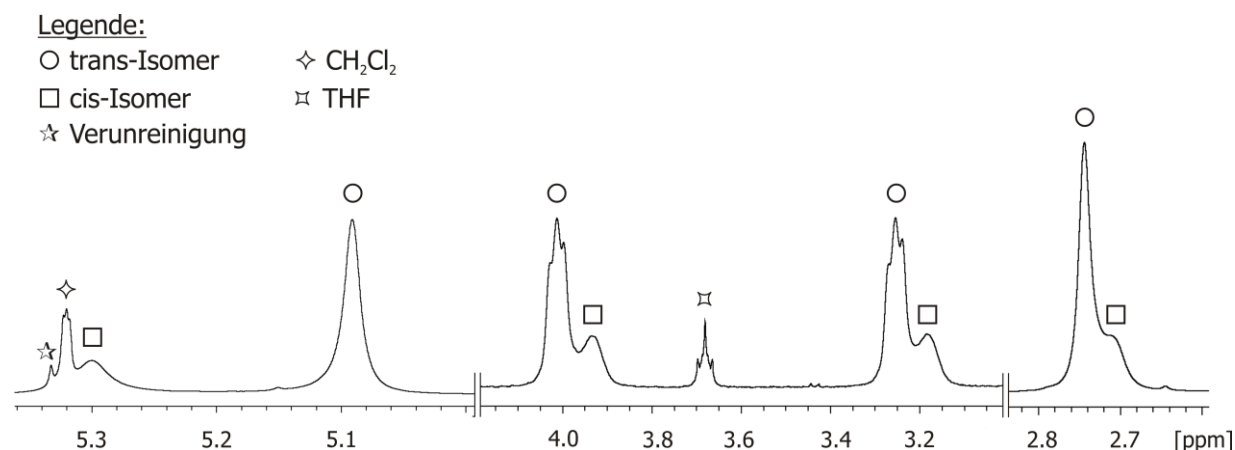
*Craig et al.* verwiesen in der von ihnen veröffentlichten Arbeit auch auf die Möglichkeit des Vorliegens zweier Isomere, jedoch fanden sie keinerlei Hinweise darauf, weder in den NMR-, noch in den IR-Spektren.<sup>[33]</sup> Die Gruppe um *Kalck* und *Poiblanc* veröffentlichte im darauffolgenden Jahr eine Arbeit die sich mit der NMR-spektroskopischen Untersuchung des *cis-trans*-Gleichgewichtes von Komplexen des

Typs  $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{H}]$  bei tiefen Temperaturen beschäftigt.<sup>[34]</sup> Sie fanden heraus, dass durch Abkühlung der Lösungen auf  $-18\text{ °C}$  eine Aufspaltung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erreicht werden kann. Die Umwandlungsgeschwindigkeit zwischen *cis*- und *trans*-Isomer bei Raumtemperatur ist vermutlich zu hoch, um auf der NMR-Zeitskala aufgelöst werden zu können. Eine Arbeit von *Martins et al.* aus dem Jahr 2010 zeigte ebenfalls, dass bei den Komplexen  $[\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{M}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{H}]$  ( $\text{Cp}^{\text{Bz}} = \text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$ ;  $\text{R} = \text{Me}$  und  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$  und  $\text{M} = \text{Mo}$ ) in Lösung ein Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-Isomer vorliegt.<sup>[35]</sup> Auch in dieser Arbeit konnte im Fall der Wolfram-Verbindung erst durch Kühlen der Lösung eine Aufspaltung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erreicht werden.,

Im  $^1\text{H}$ -, als auch im  $^{31}\text{P}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **2** jedoch, können bereits bei Raumtemperatur zwei Signalsätze für das *cis*- und das *trans*-Isomer gefunden werden. Durch Vergleich des Betrags der jeweiligen  $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungen der beiden Hydridsignale im  $^1\text{H}$ -NMR kann, unter der Annahme, dass die  $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplung des *cis*-Isomers größer als die des *trans*-Isomers ist, eine Zuordnung der beiden Signalsätze zum jeweiligen Isomer erfolgen. In Abbildung 6 ist der Hydridbereich und in Abbildung 7 sind die anderen relevanten Ausschnitte des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums inklusive der Zuordnung der Signale gezeigt. Durch Integration der Hydridsignale kann ein Verhältnis von *cis:trans* = 1:2.5 ermittelt werden.



**Abbildung 6:** Hydrid-Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **2** ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). Die Wolframsatelliten am Signal des *trans*-Isomers sind mit  $\diamond$  gekennzeichnet ( $^1J_{\text{HW}} = 24\text{ Hz}$ ).



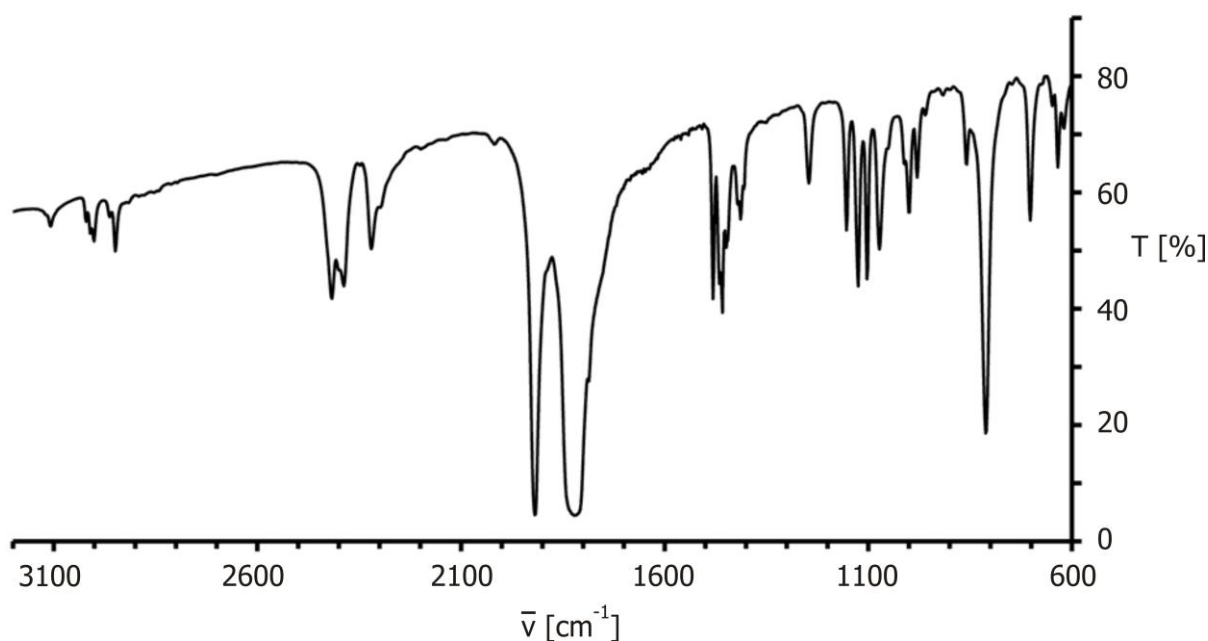
**Abbildung 7:** Ausschnitte des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$  ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). Die Signale der  $\text{NMe}_3$ -Gruppe befinden sich im Bereich um  $2.7\text{ ppm}$ , die der  $\text{PH}_2$ -Gruppe (dm) von  $3.2$  bis  $4.0\text{ ppm}$ , die der Cp-Liganden im Bereich von  $5.1$  bis  $5.3\text{ ppm}$ . Zur Illustration wurden die relativen Intensitäten der Signale der einzelnen Bereiche zueinander verändert.

Obwohl die Signale der beiden Isomere im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sehr nah nebeneinander liegen ( $\delta = -158.8\text{ ppm}$  für das *trans*- und  $\delta = -160.9\text{ ppm}$  für das

*cis*-Isomer) können sie noch getrennt detektiert werden. Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum hingegen, tritt durch die Kopplung mit den beiden Phosphor-gebundenen Wasserstoffatomen jeweils eine Aufspaltung zu einem Triplett auf, die zu einer starken Überlagerung der beiden Signale führt.

Im protonenentkoppelten  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bereits eine Überlagerung der beiden Signale der zwei Isomere ( $\delta = -7.4$  ppm für das *trans*- und  $\delta = -6.6$  ppm für das *cis*-Isomer) festzustellen, die sich im protonengekoppelten Spektrum durch die weiteren Aufspaltungen noch weiter verstärkt.

Das Vorliegen zweier Isomere in Lösung kann anhand des Infrarotspektrums nicht eindeutig beobachtet werden. Zwar sind die Banden der Carbonylschwingungen sehr breit, im Gegensatz zur Verbindung  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$  (siehe 3.2.2.1) lassen sich jedoch in Lösung als auch in einer KBr-Matrix keine diskreten Schultern an den CO-Banden detektieren (Abbildung 8).

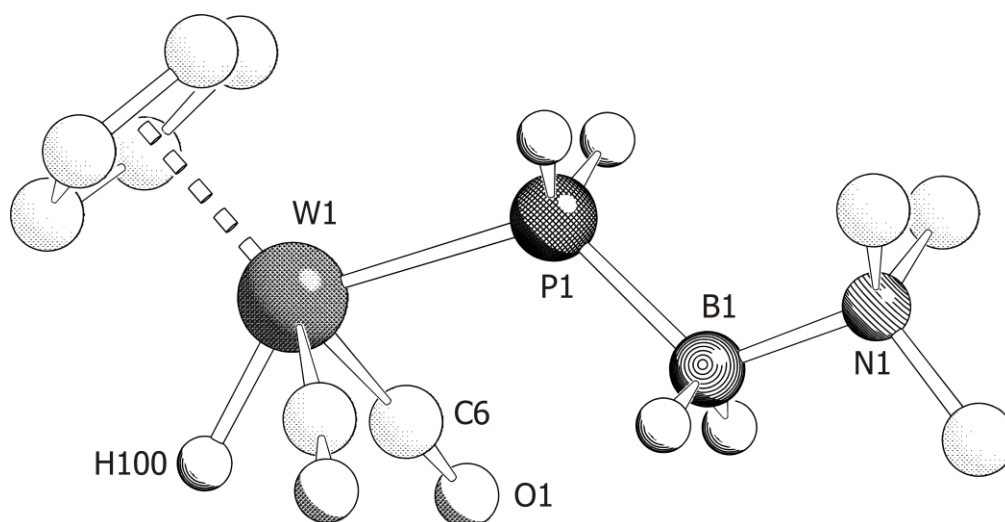


**Abbildung 8:** IR-Spektrum von **2** in einer KBr-Matrix.

Die weitere Charakterisierung von **2** gelingt über die EI-Massenspektrometrie, wobei neben dem Moleküllionenpeak bei  $m/z = 409.3$  und Fragmenten des Phosphanylboranliganden auch die Fragmente detektiert werden können, die durch die sukzessive Abspaltung der beiden Carbonylliganden entstehen.

## Die Molekülstruktur von **2**

Von Verbindung **2** wurden lediglich Kristalle des *trans*-Isomers erhalten. Wie bereits beschrieben, ist dies gemäß den NMR-Spektren das Hauptprodukt.  $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P 2_1/m$  des monoklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und stellt den ersten Vertreter des Verbindungstyps  $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{R})\text{H}]$  dar, der kristallographisch untersucht wurde. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 9 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2. Die Lage des wolframgebundenen Hydridliganden wurde isotrop verfeinert. Die relativ hohen Standardabweichungen resultieren aus der schlechten Kristallqualität.



**Abbildung 9:** Molekülstruktur von **2** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

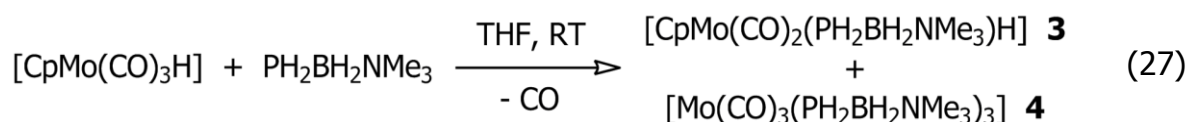
**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **2**.

W1–P1	2.454(2)	C6–O1	1.158(9)
P1–B1	1.94(1)	W1–H1	1.73(12)
B1–N1	1.62(1)	W1–P1–B1	119.5(3)
W1–Cp <sub>cent</sub>	2.020(1)	P1–B1–N1	116.0(6)
W1–C6	1.961(7)	W1–P1–B1–N1	180.00(1)

Das zentrale Strukturelement von **2** ist der  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Ligand, der über das freie Elektronenpaar am P-Atom an das  $[\text{CpW}(\text{CO})_2\text{H}]$ -Fragment koordiniert. Das W-Atom befindet sich somit in einer pseudo-quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung. Die Substituenten am Phosphor- und am Boratom befinden sich zueinander in einer gestaffelten Anordnung. Der Torsionswinkel entlang der Atomsequenz W–P–B–N beträgt  $180.00(1)^\circ$ . Das gesamte Molekül weist infolgedessen  $C_s$ -Symmetrie auf. Vergleicht man die P–B-Bindungsängen von **2** ( $1.94(1) \text{ \AA}$ ) mit der der  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -stabilisierten Verbindung  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  ( $1.955(5) \text{ \AA}$ ), stellt man fest, dass diese ähnlich lang sind.<sup>[20]</sup> Die P–B-Bindungsänge in freiem Phosphanylboran ( $1.976(2) \text{ \AA}$ ) ist etwas länger als die in **2**.<sup>[22]</sup> Der Einfluss des Übergangsmetallkomplexfragments spiegelt sich in der P–W-Bindung wider. Während diese in der Verbindung  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$   $2.542(2) \text{ \AA}$  beträgt,<sup>[20]</sup> misst sie in der hier vorgestellten Verbindung **2**  $2.454(2) \text{ \AA}$ , also ca.  $0.1 \text{ \AA}$  weniger. Im Komplex *trans*- $[\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}]$  hat sie eine ähnliche Länge wie in **2** ( $2.435(4) \text{ \AA}$ ).<sup>[35]</sup> Der einzige strukturell charakterisierte, literaturbekannte Wolfram-Komplex in dem eine *cis*-Anordnung von Hydrid- und Phosphanligand vorliegt, ist *cis*- $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}]$ .<sup>[36]</sup> In dieser Verbindung hat die W–P-Bindung mit  $2.398(2) \text{ \AA}$  eine etwas geringere Länge als in **2**.

### 3.2.2 Die Reaktion von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}]$

Bei der Reaktion von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}]$  bei Raumtemperatur (Gleichung (27)) können im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung drei Signale detektiert werden: das Signal bei  $\delta = -128.6 \text{ ppm}$  hat einen Anteil von 88 % am Gesamtintegral und kann dem Hauptprodukt  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$  **3** zugeordnet werden. Ein weiteres Signal mit einem Anteil von 7 % wird bei  $\delta = -136.1 \text{ ppm}$  detektiert. Dieses Signal stammt von der Verbindung  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_3]$  **4**. Das dritte Produkt zeigt ein Signal bei  $\delta = -155.8 \text{ ppm}$  (5 % Anteil am Gesamtintegral) und kann nicht identifiziert werden.



Das Hauptprodukt **3** entsteht durch die Substitution eines Carbonylliganden durch den  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Liganden.

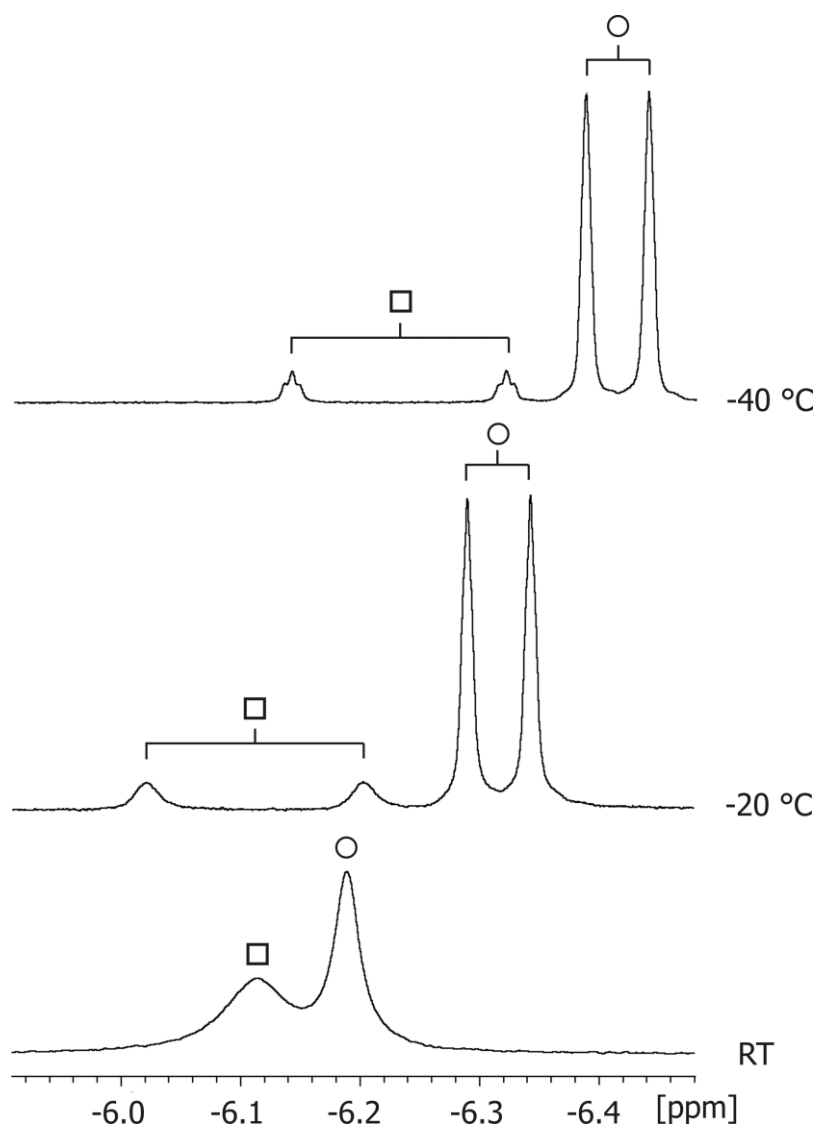
Das Nebenprodukt **4** weist keinen Cp-Liganden auf. Es könnte durch die Reaktion von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  entstehen, welches als Verunreinigung des Eduktes  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}]$  vorhanden sein könnte. Der Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  reagiert jedoch erst nach Aktivierung mit  $\text{NaBH}_4$  mit Phosphanen unter der Bildung des jeweiligen Substitutionskomplexes.<sup>[37]</sup> Ein anderer synthetischer Zugang zu Komplexen des Typs  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_3]$  ist die Verwendung von Molybdäntricarbonyl-Komplexen mit labilen Liganden die leicht durch Phosphane substituiert werden wie z.B. bei der Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\textit{cyclo}\text{-Heptatrien})]$  mit  $\text{P}(\text{OPh})_3$ <sup>[38]</sup> oder bei der Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  mit diversen primären Phosphanen.<sup>[39]</sup>

### 3.2.2.1 $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$ **3**

#### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften

Durch vorheriges Abtrennen von **4**, Einengen und Lagerung der Reaktionslösung bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  lassen sich schwach gelbe Prismen von **3** züchten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung löst sich gut in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan und THF, hingegen nicht in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan.

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen kann, ebenso wie bei der Verbindung  $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$  **2**, das Vorliegen von *cis*- und *trans*-Isomer beobachtet werden. Allerdings erfolgt die Umwandlung zwischen den beiden Isomeren bei der Molybdänverbindung **3** so rasch, dass sie bei Raumtemperatur nicht mehr aufgelöst werden kann. Erst durch Kühlen auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gelingt es, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Signalsätze für die beiden Isomere zu erhalten. Abbildung 10 zeigt Ausschnitte aus dem Hydridbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **3** bei verschiedenen Temperaturen.

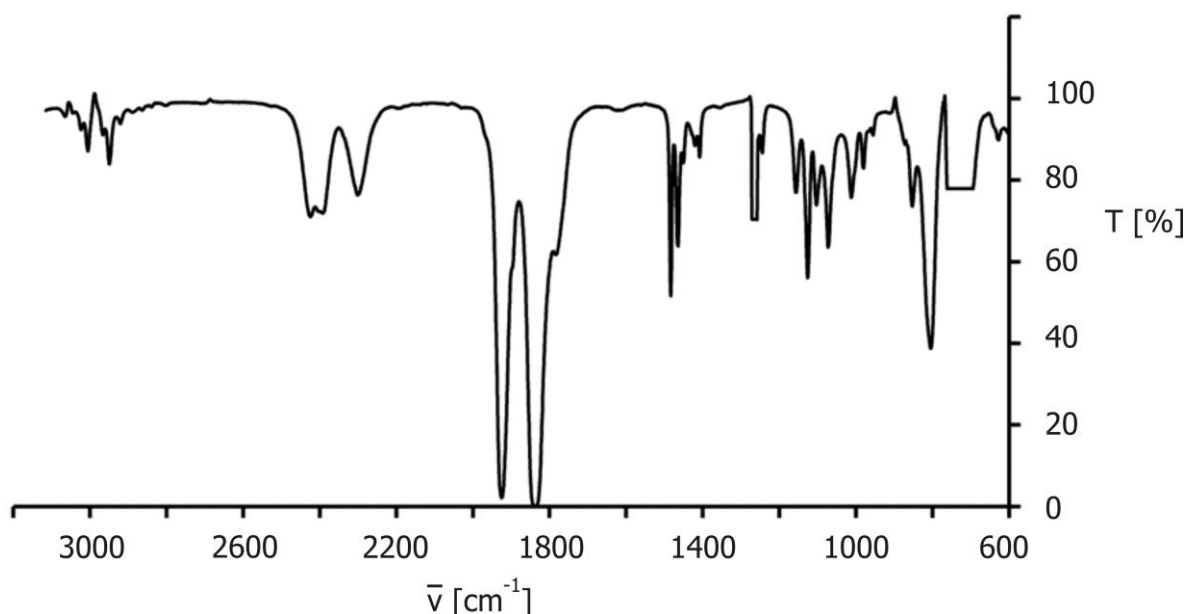


**Abbildung 10:** Ausschnitte aus dem Hydridbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **3** bei verschiedenen Temperaturen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Die Signale des *cis*-Isomers sind mit  $\square$ , die des *trans*-Isomers mit  $\circ$  gekennzeichnet.

Während bei Raumtemperatur nur zwei breite Signale für den Hydridliganden des *cis*- und des *trans*-Isomers detektiert werden können, spalten diese bei  $-20\text{ °C}$  in zwei Dubletts auf, wobei wiederum das Signal mit der größeren  $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 72 Hz dem *cis*-Isomer und das mit der kleineren  $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 21 Hz dem *trans*-Isomer zugeordnet werden kann. Durch Kühlen auf  $-40\text{ °C}$  kann beim Signal des *cis*-Isomers die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung des hydridischen Wasserstoffs mit den beiden P-gebundenen Protonen mit 2 Hz aufgelöst werden. Durch Integration der beiden Signale kann ein Verhältnis von *cis:trans* = 1:8 bei Raumtemperatur ermittelt werden.

Sowohl im  $^{31}\text{P}$ - als auch im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann bei Raumtemperatur jeweils nur ein Signal detektiert werden.

Das Vorliegen beider Isomere kann auch im Infrarot-Spektrum von **3** beobachtet werden. Zwar überlagern sich die Carbonyl-Banden und erschweren eine exakte Auswertung, was auch in den ersten Berichten über das *cis-trans*-Gleichgewicht verschiedenster Komplexe des Typs  $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{H}]$  erwähnt wurde,<sup>[40-41]</sup> dennoch kann sowohl im Lösungsspektrum, als auch im Spektrum in einer KBr-Matrix von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$  an beiden starken Carbonylbanden jeweils noch das Auftreten einer Schulter gefunden werden, was den Hinweis auf das Vorliegen beider Isomere gibt. In Abbildung 11 ist das IR-Spektrum von **3** in Dichlormethan abgebildet. Neben den B–H-Schwingungen bei Wellenzahlen von  $2440\text{ cm}^{-1}$  und  $2392\text{ cm}^{-1}$  und der breiten Bande der P–H-Schwingungen bei  $2295\text{ cm}^{-1}$ , sind die Carbonylbanden bei  $1925\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $1909\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1837\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $1802\text{ cm}^{-1}$  zu finden.



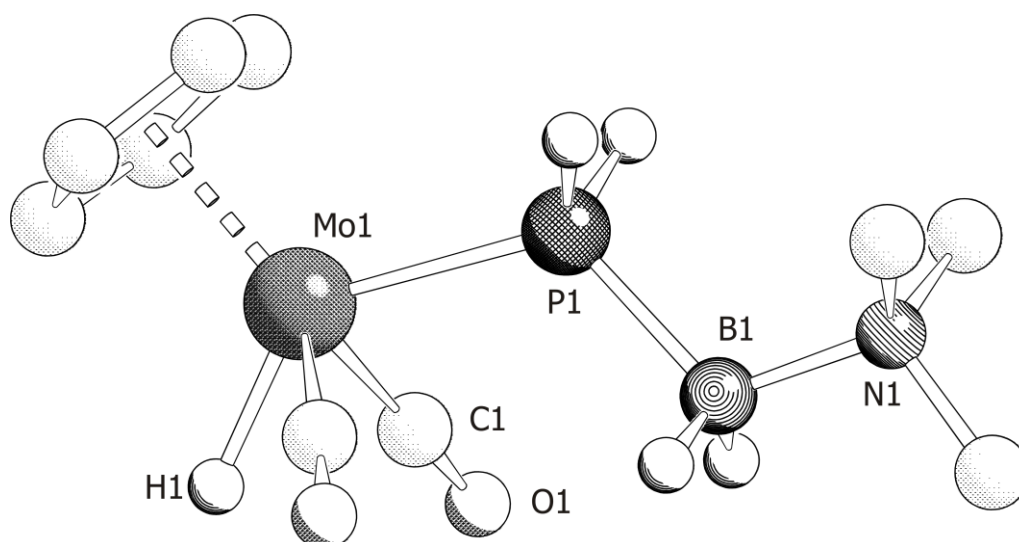
**Abbildung 11:** IR-Spektrum von **3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Im EI-Massenspektrum von **3** können neben dem Moleküllenpeak bei  $m/z = 322.9$  auch Fragmente der Abspaltung der beiden Carbonylliganden und der  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Ligand beobachtet werden.

### Die Molekülstruktur von **3**

Von Verbindung **3** wurden, ebenso wie bei der analogen Wolframverbindung **2**, lediglich Kristalle des *trans*-Isomers erhalten. Wie bereits beschrieben, ist dies gemäß den NMR-Spektren das Hauptprodukt.

Verbindung **3** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/m$  des monoklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist der erste Vertreter des Verbindungstyps  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{R})\text{H}]$ , der kristallographisch untersucht wurde. Die Lage des Molybdän-gebundenen Hydridliganden wurde isotrop verfeinert. Die Molekülstruktur von **3** im Festkörper ist in Abbildung 12 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 aufgeführt.



**Abbildung 12:** Molekülstruktur von **3** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

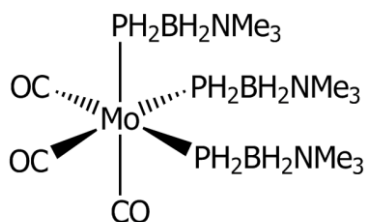
**Tabelle 3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3**.

Mo1–P1 2.452(1)	C1–O1 1.163(5)
P1–B1 1.950(6)	Mo1–H1 1.74(9)
B1–N1 1.625(7)	Mo1–P1–B1 119.0(2)
Mo1–Cp <sub>cent</sub> 2.015(2)	P1–B1–N1 114.7(4)
Mo1–C1 1.950(4)	Mo1–P1–B1–N1 180.0(1)

Die Verbindung  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$  ist isostrukturell zu ihrem W-Analogen **2**. Das Hauptstrukturmotiv ist wiederum die Phosphanylboraneinheit die an das  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{H}]$ -Fragment koordiniert. Das Molekül weist einen Mo–P–B–N-Torsionswinkel von  $180.00(1)^\circ$  auf und besitzt somit ebenfalls  $C_5$ -Symmetrie mit einer gestaffelten Anordnung der Substituenten am Phosphor- und Boratom. Die P–B-Bindungslänge liegt auch hier mit  $1.950(6) \text{ \AA}$  in einem Bereich der typisch für P–B-Einfachbindungen ist ( $1.90 - 2.00 \text{ \AA}$ )<sup>[16]</sup>. Im Vergleich zu freiem Phosphanylboran ( $1.976(2) \text{ \AA}$ )<sup>[22]</sup> ist die P–B-Bindung nur geringfügig verkürzt. Die Mo–P-Bindungslänge beträgt  $2.542(1) \text{ \AA}$  und weist damit einen vergleichbaren Wert wie in  $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)]$  auf ( $2.5082(7) \text{ \AA}$ ).<sup>[42]</sup> Im Komplex *trans*- $[\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}]$  ist die Mo–P-Bindungslänge mit  $2.4542(6) \text{ \AA}$  etwas kürzer als in **3**.<sup>[35]</sup> Der einzige literaturbekannte, strukturell charakterisierte Molybdän-Komplex mit einer *cis*-Anordnung des Hydrid- und des Phosphanliganden ist *cis*- $[\text{Cp}^{\text{Bz}}\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{H}]$ .<sup>[35]</sup> Die Mo–P-Bindungslänge beträgt in dieser Verbindung  $2.434(1) \text{ \AA}$  und ist damit auch etwas kürzer als in **3**.

### 3.2.2.2 $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_3]$ **4**

Verbindung **4** enthält drei Carbonyl- und drei  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Liganden die an ein Molybdänatom der formalen Oxidationsstufe  $\pm 0$  koordinieren. Die drei  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Liganden nehmen dabei eine *faciale* Anordnung ein (Abbildung 13Abbildung 4). Das Molekül besitzt damit lokale  $C_{3v}$ -Symmetrie am Molybdänatom.



*fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_3]$  **4**

**Abbildung 13:** Lewis-Strich-Formel von **4** mit Veranschaulichung der *facialen* Anordnung der Liganden.

Literaturbekannte, mit **4** strukturell verwandte Komplexe sind beispielsweise  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_3]^{[39]}$  und  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{Ph})_3]^{[43]}$ . Beide Komplexe zeigen ebenfalls eine *faciale* Anordnung der Liganden. *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_3]$  wird dargestellt, indem *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  mit drei Äquivalenten  $\text{PH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  bei Raumtemperatur in Toluol umgesetzt wird.<sup>[39]</sup> Die Konfiguration des Produktes wird dabei also bereits durch die Konfiguration des Eduktes vorgegeben. Die Verbindung *fac*- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{Ph})_3]$  wird durch die Aktivierung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  mit  $\text{NaBH}_4$  und weiterer Reaktion mit  $\text{PH}_2\text{Ph}$  erhalten. Die Reaktion findet in siedendem Ethanol statt und es wird ausschließlich das *fac*-Isomer erhalten.<sup>[43]</sup>

### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften

Durch Kühlen der Reaktionslösung auf  $-28\text{ °C}$  kann **4** ausgefällt und nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  in Form schwach gelber länglicher Blöcke erhalten werden. Diese lösen sich gut in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Dichlormethan und THF und sind in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Hexan unlöslich. Da alle drei Phosphanylboraneinheiten im Molekül magnetisch äquivalent sind, tritt nur ein Signalsatz in den NMR-Spektren auf. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** kann das Signal der Phosphor-gebundenen Protonen als Dublett von Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von 2.24 ppm mit einer  $^1J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 256 Hz detektiert werden. Die Resonanz der Protonen der drei Trimethylamin-gruppen erscheint als Singulett bei  $\delta = 2.74$  ppm. Das Signal der  $\text{BH}_2$ -Gruppen kann zwar bei  $\delta = 2.22$  ppm detektiert werden, jedoch ist es aufgrund der Überlagerung mit den Signalen der  $\text{PH}_2$ - und der  $\text{NMe}_3$ -Gruppen nicht möglich eine exakte B–H-Kopplungskonstante zu bestimmen.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** zeigt das Signal der  $\text{PH}_2$ -Gruppen bei einer chemischen Verschiebung von  $-142.3$  ppm. Wird das Spektrum protonengekoppelt gemessen, spaltet das Signal durch die Kopplung mit den beiden Wasserstoffsubstituenten in ein Triplet mit einer  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 256 Hz auf.

Im protonenentkoppelten und im protonengekoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann nur ein sehr breites Signal bei  $\delta = -8.0$  ppm für die  $\text{BH}_2$ -Gruppen detektiert werden.

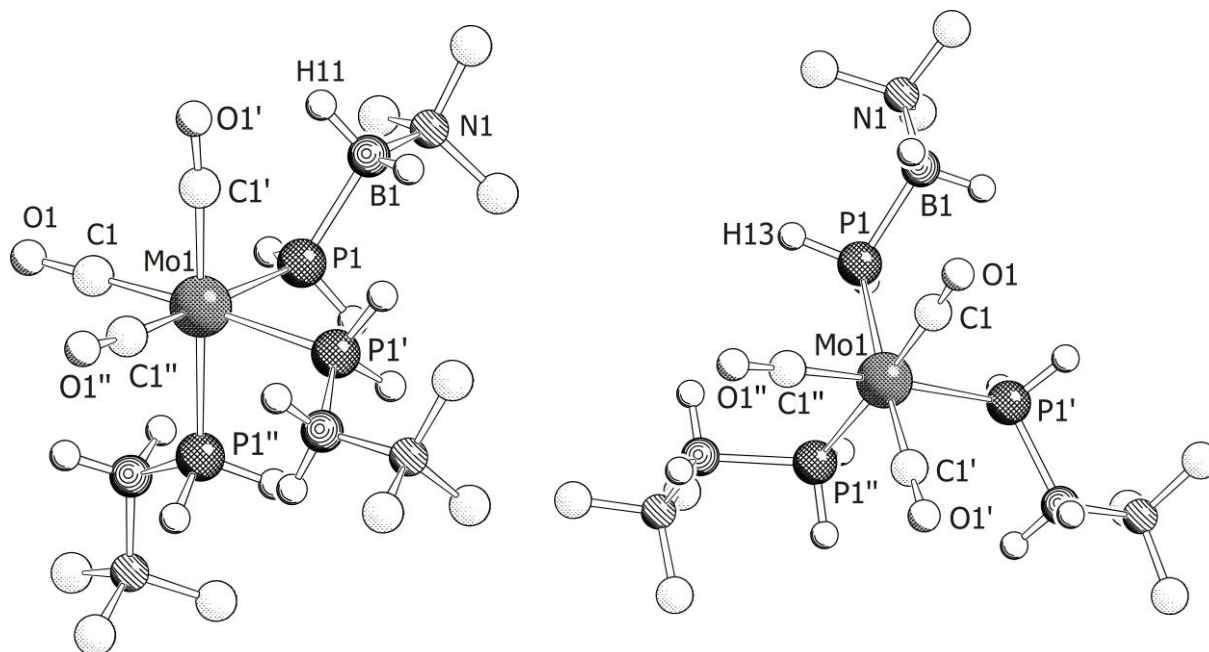
Die Symmetrie der Verbindung kann außerdem durch ihr Infrarotspektrum bestätigt werden, da oktaedrische Komplexe mit drei Carbonylliganden und lokaler

$C_{3v}$ -Symmetrie nur zwei infrarotaktive Carbonylschwingungen besitzen. Tatsächlich werden im IR-Spektrum von **4** zwei starke Carbonylbanden bei  $1889\text{ cm}^{-1}$  und  $1795\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die starke Rotverschiebung der beiden Carbonylbanden kann durch die geringe  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der *trans*-ständigen Phosphanylboranliganden und der daraus resultierenden stärkeren  $\pi$ -Rückbindung zu den Carbonylliganden erklärt werden. Bei dem Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OPh})_3)_3]$ , der drei Triphenylphosphitliganden aufweist, welche sehr gute  $\pi$ -Akzeptoren sind, werden die Carbonylbanden im IR-Spektrum bei  $1989\text{ cm}^{-1}$  und  $1911\text{ cm}^{-1}$  detektiert.<sup>[38]</sup> Im analogen  $\text{PMe}_3$ -substituierten Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$  treten die CO-Banden bei  $1944\text{ cm}^{-1}$  und  $1854\text{ cm}^{-1}$  auf,<sup>[44]</sup> da  $\text{PMe}_3$  im Vergleich zu  $\text{P}(\text{OPh})_3$  ein wesentlich schlechterer  $\pi$ -Akzeptor ist. Der  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Ligand kann aufgrund der noch stärkeren Rotverschiebung der Carbonylbanden in der Reihe der  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit also folgendermaßen eingeordnet werden:  $\text{P}(\text{OMe})_3 > \text{PMe}_3 > \text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ . Da das Molekül drei Phosphanylboraneinheiten aufweist, sind die sonst schwachen B–H- und P–H-Schwingungen von mittlerer Intensität und treten bei Wellenzahlen von  $2384$ ,  $2368$  und  $2292\text{ cm}^{-1}$  als breite Banden auf.

Das FD-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei  $m/z = 497.2$ .

### Die Molekülstruktur von **4**

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_3]$  kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\ 3c$  mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Festkörper und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 14 bzw. Tabelle 4 angeführt.



**Abbildung 14:** Molekülstruktur von **4** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Rechte Seite: Blick entlang der  $C_3$ -Achse.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **4**.

Mo1–P1	2.559(1)	Mo1–C1–O1	175.9(3)
P1–B1	1.974(4)	C1–Mo1–P1'	176.83(9)
B1–N1	1.613(4)	C1–Mo1–P1	95.72(9)
Mo1–C1	1.973(3)	C1–Mo1–P1''	91.4(1)
C1–O1	1.148(5)	$C_{\text{Carbonyl}}\text{–Mo1–}C_{\text{Carbonyl}}$	86.5(1)
Mo1–P1–B1	118.4(1)	P–Mo1–P	86.49(3)
P1–B1–N1	116.9(2)	Mo1–P1–B1–N1	177.9(2)

Die Struktur von **4** ist durch die verzerrt oktaedrische Umgebung des zentralen Molybdänatoms gekennzeichnet. Die jeweils drei Carbonyl- bzw. Phosphanlyboranliganden nehmen eine faciale Anordnung ein, wodurch das Molekül eine lokale  $C_3$ -Symmetrie erhält. Die Mo–P-Bindungslänge beträgt 2.559(1)  $\text{\AA}$  und ist, verglichen mit der in *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(P(OPh)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (2.435(8) bzw. 2.442(1)  $\text{\AA}$ , da zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle) um ca. 0.1  $\text{\AA}$  verlängert.<sup>[38]</sup> Dies lässt sich durch den geringeren  $\pi$ -Bindungscharakter der Mo–Phosphanlyboran-Bindung erklären.

Im Komplex *fac*-[Mo(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] haben die Mo–P-Bindungen mit 2.496(1) Å bzw. 2.511(1) Å eine vergleichbare Länge wie in **4**.<sup>[39]</sup> Die P–B-Bindung liegt mit 1.974(4) Å im Bereich einer normalen P–B-Einfachbindung (1.90-2.00 Å).<sup>[16]</sup>

### 3.2.3 Quantenchemische Betrachtung des *cis-trans*-Gleichgewichtes bei [CpM(CO)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)H] (M = Mo (**3**), W (**2**))

Quantenchemische Rechnungen, durchgeführt von *A. Y. Timoshkin*, zeigen, dass die relative Energiedifferenz zwischen *cis*- und *trans*-Isomer bei beiden Komplexen sehr gering ist (siehe Tabelle 5). Die Gibbs-Energien  $\Delta G^o_{298}$  der *trans*-Isomere betragen für den Molybdänkomplex  $-1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für den Wolframkomplex  $-1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dies zeigt in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, dass das jeweilige *trans*-Isomer vorliegen sollte.

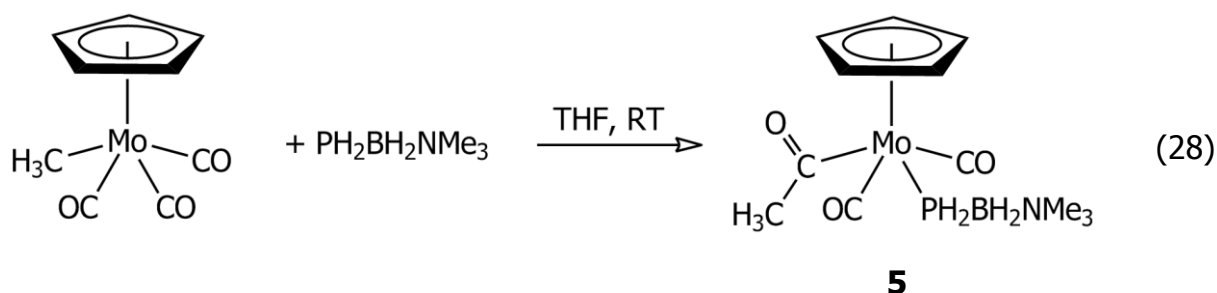
**Tabelle 5:** Relative Stabilitäten der *trans*-Isomere von **2** und **3** (Energien, Enthalpien und Gibbs-Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ , Entropien in  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Berechnet auf dem B3LYP/def2-TZVPP-Niveau (ECP für Mo, W).

Verbindung	$\Delta E^o_0$	$\Delta H^o_{298}$	$\Delta S^o_{298}$	$\Delta G^o_{298}$	$K_{eq(298)}$
<i>trans</i> -[CpMo(CO) <sub>2</sub> (PH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> )H]	0.3	0.0	5.9	-1.8	2.0
<i>trans</i> -[CpW(CO) <sub>2</sub> (PH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> )H]	0.7	0.3	7.2	-1.9	2.1

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_{eq(298)}$  betragen jeweils ca. 2. Es sollte also in beiden Fällen ca. doppelt so viel *trans*- wie *cis*-Isomer vorliegen. Dass die im Experiment gefundenen Werte leicht abweichen, lässt sich dadurch erklären, dass die quantenchemischen Rechnungen für die Gasphase durchgeführt wurden, während die experimentell ermittelten Werte das Verhalten in Lösung beschreiben.

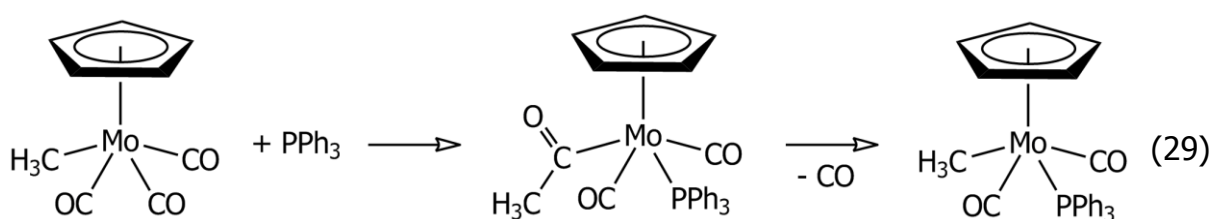
### 3.3 Die Reaktion von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$

Wird statt des Cyclopentadienyltricarbonylhydrid-Komplexes des Molybdäns, welcher Gegenstand des vorhergehenden Kapitels 3.2.2. ist, der entsprechende Methylkomplex  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$  mit einer äquimolaren Menge  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  zur Reaktion gebracht, kommt es zu einer Migration der Methylgruppe auf einen Carbonylliganden unter Ausbildung einer Acetylgruppe. Unterdessen koordiniert  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  an das Molybdänatom und Verbindung **5** wird erhalten (Gleichung (28)).



Gemäß  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung findet dabei ein kompletter Umsatz des Phosphanborans statt.

Die Reaktion von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$  mit dem tertiären Phosphan  $\text{PPh}_3$  wurde bereits 1967 von Barnett und Treichel beschrieben.<sup>[45]</sup> Es ließ sich nicht nur das Insertionsprodukt  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{COCH}_3]$  isolieren, sondern auch bei längerer Reaktionszeit dessen decarbonylierte Form  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{CH}_3]$  (Gleichung (29)).



Während die Reaktionen damals in siedendem THF durchgeführt wurden, wurde die Reaktionsmischung bei vorliegender Arbeit nur bei Raumtemperatur gerührt, um die Polymerisation des Phosphanborans bei höheren Temperaturen zu unterbinden. Nach 18-stündiger Reaktionsführung bei Raumtemperatur, kann im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung das Signal des Produktes der CO-Insertion **5** mit einem Anteil von 75 % neben vier weiteren Signalen ( $\delta = 38, -77, -116$  und  $-127$  ppm) detektiert werden. Wird die Reaktionslösung für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, treten vier weitere Signale auf ( $\delta = 57, -71, -103$  und

–105 ppm). Da eine chromatographische Trennung der Produkte nicht gelingt, können die Nebenprodukte nicht charakterisiert und ein eventuell auftretendes Decarbonylierungsprodukt nicht nachgewiesen werden. Wird Verbindung **5** bei 65 °C in Toluol für eine Stunde gerührt, um so die Decarbonylierung zu erreichen, lässt sich anhand des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kein selektiver Reaktionsverlauf erkennen. Neben der Ausgangsverbindung **5** mit einem verbleibenden Anteil von ca. 21 % am Gesamtintegral, können elf weitere Signale detektiert werden, die von der Zersetzung von **5** herrühren. Eine Auftrennung des Produktgemisches und eine Identifikation der Produkte ist nicht möglich.

Die beiden möglichen Mechanismen, welche zu den jeweiligen Acylkomplexen führen sind a) eine CO-Insertion in die Metall–Alkyl-Bindung und b) eine Alkyl-Migration auf einen CO-Liganden. Bereits 1964 wurden am System  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3]/[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{COCH}_3]$  kinetische und mechanistische Untersuchungen durchgeführt, die auf eine lösungsmittelunterstützte Alkyl-Migration schließen lassen.<sup>[46]</sup> Selbige wird auch für das System  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]/[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{COCH}_3]$  (R = Ph,  $^n\text{Bu}$ , O- $^n\text{Bu}$ ) angenommen.<sup>[47]</sup> Da das vorliegende System aus  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  dem letztgenannten sehr ähnlich ist, kann dieser Mechanismus auch hier angenommen werden.

### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von **5**

Kristalle von **5**, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen, können durch Einengen der Reaktionslösung und Lagerung bei –28 °C gezüchtet werden. Die Kristalle lösen sich nicht in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Pentan oder Hexan. Durch Verwendung polarer Lösungsmittel wie Dichlormethan und THF kann allerdings eine hohe Löslichkeit erzielt werden.

Während, wie im vorherigen Kapitel aufgezeigt, bei Komplexen des Typs  $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$  (M = Mo, W) das Vorliegen von *cis*- und *trans*-Isomeren beobachtet werden kann, ist dies bei den Acetyl-substituierten Komplexen nicht der Fall. Bei den literaturbekannten Komplexen, als auch in den NMR- und IR-Spektren von **5** kann nur das jeweilige *trans*-Isomers beobachtet werden. Es lassen sich keinerlei Hinweise auf die Bildung eines *cis*-Isomers finden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5** kann das Signal der Methylgruppe des Acetyl­liganden als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 2.45 ppm und das Signal der Methylgruppen der Trimethylamineinheit als Dublett ( $^4J_{\text{HP}} = 1.4$  Hz) bei  $\delta = 2.77$  ppm detektiert werden. Die Resonanz der Phosphor-gebundenen Wasserstoffatome erscheint als Dublett von Multipletts mit einer  $^1J_{\text{HP}}$ -Kopplung von 303 Hz bei  $\delta = 3.30$  ppm. Das Signal des Cp-Liganden bei  $\delta = 5.11$  ppm spaltet aufgrund der  $^3J$ -Kopplung mit dem Phosphoratom in ein Dublett auf ( $^3J_{\text{HP}} = 1.5$  Hz). Die Lage des Signals der Bor-gebundenen Wasserstoffatome, welches als breites Quartett erwartet wird, kann aufgrund der Überlagerung mit den anderen Signalen nicht eindeutig bestimmt werden. Die Integralverhältnisse der einzelnen Signale zueinander bestätigen die Zusammensetzung des Moleküls.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das Signal von **5** bei einer chemischen Verschiebung von  $-124.4$  ppm. Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum spaltet das Signal durch die Kopplung mit den beiden Wasserstoffsubstituenten in ein Triplett mit  $^1J_{\text{PH}} = 303$  Hz auf.

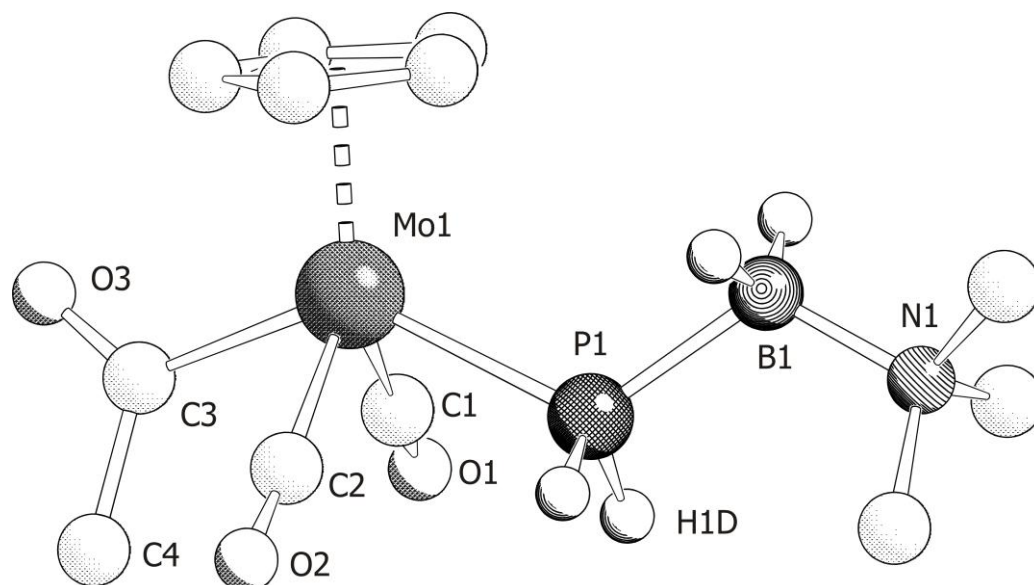
Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** erscheint das Signal der  $\text{BH}_2$ -Gruppe als breites Dublett bei  $\delta = -8.0$  ppm. Die Dublett-Aufspaltung entsteht durch die Kopplung mit dem benachbarten Phosphoratom und weist eine  $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante von 47 Hz auf. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann durch die Kopplung mit den beiden Wasserstoffsubstituenten eine Aufspaltung in ein Dublett von Triplets detektiert werden. Die  $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante beträgt 106 Hz.

Das IR-Spektrum von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{COCH}_3]$  weist zwei starke Carbonyl-Banden bei  $1933\text{ cm}^{-1}$  und  $1844\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Streckschwingung der CO-Funktion der Acetylgruppe erscheint im erwarteten Bereich bei  $1589\text{ cm}^{-1}$ . Die schwachen Banden der B–H- und P–H-Streckschwingungen sind bei Wellenzahlen von  $2433\text{ cm}^{-1}$  und  $2403\text{ cm}^{-1}$ , bzw.  $2305\text{ cm}^{-1}$  zu finden.

Die Zusammensetzung von **5** konnte auch durch eine Elementaranalyse bestätigt werden. Von derselben Probe wurde ein Massenspektrum aufgenommen, welches, trotz der weichen Ionisation via Felddesorption lediglich den Molekülionenpeak abzüglich einer Carbonylgruppe bei  $m/z = 339.0$  zeigt.

### Die Molekülstruktur von **5**

Die Verbindung kristallisiert in Form gelber Blöcke in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Molekül liegt auf der kristallographischen Spiegelebene woraus eine Fehlordnung mit jeweils 50 % Besetzung resultiert. Diese Spiegelebene verläuft durch die Atome N1, B1 und C3. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 15 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 aufgeführt.



**Abbildung 15:** Molekülstruktur von **5** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 6:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **5**.

Mo1–P1	2.4816(6)	C1–O1	1.173(7)
P1–B1	1.919(3)	C2–O2	1.118(9)
B1–N1	1.601(3)	C3–O3	1.203(4)
Mo1–C1	2.011(6)	C3–C4	1.574(5)
Mo1–C2	1.925(6)	Mo1–P1–B1	119.47(8)
Mo1–C3	2.210(2)	P1–B1–N1	116.80(16)
Mo1–Cp <sub>cent</sub>	2.023(2)	Mo1–P1–B1–N1	174.74(4)

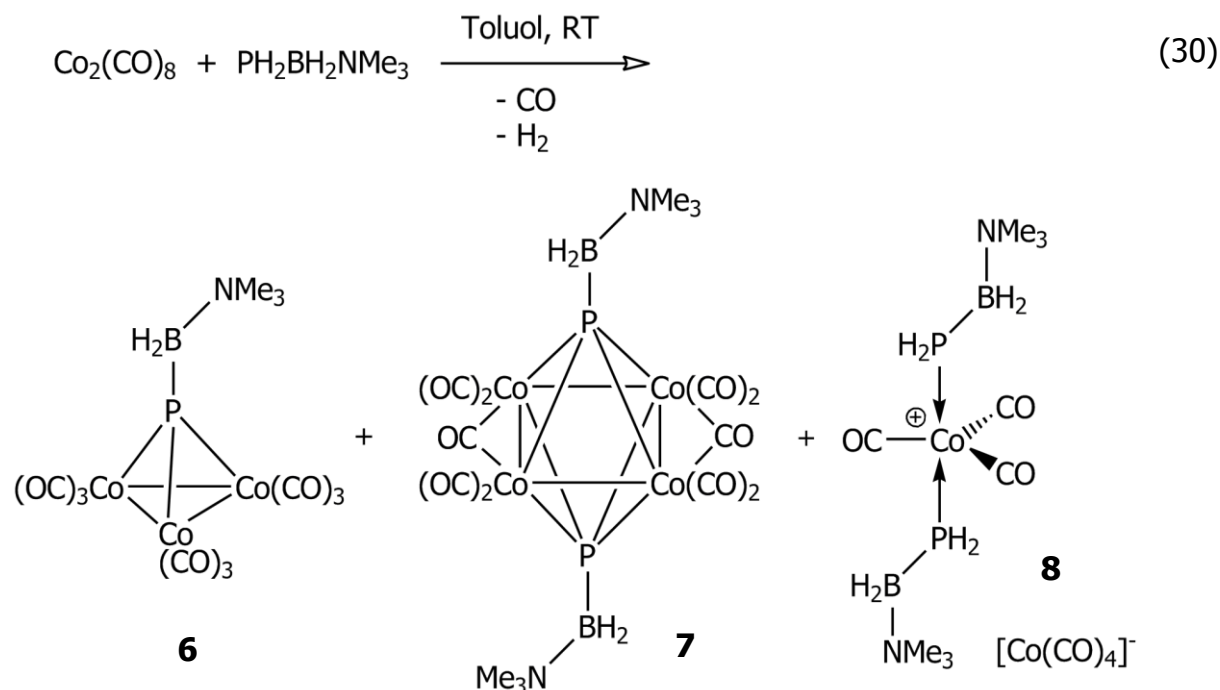
Die Koordinationsumgebung des Molybdäns kann als verzerrt quadratisch pyramidal beschrieben werden und wird durch den Cp-, zwei CO-, einem Acetyl- und dem Phosphanylboranliganden, der *trans*-ständig zum Acetyligen angeordnet ist, aufgebaut. Das Molekül besitzt im Festkörper lediglich  $C_1$ -Symmetrie, was sich innerhalb der Carbonyleinheiten in den zwei unterschiedlichen Bindungslängen Mo–C1 und Mo–C2 bzw. C1–O1 und C2–O2 und dem Torsionswinkel von  $174.74(4)^\circ$  entlang der Atomsequenz Mo–P–B–N bemerkbar macht (siehe Tabelle 6). Beim Vergleich der Mo–P-Bindungslänge von **5** ( $2.4816(6) \text{ \AA}$ ) mit der in  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{COCH}_3]$  ( $2.473(3) \text{ \AA}$ )<sup>[48]</sup> ist festzustellen, dass diese in etwa gleich lang sind. Die P–B-Bindungslänge in **5** liegt wiederum im Bereich einer normalen P–B-Einfachbindung und ist mit  $1.919(3) \text{ \AA}$  nur um ca.  $0.03 \text{ \AA}$  kürzer als in der in Kapitel 3.2.2. vorgestellten Verbindung  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$  ( $1.950(6) \text{ \AA}$ ). Die Bindungslängen innerhalb des  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{COCH}_3]$ -Fragmentes stimmen gut mit denen in  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{COCH}_3]$  überein (Tabelle 7). Die C3–C4-Bindung und die C3–O3-Bindung liegen mit  $1.574(5) \text{ \AA}$  bzw.  $1.203(4) \text{ \AA}$  im Bereich, den man für eine C–C-Einfach- bzw. C–O-Doppelbindung erwarten würde.<sup>[49]</sup>

**Tabelle 7:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{COCH}_3]$  **5** und  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{COCH}_3]$ <sup>[48]</sup>

	<b>5</b>	$[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{COCH}_3]$
Mo1–C1	2.011(6)	1.934(13)
Mo1–C2	1.925(6)	1.976(13)
C1–O1	1.173(7)	1.172(17)
C2–O2	1.118(9)	1.124(17)
Mo1–C3	2.210(2)	2.264(14)
C3–O3	1.203(4)	1.211(16)
C3–C4	1.574(5)	1.550(20)

### 3.4 Die Reaktion von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$

Bei der Umsetzung von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit dem zweikernigen Cobaltcarbonylkomplex  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  können drei Produkte gemäß Gleichung (30) identifiziert werden.



Der Verbindungstyp aller drei Produkte ist bereits literaturbekannt (siehe später), wobei sich am Phosphoratom stets ein organischer Substituent befindet, im Gegensatz zu dem hier vorliegenden Boryl-Substituenten  $-\text{BH}_2\text{NMe}_3$ . Während es sich bei den Verbindungen  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PBH}_2\text{NMe}_3)]$  **6** und  $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-PBH}_2\text{NMe}_3)_2]$  **7** um mehrkernige Co–P-Cluster mit direkten Co–Co-Bindungen handelt, besteht Verbindung **8** aus einem Ionenpaar der einkernigen Cobalt-Komplexe  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2]^+$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ .

In der Literatur finden sich nur Veröffentlichungen, die sich ausschließlich mit einem Verbindungstyp beschäftigen, d.h. nur mit dem tetraedrischen Cluster, nur mit dem oktaedrischen Cluster oder nur mit dem ionischen Verbindungstyp. In keinem Fall wurden bislang zwei oder mehr der erwähnten Verbindungstypen gleichzeitig beobachtet und beschrieben. Die hier vorgestellte Reaktion mit den drei Produkten **6**, **7** und **8** ist somit das erste Beispiel einer Umsetzung von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit einem Phosphan bei der alle drei Verbindungstypen auf einmal erhalten, isoliert und charakterisiert wurden.

### 3.4.1 Die Clusterverbindungen $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PBH}_2\text{NMe}_3)]$ **6** und $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-PBH}_2\text{NMe}_3)_2]$ **7**

Über einen zu **7** strukturell analogen Komplex wurde erstmalig 1975 berichtet, wobei es sich bei dem  $\mu_4$ -verbrückenden Phosphidoliganden um PPh handelte.<sup>[50]</sup> Die Synthese der damals vorgestellten Verbindung  $[\text{Co}(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-PPh})_2]$  erfolgte ausgehend von mit Zn reduziertem  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  und  $\text{Cl}_2\text{PPh}$  unter CO-Atmosphäre. Nach zwölfstündigem Refluxieren in Toluol und chromatographischer Aufarbeitung konnten Ausbeuten bis zu 35 % erhalten werden. Über etwaige andere Produkte wurde nicht berichtet.

Im selben Jahr wurde von *Marko et al.* die Synthese der paramagnetischen, tetraedrischen Cluster  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})]$  (R = Ph, <sup>t</sup>Bu, Et<sub>2</sub>N) veröffentlicht, deren Struktur analog zu der von Verbindung **6** ist.<sup>[51]</sup> Die Synthese der Komplexe erfolgte im Gegensatz zur Synthese des oben erwähnten, oktaedrischen Komplexes  $[\text{Co}(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-PPh})_2]$  durch Umsetzung der zweifach chlorierten Phosphane mit zuvor nicht reduziertem  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ . Neben  $\text{CoCl}_2$  konnten die tetraedrischen Komplexe in Ausbeuten von 45-60 % erhalten werden. Auch in dieser Arbeit wurden keinerlei Nebenprodukte charakterisiert.

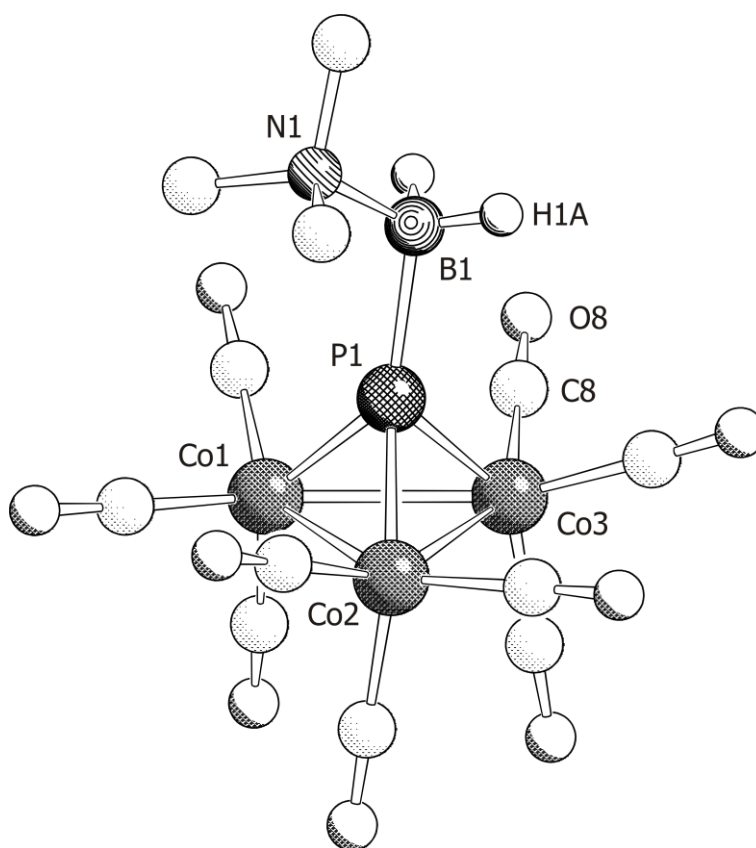
Bezüglich Umsetzungen von wasserstoffsubstituierten Phosphanen mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  aus denen Clusterverbindungen resultieren, finden sich in der Literatur lediglich Berichte über Phosphane, die an  $[\text{M}(\text{CO})_5]$  (M = Cr, Mo, W) bzw.  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$  koordiniert sind. Diese Umsetzungen wurden eingehend von der Gruppe um *Vahrenkamp* untersucht.<sup>[52]</sup> Sowohl bei der Reaktion der  $\text{PH}_3$ -Komplexe, als auch der  $\text{RPH}_2$ -Komplexe (mit R = Me, Ph) kommt es zur Reaktion aller drei bzw. zwei P-H-Funktionen und es werden Cluster des Typs  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PM}(\text{CO})_5)]$  bzw.  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PRM}(\text{CO})_5)]$  erhalten (Gleichung (31)). Die Ausbeuten der tetraedrisch aufgebauten Cluster  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PM}(\text{CO})_5)]$  liegen bei 9-26 %.



Im EI-Massenspektrum können neben dem Molekülionenpeak bei  $m/z = 531.6$  alle Fragmente beobachtet werden, die einer kompletten, sukzessiven Abspaltung aller neun Carbonylliganden entsprechen.

### Die Molekülstruktur von **6**

$[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PBH}_2\text{NMe}_3)]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2/c$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Im Folgenden werden die Strukturparameter des Moleküls A als erstes, die des Moleküls B in Klammern dahinter angegeben. Die Molekülstruktur von **6** im Festkörper ist in Abbildung 16 gezeigt, in Tabelle 8 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.



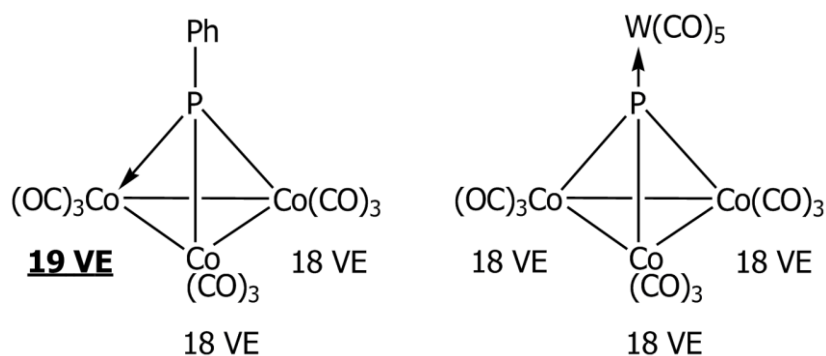
**Abbildung 16:** Molekülstruktur von **6** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **6**.

Molekül A	Molekül B
Co1–Co2 2.657(1)	Co4–Co5 2.695(1)
Co2–Co3 2.672(1)	Co5–Co6 2.669(1)
Co1–Co3 2.697(1)	Co4–Co6 2.660(1)
Co1–P1 2.163(2)	Co4–P2 2.154(2)
Co2–P1 2.152(2)	Co5–P2 2.155(2)
Co3–P1 2.152(1)	Co6–P2 2.156(2)
P1–B1 1.974(6)	P2–B2 1.965(7)
B1–N1 1.597(8)	B2–N2 1.589(7)
P1–B1–N1 113.5(4)	P2–B2–N2 116.5(4)
Co1–P1–B1 134.2(2)	Co4–P2–B2 137.8(2)
Co2–P1–B1 143.8(2)	Co5–P2–B2 121.0(2)
Co3–P1–B1 123.0(2)	Co6–P2–B2 141.6(2)
Co3–P1–B1–N1 179.8(3)	Co5–P2–B2–N2 169.5(4)

Die Verbindung besteht aus einem nahezu gleichseitigen Dreieck von Cobaltatomen, das symmetrisch von einem Phosphoratom, an welchem sich der intakte Borylsubstituent  $-\text{BH}_2\text{NMe}_3$  befindet, überdacht wird. Dadurch entsteht ein tetraedrisches  $\text{Co}_3\text{P}$ -Gerüst. Jedes Cobaltatom trägt außerdem drei terminale Carbonylliganden. Die dreizählige Molekülsymmetrie dieser Gruppierung wird von dem Borylsubstituenten durchbrochen. Die P–B-Bindung schließt mit der Normalen auf den  $\text{Co}_3$ -Ring einen Winkel von  $12.3(2)^\circ$  ( $13.4(2)^\circ$ ) ein, wobei das P-Atom einen Abstand von  $1.503(1) \text{ \AA}$  ( $1.503(1) \text{ \AA}$ ) zur Ebene des Dreirings aufweist. Mit  $1.974(6) \text{ \AA}$  ( $1.965(7) \text{ \AA}$ ) hat die P–B-Bindung eine Länge, die einer normalen P–B-Einfachbindung zuzuordnen ist. Die durchschnittliche Länge der Co–P-Bindungen beträgt  $2.156 \text{ \AA}$ , was in guter Übereinstimmung mit dem durchschnittlichen Co–P-Abstand von  $2.128 \text{ \AA}$  in der Verbindung  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})]$  ist.<sup>[53]</sup> Auch der mittlere Co–Co-Abstand in **6** von  $2.675 \text{ \AA}$  ( $2.675 \text{ \AA}$ ) ist gut vergleichbar mit dem in  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})]$  ( $2.717 \text{ \AA}$ ). Vergleicht man ihn jedoch mit dem Co–Co-Abstand in

dem diamagnetischen Komplex  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PW}(\text{CO})_5)]$  ( $2.544 \text{ \AA}$ )<sup>[54]</sup> fällt auf, dass der Abstand in den paramagnetischen Komplexen länger ist. Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Das LUMO der diamagnetischen Verbindung besteht ausschließlich aus antibindenden Kombinationen der d-Orbitale der Co-Kerne. Durch das Fehlen einer Kopplung des zusätzlichen ungepaarten Elektrons mit dem P-Atom in den ESR-Untersuchungen an der paramagnetischen Verbindung  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})]$ , wurde nachgewiesen, dass das ungepaarte Elektron genau in diesen antibindenden Orbitalen delokalisiert ist.<sup>[55]</sup> Dies führt letztendlich zu einer Co–Co-Bindungsverlängerung in Clustern des Typs  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})]$  wie z.B. **6**, im Vergleich zu diamagnetischen Clustern wie  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PW}(\text{CO})_5)]$  (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Valenzstrichformeln der paramagnetischen Verbindung  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})]$  (links) und der diamagnetischen Verbindung  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PW}(\text{CO})_5)]$  (rechts).

### Spektroskopische Charakterisierung von **7**

Nach der chromatographischen Abtrennung kristallisiert der Komplex  $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-PBH}_2\text{NMe}_3)_2]$  direkt aus der eluierten Fraktion über Nacht bei Raumtemperatur in Form rubinroter flacher Prismen, die sich nur mäßig wieder in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Dichlormethan lösen.

Da **7** diamagnetisch ist, kann eine Charakterisierung über NMR-Spektroskopie erfolgen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum tritt das Signal für die Protonen der  $\text{NMe}_3$ -Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von 2.90 ppm auf. Das Signal der Bor-gebundenen Protonen kann aufgrund der starken Verbreiterung durch die Kopplung mit dem Quadrupol-Kern  $^{11}\text{B}$  und dem Einfluss der Cobaltatome nicht aufgelöst werden.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird das Signal von **7** als breites Singulett bei  $\delta = 150.3$  ppm detektiert. Die chemische Verschiebung der Verbindung  $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-P}^i\text{Pr})_2]$  wird mit 185 ppm angegeben.<sup>[56]</sup>

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird die Resonanz der  $\text{BH}_2$ -Gruppe in Form eines breiten Singuletts bei  $\delta = -0.6$  ppm detektiert. Die Kopplung mit den beiden Wasserstoffsubstituenten die zu einer Aufspaltung in ein Triplett führen würde, kann im protonengekoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nicht aufgelöst werden.

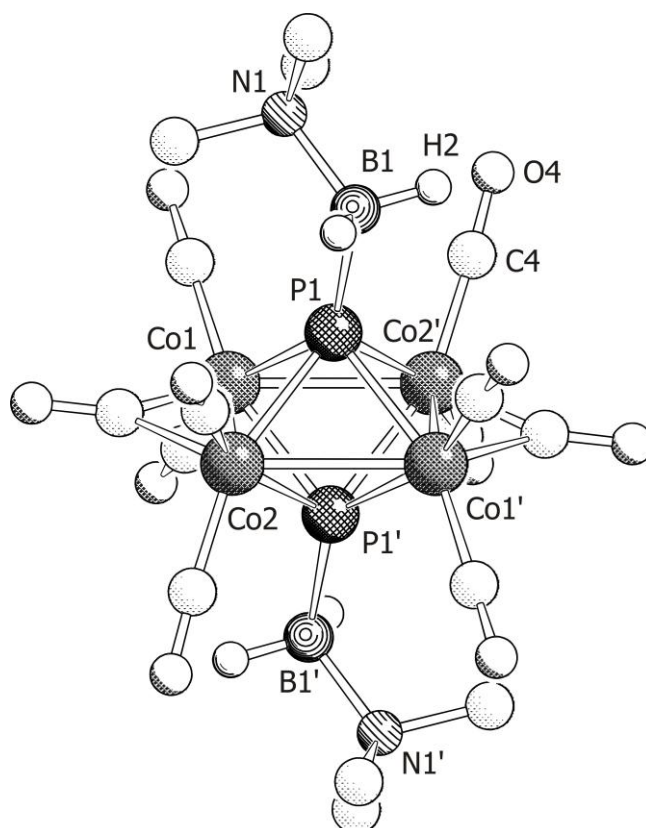
Im IR-Spektrum von **7** lassen sich die Valenzschwingungen der terminalen und der verbrückenden Carbonylliganden gut unterscheiden. Während die Banden der terminalen CO-Liganden bei 2029, 1998 und 1977  $\text{cm}^{-1}$  auftreten, liegen die der verbrückenden im erwarteten, rotverschobenen Bereich bei 1827  $\text{cm}^{-1}$ . Die Banden der B–H-Valenzschwingung werden bei 2445  $\text{cm}^{-1}$  und 2398  $\text{cm}^{-1}$  gefunden.

Des Weiteren kann die Zusammensetzung von **7** durch Elementaranalyse bestätigt werden.

Im EI-Massenspektrum werden neben dem Molekülionenpeak bei  $m/z = 721.6$  noch die Fragmente der sukzessiven Abspaltung von sechs Carbonylliganden detektiert.

### Die Molekülstruktur von **7**

Die Elementarzelle der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* enthält acht Formeleinheiten von **7**. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 18 gezeigt; in Tabelle 9 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.



**Abbildung 18:** Molekülstruktur von **7** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **7**.

Co1–Co2	2.504(1)	P1–B1	2.001(2)
Co1–Co2'	2.686(1)	B1–N1	1.601(2)
Co1–P1	2.277(2)	Co2–Co1–Co2'	89.65(1)
Co2–P1	2.267(2)	Co1–Co2–Co1'	90.35(1)
Co1–P1'	2.267(2)	P1–B1–N1	117.4(1)
Co2–P1'	2.259(2)	Co1–P1–B1–N1	0.8(2)

Das zentrale Strukturelement von **7**, ist ein planarer Vierring aus Cobaltatomen. Durch Überdachung dieses Vierrings mit jeweils einem P-Atom ober- und unterhalb entsteht das Strukturmotiv eines  $\text{Co}_4\text{P}_2$ -Oktaders. An beiden Phosphoratomen befindet sich, wie auch bei Verbindung **6**, noch der intakte Borylsubstituent

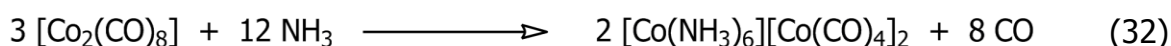
–BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>. Die P–B-Bindung ist gegen die Normale auf die Ebene des Co<sub>4</sub>-Rings um einen Winkel von 12.27(6)° geneigt. Das P-Atom hat dabei einen Abstand von 1.330(1) Å von der Co<sub>4</sub>-Ebene. Die Cobaltatome werden koordinativ von Carbonylliganden abgesättigt. Jedes Cobaltatom wird von jeweils zwei terminalen CO-Liganden koordiniert, außerdem befindet sich an zwei gegenüberliegenden Co–Co-Bindungen noch jeweils ein verbrückender Carbonylligand. Die quadratische Geometrie des planaren Vierrings wird dadurch hin zu einer rechteckigen Geometrie verzerrt, wobei die beiden kurzen, Carbonyl-überbrückten Co–Co-Abstände eine Länge von 2.504(1) Å aufweisen, die beiden langen unverbrückten Co–Co-Abstände eine Länge von 2.686(1) Å. Die in **7** gefundenen Co–Co-Abstände sind in guter Übereinstimmung mit denen in [Co<sub>4</sub>(CO)<sub>8</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-P<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>] (2.529(1) bzw. 2.703(1) Å).<sup>[56]</sup> Auch die mittlere Co–P-Bindungslänge von 2.2675 Å stimmt gut mit der mittleren Co–P-Bindungslänge in [Co<sub>4</sub>(CO)<sub>8</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-P<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>] überein (2.2483 Å).

### 3.4.2 [Co(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] **8**

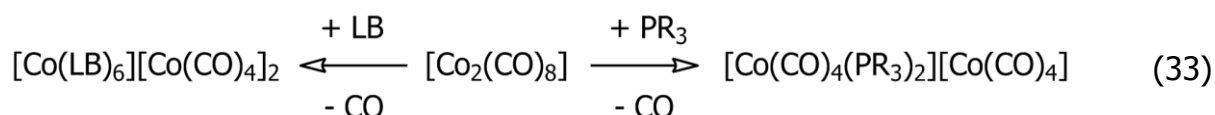
Das Kation von Verbindung **8** besteht aus einem trigonal bipyramidal umgebenen Cobaltion in der formalen Oxidationsstufe (+1). Die Koordinationsumgebung wird von drei Carbonyl- und zwei PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>-Liganden aufgebaut, wobei die beiden letztgenannten die axialen Positionen der Bipyramide besetzen. Das Kation hat also eine lokale D<sub>3h</sub>-Symmetrie am Cobaltatom. Das Anion von **8** ist eine tetraedrisch aufgebaute Tetracarbonylcobaltat-Einheit mit Cobalt in der formalen Oxidationsstufe (–1).

Bezüglich des Verbindungstyps [Co(CO)<sub>3</sub>(LB)<sub>2</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] (mit LB = Lewis-Base) ist der Stand der Literatur folgendermaßen: Grundsätzlich besteht die Möglichkeit bei der Umsetzung von [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] mit Lewis-Basen zwei Verbindungstypen zu erhalten, nämlich Substitutionsverbindungen des Typs [Co(CO)<sub>n</sub>(LB)<sub>8-n</sub>] und ionische Verbindungen des Typs [Co(LB)<sub>6</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> bzw. [Co(CO)<sub>n</sub>(LB)<sub>6-n</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>].

1937 erschien die erste Publikation, die sich mit der Reaktion von [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] mit der Lewis-Base Ammoniak befasste.<sup>[57]</sup> Als Produkt wurde die ionische Verbindung [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> beschrieben (Gleichung (32)).



In den Folgejahren erschienen weitere Veröffentlichungen, die sich mit der Reaktivität von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  gegenüber diversen O- und N-Donoren, aber auch Phosphanen beschäftigten. Aus diesen Arbeiten geht hervor, dass es bei den Umsetzungen mit O- und N-Donoren (LB) in polaren Lösungsmitteln zu einer Disproportionierung von  $\text{Co}^0$  zu  $\text{Co}^{+2}$  und  $\text{Co}^{-1}$  kommt (Gleichung (33)).<sup>[58-61]</sup> Bei der Reaktion mit tertiären Phosphanen ( $\text{PR}_3$ ) in polaren Lösungsmitteln hingegen, erfolgt die Disproportionierung zu  $\text{Co}^{+1}$  und  $\text{Co}^{-1}$  (Gleichung (33)).<sup>[62-64]</sup>



Werden die Umsetzungen mit tertiären Phosphanen dagegen in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt, kommt es zur Bildung eines Substitutionskomplexes gemäß Gleichung (34).<sup>[62]</sup>



Über die Reaktionen von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  mit einem sekundären bzw. primären Phosphan wurde erstmals 1979 berichtet.<sup>[65]</sup> Das Produkt der Reaktion des sekundären Phosphans  ${}^t\text{Bu}_2\text{PH}$  mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  bei Raumtemperatur in Benzol ist wiederum der Substitutionskomplex  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6({}^t\text{Bu}_2\text{PH})_2]$ , während bei der Reaktion mit dem primären Phosphan  ${}^t\text{BuPH}_2$  keine Reaktionsprodukte identifiziert werden konnten. Weiterhin wurde berichtet, dass die Photolyse<sup>[66]</sup> als auch die Thermolyse<sup>[67]</sup> des ionischen Strukturtyps  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$  zur Eliminierung eines Carbonylliganden und der Bildung des neutralen Substitutionsproduktes  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2]$  führt.

In vorliegender Arbeit wurde die Reaktion von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  und  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführt. Im  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann neben dem Signal des Clusters  $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-PBH}_2\text{NMe}_3)_2]$  **7** bei  $\delta = 150.3$  ppm, ausschließlich das Signal der ionischen Verbindung

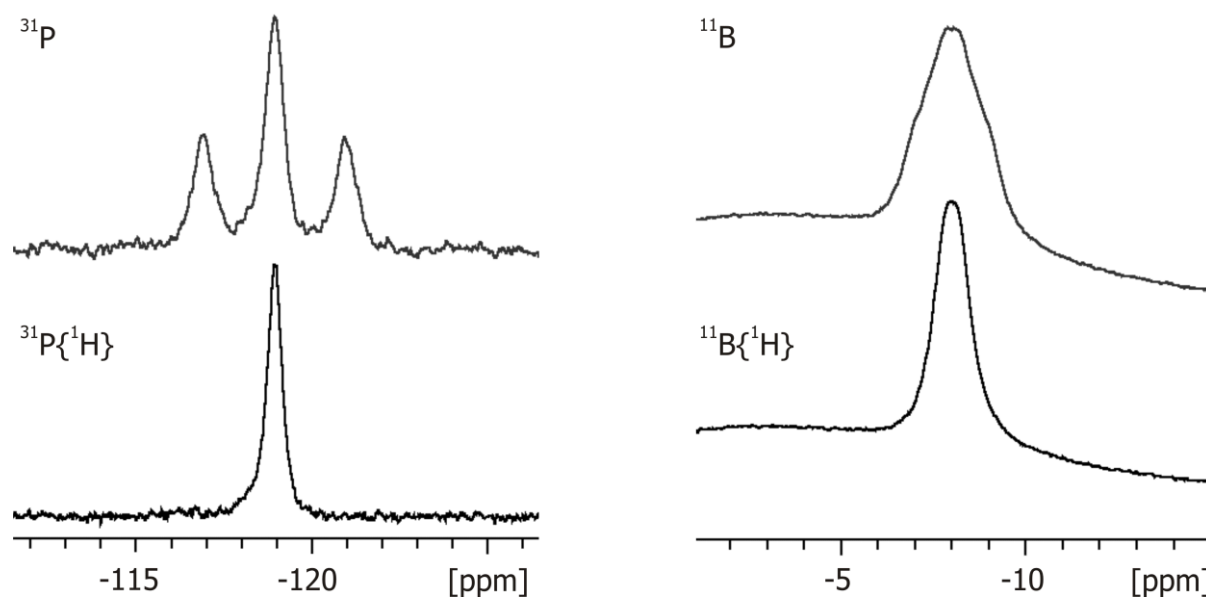
$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$  **8** bei  $\delta = -119.6$  ppm mit einem Anteil von ca. 82 % detektiert werden. Wird die Reaktion von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  und  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  in Hexan durchgeführt, fällt **8** als brauner Feststoff aus (Ausbeute 73 %). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der verbleibenden, lediglich schwach braun gefärbten Hexanlösung zeigt keine Signale. Beim Versuch die neutrale Substitutionsverbindung zu erhalten, indem die ionische Verbindung für eine Stunde in THF auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt wird, werden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben dem Eduktsignal zehn weitere Signale im Bereich von  $\delta = 153$  ppm bis  $-143$  ppm erhalten; es tritt scheinbar eine Zersetzung bzw. völlig unselektive Folgereaktionen der Verbindung **8** ein. Die neutrale Substitutionsverbindung  $[\text{Co}(\text{CO})_6(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2]$  kann also weder durch Umsetzung der Edukte in unpolaren Lösungsmitteln, noch durch thermolytische Decarbonylierung der ionischen Verbindung  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$  erhalten werden.

### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von **8**

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8** kann das Signal der  $\text{NMe}_3$ -Gruppe als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 2.76 ppm, das der  $\text{PH}_2$ -Gruppe als Dublett von Multipletts bei  $\delta = 3.67$  ppm mit einer  $^1J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten von 336 Hz detektiert werden.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **8** wird ein breites Singulett bei  $\delta = -119.6$  ppm detektiert, welches durch die Kopplung mit den beiden Wasserstoffsubstituenten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in ein Triplett ( $^1J_{\text{PH}} = 336$  Hz) aufspaltet (Abbildung 19). Die Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Signal des Eduktes  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  ( $\delta = -215.5$  ppm)<sup>[22]</sup> resultiert aus der Entschirmung des Phosphors durch die Koordination an das Cobaltatom.

Sowohl im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - als auch im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird nur ein sehr breites Signal bei  $\delta = -8.1$  ppm gefunden (Abbildung 19). Weder die B–P- noch die B–H-Kopplung kann aufgelöst werden.



**Abbildung 19:** Ausschnitte aus den  $^{31}\text{P}$ - (links) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (rechts) von **8** ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Das Infrarot-Spektrum von **8** im Festkörper zeigt zwei Carbonylbanden bei Wellenzahlen von  $1992\text{ cm}^{-1}$  und  $1897\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande bei  $1897\text{ cm}^{-1}$  kann dem Tetracarbonylcobaltat-Anion zugeordnet werden, die Bande bei  $1992\text{ cm}^{-1}$  der IR-aktiven CO-Streckschwingung des Kations  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2]^+$ . Das Vorhandensein nur einer Carbonylbande für das Kation bestätigt dessen  $D_{3h}$ -Symmetrie. Bei der strukturell analogen Verbindung  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$  wird die Lage der Carbonylbande des Anions mit  $\tilde{\nu} = 1887\text{ cm}^{-1}$  angegeben, die Carbonylschwingung des Kations wird bei  $\tilde{\nu} = 2002\text{ cm}^{-1}$  detektiert.<sup>[64]</sup> Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen ( $\tilde{\nu} = 1992\text{ cm}^{-1}$ ) im Fall des  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Liganden zeigt dessen weniger starken  $\pi$ -Akzeptorcharakter relativ zu  $\text{PPh}_3$  an. Die dadurch leicht erhöhte Elektronendichte am Co-Atom führt zu einer stärkeren  $\pi$ -Rückbindung in die  $\pi^*$ -Orbitale der CO-Liganden und somit zu kleineren Wellenzahlen bei deren Streckschwingungen. Die Banden der BH- und PH-Valenzschwingungen sind aufgrund der Anwesenheit zweier  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Einheiten relativ stark und werden bei  $2301$ ,  $2390$  und  $2435\text{ cm}^{-1}$  detektiert.

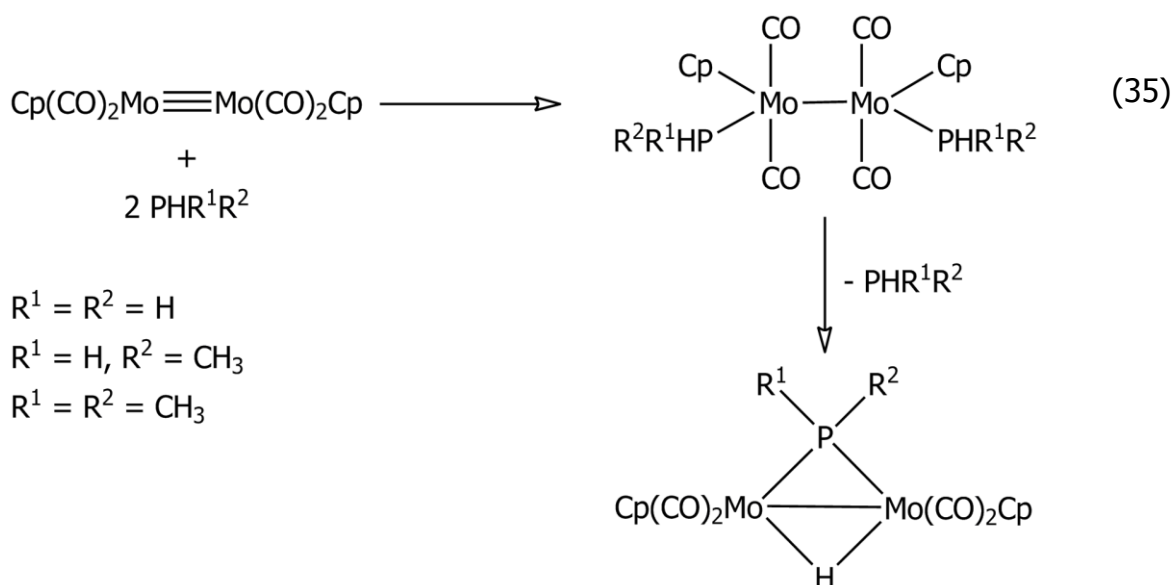
Der Molekülionenpeak des Anions, als auch der des Kations können im hochaufgelöstem ESI-Massenspektrum eindeutig bei  $m/z = 170.9130$  bzw.  $m/z = 353.0930$  gefunden werden.

### Die Molekülstruktur von **8**

Verbindung **8** kann durch Lagerung einer Toluollösung bei Raumtemperatur kristallisiert werden. Mit den erhaltenen Kristallen wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Mit den dabei gewonnenen Daten konnte jedoch keine eindeutige Strukturlösung erreicht werden, da es sich um eine modulierte Struktur handelt. Lediglich das Schweratomgerüst von **8** konnte determiniert werden. Die Zellparameter der Kristalle von **8** sind in Kapitel 5 mit aufgelistet.

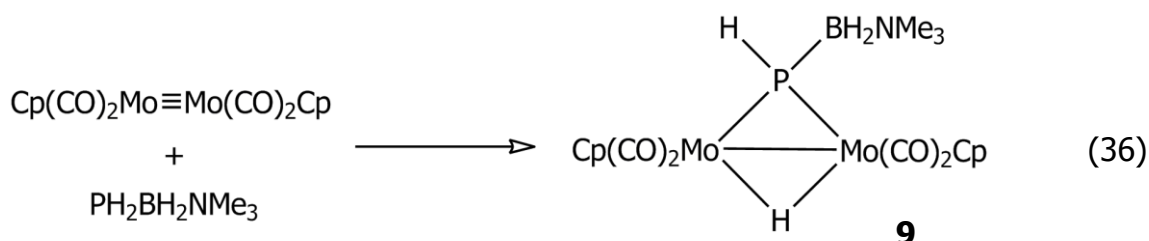
### 3.5 Die Reaktion von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$

Die Reaktivität der Mo–Mo-Dreifachbindung in  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  gegenüber wasserstoffsubstituierten Phosphanen hin zu Hydrid- und Phosphanido-verbrückten zweikernigen Komplexen ist seit 1986 bekannt (Gleichung (35)).<sup>[68]</sup>



Die zuerst gebildeten bis-Additionsprodukte haben - je nachdem welches Phosphan verwendet wird - verschiedene Zersetzungstemperaturen, oberhalb derer es zur Abspaltung eines Äquivalentes  $\text{PHR}^1\text{R}^2$  und zur Bildung der verbrückten Komplexe kommt. Die analoge Reaktionsführung mit zwei Äquivalenten  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  führt laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung weder zur ausschließlichen Bildung des bis-Additionsproduktes, noch kann ausschließlich das Signal des freien Phosphanylborans und des Phosphanido-verbrückten Mo-Komplexes im

Integralverhältnis 1:1 detektiert werden. Vielmehr werden bei 1:2 Stöchiometrie der Edukte 15 Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung gefunden. Von diesen 15 Signalen sind sechs scharf, was ein Hinweis auf die Spaltung der P–B-Bindung ist. Über die chemische Verschiebung können zwei Signale identifiziert werden, nämlich das des Eduktes  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  bei  $\delta = -215.5 \text{ ppm}^{[22]}$  und das des verbrückten Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\text{CO})_4]$  **9** bei  $\delta = 54.9 \text{ ppm}$ . Wird die Reaktion hingegen mit einer 1:1 Stöchiometrie der Edukte durchgeführt, kommt es selektiv zur Bildung des verbrückten Komplexes **9** gemäß Gleichung (36) und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird lediglich dessen Signal bei  $\delta = 54.9 \text{ ppm}$  detektiert.

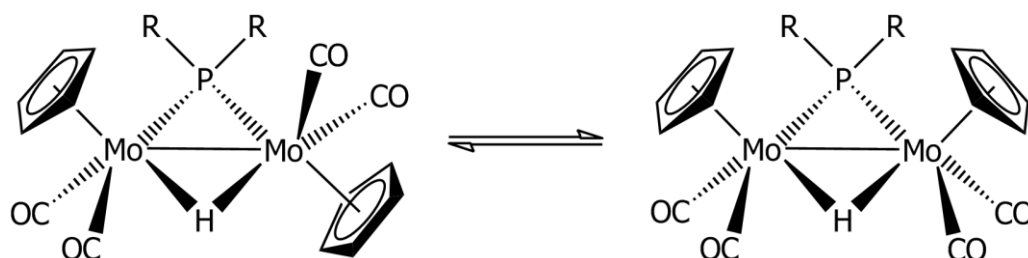


### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von **9**

Kristalle von **9**, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen, können durch Einengen der Reaktionslösung und Überschichtung mit Hexan gezüchtet werden. Verbindung **9** löst sich gut in Dichlormethan und THF, in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan besteht keine Löslichkeit.

Bezüglich der Konfiguration von **9** ist anzumerken, dass die  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}]$ -Fragmente eine *transoide* Anordnung zueinander einnehmen. Dies macht sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **9** bemerkbar, da bereits bei Raumtemperatur zwei Signale für die beiden magnetisch unterschiedlichen Cp-Liganden gefunden werden. In der Literatur wurde für die Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHR})(\text{CO})_4]$  (mit  $\text{R} = \text{Cy}^{[69]}$ ,  $\text{Ph}^{[70]}$ ) berichtet, dass bei diesen erst unterhalb  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  zwei Signale für die beiden Cp-Liganden detektiert werden können. Bei diesem Verbindungstyp scheint also, je nach Substituenten am Phosphoratom, ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes, fluktuierendes Gleichgewicht zwischen der *cisoiden* und der *transoiden* Form zu bestehen (Abbildung 20). Bei der Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHMes})(\text{CO})_4]$

(Mes = 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>) gelang es durch fraktionierte Kristallisation eine Kristallstruktur der *cisoiden* Form zu erhalten.<sup>[71]</sup> Über die dabei erhaltene Ausbeute an reinem *cis*-Isomer wurden keine Angaben gemacht.

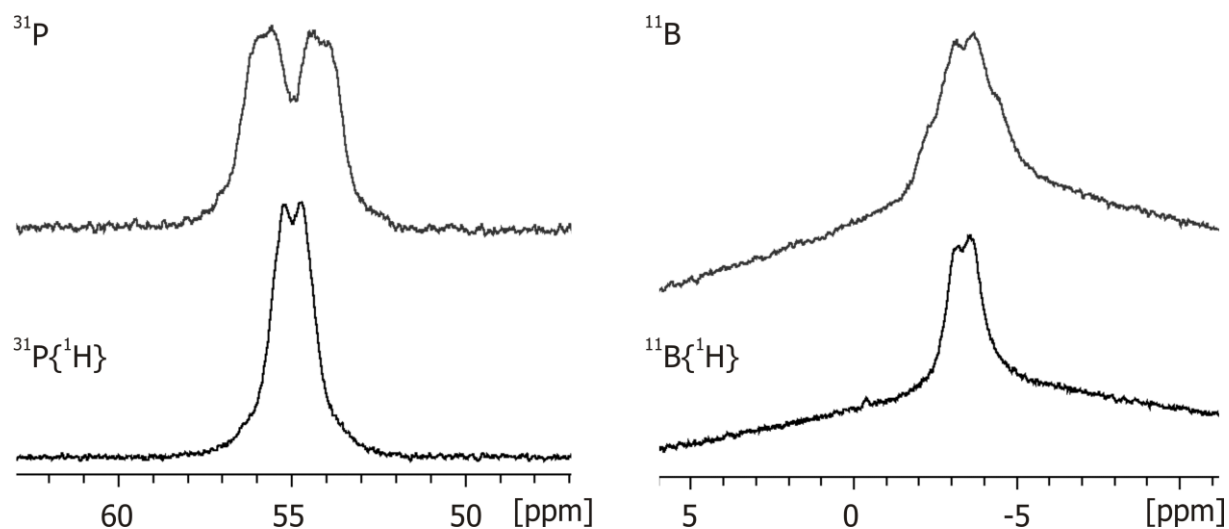


**Abbildung 20:** *Transoide* (links) und *cisoid* (rechts) Anordnung der Cp-Liganden in [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PR<sub>2</sub>)(CO)<sub>4</sub>].

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **9** erscheinen die Signale der Cp-Liganden bei chemischen Verschiebungen von 5.10 ppm und 5.07 ppm. Neben dem Dublett von Multipletts der PH-Gruppe ( $\delta = 4.37$  ppm,  $^1J_{\text{HP}} = 268$  Hz) kann das Signal der NMe<sub>3</sub>-Gruppe bei  $\delta = 2.93$  ppm als Dublett mit einer kleinen  $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 1.2 Hz detektiert werden. Das Signal der BH<sub>2</sub>-Gruppe kann aufgrund der starken Signalverbreiterung durch die Kopplung der Wasserstoffatome mit dem Bor-Kern (Kernspin  $I = 3/2$ ) nicht eindeutig detektiert werden. Die relativen Verhältnisse der Integrale der einzelnen Signale zueinander stimmen mit der Zusammensetzung des Moleküls überein.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt die Resonanz der PH-Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von 54.9 ppm. Im protonengekoppelten Spektrum spaltet dieses Signal durch die Kopplung des Phosphoratoms mit dem Wasserstoffsubstituenten in ein Dublett auf ( $^1J_{\text{PH}} = 268$  Hz, Abbildung 21).

Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ist das Signal der BH<sub>2</sub>-Gruppe durch die Kopplung mit dem <sup>31</sup>P-Kern in ein Dublett mit einer  $^1J_{\text{BP}}$ -Kopplungskonstanten von 51 Hz aufgespalten ( $\delta = -3.4$  ppm). Im protonengekoppelten Spektrum kann die weitere Aufspaltung aufgrund der hohen Signalbreite nicht aufgelöst werden (Abbildung 21).



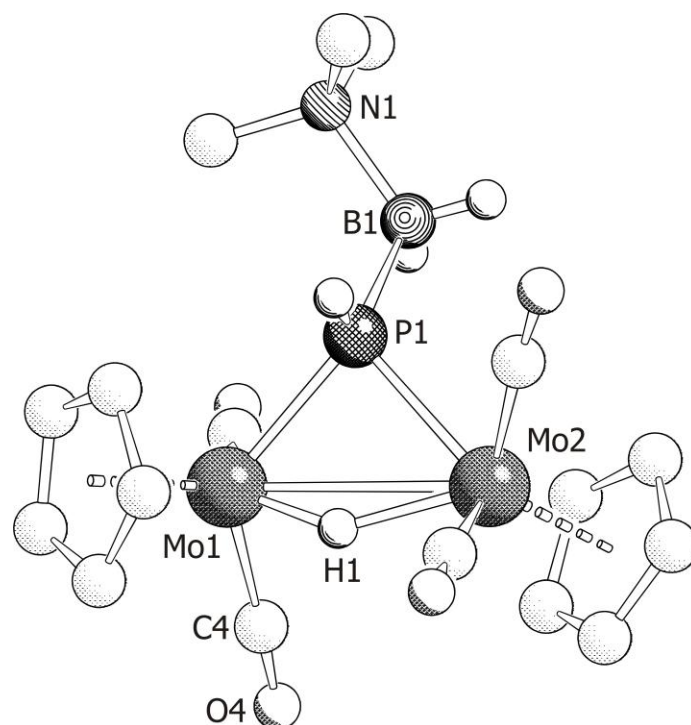
**Abbildung 21:** Ausschnitte aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR- (links) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (rechts) von **9** ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Die starken Carbonylbanden der CO-Streckschwingungen treten im IR-Spektrum von **9** bei  $1917$ ,  $1852$  und  $1829\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Banden der B–H- und P–H-Valenzschwingungen liegen bei  $2425$ ,  $2376$  und  $2268\text{ cm}^{-1}$  und besitzen nur schwache Intensität.

Der Molekülionenpeak von **9** wird im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 539.0$  gefunden.

### Die Molekülstruktur von **9**

Die Verbindung kristallisiert in Form kleiner oranger Platten in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt, dass die beiden Cp-Liganden eine *transoide* Anordnung zueinander einnehmen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem, durch NMR-Spektroskopie nachgewiesenen Vorliegen der *trans*-Verbindung in Lösung. Die PH- bzw. BH<sub>2</sub>-Gruppe, als auch die CH<sub>3</sub>-Substituenten der NMe<sub>3</sub>-Gruppe sind mit 1/3- bzw. 2/3-Besetzung fehlgeordnet. Die Lage des verbrückenden Hydridliganden kann aus der Differenz-Fourier-Karte bestimmt werden. Die Molekülstruktur von **9** im Festkörper ist in Abbildung 22 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel können Tabelle 10 entnommen werden.



**Abbildung 22:** Molekülstruktur von **9** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

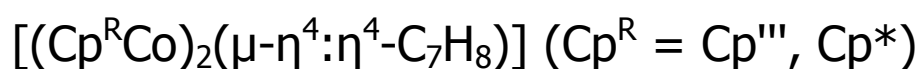
**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **9**.

Mo1–Mo2	3.265(2)	Mo1–P1–Mo2	84.46(9)
Mo1–P1	2.400(3)	P1–Mo2–Mo1	47.01(7)
Mo2–P1	2.457(3)	P1–Mo1–Mo2	48.52(7)
P1–B1	1.97(1)	P1–B1–N1	111.4(7)
B1–N1	1.686(16)	Mo1–P1–B1–N1	91.4(8)
		Mo2–P1–B1–N1	164.5(6)

Das charakteristische Merkmal von Komplexen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_4]$  ist der viergliedrige, nahezu coplanare  $\text{Mo}_2\text{HP}$ -Ring. Dieser liegt auch bei **9** vor. Die beiden Cp-Ringe stehen *transoidal* und in einem Winkel von  $19.5(3)^\circ$  zueinander. Zusätzlich sind an jedes Mo-Atom noch zwei terminale Carbonylliganden koordiniert. Der Abstand der beiden Mo-Atome beträgt  $3.265(2) \text{ \AA}$ , was im Bereich einer Mo–Mo-Einfachbindung liegt. Dadurch erreichen die beiden Molybdänatome die

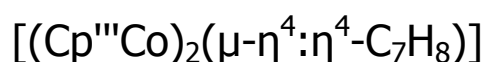
18-Valenzelektronenkonfiguration. In der Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)(\text{CO})_4]$  liegt der Mo–Mo-Abstand bei  $3.267(2) \text{ \AA}$ .<sup>[72]</sup> Dies ist in guter Übereinstimmung zum hier Beobachteten ( $3.265(2) \text{ \AA}$ ). Auch die Mo–P-Abstände in **9** ( $2.400(3) \text{ \AA}$  bzw.  $2.457(3) \text{ \AA}$ ) entsprechen denen in oben genannter Verbindung ( $2.411(3) \text{ \AA}$  bzw.  $2.432(3) \text{ \AA}$ ). Die P–B-Bindung liegt mit  $1.97(1) \text{ \AA}$  im Bereich einer P–B-Einfachbindung ( $1.90\text{-}2.00 \text{ \AA}$ ).<sup>[16]</sup>

### 3.6 Die Reaktionen von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit



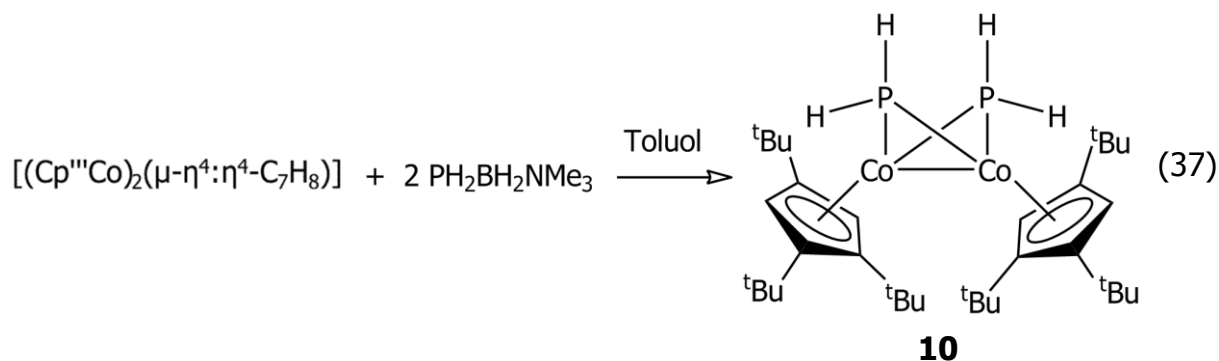
Wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt, führen die Umsetzungen von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit Carbonylkomplexen zu Reaktionsverläufen und Produkten mit Strukturmotiven, die für primäre Phosphane bekannt sind. Um neue Reaktionswege zu erforschen, wurde als Reaktionspartner der Tripledeckerkomplex  $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  (mit  $\text{Cp}^{\text{'''}} = 1,2,4\text{-Tris(tertbutyl)cyclopentadienyl}$ ) gewählt. Dieser enthält im Mitteldeck einen labil gebundenen Toluolliganden und dissoziiert in Lösung teilweise, wobei die reaktive 14-Valenzelektronenspezies  $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}]$  gebildet wird.<sup>[73]</sup> Im eigenen Arbeitskreis konnte von *Fabian Dielmann* bereits gezeigt werden, dass  $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  weißen Phosphor  $\text{P}_4$  aktivieren kann, wodurch P-reiche  $\text{P}_n$ -Liganden erhalten werden können.<sup>[74]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, durch die analoge Verwendung des Tripledeckerkomplexes höher aggregierte Gruppe-13/15-Liganden zu generieren.

#### 3.6.1 Die Umsetzung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit



Aus der Umsetzung von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit  $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  und langsamem Temperieren bis Raumtemperatur, können im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung elf neue Signale gefunden werden, von denen fünf mit ca. 95 % der gesamten Signalintensität den Hauptanteil ausmachen (siehe S1 in Abschnitt 7.1).

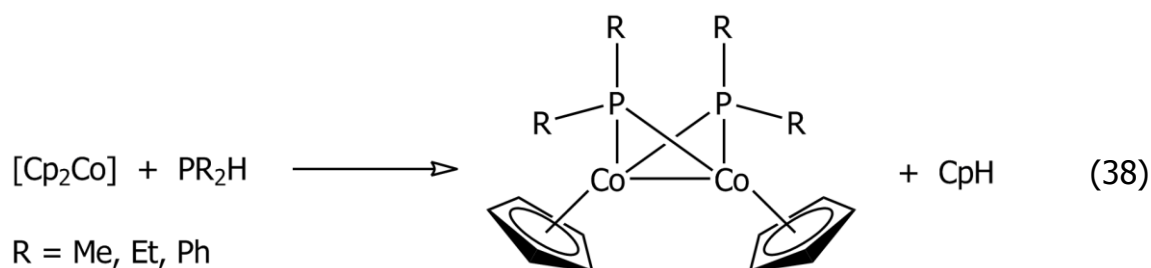
Beim Versuch die Reaktionsmischung durch Säulenchromatographie aufzutrennen ist festzustellen, dass nur eines der im NMR-Spektrum der Reaktionsmischung enthaltenen Produkte eluiert werden kann. Bei diesem Produkt handelt es sich um den zweikernigen phosphanidoverbrückten Komplex  $[(Cp^{tBu}Co)(\mu-PH_2)]_2$  **10** (Gleichung (37)).



Die relative Intensität des Signals von **10** im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beträgt 37 %.

Der Versuch die Chromatographie bei  $-40\text{ }^{\circ}C$  durchzuführen zeigt, dass die Hauptprodukte zwar eluiert werden können, allerdings ist keine Trennung zu beobachten. Außerdem entstehen auf der Säule noch andere Verbindungen die sich ebenfalls nicht abtrennen. Auch die präparative Dünnschichtchromatographie in einer Glove-Box zeigt, dass auf dem Trägermaterial Zersetzungen stattfinden. Bis auf **10** können keine anderen Verbindungen wieder herunter gelöst werden. Daraufhin wurde versucht durch fraktionierte Kristallisation direkt aus der Reaktionslösung weitere Produkte zu isolieren. Aufgrund der hohen Löslichkeit der Produkte, die durch den  $Cp^{tBu}$ -Substituenten hervorgerufen wird, können jedoch selbst aus unpolaren Lösungsmitteln keine anderen Verbindungen kristallisiert werden.

Nach dem aktuellen Literaturstand wurden bislang nur Komplexe des Typs  $[(Cp^RCo)(\mu-PR'_2)]_2$  dargestellt bei denen  $R'$  ein organischer Substituent ist und der Cyclopentadienylring am Cobaltatom unsubstituiert ist. Die Verbindungen  $[(CpCo)(\mu-PR'_2)]_2$  (mit  $R' = Me, Et, Ph$ ) können aus der Reaktion von  $[Cp_2Co]$  mit dem jeweiligen sekundären Phosphan  $PR'_2H$  erhalten werden (Gleichung (38)).<sup>[75-76]</sup>

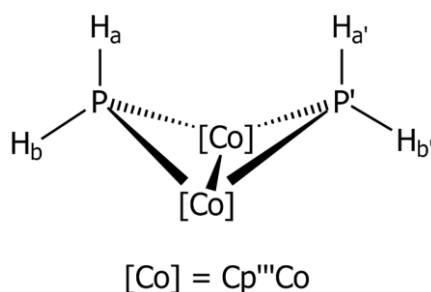


Wird das Reaktionsschema direkt auf die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  mit  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  übertragen, müsste nach  $\text{CpH}$ -Abspaltung die  $(\text{PHBH}_2\text{NMe}_3)$ -verbrückte Verbindung erhalten werden können. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $[\text{Cp}_2\text{Co}]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  zeigt allerdings, dass keinerlei Umsatz des Phosphanylborans erfolgt. Der P–B-Bindungsbruch der bei Verwendung des Tripledeckerkomplexes  $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  stattfindet und zu Verbindung **10** führt, lässt sich auf diese Weise nicht erklären.

### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von **10**

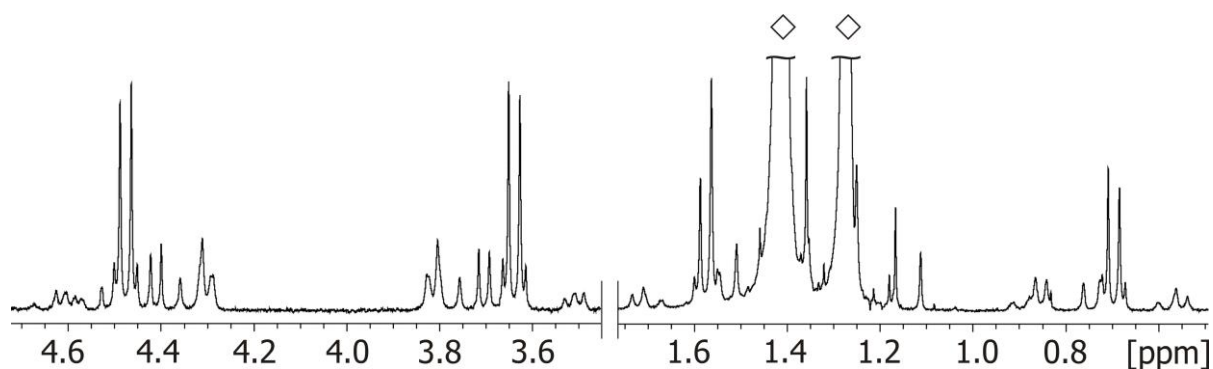
$[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})(\mu\text{-PH}_2)]_2$  kann nach chromatographischer Abtrennung aus einer konzentrierten Hexanlösung bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von schwarzroten Blöcken kristallisiert werden. Aufgrund der  $\text{Cp}^{\text{III}}$ -Liganden ist die Verbindung selbst in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan außerordentlich gut löslich.

Der Butterfly-artige Aufbau der  $\text{Co}_2\text{P}_2$ -Einheit führt dazu, dass die beiden phosphorgebundenen Wasserstoffsubstituenten magnetisch nicht äquivalent sind (Abbildung 23).



**Abbildung 23:** Illustration des Butterfly-artigen Gerüsts von **10** mit der damit verbundenen magnetischen Nichtäquivalenz der Wasserstoffsubstituenten.

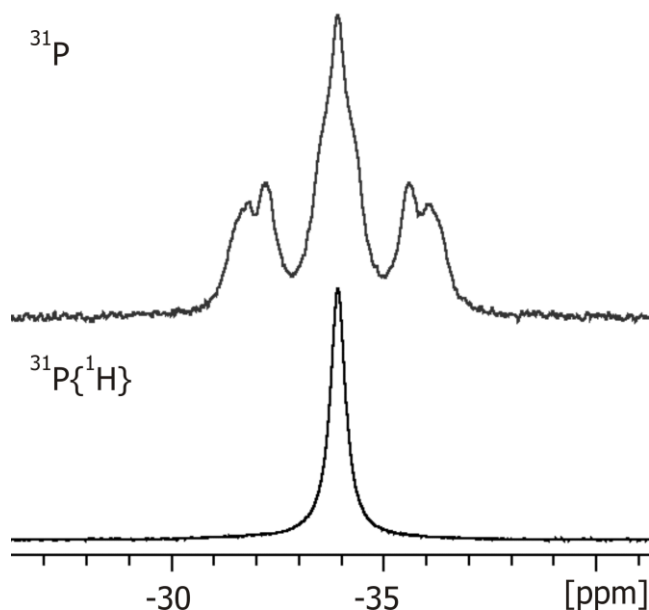
Die entsprechenden Signalgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können als AA'XX'-Spinsystem beschrieben werden. Infolgedessen handelt es sich beim  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10** um ein Spektrum höherer Ordnung. Die Signale von  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  können als Dubletts von Multipletts bei  $\delta = 1.14$  ppm und  $\delta = 4.06$  ppm detektiert werden, allerdings wird die linke Hälfte des Signals bei  $\delta = 1.14$  ppm von den beiden Signalen der  $^t\text{Butyl}$ -Gruppen der  $\text{Cp}^{\text{III}}$ -Liganden überlagert (siehe Abbildung 24). Aufgrund der Überlagerung der Signale ist die Simulation des Spektrums nicht möglich. Die Signale der  $^t\text{Butyl}$ -Gruppen haben chemische Verschiebungen von 1.41 ppm bzw. 1.27 ppm.



**Abbildung 24:** Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10** ( $T = 300$  K;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Die Signale der  $^t\text{Butyl}$ -Gruppen sind mit ◇ gekennzeichnet.

Das Resonanzsignal der aromatischen Wasserstoffatome der  $\text{Cp}^{\text{III}}$ -Liganden wird bei  $\delta = 4.78$  ppm detektiert. Die relativen Intensitäten der Signale zueinander spiegeln die Zusammensetzung des Moleküls korrekt wider.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal der  $\text{PH}_2$ -Gruppen als Singulett bei  $\delta = -33.9$  ppm und spaltet im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in ein Multiplett auf (Abbildung 25).

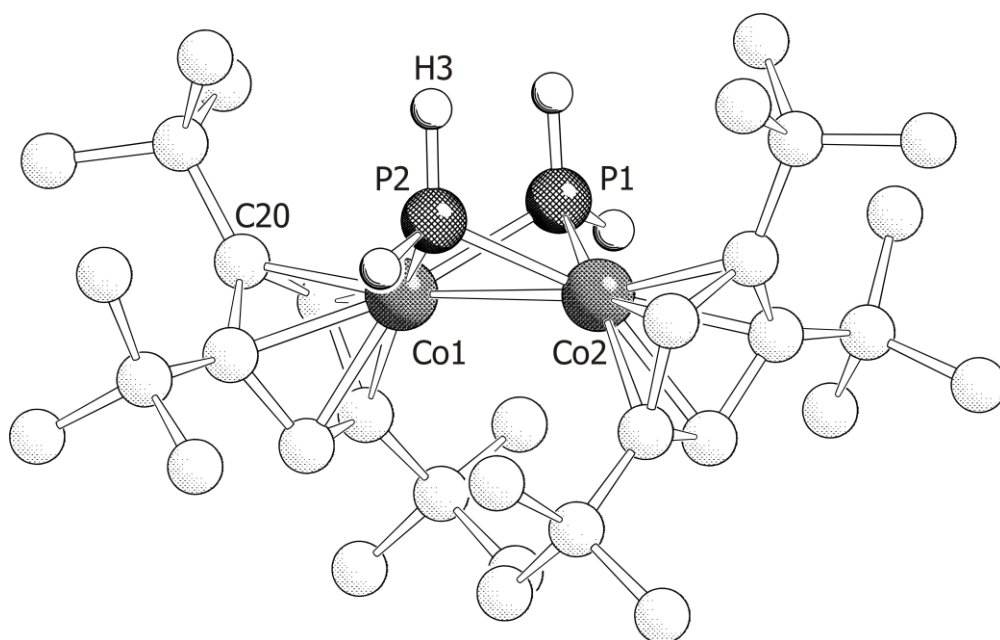


**Abbildung 25:** Ausschnitte aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) von **10** ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Die schwachen Banden der P–H-Streckschwingungen treten im IR-Spektrum bei Wellenzahlen von  $2289\text{ cm}^{-1}$  und  $2255\text{ cm}^{-1}$  auf. Im FD-Massenspektrum kann der Molekülionenpeak bei  $m/z = 650.3$  detektiert werden.

### Die Molekülstruktur von **10**

**10** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die zugehörige Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 26 abgebildet. In Tabelle 11 sind ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] aufgeführt.



**Abbildung 26:** Molekülstruktur von **10** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **10**.

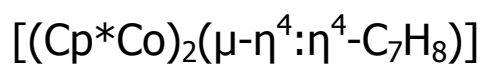
Co1–Co2	2.6771(6)	Co1–Cp <sub>cent</sub>	1.6951(5) <sup>a</sup>
Co1–P1	2.1425(9)	Co2–Cp <sub>cent</sub>	1.6959(4) <sup>a</sup>
Co2–P1	2.1461(8)	Co1–P1–Co2	77.25(3)
Co1–P2	2.1447(8)	Co1–P2–Co2	77.31(3)
Co2–P2	2.1415(9)	P1–Co1–P2	78.93(3)
		P1–Co2–P2	78.92(3)

Das zentrale Strukturelement von **10** ist das Butterfly-artige (Bicyclo[1.1.0]-butan-analoge) Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Gerüst. Der Winkel der von den beiden Flügeln aufgespannt wird beträgt 108.92(4)°. <sup>a</sup> Die Faltungswinkel in den literaturbekannten Verbindungen [(CpCo)(μ-PMe<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> und [(CpCo)(μ-PPh<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> sind mit 108.1° bzw. 105.0° vergleichbar groß.<sup>[76]</sup> An jedem P-Atom befinden sich noch je ein *syn*- und ein *anti*-ständiger

<sup>a</sup> Wert wurde mit dem Programm Diamond ermittelt.

Wasserstoffsubstituent, an jedem Co-Atom noch ein Cp<sup>'''</sup>-Ligand. Die beiden Cp<sup>'''</sup>-Liganden stehen dabei ekliptisch zueinander, wobei die Ebenen, die durch diese aufgespannt werden, in einem Winkel von 47.4(1)° aufeinander stehen. Während der Co–Co-Abstand in den Verbindungen [(CpCo)(μ-PMe<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> und [(CpCo)(μ-PPh<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> 2.542(2) Å bzw. 2.550(1) Å beträgt,<sup>[76]</sup> ist der Abstand der beiden Co-Atome in **10** mit 2.6771(6) Å signifikant länger. Diese Verlängerung um ca. 0.13 Å bringt den sterischen Anspruch der jeweils drei <sup>t</sup>Butyl-Substituenten an den beiden Cp<sup>'''</sup>-Liganden zum Ausdruck.

### 3.6.2 Die Umsetzung von PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub> mit



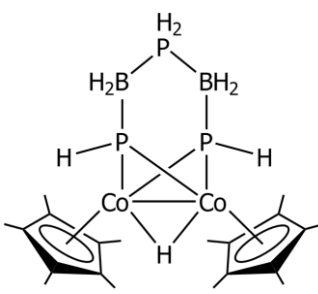
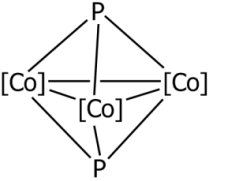
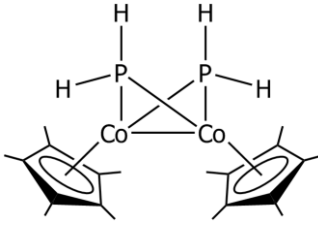
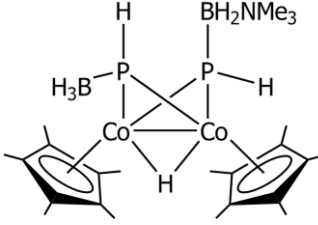
Da aus der Reaktionsmischung der Umsetzung von PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub> mit dem Cp<sup>'''</sup>-substituierten Tripledeckerkomplex aufgrund der hohen Löslichkeit der Produkte bis auf **10** keine weiteren Verbindungen isoliert werden können, wurde der Cp<sup>\*</sup>-substituierte Tripledeckerkomplex als Reaktionspartner verwendet.

Die Untersuchungen von *Dielmann* zeigten, dass verschiedene Faktoren bei der Reaktionsführung die Zusammensetzung des Produktgemisches signifikant beeinflussen.<sup>[74]</sup> Diese Faktoren sind einerseits die Reaktionstemperatur, andererseits auch die Reihenfolge und Geschwindigkeit der Zugabe. In vorliegender Arbeit konnten hinsichtlich Reihenfolge und Geschwindigkeit der Zugabe keine eindeutigen Unterschiede bei den erhaltenen Produktgemischen konstatiert werden. Die Reaktionstemperatur als auch die Temperatur bei der chromatographischen Aufarbeitung spielen allerdings eine wesentliche Rolle, wie im Folgenden gezeigt wird.

Wird die Reaktion bei –80 °C durchgeführt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, können im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der 1:2-Stöchiometrie ([Cp<sup>\*</sup>Co]<sub>2</sub>(μ-η<sup>4</sup>:η<sup>4</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) : 2 PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>) sechs neue breite Signale im Bereich von δ = 150 ppm bis –30 ppm detektiert werden (siehe S2). Zur Trennung des Produktgemisches wird dieses säulenchromatographisch bei Raumtemperatur aufgetrennt, wobei sieben Banden beobachtet werden können. Die beiden ersten

Fraktionen, gelb und rot, werden jedoch angesichts ihrer sehr geringen Menge nicht gesammelt. Fraktion drei ist lilafarben und trennt sich sauber. Fraktion vier hingegen ist dunkellila, schmiert sehr stark und geht direkt in die gleichfarbige Fraktion fünf über. Aus NMR-Untersuchungen ist ersichtlich, dass es sich bei den beiden Fraktionen um dieselbe Verbindung handelt. Trotz langsamer Elution geht Fraktion sechs direkt in Fraktion sieben über. Außerdem werden mit diesen beiden Fraktionen auch die farblosen Verbindungen  $\text{ClBH}_2\text{NMe}_3$  und  $\text{BH}_3\text{NMe}_3$  eluiert (Charakterisierung über  $^{11}\text{B}$ -NMR). Erstere ist eine mengenmäßig geringe Verunreinigung des Eduktes  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ , letztere ein Produkt der Reaktion. In Tabelle 12 sind die verschiedenen Fraktionen mit ihren Farben und Ausbeuten und den zugehörigen Lewis-Strichformeln der Verbindung aufgeführt.

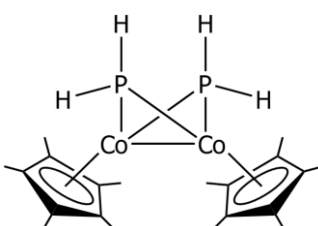
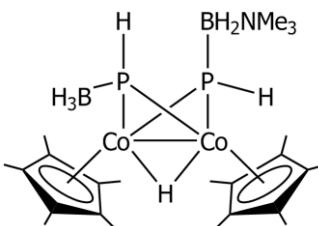
**Tabelle 12:** Auflistung der aus der Umsetzung von  $[(Cp^*Co)_2(\mu-\eta^4:\eta^4-C_7H_8)]$  und  $PH_2BH_2NMe_3$  bei Raumtemperatur und anschließender Säulenchromatographie bei Raumtemperatur erhaltenen Fraktionen.

Fraktion	Farbe	Ausbeute	Verbindung
1	gelb	nicht bestimmt	nicht identifiziert
2	rot	nicht bestimmt	nicht identifiziert
3	lila	5 %	 <b>13</b>
4 5	dunkellila	16 %	 <b>14</b> [Co]=Cp*Co
6	rot	4 %	 <b>11</b>
7	schwarzblau	19 %	 <b>12</b>

An dieser Stelle ist hervorzuheben, dass die Verbindungen **13** und **14** nicht in der Reaktionsmischung enthalten sind ( $^{31}P$ -NMR-Spektrum) und erst auf der Säule entstehen.

Wird die Säulenchromatographie bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, entstehen **13** und **14** nicht und es werden nur **11** und **12** eluiert (Tabelle 13). Die beiden ersten Fraktionen der Chromatographie bei Raumtemperatur können auch nicht beobachtet werden.

**Tabelle 13:** Auflistung der aus der Umsetzung von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  bei Raumtemperatur und anschließender Säulenchromatographie bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhaltenen Fraktionen.

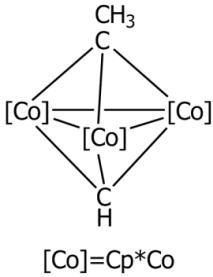
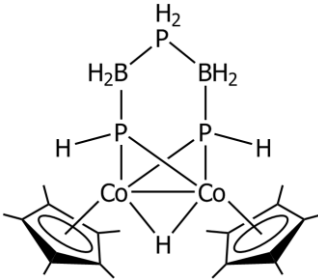
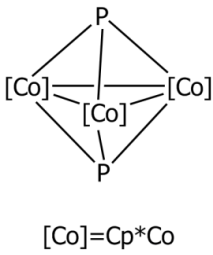
Fraktion	Farbe	Ausbeute	Verbindung
1	rot	4 %	 <b>11</b>
2	schwarzblau	50 %	 <b>12</b>

Auch laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist die Verbindung  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_3)(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\mu\text{-H})]$  **12** mit 73 % Anteil an der gesamten Signalintensität das Hauptprodukt der Reaktion, **14** entsteht mit 14 % (siehe S2, Abschnitt 7.1).

Wird die Reaktionslösung hingegen nicht bei Raumtemperatur gerührt, sondern für 16 h in Toluol refluxiert, können **13** und **14** bereits im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung detektiert werden, allerdings verschwinden die Signale für **11** und **12** komplett. Insgesamt werden acht Signale gefunden (siehe S3 und S4). Zur Trennung des Produktgemisches wird dieses wieder säulenchromatographisch aufgearbeitet, wobei fünf Fraktionen eluiert werden können. Die erste, gelbe Fraktion wird aufgrund ihrer äußerst geringen Menge nicht gesammelt. Fraktion zwei enthält den dreikernigen Cobaltkomplex  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-CCH}_3)]$  **15**. Dieser Komplex

fällt nur in sehr geringen Mengen an. Er enthält  $\mu_3$ -verbrückende Alkylidinliganden und entsteht wohl durch die Zersetzung anderer Verbindungen durch die harschen Thermolysebedingungen. Die Herkunft der  $\text{CCH}_3$ - bzw.  $\text{CH}$ -Gruppen in **15** ist unklar. Fraktion drei enthält die Verbindung **13**, Fraktion vier den Bor-freien Cluster **14**. Bei Fraktion fünf handelt es sich dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach um ein Produktgemisch aus dem keine Verbindung isoliert werden kann: Das Spektrum enthält 12 Signale zwischen  $\delta = 260$  ppm und  $-145$  ppm deren relative Intensitäten in keinen ganzzahligen Verhältnissen zueinander stehen. Außerdem ist anzumerken, dass die detektierten Signale nicht im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung enthalten sind. Fraktion 5 enthält also Verbindungen, die durch Zersetzung anderer Verbindungen auf der Chromatographiesäule entstehen. Tabelle 14 listet die erhaltenen Fraktionen der Thermolyse-Reaktion von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit Farbe, Ausbeute und Lewis-Strichformel der Verbindungen auf.

**Tabelle 14:** Auflistung der aus der Umsetzung von  $[(Cp^*Co)_2(\mu-\eta^4:\eta^4-C_7H_8)]$  und  $PH_2BH_2NMe_3$  bei 110 °C und anschließender Säulenchromatographie bei Raumtemperatur erhaltenen Fraktionen.

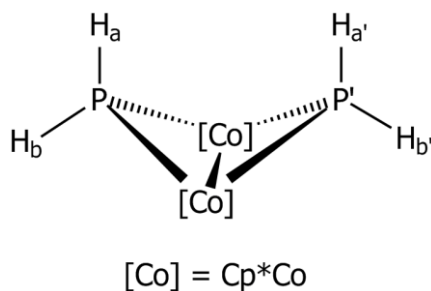
Fraktion	Farbe	Ausbeute	Verbindung
1	gelb	nicht bestimmt	nicht identifiziert
2	pink	2 %	 <p style="text-align: center;"><b>15</b></p> <p style="text-align: center;">[Co]=Cp*Co</p>
3	lila	15 %	 <p style="text-align: center;"><b>13</b></p>
4	dunkellila	20 %	 <p style="text-align: center;"><b>14</b></p> <p style="text-align: center;">[Co]=Cp*Co</p>
5	rotbraun	nicht bestimmt	nicht identifiziert

Im Folgenden werden die spektroskopischen Eigenschaften und die Molekülstrukturen im Festkörper der einzelnen Verbindungen nacheinander besprochen. Im Kapitel 3.6.2.6 werden mechanistische Überlegungen zur deren Bildung angestellt.

3.6.2.1  $[(\text{Cp}^*\text{Co})(\mu\text{-PH}_2)]_2$  **11**Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von **11**

Verbindung **11** wird bei der Säulenchromatographie über  $\text{SiO}_2$  bei Raumtemperatur mit THF eluiert, bei der gekühlten Säulenchromatographie hingegen bereits mit einem Gemisch von Hexan/Toluol = 1:1. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum und Aufnehmen des Rückstandes in Hexan kann **11** in Form rotbrauner Platten erhalten werden.

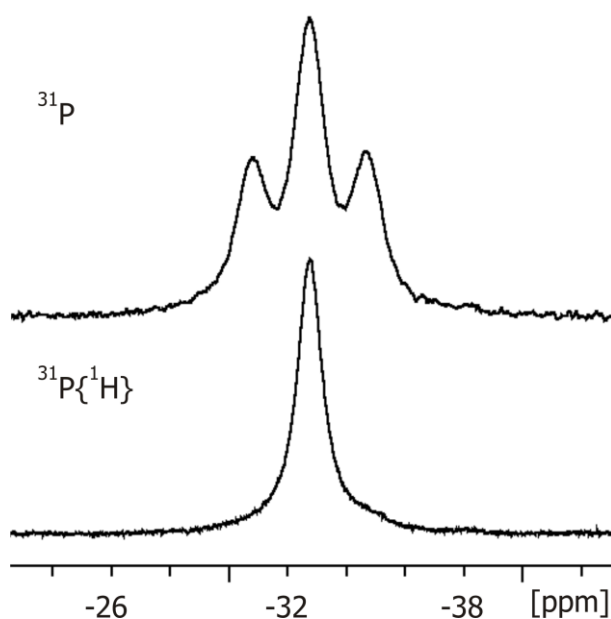
Komplex **11** zeigt ebenso wie **10** ein Butterfly-artiges  $\text{Co}_2\text{P}_2$ -Gerüst mit jeweils zwei magnetisch nicht äquivalenten Wasserstoffsubstituenten pro Phosphoratom (Abbildung 27). Die beiden Wasserstoffatome  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_{a'}$  sind in *anti*-,  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_{b'}$  in *syn*-Stellung.



**Abbildung 27:** Illustration des Butterfly-artigen Gerüsts von **11** mit der damit verbundenen magnetischen Nichtäquivalenz der Wasserstoffsubstituenten.

Aufgrund dessen wird bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen ebenfalls ein Spektrum höherer Ordnung für die  $\text{PH}_2$ -Gruppen beobachtet. Die Dubletts von Multipletts der  $\text{PH}_2$ -Gruppen werden bei  $\delta = 2.72$  ppm und  $0.94$  ppm detektiert. Das Signal der Methylgruppen des  $\text{Cp}^*$ -Liganden wird bei  $1.85$  ppm gefunden.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum befindet sich die Resonanz der Phosphoratom der  $\text{PH}_2$ -Gruppen als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $-32.8$  ppm. Im protonengekoppelten Spektrum spaltet es durch die Kopplung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns mit den beiden magnetisch nicht äquivalenten Wasserstoffsubstituenten in ein Signal mit Triplet-artiger Struktur auf (Abbildung 28). Die chemische Verschiebung von **11** ( $\delta = -32.8$  ppm) ist in guter Übereinstimmung mit der des  $\text{Cp}^*$ -substituierten analogen Komplexes **10** ( $\delta = -33.9$  ppm).

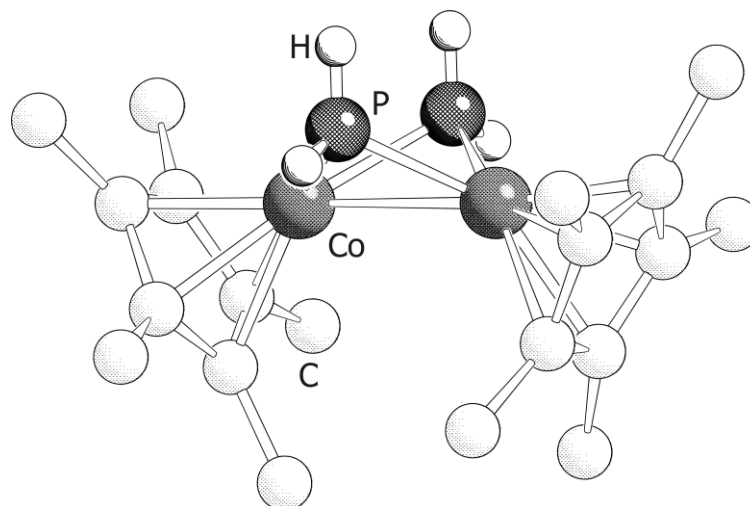


**Abbildung 28:** Ausschnitte aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) von **11** ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Im FD-Massenspektrum von Verbindung **11** kann der Molekülionenpeak bei  $m/z = 454.1$  detektiert werden.

### Die Molekülstruktur von **11**

Verbindung **11** kann aus einer konzentrierten Hexanlösung durch Lagerung bei  $-28\text{ °C}$  in Form rotbrauner Plättchen kristallisiert werden. Da **11** im Festkörper eine starke Fehlordnung zeigt, konnte aus den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse keine qualitativ gute Strukturlösung von **11** erhalten werden. Aus diesem Grund ist eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht sinnvoll. Zur Illustration ist in Abbildung 29 allerdings die Struktur von **11** im Festkörper abgebildet.  $[(\text{Cp}^*\text{Co})(\mu\text{-PH}_2)]_2$  ist isostrukturell zur Verbindung  $[(\text{Cp}'''\text{Co})(\mu\text{-PH}_2)]_2$  **10**.



**Abbildung 29:** Molekülstruktur von **11** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

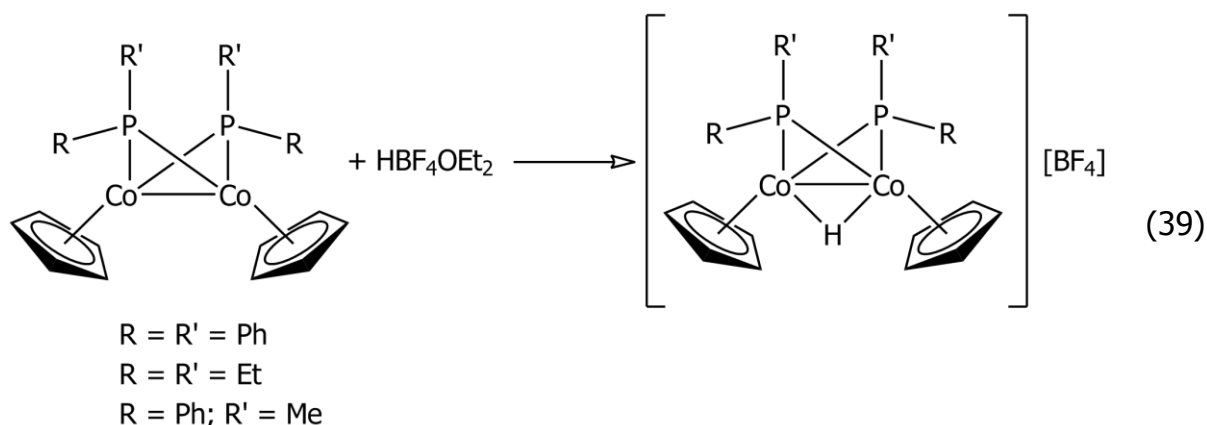
### 3.6.2.2 $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_3)(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\mu\text{-H})]$ **12**

#### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von **12**

Purpurne Blöcke von **12** lassen sich züchten, indem die von der Säulenchromatographie erhaltene Fraktion von **12** am Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und mit zwei Teilen Hexan überschichtet wird. **12** ist gut in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan und THF löslich, allerdings auch in geringem Maße in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan.

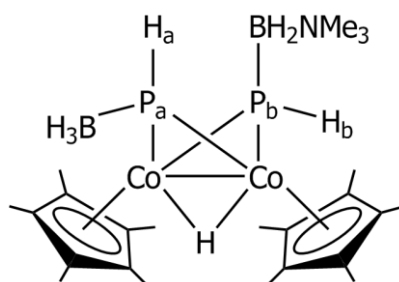
Verbindung **12** zeigt einen Butterfly-artigen Aufbau des  $\text{Co}_2\text{P}_2$ -Gerüsts, unterhalb der Co–Co-Bindung befindet sich noch ein verbrückender Hydridligand. Die Bindungssituation dieses Hydridliganden kann als geschlossene 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung beschrieben werden. Das Strukturmotiv von **12** kann in der Literatur gefunden werden. In einer Arbeit von *Meek et al.* wurde 1985 gezeigt, dass die bis(phosphanido)-verbrückten Komplexe des Typs  $[(\text{CpCo})(\mu\text{-PR}_2)]_2$  mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  protoniert werden können, wodurch die kationischen Komplexe  $[(\text{CpCo})_2(\mu\text{-PR}_2)_2(\mu\text{-H})]^+$  entstehen (Gleichung (39)).<sup>[75]</sup> Auch die Komplexe  $[(\text{CpCo})_2(\mu\text{-PPh}(\text{CH}_2)_3\text{PPh})]$  und  $[(\text{CpCo})_2(\mu\text{-PPh}(\text{CH}_2)_2\text{PPh})]$ , welche eine Propylen-

bzw. eine Ethylen-Brücke zwischen den Phosphoratomen enthalten, können auf diese Weise in die kationischen, Hydrid-verbrückten Verbindungen überführt werden.<sup>[75]</sup>



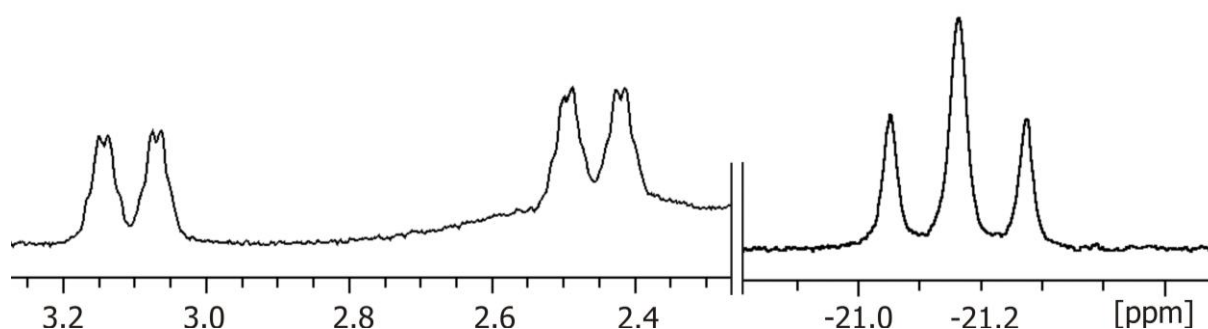
Verbindung **12** ist jedoch neutral. Betrachtet man die einzelnen Teile des Komplexes separiert als Ionen, erkennt man, dass die beiden Cobaltatome jeweils in der formalen Oxidationsstufe (+3) vorliegen: die beiden Phosphanidoliganden bringen formal drei negative Ladungen mit sich. Mit den beiden einfach negativen Cp\*-Liganden und dem Hydridliganden summieren sich die negativen Formalladungen auf  $-6$ . Folglich sind die zwei Cobaltatome jeweils dreiwertig. Die Verbindung ist ebenso wie die oben genannten literaturbekannten Hydrid-verbrückten Komplexe diamagnetisch.

Der  $\text{BH}_3$ -Substituent am Phosphoratom  $\text{P}_a$  ist in *exo*-Stellung bezüglich der Hydrid-Brücke, der Wasserstoffsubstituent  $\text{H}_a$  ist in *endo*-Stellung. Dagegen befindet sich der Wasserstoffsubstituent  $\text{H}_b$  am Phosphoratom  $\text{P}_b$  in *exo*- und der  $\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Substituent in *endo*-Stellung (Abbildung 30). Aus diesem Aufbau folgt, dass die beiden P-gebundenen Wasserstoffatome magnetisch nicht äquivalent sind.



**Abbildung 30:** Illustration des Butterfly-artigen Aufbaus von **12**.

Diese magnetische Ungleichwertigkeit führt zu zwei Signalen für  $H_a$  und  $H_b$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **12**. Wird das Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen (Abbildung 31), lässt sich nur das Signal von  $H_a$  vollständig finden, das von  $H_b$  ist teilweise durch das Signal der Methylgruppen der  $\text{Cp}^*$ -Liganden ( $\delta = 1.87$  ppm) überlagert. Verwendet man  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel, kann man das Signal von  $H_b$  vollständig detektieren und das Signal von  $H_a$  wird vom Signal der  $\text{Cp}^*$ -Liganden ( $\delta = 1.83$  ppm) überlagert. Im Folgenden werden die Spektren der  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung besprochen. Die Zuordnung der Signale kann z.B. durch die Aufspaltung des Signals von  $H_a$  erfolgen ( $\delta = 2.76$  ppm): es spaltet in ein Dublett von Dubletts von Quartetts auf (siehe Abbildung 31).

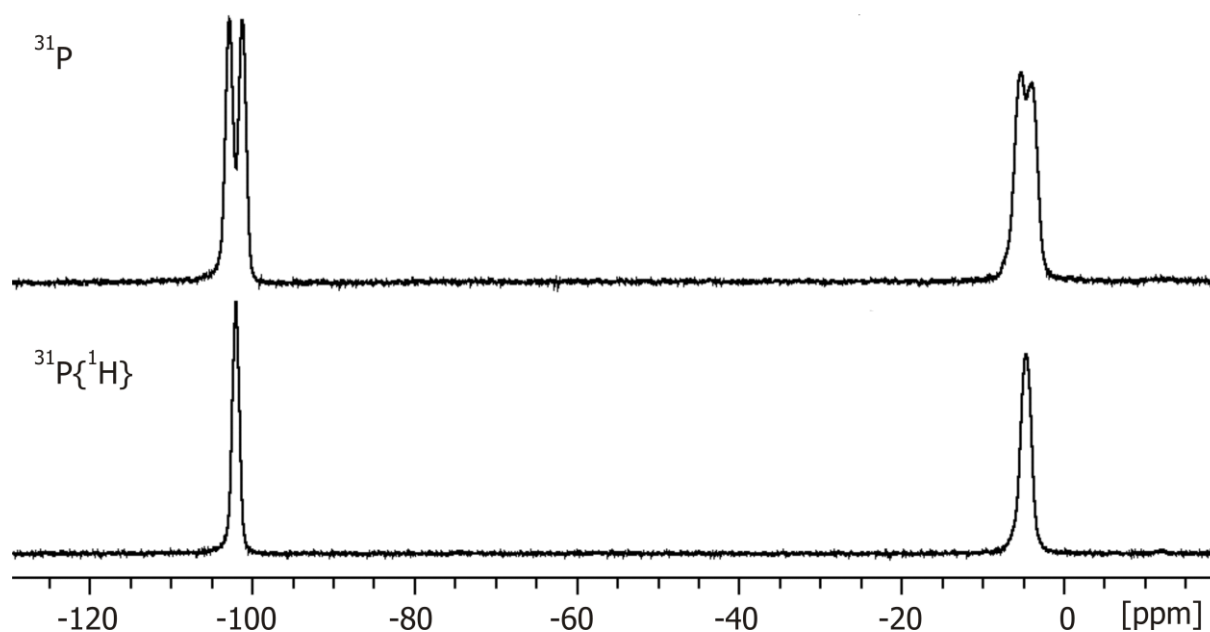


**Abbildung 31:** Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **12** ( $T = 300$  K;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Im linken Bildbereich ist das Signal (ddq) des Wasserstoffatoms  $H_a$  zu sehen, rechts das Signal des verbrückenden Hydridliganden (Pseudo-Triplett). Zur Illustration wurden die relativen Intensitäten der Signale der einzelnen Bereiche zueinander verändert.

Die große Aufspaltung des Signals von  $H_a$  ( $^1J_{\text{HP}} = 263$  Hz) entsteht durch die Kopplung mit dem direkt gebundenen Phosphoratom  $P_a$ . Die weitere Dublett-aufspaltung mit der kleineren Kopplungskonstante von 29 Hz resultiert aus der  $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung mit dem Phosphoratom  $P_b$ . Dass diese Aufspaltung durch die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung mit dem Hydridliganden zustande kommt, kann ausgeschlossen werden, da das Signal des Hydridliganden diese Kopplung nicht zeigt. Die dritte Feinaufspaltung zu einem Quartett stammt von der Kopplung mit den drei magnetisch äquivalenten borgebundenen Wasserstoffatomen der  $\text{BH}_3$ -Gruppe ( $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz). Das Signal des Wasserstoffatoms  $H_b$  zeigt keinerlei Feinaufspaltung. Es wird bei  $\delta = 1.59$  ppm lediglich als Dublett detektiert ( $^1J_{\text{HP}} = 251$  Hz). Die

Resonanz der Protonen der NMe<sub>3</sub>-Gruppe erscheint bei  $\delta = 1.82$  ppm. Das Signal des Hydridliganden kann bei  $\delta = -21.20$  ppm als Pseudo-Triplett ( ${}^2J_{HP} = 44$  Hz) detektiert werden (Abbildung 31). Der Hydridligand koppelt zwar mit zwei magnetisch nicht äquivalenten Phosphoratomen (P<sub>a</sub> und P<sub>b</sub>) was zu einer Aufspaltung in ein Dublett von Dubletts führen müsste, vermutlich sind diese beiden Kopplungen jedoch betragsmäßig fast gleich groß, wodurch das Pseudo-Triplett entsteht. In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> kann kein Signal der borgebundenen Wasserstoffatome detektiert werden. In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> allerdings kann das Signal der BH<sub>3</sub>-Gruppe als breites Quartett bei  $\delta = 0.54$  ppm ausgemacht werden. Die  ${}^1J_{BH}$ -Kopplungskonstante beträgt 94 Hz.

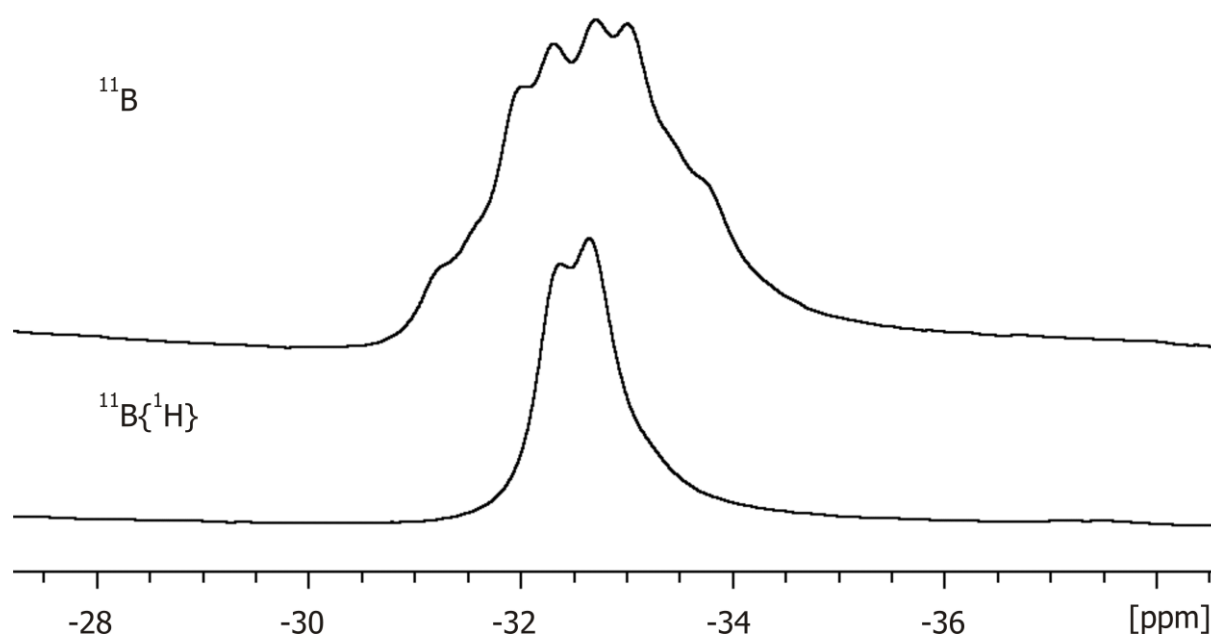
Die Resonanz des Phosphoratoms P<sub>a</sub> erscheint im  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 121.0$  ppm, die des Phosphoratoms P<sub>b</sub> bei  $\delta = 1.3$  ppm. Beide Signale spalten im  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch die Kopplung mit den Wasserstoffsubstituenten in ein Dublett auf (Abbildung 32). Die  ${}^1J_{PH}$ -Kopplungskonstante bei P<sub>a</sub> hat einen Wert von 263 Hz, die bei P<sub>b</sub> misst 251 Hz.



**Abbildung 32:** Ausschnitte aus dem  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) und dem  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) von **12** (T = 300 K; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

Im  ${}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12** wird das Signal der BH<sub>2</sub>-Gruppe als breites Dublett mit einer  ${}^1J_{BP}$ -Kopplungskonstanten von 59 Hz bei  $\delta = -7.9$  ppm detektiert. Da die Umgebung des Boratoms identisch mit der in freiem Phosphanylboran PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub> ist (zwei Wasserstoffsubstituenten, eine NMe<sub>3</sub>-Gruppe, ein Phosphoratom), sind die chemischen Verschiebungen recht ähnlich (PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>:

$\delta = -6.7$  ppm).<sup>[22]</sup> Die  $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplung im protonengekoppelten Spektrum kann nicht aufgelöst werden. Das Signal der  $\text{BH}_3$ -Gruppe befindet sich hochfeldverschoben bei  $\delta = -30.8$  ppm. Im protonenentkoppelten Spektrum kann eine Dublettaufspaltung durch die Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern beobachtet werden ( $^1J_{\text{BP}} = 39$  Hz). Durch die Kopplung mit den drei Wasserstoffkernen spaltet dieses Signal im protonengekoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum, wie in Abbildung 33 gezeigt, weiter in ein Quartett von Dubletts auf ( $^1J_{\text{BH}} = 94$  Hz).



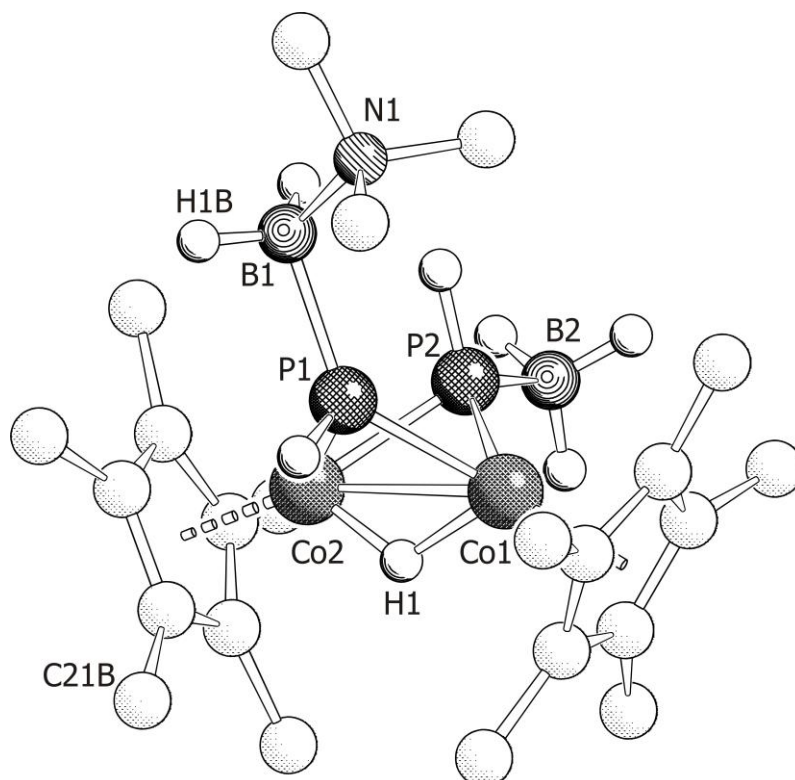
**Abbildung 33:** Signal der  $\text{BH}_3$ -Gruppe von **12**. Ausschnitte aus dem  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) und dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (oben) ( $T = 300$  K;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Im IR-Spektrum von **12** in einer KBr-Matrix können im Bereich der B–H- und P–H-Valenzschwingungen mehrere Banden gefunden werden. Die B–H-Schwingungen treten bei Wellenzahlen von 2414, 2372, 2331 und 2304  $\text{cm}^{-1}$  auf, die P–H-Schwingungen bei 2259, 2233 und 2210  $\text{cm}^{-1}$ .

Im FD-Massenspektrum lässt sich der Molekülionenpeak bei  $m/z = 538.3$  detektieren.

### Die Molekülstruktur von **12**

Die Verbindung kristallisiert in Form purpurner Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Lage des verbrückenden Hydridliganden kann kristallographisch eindeutig bestimmt und isotrop verfeinert werden. Die Molekülstruktur von **12** im Festkörper ist in Abbildung 34 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel können aus Tabelle 15 entnommen werden.



**Abbildung 34:** Molekülstruktur von **12** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 15:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **12**.

Co1–Co2	2.521(2)	Co1–Cp <sub>cent</sub>	1.687(1) <sup>b</sup>
Co1–P1	2.191(2)	Co2–Cp <sub>cent</sub>	1.680(1) <sup>b</sup>
Co2–P1	2.172(2)	Co1–P1–Co2	70.62(2)
Co1–P2	2.198(2)	Co1–P2–Co2	69.99(2)
Co2–P2	2.198(2)	P1–Co1–P2	79.99(3)
Co1–H1	1.54(5)	P1–Co2–P2	80.41(3)
Co2–H1	1.45(5)	Co1–H1–Co2	115(3)
P1–B1	1.974(3)	Co1–P1–B1	137.19(9)
P2–B2	1.952(3)	Co1–P2–B2	127.2(1)
B1–N1	1.613(4)	P1–B1–N1	113.4(2)

Der Faltungswinkel des Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Butterfly-Gerüsts von **12** beträgt 103.95(3)<sup>o</sup>.<sup>b</sup> Die Winkel zwischen der Co<sub>2</sub>H- und den Co<sub>2</sub>P-Ebenen messen 124(4) bzw. 131(4)<sup>o</sup>.<sup>b</sup> Die Hydridbrücke befindet sich also nicht exakt symmetrisch unterhalb des Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Gerüsts. Auch die beiden Co–H-Bindungen weichen ein wenig voneinander ab (1.54(5) und 1.45(5) Å). Bei der Verbindung [(CpCo)<sub>2</sub>(μ-P(Ph)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P(Ph))(μ-H)][BF<sub>4</sub>] wird ebenfalls über eine unsymmetrische Hydridbrücke berichtet (Co–H-Bindungslängen von 1.5(1) und 1.7(1) Å).<sup>[75]</sup> Die beiden Cp\*-Liganden stehen annähernd ekliptisch zueinander und nehmen einen Winkel von 46.8(1)<sup>o</sup> zueinander ein.<sup>b</sup> Zwischen den Cobaltatomen besteht ein Abstand von 2.521(2) Å. Dieser Wert liegt im Bereich einer Co–Co-Einfachbindung und korrespondiert gut mit dem in [(CpCo)<sub>2</sub>(μ-PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)][BPh<sub>4</sub>] gefundenen Wert von 2.517(1) Å.<sup>[76]</sup> Die Co–Co-Abstände in Komplexen des Typs [(CpCo)(μ-PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> sind etwas länger z.B. beträgt der Abstand in [(CpCo)(μ-PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 2.542(2) Å.<sup>[76]</sup> Beide P–B-Bindungen haben mit 1.974(3) bzw. 1.952(3) Å typische Längen von P–B-Einfachbindungen. Alle P- und B-Atome befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung.

<sup>b</sup> Wert wurde mit dem Programm Diamond ermittelt.

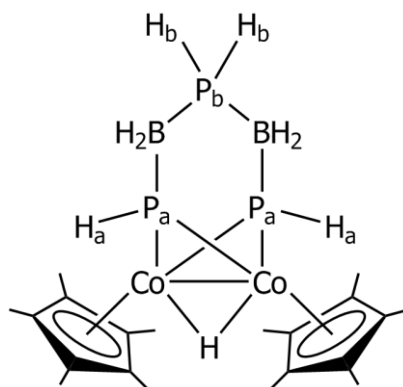
### 3.6.2.3 $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{PH})(\mu\text{-H})]$ **13**

#### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von **13**

Die Verbindung kann in kristalliner Form erhalten werden, in dem die von der Säulenchromatographie erhaltene Fraktion bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen wird. Nach Lagerung dieser Lösung bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  wird **13** in Form purpurner Blöcke erhalten. Diese lösen sich nur sehr mäßig in Hexan, sind jedoch in polaren Lösungsmitteln wie Toluol oder THF rückstandslos löslich.

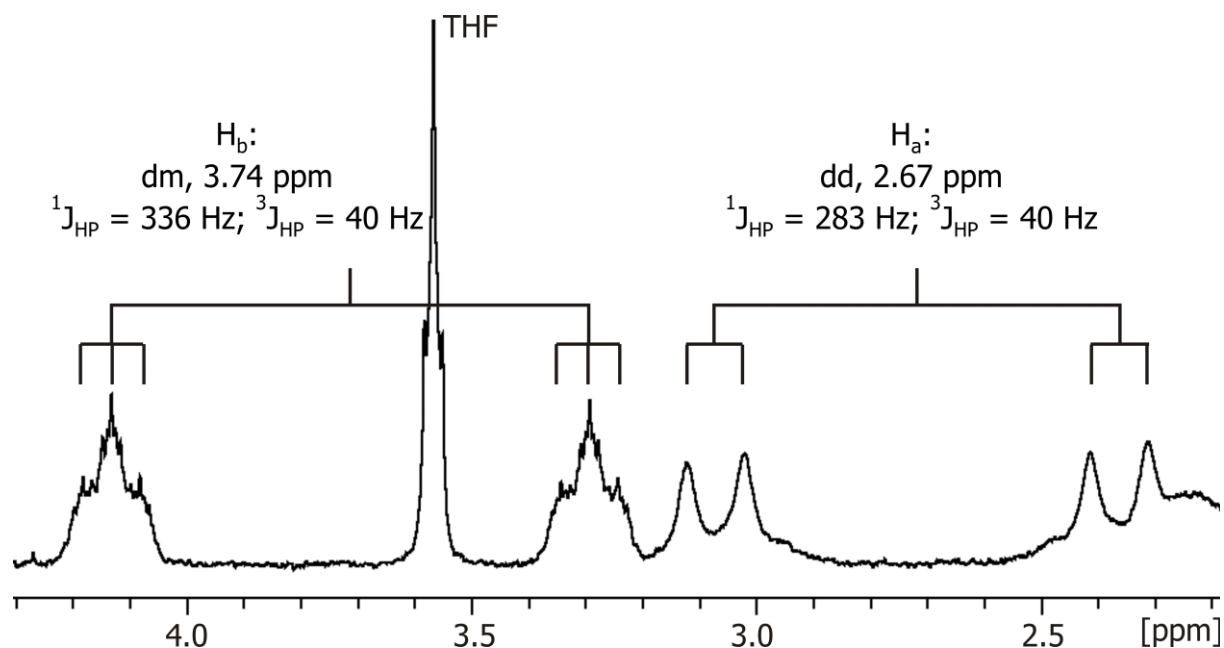
Auch Verbindung **13** ist ein zweikerniger Cobaltkomplex mit verbrückendem Hydridliganden und zwei verbrückenden Phosphanidoeinheiten mit Borsubstituenten. Die beiden Boreinheiten sind in diesem Fall jedoch über eine zusätzliche  $\text{PH}_2$ -Gruppe verknüpft, sodass eine polycyclische Verbindung mit zwei sechsgliedrigen  $\text{CoP}_3\text{B}_2$ -Heterocyclen entsteht. Die Verbindung ist strukturell verwandt zum literaturbekannten Komplex  $[(\text{CpCo})_2(\mu\text{-P(Ph)(CH}_2)_3\text{P(Ph))}(\mu\text{-H})][\text{BF}_4]$ . In diesem sind die beiden Phosphoratome über eine Propylen-Einheit verknüpft, in **13** liegt eine  $(\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2)$ -Einheit vor. Unter Beachtung aller negativer Formalladungen lassen sich wie bei **12** beide Cobaltatome als  $\text{Co}^{+3}$  identifizieren: Der verbrückende Phosphanidoligand hat drei negative Formalladungen, zwei weitere werden von den beiden Cp-Liganden geliefert und eine vom Hydridliganden. Somit wird als Summe der negativen Formalladungen wiederum  $-6$  erhalten. Verbindung **13** ist ebenso wie **12** insgesamt neutral und diamagnetisch.

Die Wasserstoffsubstituenten  $\text{H}_a$  an den Phosphoratomen  $\text{P}_a$  sind bei dieser Verbindung magnetisch äquivalent, da beide in *exo*-Stellung bezüglich der Hydridbrücke stehen (Abbildung 35).



**Abbildung 35:** Lewis-Strichformel von **13** mit Bezeichnung der Atome zur Indizierung der NMR-Spektren.

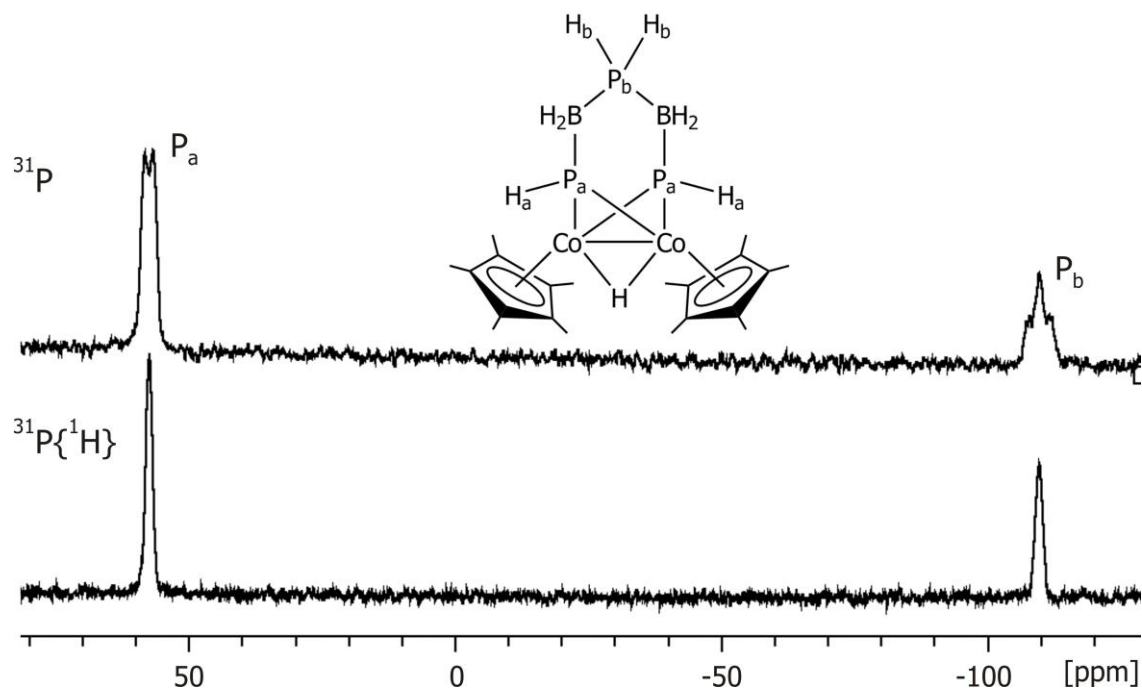
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheint die Resonanz dieser Wasserstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von 2.67 ppm als Dublett von Dubletts. Die Wasserstoffkerne koppeln einerseits mit dem direkt gebundenen Phosphoratom  $\text{P}_a$  mit einer  $^1J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten von 283 Hz. Andererseits kommt es auch noch zu einer  $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung mit dem oberen Phosphoratom  $\text{P}_b$  ( $^3J_{\text{HP}} = 40$  Hz). Beide Kopplungen verursachen jeweils eine Dublettaufspaltung. Das Signal der Wasserstoffatome  $\text{H}_b$  befindet sich bei  $\delta = 3.74$  ppm und hat die Form eines Dubletts von Triplets mit einer weiteren komplizierten Feinaufspaltung. Die Aufspaltung in ein Dublett kommt durch die Kopplung mit dem Phosphorkern  $\text{P}_b$  zustande ( $^1J_{\text{HP}} = 336$  Hz). Die Aufspaltung in ein Triplett rührt von der  $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung mit den beiden Phosphoratomen  $\text{P}_a$  her ( $^3J_{\text{HP}} = 40$  Hz). Die Feinaufspaltung entsteht wahrscheinlich durch die Kopplung mit den  $^{11}\text{B}$ -Kernen bzw. den borgebundenen Wasserstoffatomen. Vermutlich kann diese Feinaufspaltung beim Dublett von Dubletts der Wasserstoffatome  $\text{H}_a$  nicht aufgelöst werden, da sich diese zu nah an den Cobaltatomen befinden: Cobalt hat ein ausgeprägtes Quadrupolmoment, was zu einer merklichen Signalverbreiterung führt. Ein Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit den beiden Signalgruppen von  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  ist in Abbildung 36 gezeigt. Die beiden Signalgruppen haben ein korrektes Integralverhältnis von 2:2 zueinander.



**Abbildung 36:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **13** ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

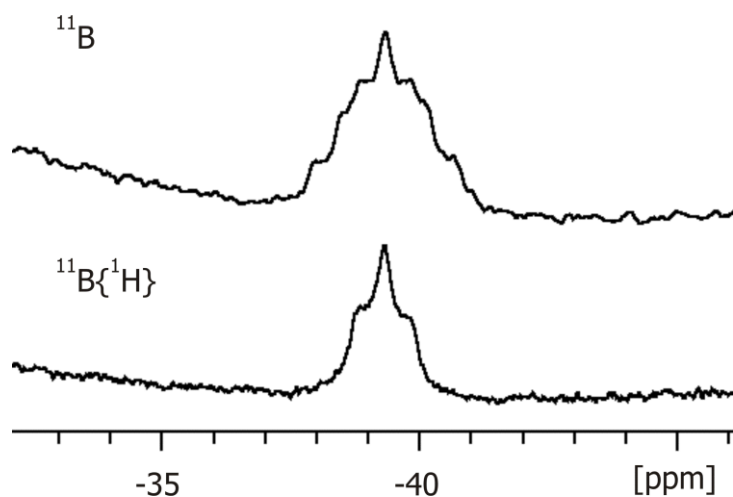
Das Signal des verbrückenden Hydridliganden befindet sich bei  $\delta = -21.73\text{ ppm}$ . Durch die Kopplung mit den beiden Phosphoratomen  $\text{P}_a$  spaltet es in ein Triplett mit einer  $^1J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten von  $41\text{ Hz}$  auf. Das Signal der Methylgruppen der  $\text{Cp}^*$ -Liganden befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von  $1.73\text{ ppm}$ . Die Resonanz der Wasserstoffatome der  $\text{BH}_2$ -Gruppen kann bei  $\delta = 1.85\text{ ppm}$  detektiert werden. Durch die Kopplung mit dem  $^{11}\text{B}$ -Kern ( $I = 3/2$ ) spaltet das Signal in ein breites Quartett mit  $^1J_{\text{HB}} = 106\text{ Hz}$  auf.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können die Signale der magnetisch äquivalenten P-Atome  $\text{P}_a$  bei  $\delta = 57.4\text{ ppm}$ , das des Phosphoratoms  $\text{P}_b$  bei  $\delta = -109.9\text{ ppm}$  detektiert werden. Beide Signale sind so breit, dass die P–B-Kopplung nicht aufgelöst werden kann. Die starke Tieffeldverschiebung des Signals von  $\text{P}_a$ , relativ zum Signal von  $\text{P}_b$  stammt von der starken Entschirmung durch die Koordination an die Cobaltatome. Das Signal des stärker abgeschirmten Phosphoratoms  $\text{P}_b$  ist weitaus weniger tieffeldverschoben. Im protonengekoppelten Spektrum spaltet das Signal von  $\text{P}_a$  erwartungsgemäß in ein Dublett auf, das von  $\text{P}_b$  in ein Triplett (Abbildung 37). Die  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können dabei wieder gefunden werden. Außerdem befinden sich die Integrale der Signale im korrekten Verhältnis von 2:1 ( $\text{P}_a:\text{P}_b$ ) zueinander.



**Abbildung 37:** Ausschnitte aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) und dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) von **13** inklusive Zuordnung der Signale ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann das Signal der beiden  $\text{BH}_2$ -Gruppen bei einer chemischen Verschiebung von  $-39.3\text{ ppm}$  detektiert werden. Zu erwarten wäre eine Dublettaufspaltung durch die Kopplung mit dem Atom  $\text{P}_b$  und eine weitere Dublettaufspaltung durch die Kopplung mit dem Atom  $\text{P}_a$ . Da die beiden Kopplungen betragsmäßig ähnlich groß sind ( $^1J_{\text{BP}} \approx 60\text{ Hz}$ ), wird eine Aufspaltung in ein breites Pseudo-Triplett beobachtet. Im protonengekoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum spaltet dieses Signal durch die Kopplung des B-Kerns mit den beiden Wasserstoffsubstituenten nochmals in ein Triplett auf (Abbildung 38). Die  $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante kann mit  $106\text{ Hz}$  bestimmt werden.



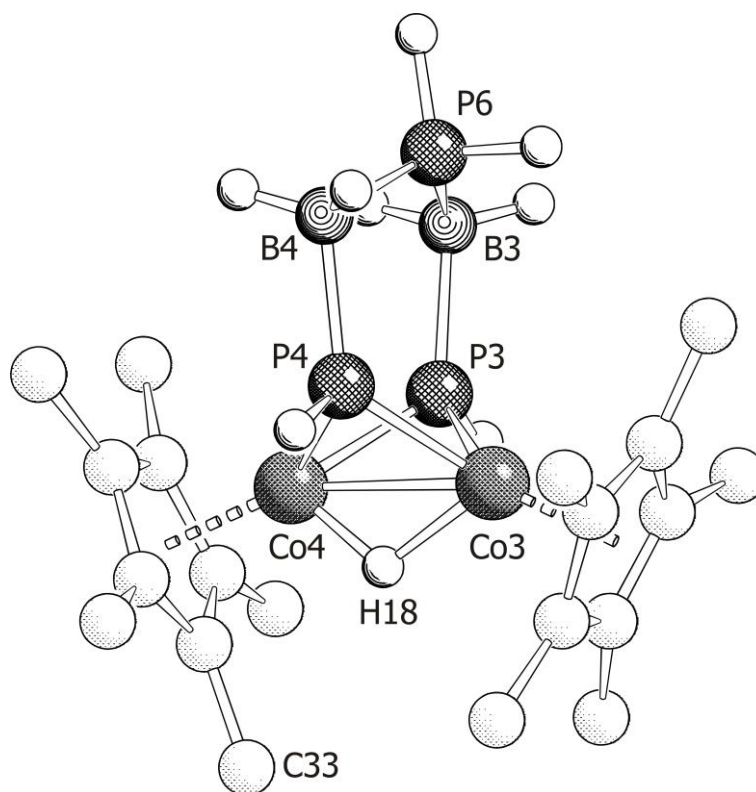
**Abbildung 38:** Ausschnitte aus dem  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) und dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (oben) von **13** ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Die schwachen und breiten Banden der B–H- und P–H-Streckschwingungen können im IR-Spektrum bei  $\tilde{\nu} = 2384, 2348, 2242$  und  $2203\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden.

Das FD-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak von **13** bei  $m/z = 512.2$ .

### Die Molekülstruktur von **13**

Verbindung **13** kristallisiert in Form purpurner Blöcke in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Im Folgenden werden die Strukturparameter von Molekül A als erstes, die von Molekül B in Klammern dahinter angegeben. Die Lage des verbrückenden Hydridliganden kann kristallographisch eindeutig bestimmt und isotrop verfeinert werden. Die Molekülstruktur von **13** im Festkörper ist in Abbildung 39 gezeigt. Aus Tabelle 16 können ausgewählte Bindungslängen und -winkel entnommen werden.



**Abbildung 39:** Molekülstruktur von **13** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

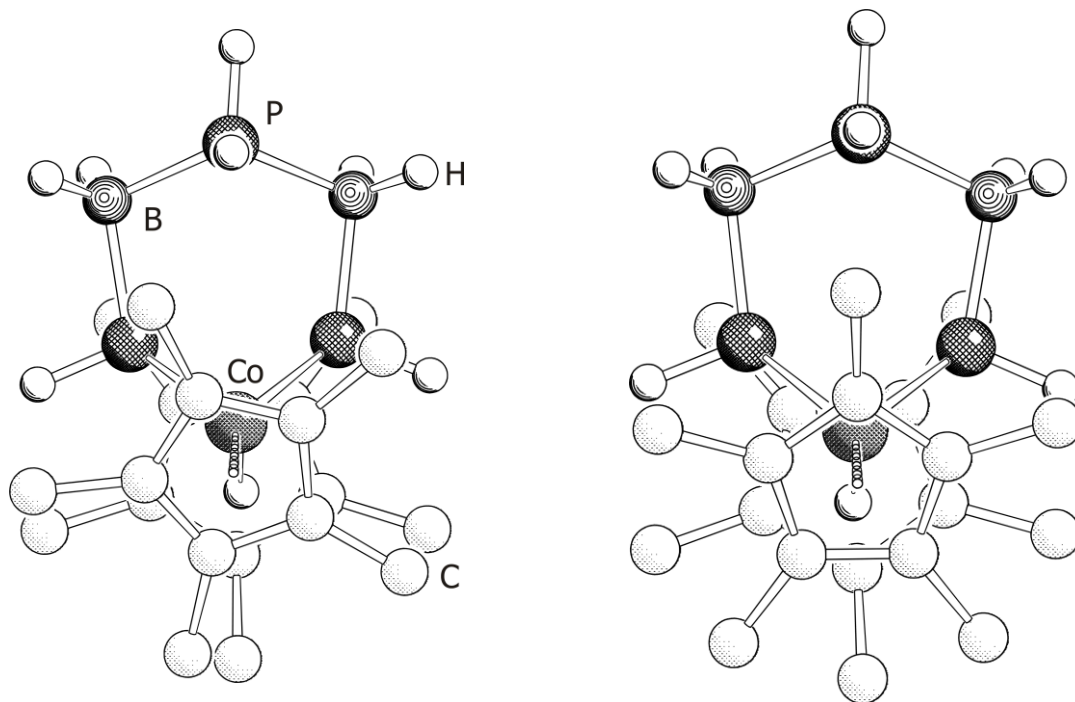
**Tabelle 16:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **13**.

Molekül A	Molekül B
Co1–Co2 2.510(2)	Co3–Co4 2.507(2)
Co1–P1 2.176(1)	Co3–P3 2.184(1)
Co2–P1 2.185(1)	Co4–P3 2.172(1)
Co1–P2 2.172(2)	Co3–P4 2.186 (1)
Co2–P2 2.189(1)	Co4–P4 2.173(2)
Co1–H17 1.53(5)	Co3–H18 1.65(5)
Co2–H17 1.59(5)	Co4–H18 1.47(5)
P1–B1 1.964(4)	P3–B3 1.956(4)
P2–B2 1.962(4)	P4–B4 1.957(4)
P5–B1 1.935(5)	P6–B3 1.943(5)
P5–B2 1.934(4)	P6–B4 1.945(4)
Co1–Cp <sub>cent</sub> 1.671(1) <sup>c</sup>	Co3–Cp <sub>cent</sub> 1.676(1) <sup>c</sup>
Co2–Cp <sub>cent</sub> 1.679(1) <sup>c</sup>	Co4–Cp <sub>cent</sub> 1.672(1) <sup>c</sup>
Co1–P1–Co2 70.29(3)	Co3–P3–Co4 70.26(3)
Co1–P2–Co2 70.29(3)	Co3–P4–Co4 70.21(3)
P1–Co1–P2 80.69(4)	P3–Co3–P4 80.45(3)
P1–Co2–P2 80.13(3)	P3–Co4–P4 81.01(4)
Co1–H18–Co2 107(3)	Co3–H18–Co4 106(3)

Das zentrale Strukturelement von **13** ist wiederum das Butterfly-Gerüst Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>. Der Faltungswinkel beträgt 104.26(4)° (104.70(4)°) und ist damit genauso groß wie in der offenen Verbindung **12** (103.95(3)°). Bei den beiden unabhängigen Molekülen von **13** liegt die Hydridbrücke einmal nicht symmetrisch unterhalb des Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Gerüsts, und einmal im Rahmen der Standardabweichung annähernd

<sup>c</sup> Wert wurde mit dem Programm Diamond ermittelt.

symmetrisch. Die Winkel zwischen der  $\text{Co}_2\text{H}$ -Ebene und den beiden  $\text{Co}_2\text{P}$ -Ebenen betragen  $131(3)^\circ$  und  $124(3)^\circ$  (bzw.  $127(3)^\circ$  und  $127(3)^\circ$ ). Einen weiteren auffallenden Unterschied zwischen den beiden Molekülen stellt die Konformation der  $\text{Cp}^*$ -Ringe dar. Während diese bei Molekül A gestaffelt stehen, sind sie bei Molekül B fast ekliptisch angeordnet (Abbildung 40).



**Abbildung 40:** linke Seite: ekliptische Anordnung  $\text{Cp}^*$ -Liganden in Molekül A, Blick entlang der Bindung  $\text{Co}_2\text{--Co}_1$ ; rechte Seite: gestaffelte Anordnung der  $\text{Cp}^*$ -Liganden in Molekül B, Blick entlang der Bindung  $\text{Co}_3\text{--Co}_4$ .

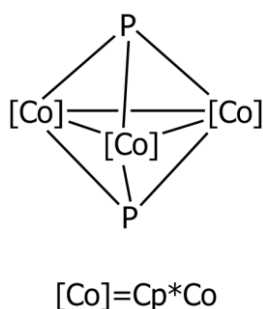
Neben den diskutierten Ungleichheiten bestehen keine weiteren wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Durch die Verknüpfung der beiden  $\text{BH}_2$ -Gruppen mit der  $\text{PH}_2$ -Gruppe an der Spitze des Moleküls, lassen sich zwei sechsgliedrige Ringe definieren: einerseits der Sechsring entlang der Atomsequenz  $\text{Co}_4\text{--P}_4\text{--B}_4\text{--P}_6\text{--B}_3\text{--P}_3\text{--Co}_4$ , welcher in Sesselkonformation vorliegt, andererseits der Sechsring der nicht das Atom  $\text{Co}_4$  sondern das Atom  $\text{Co}_3$  beinhaltet. Dieser nimmt eine Wannenkongformation ein. Innerhalb des verbrückenden Bis(phosphanido)liganden  $\text{PHBH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{PH}$  haben alle Phosphor- und Boratome eine verzerrt tetraedrische Umgebung und alle P-B-Bindungen liegen im Bereich einer normalen P-B-Einfachbindung

(1.90-2.00 Å).<sup>[16]</sup> Die Co–Co-Bindung liegt mit 2.510(2) Å (2.507(2) Å) wieder im Bereich einer Co–Co-Einfachbindung und ist in der gleichen Größenordnung wie bei [(Cp\*Co)<sub>2</sub>(μ-PHBH<sub>3</sub>)(μ-PHBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)(μ-H)] **12** (2.521(2) Å) und bei der Verbindung [(CpCo)<sub>2</sub>(μ-PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)] (2.550(2) Å).<sup>[76]</sup>

### 3.6.2.4 [(Cp\*Co)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-P)<sub>2</sub>] **14**

Verbindung **14** zeigt einen clusterartigen Aufbau mit direkten Co–Co-Bindungen und „nackten“ P-Liganden (Abbildung 41).



**Abbildung 41:** Lewis-Strichformel von **14**.

Analoge, bereits literaturbekannte Verbindungen sind die Cluster [(Cp<sup>R</sup>Co)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-P)<sub>2</sub>] (mit Cp<sup>R</sup> = Cp' = Tertbutylcyclopentadienyl und Cp<sup>R</sup> = Cp'' = 1,3-Bis(tertbutyl)cyclopentadienyl). Diese zeigen den gleichen Clusterkern, nur sind nicht Cp\*-Liganden an die Cobaltatome gebunden, sondern Cp'- bzw. Cp''-Liganden. Diese Verbindungen konnten von der Gruppe um *Scherer* bei der Cothermolyse von [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] und [Cp<sup>R</sup>Co(CO)<sub>2</sub>] bei 190 °C in Decalin neben anderen Produkten erhalten werden.<sup>[77]</sup> Der Komplex [(Cp'Co)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-P)<sub>2</sub>] wurde mit einer Ausbeute von 5 % erhalten, der analoge Cp''-substituierte Komplex fiel mit 8 % Ausbeute an. Der im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Komplex **14** kann nach chromatographischer Abtrennung mit einer Ausbeute von 20 % erhalten werden. Weiter ist anzumerken, dass **14** in der hier vorgestellten Reaktion bereits bei niedrigeren Temperaturen (110 °C) entsteht, im Vergleich zu den von *Scherer et al.* berichteten Reaktionsbedingungen von 190 °C.

### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von **14**

Lilafarbene Prismen von **14** können gezüchtet werden, indem die von der Säulenchromatographie erhaltene Fraktion am Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und bei  $-28\text{ °C}$  gelagert wird. Die erhaltenen Kristalle lösen sich nur schlecht in Hexan, gut hingegen in polaren Lösungsmitteln wie Toluol oder THF.

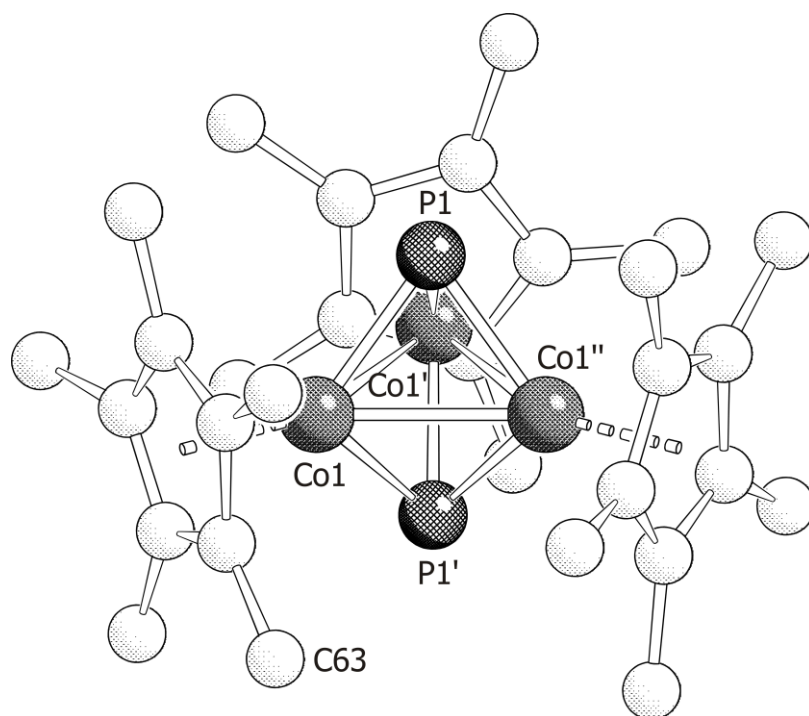
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** wird das Signal der Methylgruppen der Cp\*-Liganden bei  $\delta = 1.78\text{ ppm}$  detektiert.

Das Signal der  $\mu_3$ -verbrückenden P-Atome erscheint im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum als stark tieffeldverschobenes, scharfes Singulett bei  $\delta = 1075.9\text{ ppm}$ . Die chemische Verschiebung der analogen Verbindung  $[(\text{Cp}''\text{Co})_3(\mu_3\text{-P})_2]$  wird in der Literatur mit  $\delta = 1058.7\text{ ppm}$  angegeben, die von  $[(\text{Cp}'\text{Co})_3(\mu_3\text{-P})_2]$  mit  $\delta = 1046.9\text{ ppm}$ .<sup>[77]</sup>

Im FD-Massenspektrum von **14** findet sich der Molekülionenpeak bei  $m/z = 644.2$ .

### Die Molekülstruktur von **14**

Verbindung **14** kristallisiert in Form lilafarbener Prismen in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 42 gezeigt. Aus Tabelle 17 können ausgewählte Bindungslängen und -winkel entnommen werden.



**Abbildung 42:** Molekülstruktur von **14** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 17:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **14**.

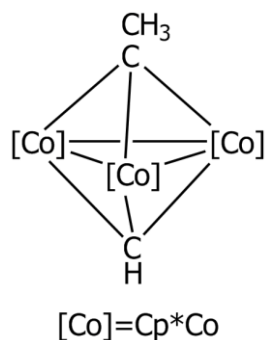
Co1–Co1'	2.558(2)	Co1–P1–Co1'	73.29(5)
Co1–P1	2.143(1)	P1–Co1–P1'	92.87(6)
Co1–Cp <sub>cent</sub>	1.704(2) <sup>d</sup>	P1–Co1–Co1'	53.35(2)

Das zentrale Strukturelement von **14** ist der gleichseitige  $\text{Co}_3$ -Ring, der ober- und unterhalb mit je einem unsubstituierten P-Atom überdacht ist, sodass der  $\text{Co}_3\text{P}_2$ -Clusterkern die Form einer trigonalen Bipyramide einnimmt. An jedes Co-Atom koordiniert außerdem noch ein  $\text{Cp}^*$ -Ligand. Die Co–Co-Bindungen haben eine Länge von 2.558(2)  $\text{\AA}$ . Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie für die Verbindung  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-P})_2]$  berichtet wurde (2.578(1) bzw. 2.510(1)  $\text{\AA}$ ).<sup>[77]</sup> Auch die Co–P-Bindungslängen (2.143(1)  $\text{\AA}$ ) stimmen gut mit denen der eben erwähnten Verbindung überein (2.163(2) bzw. 2.158(2)  $\text{\AA}$ ).

<sup>d</sup> Wert wurde mit dem Programm Diamond ermittelt.

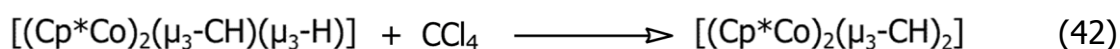
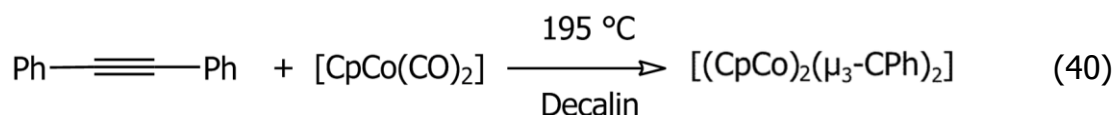
3.6.2.5  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-CCH}_3)]$  **15**

Die Verbindung **15** zeigt ebenso wie die im vorhergehenden Kapitel besprochene Verbindung **14** einen clusterartigen Aufbau mit einem  $\text{Co}_3$ -Ring, jedoch ist dieser nicht durch P-Atome überkappt, sondern durch die beiden Alkyldinliganden  $-\text{CH}$  und  $-\text{CCH}_3$  (siehe Abbildung 43).



**Abbildung 43:** Lewis-Strichformel von **15**.

Ähnliche Verbindungen, die sich in der Literatur finden lassen, sind die Komplexe  $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-CPh})_2]$ ,<sup>[78]</sup>  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-CCH}_3)_2]$ <sup>[79]</sup> und  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-CH})_2]$ .<sup>[80]</sup> Die Synthesen dieser Komplexe sind in den Gleichungen (40) bis (42) aufgeführt.



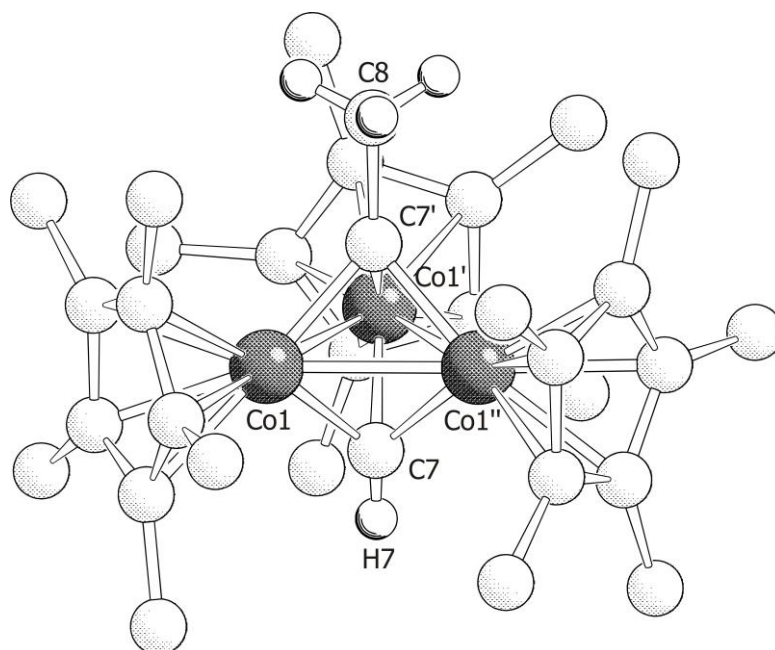
### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von **15**

$[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-CCH}_3)]$  kann kristallisiert werden, indem die von der Säulenchromatographie erhaltene Fraktion am Ölpumpenvakuum bis zur Trockene eingengt wird. Daraufhin wird der erhaltene Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und die Lösung bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die so erhaltenen pinken Kristalle von **15** sind mäßig in Hexan löslich. Sie lösen sich allerdings gut in polareren Lösungsmitteln wie Toluol und THF.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** kann die Resonanz der Methylgruppen der  $\text{Cp}^*$ -Liganden bei einer chemischen Verschiebung von 1.66 ppm detektiert werden. Das Signal der Methylgruppe des  $\mu_3$ -verbrückenden  $\text{CCH}_3$ -Liganden erscheint bei  $\delta = 4.44$  ppm. Bei der Verbindung  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-CCH}_3)_2]$  wird das entsprechende Signal bei einer ähnlichen Verschiebung von  $\delta = 5.1$  ppm detektiert.<sup>[79]</sup> Bei  $\delta = 16.95$  ppm kann schließlich das Signal der  $\mu_3$ -verbrückenden CH-Gruppe gefunden werden. Auch hier stützt der Vergleich mit dem Literaturwert von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-CH})_2]$  ( $\delta = 16.99$  ppm)<sup>[80]</sup> die Identität dieser CH-Gruppe in **15**. Die relativen Intensitäten der Signale zueinander spiegeln die Zusammensetzung der Verbindung korrekt wider.

### Die Molekülstruktur von **15**

Verbindung **15** kristallisiert in Form von pinken hexagonalen Plättchen in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m$ . In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten. Die zugehörige Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 44 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] sind in Tabelle 18 aufgeführt.



**Abbildung 44:** Molekülstruktur von **15** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome der  $\text{Cp}^*$ -Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 18:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **15**.

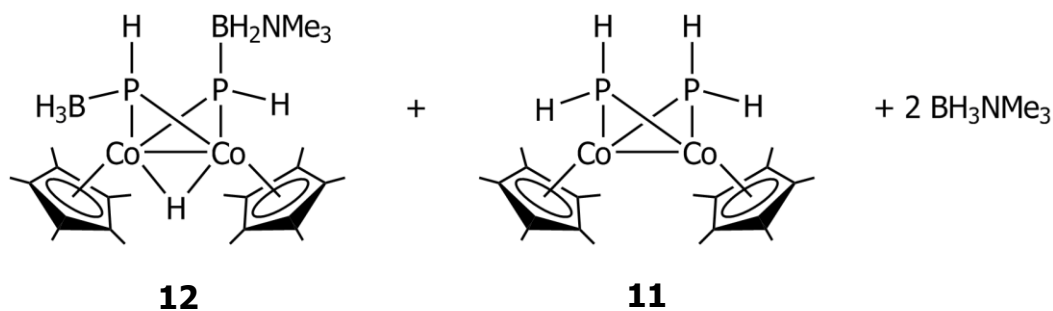
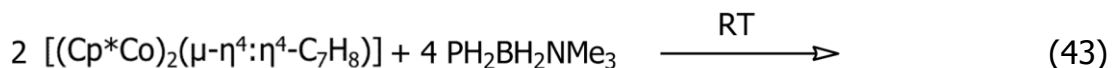
Co1–Co1'	2.406(2)	Co1–Cp <sub>cent</sub>	1.718(1) <sup>e</sup>
Co1–C7	1.863(2)	Co1–C7–Co1'	80.4(1)
C7–C8	1.512(8)	C7–Co1–C7'	93.62(1)
C7–H7	0.8(1)	Co1–C7–C8	131.79(7)

Das zentrale Strukturelement von **15** ist wiederum ein gleichseitiger Co<sub>3</sub>-Ring, bei dem jedes Cobaltatom von einem Cp\*-Liganden koordiniert ist. Auf der einen Seite dieser Ebene befindet sich ein symmetrisch μ<sub>3</sub>-verbrückender CCH<sub>3</sub>-Ligand, auf der gegenüberliegenden Seite ein ebenso verbrückender CH-Ligand. Der Abstand der Co-Atome innerhalb des Co<sub>3</sub>-Rings beträgt 2.406(2) Å. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem in der Verbindung [(Cp\*Co)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] gefundenen Wert von 2.369(3) Å,<sup>[79]</sup> aber auch mit dem in [(Cp\*Co)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)<sub>2</sub>] (2.413(1) Å).<sup>[80]</sup> Der C7–C8-Abstand innerhalb des CCH<sub>3</sub>-Fragmentes entspricht mit 1.512(8) Å einer C–C-Einfachbindung.

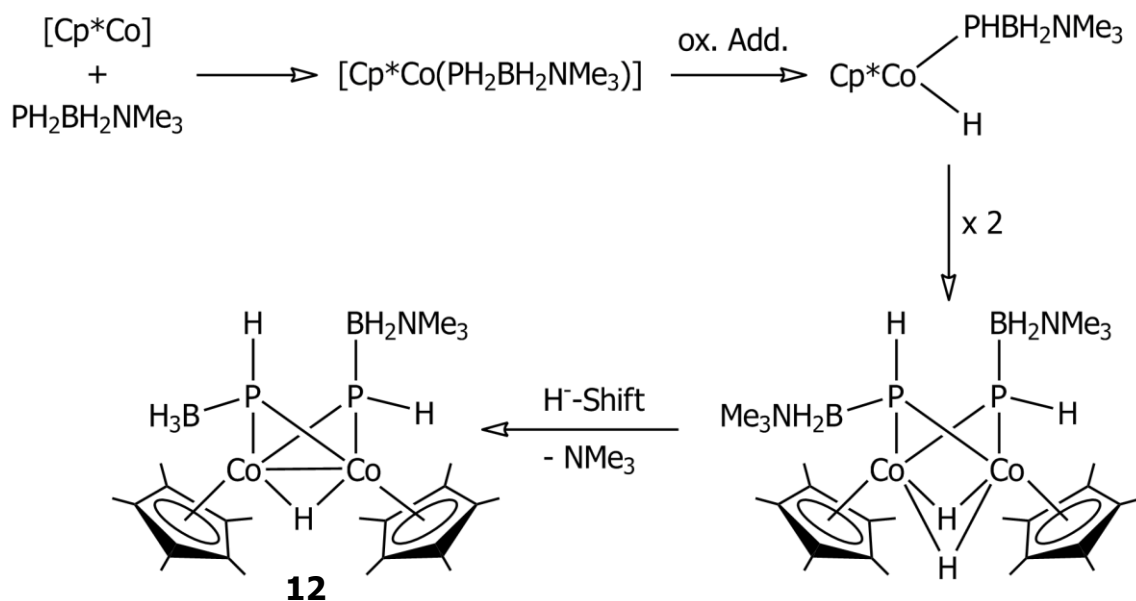
### 3.6.2.6 Zusammenfassung und mechanistische Überlegungen

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub> mit [(Cp\*Co)<sub>2</sub>(μ-η<sup>4</sup>:η<sup>4</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)] bei Raumtemperatur liefert als Hauptprodukt die Verbindung [(Cp\*Co)<sub>2</sub>(μ-PHBH<sub>3</sub>)(μ-PHBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)(μ-H)] **12** (Gleichung (43)). Als weiteres Produkt kann die Verbindung [(Cp\*Co)(μ-PH<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> **11** identifiziert werden. Beide Komplexe spiegeln das eingesetzte Verhältnis der Elemente Co:P = 1:1 korrekt wider.

<sup>e</sup> Wert wurde mit dem Programm Diamond ermittelt.



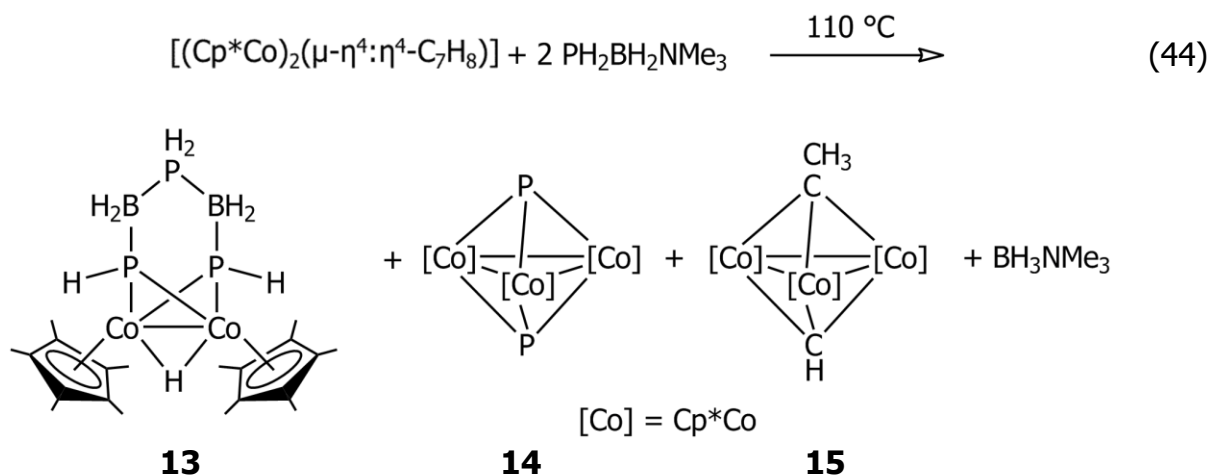
Der Reaktionsmechanismus der zur Bildung des Hauptproduktes **12** führt ist unklar. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es zu einem Angriff des Phosphanylborans über das freie Elektronenpaar am Phosphoratom an das  $[\text{Cp}^*\text{Co}]$ -Fragment kommt (Abbildung 45). Im nächsten Schritt erfolgt vermutlich die oxidative Addition einer P–H-Funktion an das Cobaltatom. Dabei wird das zuvor in der formalen Oxidationsstufe +1 vorliegende Cobalt zu  $\text{Co}^{+3}$  oxidiert. Das so gebildete Intermediat besitzt nur eine 16-Valenzelektronenkonfiguration am Cobaltatom und es kommt vermutlich zu einer Stabilisierung durch eine Dimerisierung. Durch einen Hydrid-Shift von einem der beiden verbrückenden Hydridliganden auf einen  $\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Substituenten unter der Abspaltung einer  $\text{NMe}_3$ -Gruppe wird final **12** gebildet. Die *endo*-Stellung die die  $\text{BH}_3$ -Gruppe einnimmt kann als Beleg für diesen Mechanismus gedeutet werden: Durch die *endo*-Stellung befindet sie sich in räumlicher Nähe zu den verbrückenden Hydridliganden, was in *exo*-Stellung nicht der Fall ist.



**Abbildung 45:** Postulierter Reaktionsweg zur Bildung von **12**.

Die Verbindung **11** scheint ein Zersetzungsprodukt von **12** zu sein, da **11** bei der Thermolyse von **12** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung detektiert werden kann (siehe auch 3.6.2.7). Außerdem muss davon ausgegangen werden, dass bei der Thermolyse-Reaktion von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  ebenfalls zuerst **12** entsteht, welches dann zu Folgeprodukten weiterreagiert.

Die harschen Reaktionsbedingungen bei der Thermolyse-Reaktion von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  drücken sich in der Zusammensetzung der isolierten Produkte aus (Gleichung (44)).

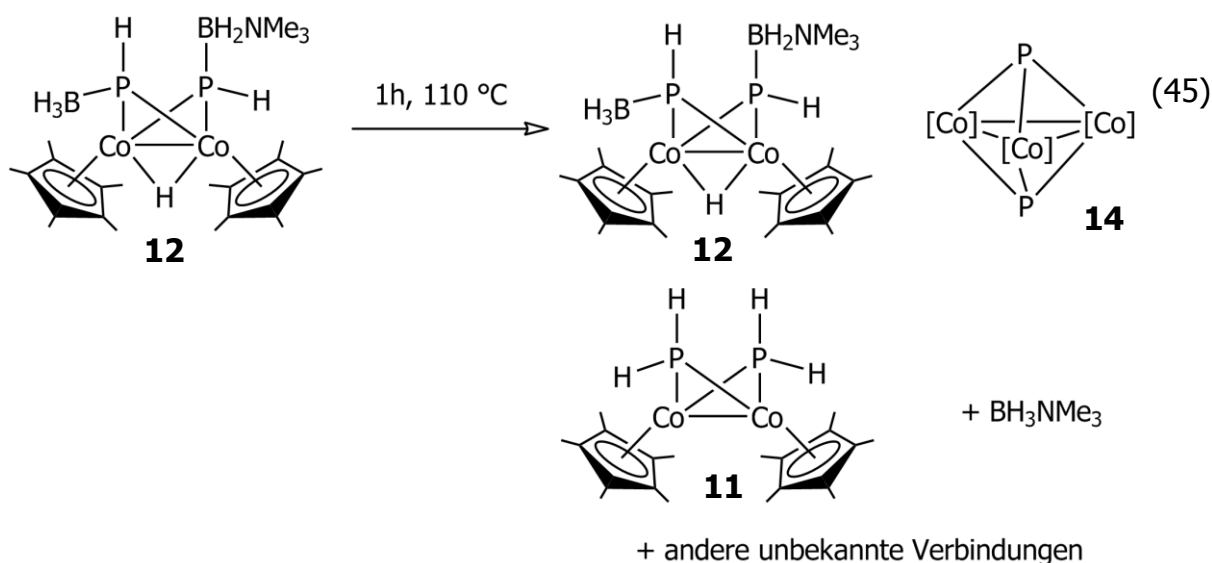


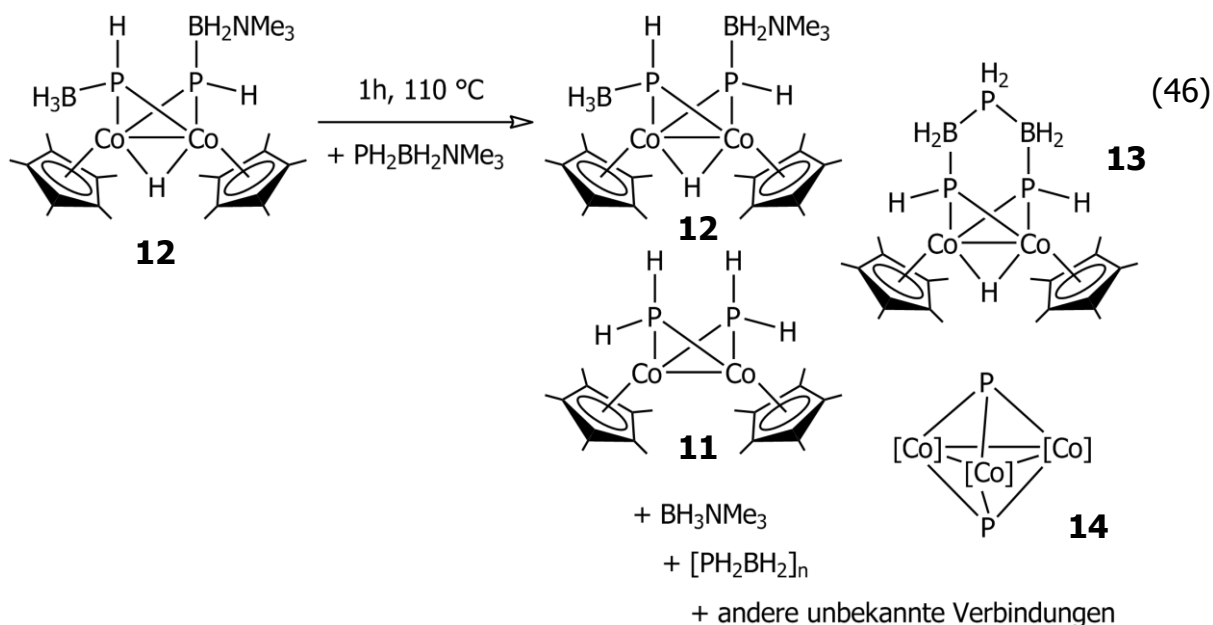
Der entstandene Alkylidin-Komplex  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-CCH}_3)]$  **15** zum Beispiel, resultiert wahrscheinlich aus der Zersetzung anderer Verbindungen. Die zweite Cluster-artige Verbindung die erhalten werden kann ist **14**. Bei dieser Verbindung

müssen zu deren Bildung P–B- und P–H-Bindungen gespalten werden. Da die Verbindung mit 20 % Ausbeute nach der Chromatographie erhalten wird und sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (S3/S4) noch weitere Signale nicht identifizierter Produkte befinden, scheint **14** eines der bzw. das Hauptprodukt der Thermolyse-Reaktion zu sein. Das wohl am interessanteste Produkt ist jedoch **13**, da dieses einen oligomeren Gruppe-13/15-Liganden enthält. Um die Gründe für die Bildung von **13** genauer zu untersuchen wurden zwei weitere Experimente durchgeführt (siehe 3.6.2.7). Aus diesen konnten allerdings keine Hinweise für die Bildung von **13** aus  $[\text{Cp}^*\text{Co}]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  erhalten werden. Die harschen Reaktionsbedingungen und die große Zahl an Bindungsbrüchen und -knüpfungen die zu den Produkten der Thermolyse-Reaktion führen, legen einen komplizierten Reaktionsmechanismus nahe, in den im Rahmen dieser Arbeit leider keine tieferen Einblicke gewonnen werden konnten.

### 3.6.2.7 Thermolyse von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_3)(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\mu\text{-H})]$ **12**

Um die Bildung der Komplexe **11**, **13** und **14** nachvollziehen zu können, wurde die Verbindung  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_3)(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\mu\text{-H})]$  **12** ein mal ohne und ein mal mit einem Äquivalent  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  für eine Stunde thermolysiert und die Reaktionslösungen NMR-spektroskopisch untersucht. Die zugehörigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind im Anhang 7.1 abgebildet (S5/S6). Die detektierten Verbindungen sind in den Gleichungen (45) und (46) gezeigt.



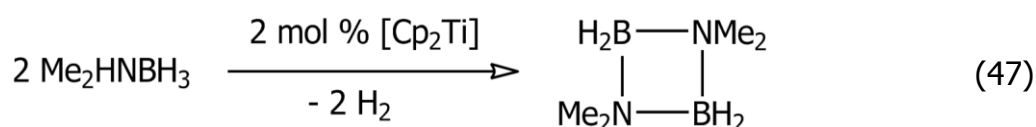


Wird **12** für eine Stunde in Toluol refluxiert, findet ein Umsatz zu **11**, **14**,  $\text{BH}_3\text{NMe}_3$  und anderen unbekanntem Verbindungen statt. (Die Signale der unbekanntem Verbindungen befinden sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 207.1$  ppm,  $206.7$  ppm und  $-73.6$  ppm.) Außerdem befindet sich noch nicht umgesetztes **12** in der Reaktionslösung. Anzumerken ist, dass **13** zwar in der Reaktionslösung der Umsetzung aus den beiden Edukten  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  detektiert werden kann, nicht aber in der Reaktionslösung der Thermolyse von **12**.

Bei der Thermolyse in Anwesenheit eines Äquivalentes  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  hingegen kann **13** detektiert werden, allerdings nur in sehr geringer Menge (ca. 10 % des gesamten Integrals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). Des Weiteren entstehen **11**, **14** und  $\text{BH}_3\text{NMe}_3$ . Es lassen sich auch Signale finden, die auf oligomere Fragmente der Phosphanylboran-Einheit hinweisen, die wohl durch die thermolytische Abspaltung des  $\text{NMe}_3$  von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  entstehen. Auch in dieser Reaktionslösung befindet sich noch nicht umgesetztes **12**. Außerdem finden sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung noch mindestens zehn weitere Signale nicht identifizierter Verbindungen zwischen  $\delta = 150.1$  ppm und  $-112.1$  ppm. Die thermolytischen Bedingungen führen also zu völlig unselektiven Reaktionen. Bei Raumtemperatur findet zwischen **12** und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  keine Reaktion statt.

### 3.7 Die Oligomerisation von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$

In situ generiertes Titanocen  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ , in dem Titan formal als  $\text{Ti}^{+2}$  vorliegt, ist seit längerem als effektiver Katalysator für Dehydrokopplungsreaktionen bekannt. Verschiedene Arbeitsgruppen konnten mit unterschiedlichen Präkursoren die Dehydrokopplung von sekundären Aminoboran-Addukten initiieren. So berichtete die Gruppe von *Manners* im Jahr 2006 als erste über die Dehydrokopplung von Dimethylaminboran  $\text{Me}_2\text{HNBH}_3$  zum cyclischen Dimer  $[\text{MeHNBH}_2]_2$  (Gleichung (47)).<sup>[81]</sup>



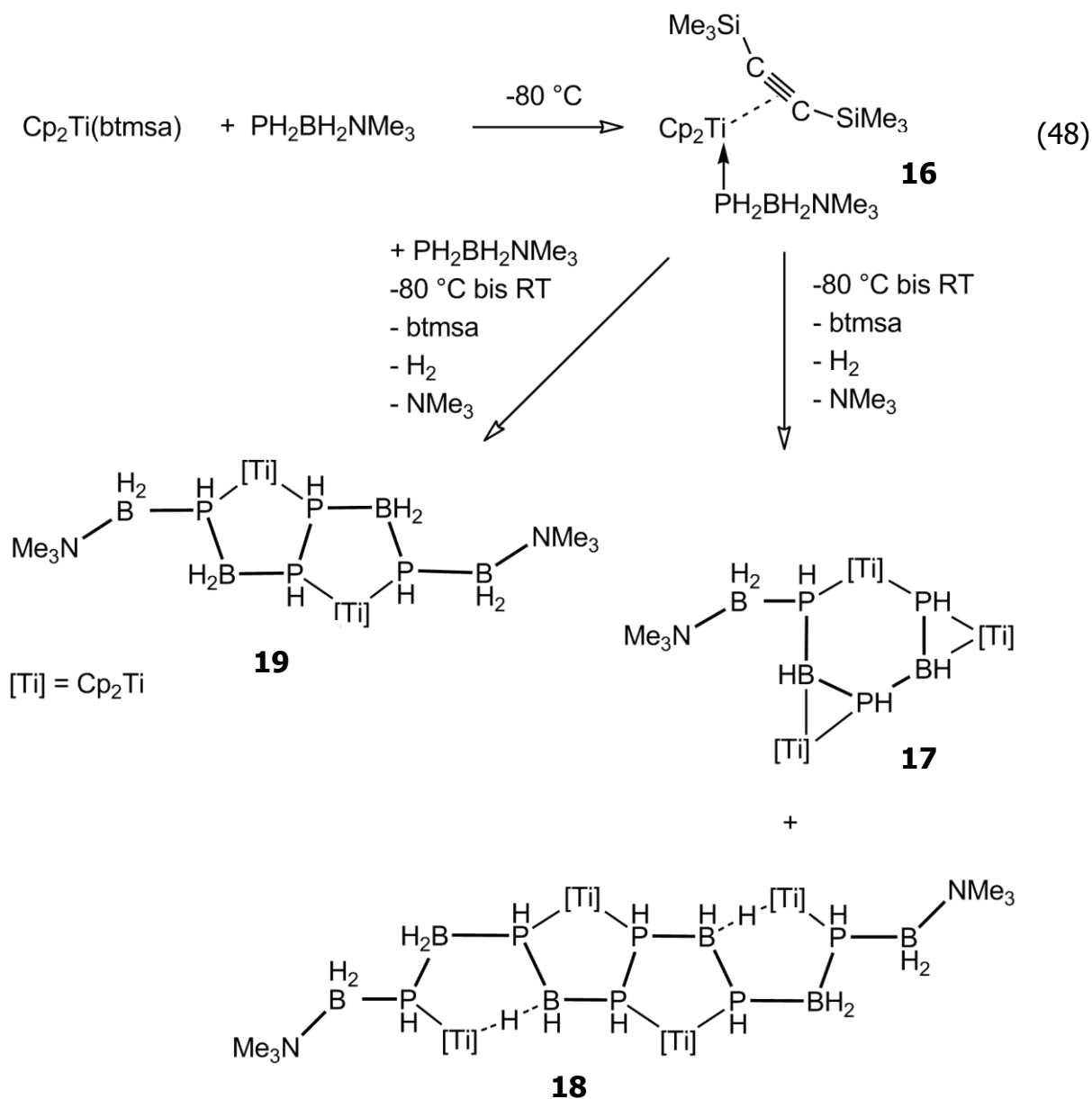
Das  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$  wurde dabei in situ erzeugt, indem  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  mit zwei Äquivalenten  $n\text{BuLi}$  zur Reaktion gebracht wurde (sog. *Negishi*-Methode). Exakte Details dieser Reaktion sind nicht bekannt. Vermutlich wird jedoch im ersten Schritt durch eine Salzmetathese  $[\text{Cp}_2\text{TiBu}_2]$  erzeugt, welches sich zu  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$  zersetzt.<sup>[82]</sup> *Chirik et al.* veröffentlichten im folgenden Jahr ihre Ergebnisse zur gleichen Dehydrokopplungsreaktion.<sup>[83]</sup> Als Katalysatoren verwendeten sie verschiedene Sandwich- und  $\text{N}_2$ -Komplexe des Titans. Ein weiterer Präkursor für  $\text{Ti}^{+2}$  der die Dehydrokopplung von  $\text{Me}_2\text{HNBH}_3$  katalysiert ist der Titanocenalkin-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  (btmsa = Bis(trimethylsilyl)acetylen), wie die Gruppe von *Rosenthal* zeigen konnte.<sup>[84]</sup>

Andererseits können  $\text{Ti}^{+2}$ -Komplexe auch P–H-Bindungen aktivieren und dadurch die Knüpfung von P–P-Bindungen ermöglichen. Von *Stephan et al.* konnte gezeigt werden, dass der Titanphosphinimid-Komplex  $[\text{CpTi}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{CH}_2)_4]$  bei Temperaturen von 110 °C das primäre Phosphan  $\text{PhPH}_2$  katalytisch zum Hauptprodukt  $(\text{PhP})_5$  umsetzt. Neben diesem Hauptprodukt konnten noch andere Dehydrokopplungsprodukte identifiziert werden:  $((\text{PhPH})_2$ ,  $(\text{PhP})_4$ ,  $(\text{PhP})_6$ ,  $\text{Ph}(\text{H})\text{PP}(\text{Ph})\text{P}(\text{Ph})\text{P}(\text{H})\text{Ph}$  und höhere Oligomere  $\text{Ph}(\text{H})(\text{PPh})_n\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ ).<sup>[85]</sup>

Beide eben beschriebenen Reaktionsverhalten von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$  bzw.  $\text{Ti}^{+2}$ -Komplexen sowohl gegenüber Verbindungen der 13. und 15. Gruppe, als auch gegenüber P–H-Funktionen an primären Phosphanen motivierten im Rahmen dieser Arbeit die

Reaktivität von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$  gegenüber  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  zu untersuchen. Als Präkursor zur in situ-Erzeugung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$  wurde der Titanocen-bis(trimethylsilyl)acetylenkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  verwendet. Dieser Präkursor ist im Vergleich zur *Negishi*-Methode besser handhabbar und erzeugt unter milden Bedingungen die aktive 14-Valenzelektronenspezies  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ .

Aus der Umsetzung der beiden Reaktionspartner  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  können je nach Temperatur und Stöchiometrie verschiedene Produkte erhalten werden (Gleichung (48)). Bei den paramagnetischen Verbindungen **17**, **18** und **19** handelt es sich um neuartige Oligomere der Elemente der 13. und 15. Gruppe, die über Titanocen-Fragmente stabilisiert sind.



Wird zu einer vorgelegten Lösung des Ti-Komplexes bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von einem Äquivalent  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  getropft, kommt es zu einer sofortigen Farbänderung von gelb nach tiefrot. Dabei findet ein quantitativer Umsatz zum Addukt-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  **16** statt. Wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, findet eine weitere Farbänderung nach violett statt und die Verbindung **17** kann erhalten werden. Die Zusammensetzung der Verbindung spiegelt die eingesetzte Stöchiometrie der Edukte (1:1) korrekt wider. Aus der Mutterlauge der Kristallisation von **17** können durch weitere Lagerung bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  Kristalle der Verbindung **18** erhalten werden. **18** ist das einzige Produkt dessen Zusammensetzung nicht exakt die eingesetzte Stöchiometrie widerspiegelt. Das Molekül weist ein Verhältnis der Elemente von Ti:(PB) von 1:1.5 auf, die Stöchiometrie der Edukte war jedoch mit 1:1 gewählt.

Wird die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in einer Stöchiometrie von 1:2 durchgeführt, kommt es mit zunehmender Temperatur von  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis Raumtemperatur zu einer Farbänderung nach blau. Durch Kristallisation aus der Reaktionslösung kann die Verbindung **19** erhalten werden, deren Zusammensetzung exakt die eingesetzte Stöchiometrie der Edukte (1:2) zeigt.

### 3.7.1 Der Addukt-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$ **16**

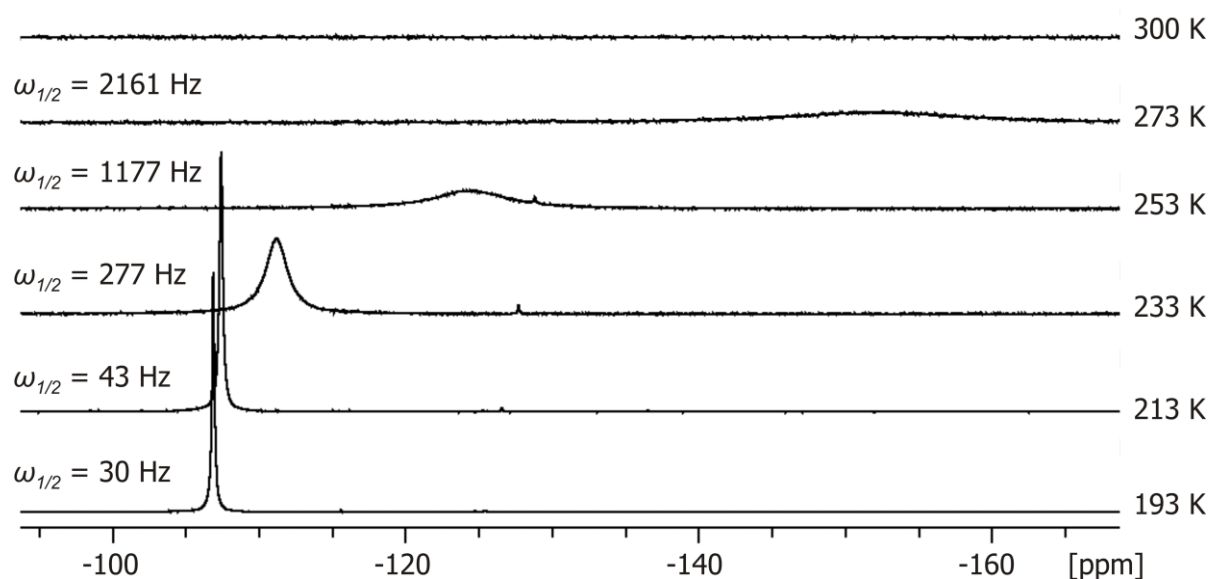
Im zunächst bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  entstehenden Addukt-Komplex **16** ist sowohl der  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Ligand über das freie Elektronenpaar am Phosphor, als auch der btmsa-Ligand in einem typischen  $\eta^2$ -Koordinationsmodus an das zentrale Titanatom gebunden. Verbindung **16** stellt die erste Verbindung dar, in der zusätzlich zum btmsa-Liganden noch eine weitere Lewis-Base an das  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragment koordiniert. Dieser Addukt-Komplex ist nur bei tiefen Temperaturen stabil. Oberhalb von  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  kommt es zur Abspaltung des Acetylenliganden und zu Folgereaktionen (siehe folgende Kapitel). Dies konnte durch Tieftemperatur-NMR-Messungen belegt werden. Bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  können im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **16** folgende Signale gefunden werden: bei  $\delta = 0.56\text{ ppm}$  das Singulett der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen des btmsa-Liganden, bei  $\delta = 1.47\text{ ppm}$  das Singulett der  $\text{NMe}_3$ -Gruppe und bei  $\delta = 5.27\text{ ppm}$  das Singulett der beiden Cp-Liganden. Diese Signale haben ein korrektes Integralverhältnis von 18:9:10 zueinander. Die Resonanz der  $\text{PH}_2$ -Gruppe erscheint bei einer chemischen

Verschiebung von 2.94 ppm als Dublett zweier breiter Signale ( $^1J_{\text{HP}} = 260$  Hz) und hat zu den anderen Signalen eine relative Intensität von 2.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **16** wird das Signal der  $\text{PH}_2$ -Gruppe bei  $\delta = -106.9$  ppm detektiert. Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum spaltet es durch die Kopplung mit den beiden Wasserstoffsubstituenten in ein Triplett mit einer  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 260 Hz auf.

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann nur ein sehr breites Signal bei  $\delta = -7.4$  ppm detektiert werden.

Wird die Lösung von **16** im NMR-Röhrchen von  $-80$  °C schrittweise um  $20$  °C erwärmt und nach jedem dieser Schritte ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, wird das Signal der  $\text{PH}_2$ -Gruppe immer breiter, verliert an Intensität und verschwindet bei Raumtemperatur vollständig (Abbildung 46).



**Abbildung 46:** Ausschnitte aus den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **16** bei verschiedenen Temperaturen inkl. Halbwertsbreiten  $\omega_{1/2}$  ( $d_8$ -Toluol).

Auch in den anderen Messbereichen des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums können keinerlei Signale gefunden werden.

Die Abspaltung des btmsa-Liganden von **16** bei erhöhten Temperaturen wurde auch durch DFT-Berechnungen der thermodynamischen Größen verschiedener Reaktionen belegt (Tabelle 19).

**Tabelle 19:** Thermodynamische Charakteristika von Gasphasenprozessen. Daten für den jeweiligen Grundzustand der Verbindungen. Berechnet auf dem B3LYP/pVDZ-Niveau. (Energien, Enthalpien und Gibbs-Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ , Entropien in  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

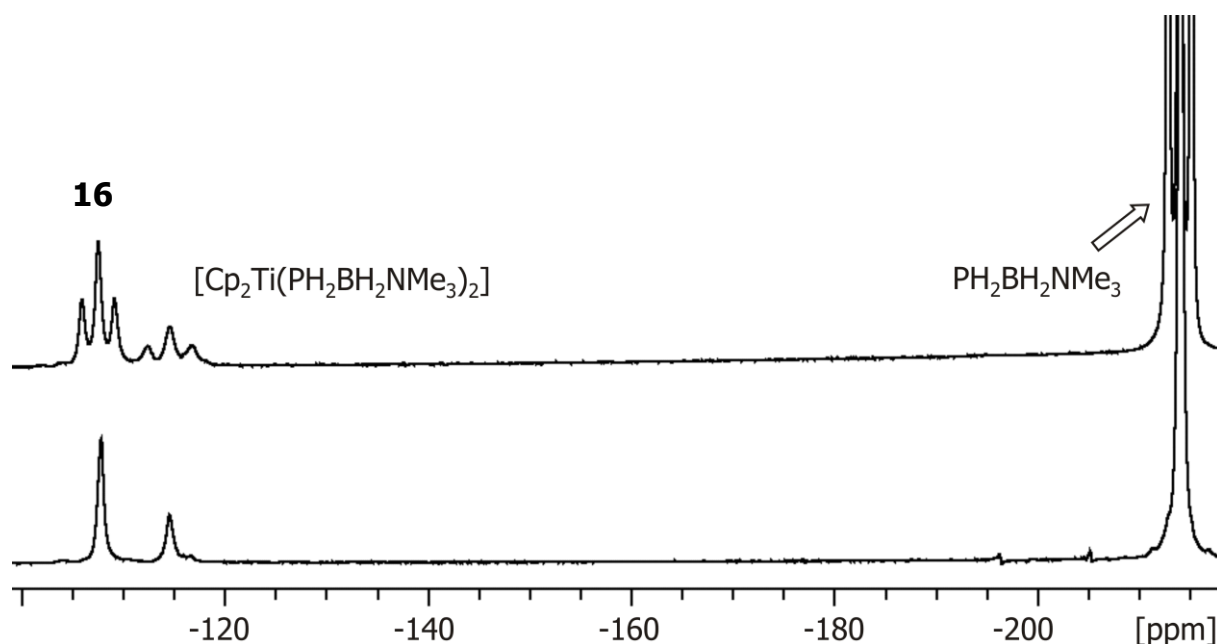
Prozess	$\Delta E^0_0$	$\Delta H^0_{298}$	$\Delta S^0_{298}$	$\Delta G^0_{298}$
1 $[\text{Cp}_2\text{Ti}] + \text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ $\rightarrow [\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$	-82.4	-75.2	-178.9	-21.8
2 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)] + \text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ $\rightarrow [\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2]$	12.8	18.6	-179.5	72.1
3 $[\text{Cp}_2\text{Ti}] + \text{btmsa} \rightarrow [\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$	-92.6	-86.8	-195.3	-28.5
4 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})] + \text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ $\rightarrow [\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)] + \text{btmsa}$	10.2	11.6	16.3	6.7
5 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})] + \text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ $\rightarrow [\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$	-40.6	-31.6	-206.4	30.0

Diese zeigen, dass die Abspaltung des btmsa-Liganden von **16** (Prozess 4) energetisch zwar nicht begünstigt ist, jedoch entropisch, was zur Stabilität bei ausschließlich tiefen Temperaturen führt. Außerdem ist die Gibbs-Energie mit  $+6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ziemlich klein. Dies weist auf ein mögliches Gleichgewicht zwischen  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  hin. Weitere DFT-Rechnungen zeigen, dass der durch die Dissoziation des btmsa-Liganden entstehende Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  einen elektronischen Triplett-Grundzustand hat und somit nicht NMR-spektroskopisch detektiert werden kann (Tabelle 20). In diesem Triplett-Zustand sind die beiden ungepaarten Elektronen hauptsächlich am Titanatom lokalisiert (Spindichte aus Mulliken-Spinpopulationsanalyse: 1.89).

**Tabelle 20:** Prognostizierte, relative Energien der angeregten Zustände bezogen auf den Grundzustand. Berechnet auf dem B3LYP/pVDZ-Niveau.

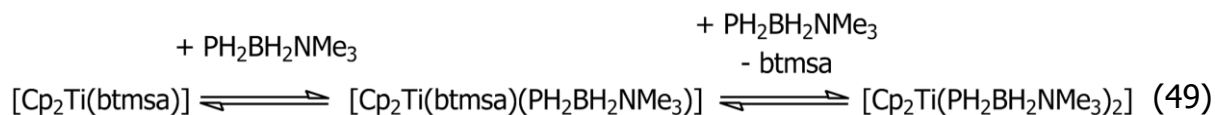
Verbindung	Grund -zustand	angeregter Zustand	$\Delta E^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
[Cp <sub>2</sub> Ti]	Triplet	Singulett	37
[Cp <sub>2</sub> Ti(btmsa)]	Singulett	Triplet	30
[Cp <sub>2</sub> Ti(btmsa)(PH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> )] <b>16</b>	Singulett	Triplet	111
[Cp <sub>2</sub> Ti(PH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> )]	Triplet	Singulett	43
[Cp <sub>2</sub> Ti(PH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Singulett	Triplet	28

Die Koordination eines weiteren PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>-Moleküls an das [Cp<sub>2</sub>Ti(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)]-Fragment (Prozess 2, Tabelle 19) ist energetisch und entropisch nicht begünstigt. Die Gibbs-Energie von +72 kJ mol<sup>-1</sup> zeigt außerdem, dass dieser Prozess in der Gasphase nicht spontan abläuft. Wird zu einer Lösung von [Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa)] ein zehnfacher Überschuss PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub> gegeben, lässt sich im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei -80 °C neben dem Signal von freiem Phosphanylboran bei  $\delta = -215.5$  ppm und dem von **16** bei  $\delta = -106.9$  ppm noch ein drittes Signal bei  $\delta = -114.5$  ppm detektieren. Dieses spaltet im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in ein Triplet mit einer <sup>1</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplungskonstanten von 354 Hz auf, was auf das Vorhandensein einer PH<sub>2</sub>-Gruppe hindeutet (Abbildung 47).



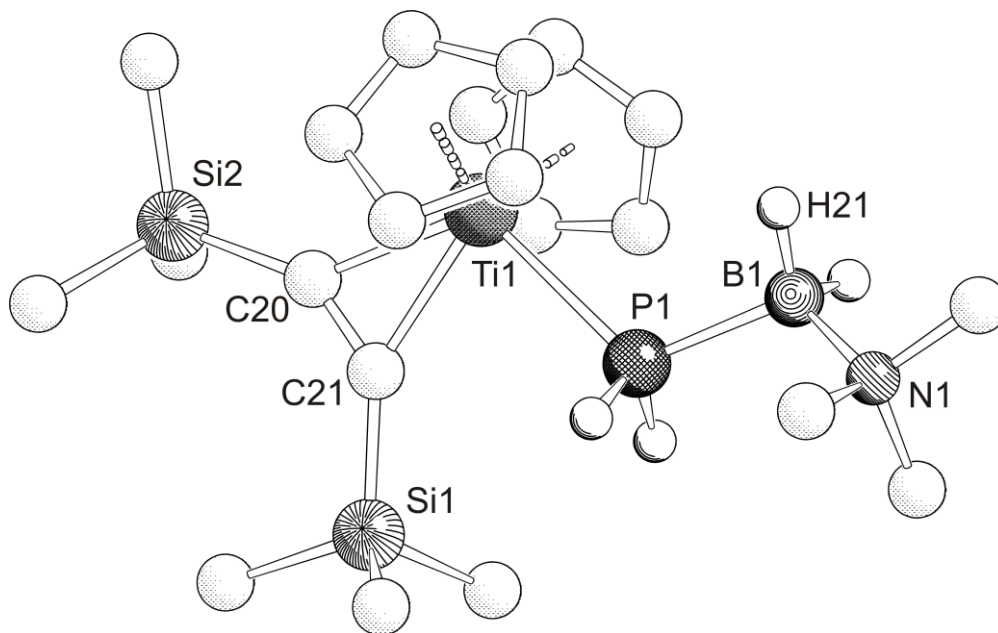
**Abbildung 47:** Ausschnitte aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) der 1:10 Mischung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  ( $T = 193\text{ K}$ ;  $d_8$ -Toluol).

Da die chemische Verschiebung zu der von **16** sehr ähnlich ist und in dem hypothetischen Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2]$  beide Phosphoratome magnetisch äquivalent sind, könnte dieses neue Signal dem besagten Komplex zugeordnet werden. Da die hypothetische Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2]$  ein closed-shell 18-Valenzelektronenkomplex ist und auch die quantenchemischen Rechnungen einen Singulett-Grundzustand für das Molekül vorhersagen, muss die Verbindung auch NMR-spektroskopisch detektiert werden können. Scheinbar kann durch den großen Überschuss an  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  das Gleichgewicht (Gleichung (49)) nach dem Prinzip von *Le Chatelier* in die Richtung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2]$  verschoben werden.



### Die Molekülstruktur von **16**

Verbindung **16** kristallisiert in Form von roten Rauten in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die zugehörige Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 48 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sind in Tabelle 21 aufgeführt.



**Abbildung 48:** Molekülstruktur von **16** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 21:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **16**.

Ti1–P1	2.592(1)	Ti1–P1–B1	116.2(2)
P1–B1	1.981(4)	P1–B1–N1	116.6(3)
B1–N1	1.605(5)	C21–Ti1–P1	83.36(9)
Ti1–C20	2.167(3)	Si2–C20–C21	145.7(3)
Ti1–C21	2.194(4)	C20–C21–Si1	138.8(3)
C20–C21	1.287(5)	Si2–C20–C21–Si1	2.1(8)

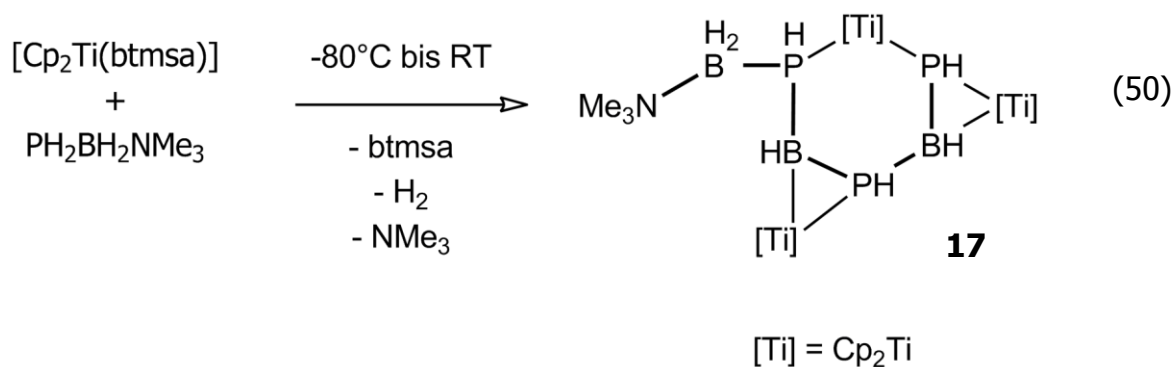
Das zentrale Titanatom in **16** ist von vier Liganden pseudotetraedrisch umgeben: zwei Cp-Liganden, einem btmsa-Liganden und dem Phosphanylboranliganden. Der

btmsa-Ligand koordiniert dabei in einem  $\eta^2$ -Modus. Diese Koordination lässt sich anhand des *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modells beschreiben: Die Rückbindung des Metalls in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital des Alkins führt dazu, dass die Länge der C20–C21-Bindung mit 1.287(5) Å genau zwischen der einer Zweifach- (1.331 Å) und der einer Dreifachbindung (1.181 Å) liegt.<sup>[49]</sup> Die C–C-Bindung in der Ausgangsverbindung [Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa)] misst 1.283(6) Å und weist somit einen fast identischen Wert wie die in **16** auf.<sup>[86]</sup> Auch die abgewinkelte Anordnung der im freien btmsa gewöhnlich linearen Sequenz Si1–C21–C20–Si2 rührt von der Interaktion des Alkins mit dem Titanatom her. Die Winkel betragen dabei Si1–C21–C20 138.8(3)° bzw. C21–C20–Si1 145.7(3)°. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen die von den Cp-Liganden aufgespannt werden beträgt 49.5(1)°. Im Vergleich zu dem in der Ausgangsverbindung [Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa)] (46.6°)<sup>[86]</sup> ist er etwas größer, aufgrund des Raumanspruchs des zusätzlichen PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>-Liganden. Die Bindungslänge Ti–P misst 2.592(1) Å und ist damit vergleichbar mit der in [Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2.5278(2) Å).<sup>[87]</sup> Auch die P–B-Bindung zeigt mit 1.981(4) Å keine ungewöhnliche Länge. Sie liegt im Bereich einer gewöhnlichen  $\sigma$ -Bindung und ist in guter Übereinstimmung mit der in freiem PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub> (1.976(2) Å).<sup>[22]</sup>

Da die Verbindung selbst im kristallinen Zustand oberhalb von –60 °C nicht stabil ist, konnten keine anderen analytischen Methoden angewendet werden.

### 3.7.2 Das [Cp<sub>2</sub>Ti]-stabilisierte Phosphanylboran-Trimer **17**

Werden Toluollösungen von [Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa)] und PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub> in einer Stöchiometrie von 1:1 bei –80 °C zusammengegeben, auf Raumtemperatur kommen gelassen und für 24 Stunden gerührt, kommt es bei –80 °C, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, zuerst zur Bildung des Addukt-Komplexes **16**. Mit steigender Temperatur treten Folgereaktionen ein, die die formale Trimerisierung der PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>-Einheit bewirken, aus der [(Cp<sub>2</sub>Ti)<sub>3</sub>( $\mu_3$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^2$ : $\eta^2$ -(PHBHPHBHPHBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>))] **17** als Produkt hervorgeht (Gleichung (50)).



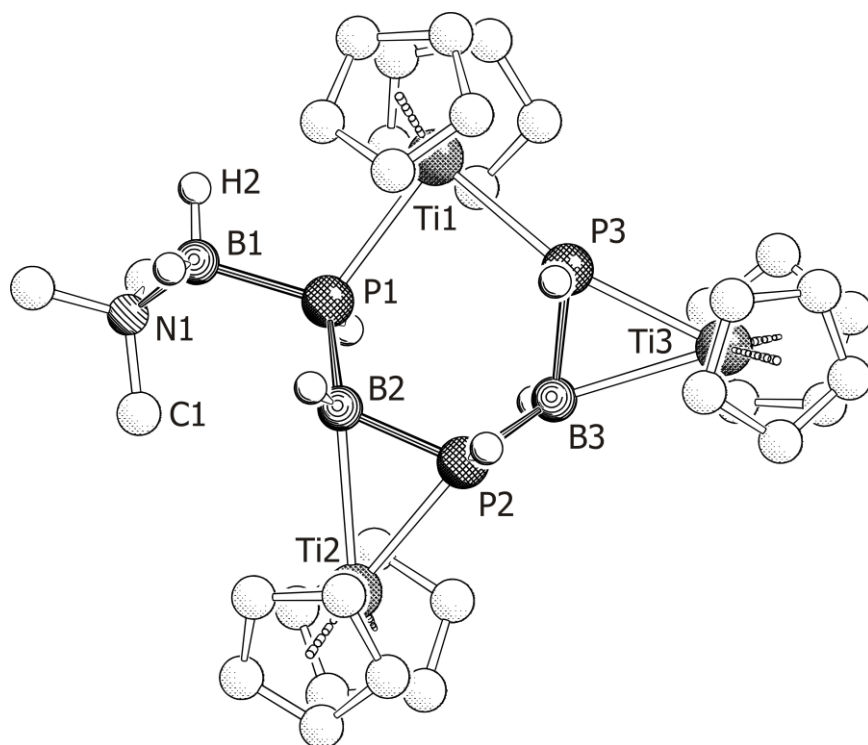
Die Bildung von Wasserstoff kann mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen in  $d_8$ -Toluol anhand eines Signals zunehmender Intensität bei  $\delta = 4.51$  ppm beobachtet werden (Literaturwert:  $\text{H}_2$  in  $d_8$ -Toluol  $\delta = 4.55$  ppm).<sup>[88]</sup> Auch für die Bildung von  $\text{NMe}_3$  lassen sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Hinweise finden: bei  $\delta = 2.06$  ppm befindet sich ebenfalls ein Signal dessen Intensität mit steigender Temperatur zunimmt (Literaturwert:  $\text{NMe}_3$  in  $\text{CCl}_4$   $\delta = 2.12$  ppm).<sup>[89]</sup> Nach beendeter Reaktion findet sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 0.14$  ppm ein Singulett mit hohem Integral, das freiem Bis(trimethylsilyl)acetylen zugeordnet werden kann. Da sich in der Literatur kein Vergleichswert finden lässt, wurde selbst ein Spektrum von btmsa in  $d_8$ -Toluol aufgenommen, in dem das entsprechende Signal bei einer fast identischen chemischen Verschiebung von 0.08 ppm detektiert wird.

Durch starkes Einengen der Reaktionslösung und Lagerung bei  $-28$  °C kann **17** mit einer kristallinen Ausbeute von 46 % in Form grüner Platten erhalten werden. Die Verbindung löst sich relativ gut in Toluol und Benzol, nicht hingegen in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan. Auf die Verwendung halogener Lösungsmittel muss wegen der Zersetzung von **17** unter der Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{TiX}_2]$  verzichtet werden. Aufgrund des paramagnetischen Charakters von **17** kann die Verbindung nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Formal besteht **17** aus einem Trimer der  $\text{PH}_2\text{BH}_2$ -Einheit, das an drei Titanocen-Fragmente koordiniert. Die eingesetzte Stöchiometrie der Edukte von 1:1 spiegelt sich also in der Zusammensetzung von **17** wider.

### Die Molekülstruktur von **17**

Verbindung **17** kristallisiert in Form von grünen Platten in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Außerdem befinden sich pro Formeleinheit zwei Toluol-Moleküle im Kristall von denen eines auf zwei Positionen fehlgeordnet ist. In Abbildung 49 ist die Molekülstruktur von **17** im Festkörper abgebildet. In Tabelle 22 sind ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] aufgeführt.



**Abbildung 49:** Molekülstruktur von **17** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 22:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **17**.

Ti1–P1	2.6209(8)	P3–B3	1.985(3)
Ti1–P3	2.5960(7)		
Ti2–P2	2.5224(8)	P1–Ti1–P3	87.83(2)
Ti2–B2	2.702(3)	P2–Ti2–B2	43.9(7)
Ti3–P3	2.5462(7)	P3–Ti3–B3	45.31(7)
Ti3–B3	2.605(3)	B1–P1–B2	108.8(1)
B1–N1	1.601(4)	P1–B2–P2	116.8(1)
P1–B1	1.990(3)	B2–P2–B3	112.7(1)
P1–B2	1.968(3)	P2–B3–P3	110.7(2)
P2–B2	1.959(3)	P1–B1–N1	117.8(2)
P2–B3	1.936(3)		

Verbindung **17** kann als sechsgliedriger Metallacyclus beschrieben werden, der aus drei Phosphoratomen und zwei Boratomen besteht welche alternieren und einem Titanocen-Fragment (Ti1). Dieses wird von den beiden Phosphoratomen P1 und P3 koordiniert. Der sechsgliedrige Metallacyclus befindet sich in Wannens-Konformation, wobei die Atome P1 und B3 die beiden Wannenspitzen besetzen. Innerhalb dieses Sechsrings weist jedes Gruppe-13/15-Atom im Vergleich zur Ausgangsverbindung  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  nur noch einen Wasserstoffsubstituenten auf. Außerdem wurde an den Boratomen B2 und B3 der  $\text{NMe}_3$ -Substituent abgespalten. Der an P1 gebundene Borylsubstituent  $-\text{BH}_2\text{NMe}_3$  ist jedoch noch intakt. Zusätzlich koordiniert der Sechsring noch  $\eta^2$ -*side-on* über zwei P–B-Bindungen (P2–B2 bzw. P3–B3) an jeweils ein Titanocenfragment (Ti2 bzw. Ti3). Die P–B-Bindungen liegen im Bereich von 1.936(3) bis 1.990(3)  $\text{\AA}$  und sind damit im typischen Bereich für P–B-Einfachbindungen. Innerhalb des Sechsrings betragen die beiden Ti–P-Bindungen 2.6209(8)  $\text{\AA}$  für Ti1–P1 und 2.5960(7)  $\text{\AA}$  für Ti1–P3. Beide Bindungen haben ähnliche Längen, die im normalen Bereich liegen. In  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$  beispielweise sind die Ti–P-Bindungen mit 2.5278(2)  $\text{\AA}$  etwas kürzer,<sup>[87]</sup> in der paramagnetischen Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PPh}_2)(\text{PMe}_3)]$  hingegen mit 2.636(3) bzw. 2.681(3)  $\text{\AA}$ <sup>[90]</sup> etwas

länger als in **17**. Das bemerkenswerteste Strukturmerkmal von **17** ist die bereits erwähnte *side-on*-Koordination der beiden P–B-Bindungen P2–B2 bzw. P3–B3 an Ti2 bzw. Ti3. Nach aktuellem Literaturstand ist **17** neben den kürzlich von *Bourissou et al.* publizierten Komplexen  $[(R_2PB(C_6F_5)_2)Pt(PPh_3)_2]$  (mit R = Cy, <sup>t</sup>Bu) die einzige Verbindung, bei der solch eine *side-on*-Koordinationsart an ein Übergangsmetall beobachtet wurde.<sup>[91]</sup> Die Ti–P-Abstände sind mit 2.5224(8) Å für Ti2–P2 und 2.5462(7) Å für Ti3–P3 etwas kürzer als die eben diskutierten Abstände der terminalen Koordination (Ti1–P1 und Ti1–P3), weisen aber trotzdem keine ungewöhnliche Größenordnung auf. Im Komplex  $[(ebthi)Ti(P_2Ph_2)]$  (mit ebthi = Ethylenbis(tetrahydroindenyl)) zum Beispiel, liegt eine *side-on*-koordinierende P<sub>2</sub>-Einheit vor, bei der die Ti–P-Bindungen eine Länge von 2.525(2) Å aufweisen.<sup>[92]</sup> Die Ti–B-Abstände betragen für Ti2–B2 2.702(3) Å und für Ti3–B3 2.605(3) Å. Dies ist signifikant länger als bei literaturbekannten Ti–B-Abständen: in  $Cp_2Ti(HBcat)_2$  (mit HBcat = HBO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) beträgt die Ti–B-Bindung 2.335(5) Å,<sup>[93]</sup> in der Titan-Carboran-Verbindung  $[Cp^*(\eta^5-C_2B_9H_{11})Ti(N=CMe_2)(MeCN)]$  beträgt sie 2.51(2) Å.<sup>[94]</sup> Dennoch liegen die Ti–B-Abstände in **17** signifikant unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (3.92 Å), weshalb eine Wechselwirkung angenommen werden muss.

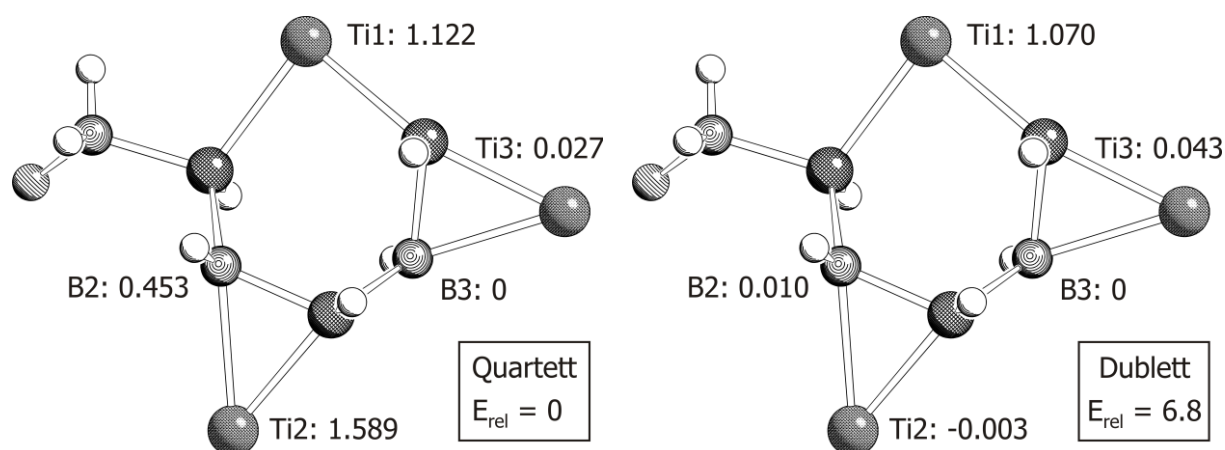
### DFT-Rechnungen und magnetische Messungen

Um die elektronische Situation in **17** besser beschreiben zu können wurden DFT-Rechnungen in der Gasphase auf dem B3LYP/pVDZ-Niveau durchgeführt. Die Bestimmung des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{eff}$  erfolgte mit Hilfe der sogenannten *Evans*-Methode. Durch Messung in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung konnte dieses bei Raumtemperatur zu  $\mu_{eff} = 2.48$  bestimmt werden. Da es sich bei **17** um ein System mit mehreren Metallatomen handelt deren ungepaarte Elektronen miteinander wechselwirken können, kann die sogenannte Spin-Only-Formel<sup>f</sup> nicht angewendet werden, um die Gesamtzahl der ungepaarten Elektronen n zu ermitteln. Die DFT-Rechnungen sagen einen Quartett-Zustand als Grundzustand für **17** voraus. Der

---

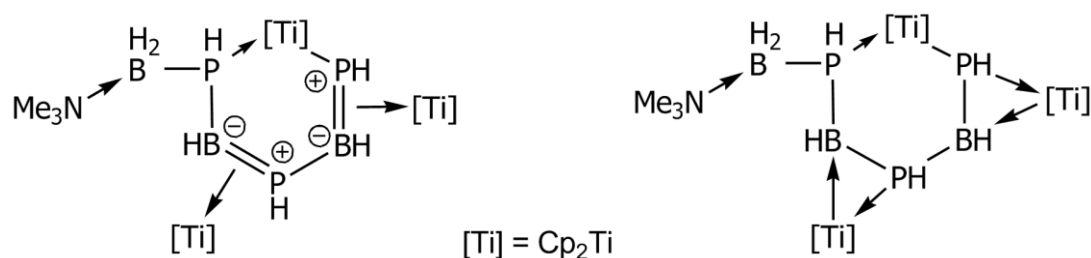
<sup>f</sup>  $\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)}$

erste angeregte Zustand, ein Dublett-Zustand, liegt energetisch nur  $6.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher. Durch *Mulliken*-Spinpopulationsanalyse wurde die Spindichteverteilung der beiden Zustände bestimmt (siehe Abbildung 50): im Quartett-Zustand befindet sich jeweils ein ungepaartes Elektron an Ti1 und Ti2. Die Spindichte des dritten ungepaarten Elektrons teilt sich auf Ti2 und B2 auf. Im Dublett-Zustand befindet sich das ungepaarte Elektron an Ti1.



**Abbildung 50:** Illustration der Spindichteverteilung der beiden elektronischen Zustände von **17** (relative Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Die Kohlenstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

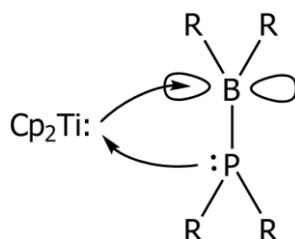
Zwei mögliche Beschreibungen von **17** mit Hilfe von Valenzstrichformeln sind in Abbildung 51 gezeigt.



**Abbildung 51:** Mögliche Beschreibungen von **17** mit Valenzstrichformeln.

Die Valenzstrichformel auf der linken Seite zeigt die *side-on*-Koordination der P–B-Bindungen als Koordination einer zu Alkenen isoelektronischen (HRP=BRH)-Einheit an das Titanatom. In diesem Fall würde eine  $\pi(\text{PB}) \rightarrow \text{Ti}$ -Hin- und eine  $\text{Ti} \rightarrow \pi^*(\text{PB})$ -

Rückbindung vorliegen. Gegen diese Beschreibung sprechen allerdings die P–B-Bindungslängen, da diese mit 1.985(3) bzw. 1.959(3) Å im Bereich von P–B-Einfachbindungen liegen (1.90 - 2.00 Å).<sup>[16]</sup> Eine Argumentation mit der Rückbindung in das  $\pi^*$ -Orbital der P–B-Bindung und der damit verbundenen Bindungsaufweitung ist eher nicht möglich, da Titan als frühes Übergangsmetall relativ elektronenarm ist. Eine solche eindeutige Bindungsaufweitung einer P–B-Doppelbindung wurde von der Gruppe um *Bourissou* beobachtet: durch  $\pi$ -Koordination eines  $(\text{C}_2\text{P}=\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)$ -Liganden an ein elektronenreiches Platinkomplexfragment kommt es zur Aufweitung der P–B-Bindung von 1.762(4) Å im freien Phosphinoboran auf 1.917(3) Å im koordinierenden.<sup>[91]</sup> Die in Abbildung 51 rechts gezeigte Struktur ist die wahrscheinlichere Alternative. Bei dieser liegt eine P–B-Einfachbindung ohne Formalladungen vor. Das freie Elektronenpaar am Phosphoratom koordiniert an das Titanocen-Fragment, während das Titanatom (als  $\text{Ti}^{+2}$  mit  $d^2$ -Konfiguration) mit seinen beiden d-Elektronen in das unbesetzte p-Orbital des Lewis-aziden Boratoms doniert (Abbildung 52).

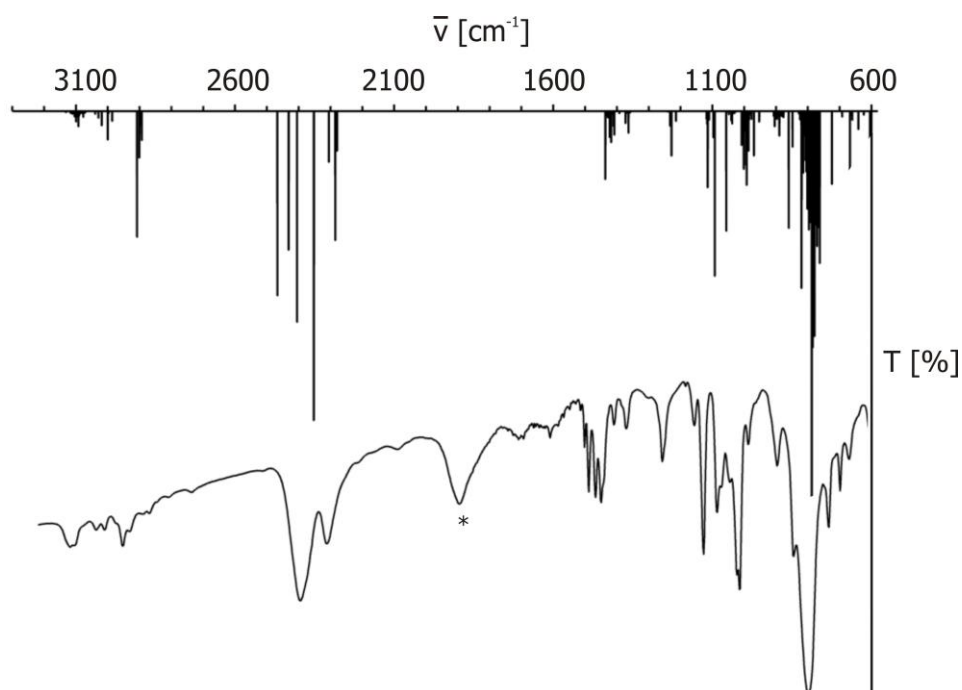


**Abbildung 52:** Darstellung der Bindungssituation in  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R}_2\text{PBR}_2)]$ .

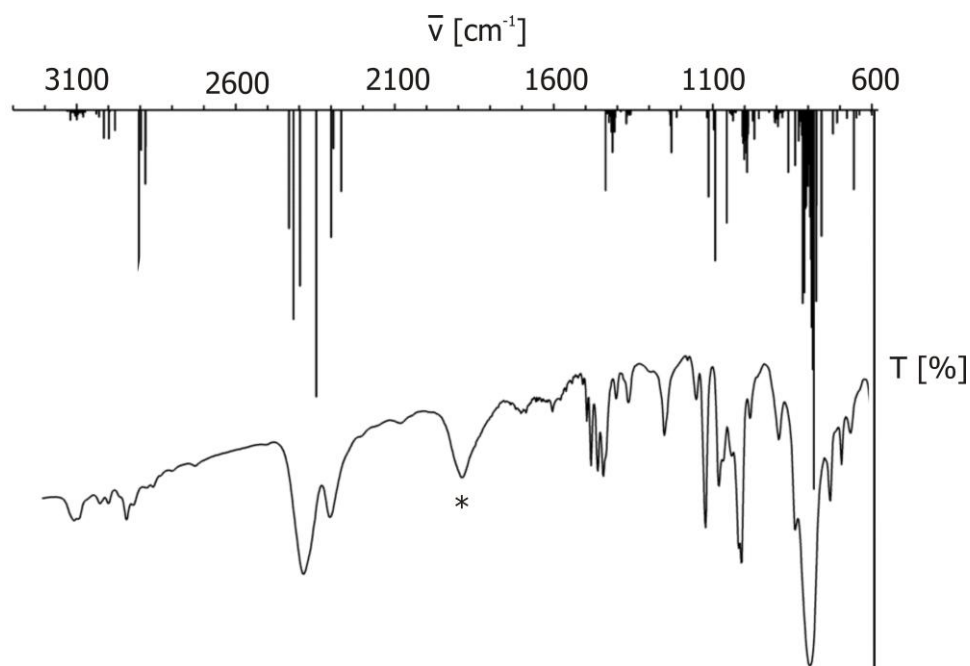
In beiden Beschreibungen liegen die Titanatome  $\text{Ti}_2$  und  $\text{Ti}_3$  in der formalen Oxidationsstufe +2 vor, das von zwei P-Atomen koordinierte Titanatom  $\text{Ti}_1$  in der formalen Oxidationsstufe +3. Dies ist in Übereinstimmung mit der berechneten Spindichteverteilung des Dublett-Zustandes (siehe oben). Das experimentell bestimmte magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  von 2.48 bei Raumtemperatur ist allerdings zu hoch für nur ein ungepaartes Elektron (erwarteter Wert nach Spin-Only-Formel: 1.71). Dies weist möglicherweise auf das Vorhandensein von angeregten Zuständen bei Raumtemperatur in Lösung hin.

### Spektroskopische Charakterisierung von **17**

Im IR-Spektrum von **17** finden sich im Bereich der B–H- und P–H-Valenzschwingungen nur zwei sehr breite Banden bei Wellenzahlen von 2301 und 2384  $\text{cm}^{-1}$ . Mit Hilfe von DFT-Rechnungen wurden die Schwingungsfrequenzen des Quartett- und des Dublett-Zustandes von **17** berechnet. Dazu wurden auf dem B3LYP/pVDZ-Niveau die unskalierten harmonischen Schwingungsfrequenzen  $\omega$  berechnet und mit der Formel  $\{\tilde{\nu} = 0.9461\omega + 22.1\}$  in die skalierten Wellenzahlen umgerechnet.<sup>[95]</sup> Diese stimmen mit den experimentell gefundenen gut überein. Abbildung 53 und Abbildung 54 zeigen im Vergleich das gemessene und die berechneten Spektren. Die mit \* markierte Bande im experimentellen Spektrum stammt von den in der Kristallstruktur enthaltenen Toluol-Molekülen.



**Abbildung 53:** Gemessenes IR-Spektrum von **17** in einer KBr-Matrix (unten) und berechnetes Spektrum des Quartett-Grundzustandes (oben).



**Abbildung 54:** Gemessenes IR-Spektrum von **17** in einer KBr-Matrix (unten) und berechnetes Spektrum des Dublett-Zustandes (oben).

Vor allem im Bereich der B–H- und der P–H-Valenzschwingungen ist zwar eine gute, jedoch keine exakte Übereinstimmung zu finden (Tabelle 23). Dies liegt vermutlich an der annähernden energetischen Entartung der beiden elektronischen Zustände. Zusätzlich erschwert die Breite der beiden bei der Messung erhaltenen Banden einen genauen Vergleich. Durch Messung in Lösung konnte keine bessere Auflösung erzielt werden.

**Tabelle 23:** Vergleich der gemessenen Wellenzahlen der B–H- und P–H-Schwingungen von **17** mit den berechneten.

$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] gemessen	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] berechnet (Quartett)	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] berechnet (Dublett)
	2280	2268
	2285	2293
2301	2306	2300
	2353	2346
2384	2405	2398
	2432	2418
	2467	2432

Des Weiteren konnte im FD-Massenspektrum von **17** der Molekülionenpeak bei einem korrekten Verhältnis von  $m/z = 726.2$  erhalten werden.

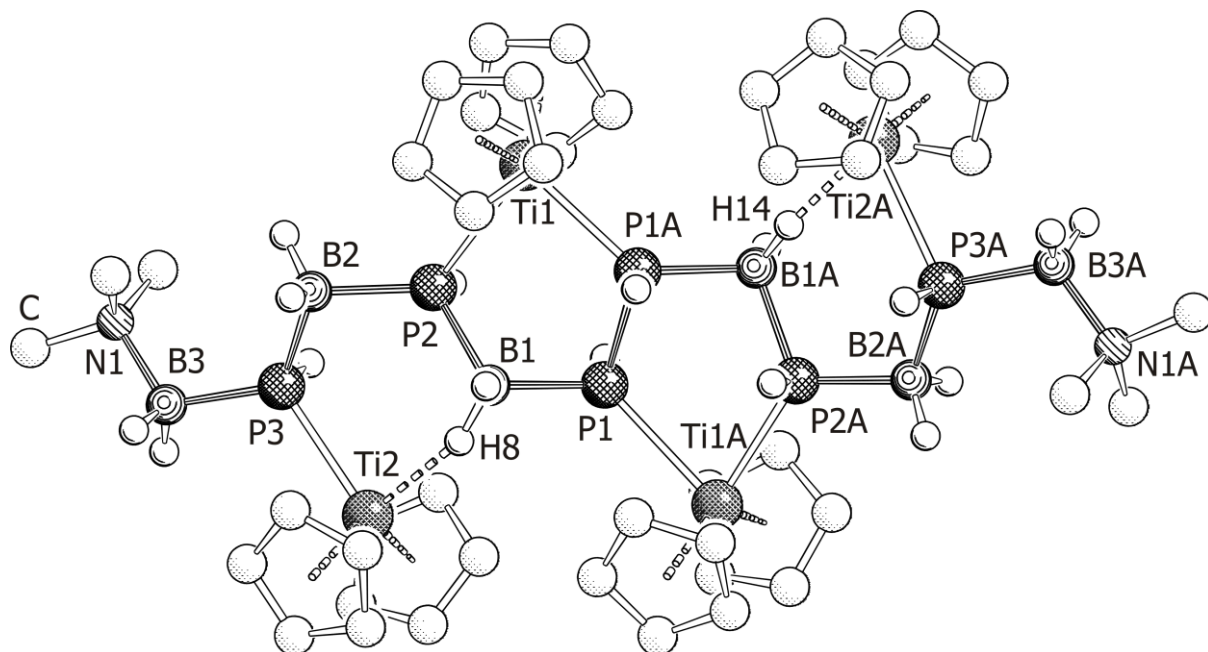
### 3.7.3 Das $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -stabilisierte Phosphanylboran-Hexamer **18**

Aus der Mutterlauge von Kristallen von **17** kann nach weiterem Einengen, Zugabe von wenig THF und Lagerung bei  $-28\text{ °C}$  das Nebenprodukt  $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_4(\mu_4\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}(\text{PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{NMe}_3)_2)]$  **18** in spärlicher Ausbeute (5 %) in Form von blauen Plättchen kristallisiert werden.

Verbindung **18** besteht formal aus einem Hexamer der  $\text{PH}_2\text{BH}_2$ -Einheit mit einer neu geknüpften, zentralen P–P-Bindung. Dieses Hexamer koordiniert an vier Titanocen-Fragmente.

#### Die Molekülstruktur von **18**

Die Verbindung kristallisiert aus einer Toluol/THF-Mischung bei  $-28\text{ °C}$  in Form von blauen Plättchen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle Atome sind über zwei Positionen mit jeweils 50 % Besetzung fehlgeordnet. Außerdem befinden sich pro Formeleinheit zwei THF-Moleküle im Kristall. Abbildung 55 zeigt die Molekülstruktur von **18** im Festkörper. Aus Tabelle 24 können ausgewählte Bindungslängen [ $\text{Å}$ ] entnommen werden.



**Abbildung 55:** Molekülstruktur von **18** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

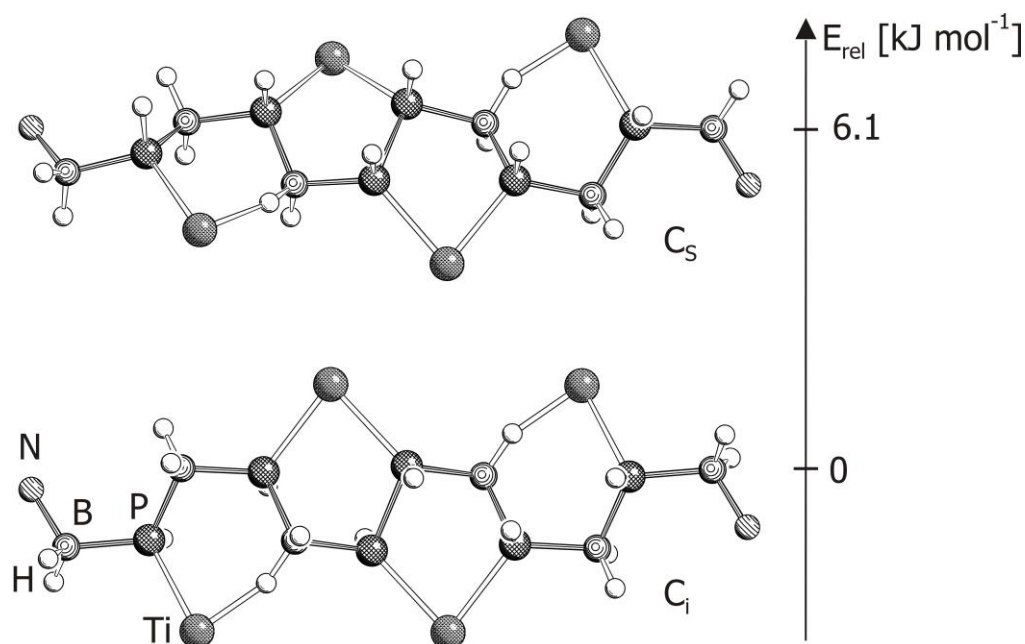
**Tabelle 24:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von **18**.

Ti1–P1A	2.498(11)	P2–B1	1.948(13)
Ti1–P2	2.752(9)	P1–B1	1.935(15)
Ti2–P3	2.531(11)	P1A–B1	1.962(14)
Ti1A–P2A	2.460(10)	P2A–B1A	1.948(11)
Ti1A–P1	2.678(11)	P2A–B2A	1.92(2)
Ti2A–P3A	2.649(9)	P3A–B2A	1.90(2)
P1–P1A	2.216(13)	P3A–B3A	1.950(19)
P3–B3	1.943(14)	N1–B3	1.66(2)
P3–B2	1.905(9)	N1A–B3A	1.63(3)
P2–B2	1.968(10)		

Die hexamere Kette aus Phosphanylboran-Einheiten koordiniert mit jeweils zwei Phosphoratomen an zwei Titanocen-Fragmente, sodass zwei fünfgliedrige Titanacyclen gebildet werden, welche über die zentrale P–P-Bindung anneliert sind. Zusätzlich koordiniert die hexamere Kette an zwei weitere Titanocen-Fragmente, sodass sich insgesamt eine tetracyclische Verbindung ergibt. Die letztgenannte Koordination erfolgt über ein Phosphoratom und einen borgebundenen Wasserstoffsubstituenten (H8 und H14). Die zwei inneren, über die P–P-Bindung annelierten Cyclen sind fünfgliedrig, die beiden äußeren mit der Koordination über die Wasserstoffatome sind sechsgliedrig. Alle Gruppe-13/15-Atome sind vierfach substituiert, wobei sich an jedem Boratom zwei Wasserstoffsubstituenten befinden, an jedem Phosphoratom hingegen nur einer. An den beiden äußersten Boratomen B3 und B3A befindet sich noch der Trimethylamin-Substituent. Die zentrale, neu generierte P–P-Bindung hat eine Länge von 2.22(1) Å, was im Bereich einer gewöhnlichen P–P-Einfachbindung liegt.<sup>[49]</sup> Die Ti–P-Bindungen liegen zwischen 2.46(1) Å und 2.752(9) Å und somit im erwarteten Bereich. Die P–B-Bindungslängen bewegen sich zwischen 1.905(9) Å und 1.97(1) Å und sind somit alle in der Größenordnung von P–B-Einfachbindungen (1.90–2.00 Å).<sup>[16]</sup>

An der Orientierung der P–H-Gruppen bei **18** ist zu erkennen, dass das Molekül ein formales Inversionszentrum in der Mitte der P–P-Bindung enthält. D.h., dass auf der einen Seite dieses Inversionszentrums alle P–H-Funktionen die entgegengesetzte Orientierung als auf der anderen Seite einnehmen (Abbildung 56; unten).

Ein anderes denkbare Isomer wäre ein *all-trans*-Isomer, bei dem alle P–H-Funktionen dieselbe Orientierung haben ( $C_5$ -Symmetrie). Mit Hilfe von DFT-Rechnungen wurde die geometrieoptimierte Struktur dieses *all-trans*-Isomers berechnet. In Übereinstimmung zum experimentell beobachteten Isomer liegt das nicht beobachtete, berechnete *all-trans*-Isomer energetisch um 6.1 kJ mol<sup>-1</sup> höher (Abbildung 56).



**Abbildung 56:** Die beiden geometrieoptimierten Isomere von **18**. Die Kohlenstoffatome sind zur besseren Anschaulichkeit nicht abgebildet.

### DFT-Rechnungen

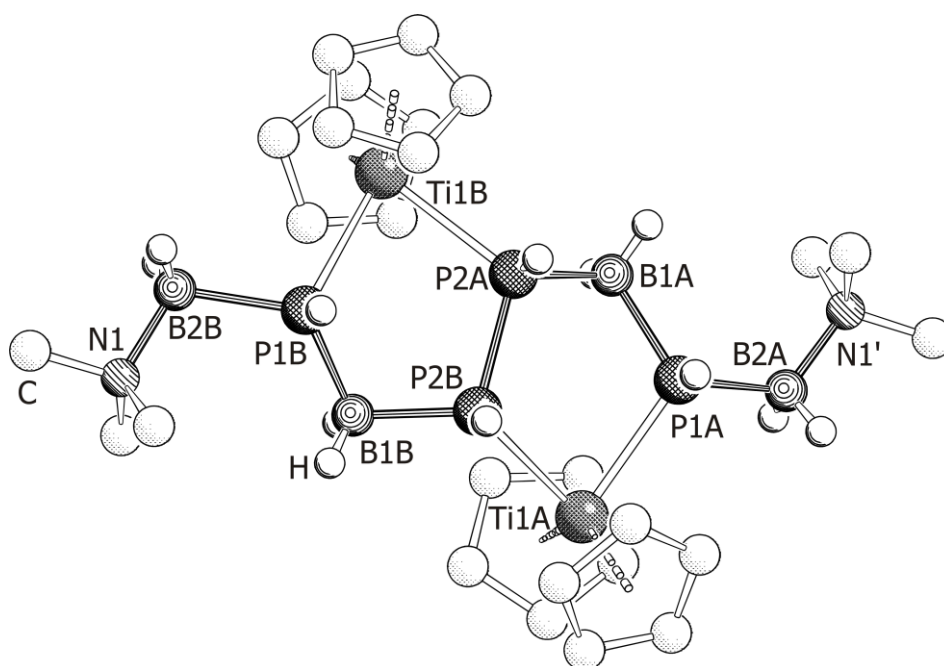
Obwohl es bislang noch nicht gelang, eine reine Probe von **18** zu erhalten um magnetische Messungen durchzuführen, wurden zum besseren Verständnis der elektronischen Eigenschaften DFT-Rechnungen auf dem UB3LYP/pVDZ-Niveau durchgeführt. Das Ergebnis der Rechnungen ist, dass **18** einen Triplett- und einen Quintett-Zustand aufweist, die energetisch nur um  $0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  auseinander liegen. Der niedrigere der beiden ist der Triplett-Zustand. In beiden Zuständen befindet sich an jedem Titanatom ein ungepaartes Elektron. Laut *Mulliken*-Spinpopulationsanalyse befindet sich im Quintett-Zustand an den beiden zentralen Titanatomen jeweils eine Spindichte von  $+1.06$ , an den beiden terminalen jeweils eine Spindichte von  $+1.08$ . Im Triplett-Zustand weist eines der beiden terminalen Titanatome eine Spindichte von  $-1.08$  auf, die Spindichten an den drei anderen Titanatomen bleiben wie im Quintett-Zustand.

Das Vorliegen je eines ungepaarten Elektrons pro Titanatom legt die Beschreibung aller Titanatome als  $\text{Ti}^{+3}$  nahe. Dies ist auch aus der Valenzstrichformel von **18** ersichtlich (Abbildung 57).



### Die Molekülstruktur von **19**

Verbindung **19** kristallisiert aus einer Toluol/Dichlormethan-Mischung bei  $-28\text{ °C}$  in Form von blauen Plättchen in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Außerdem befinden sich pro Formeleinheit zwei Dichlormethan-Moleküle im Kristall. Aus einer reinen Toluollösung kann **19** bei  $-28\text{ °C}$  auch in Form eines anderen Solvates mit zwei Toluol-Molekülen pro Formeleinheit kristallisieren. Bei langsamer Kristallisation bei Raumtemperatur können aus einer Toluollösung allerdings auch Kristalle von **19** erhalten werden, die keine Lösungsmittel-Moleküle enthalten. Im Folgenden wird **19** anhand der Strukturlösung der Kristalle des Dichlormethan-Solvates diskutiert. Das Molekül ist über eine Spiegelebene durch die N1–N1'-Achse auf zwei Positionen mit jeweils 50 % Besetzung fehlgeordnet. In Abbildung 58 ist die Molekülstruktur von **19** im Festkörper abgebildet. In Tabelle 25 sind ausgewählte Bindungslängen [ $\text{Å}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] aufgeführt.



**Abbildung 58:** Molekülstruktur von **19** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

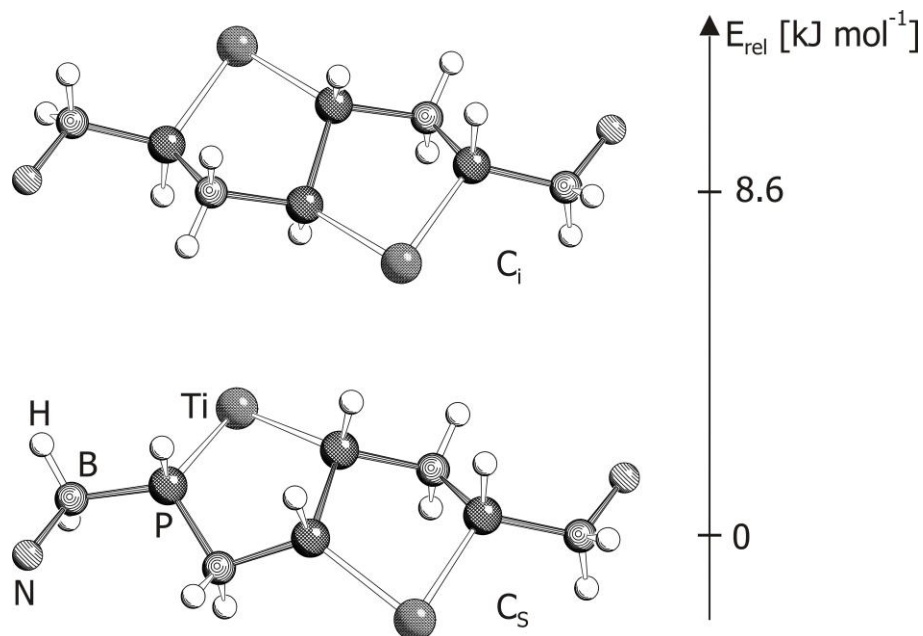
**Tabelle 25:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **19**.

Ti1A–P1A	2.5867(12)	P2A–B1A	1.966(5)
Ti1A–P2B	2.5926(10)	P1A–B1A	1.981(5)
Ti1B–P1B	2.5914(12)	P1A–B2A	2.018(4)
Ti1B–P2A	2.5142(11)	N1–B2B	1.649(5)
P2B–P2A	2.2347(12)	N1'–B2A	1.573(5)
P1B–B2B	1.912(5)		
P1B–B1B	1.970(4)	P1A–Ti1A–P2B	81.51(3)
P2B–B1B	1.975(5)	P1B–Ti1B–P2A	81.94(4)

Die Struktur von **19** ähnelt der von **18** (siehe 3.7.3). Verbindung **19** besteht aus einem formalen Tetramer der  $\text{PH}_2\text{BH}_2$ -Einheit mit einer zentralen, neu generierten P–P-Bindung. Dieses Tetramer koordiniert über je zwei P-Atome an zwei Titanocenfragmente. Auf diese Weise entsteht eine bicyclische Verbindung aus zwei fünfgliedrigen Titanacyclen, die über die P–P-Bindung anelliert sind. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  haben alle Boratome noch beide Wasserstoffsubstituenten, die Phosphoratome andererseits nur noch einen. Alle Gruppe-13/15-Atome liegen tetravalent vor. Die neu generierte P–P-Bindung liegt mit einer Länge von  $2.235(1) \text{ \AA}$  im typischen Bereich einer P–P-Einfachbindung.<sup>[49]</sup> Im Vergleich zu der P–P-Bindung in **18** ( $2.22(1) \text{ \AA}$ ) ist sie etwas länger. Die P–Ti-Bindungslängen liegen zwischen  $2.514(1)$  und  $2.593(1) \text{ \AA}$ . Beide Titanatome liegen in der formalen Oxidationsstufe +3 vor. In der paramagnetischen Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PPh}_2)(\text{PMe}_3)]$  in der das zentrale Titanatom ebenfalls die Oxidationsstufe +3 aufweist, haben die Ti–P-Abstände etwas größere Werte ( $2.636(3)$  und  $2.681(3) \text{ \AA}$ ). Die P–B-Bindungen in **19** liegen zwischen  $1.912(5)$  und  $2.018(4) \text{ \AA}$  und weisen somit typische Längen für P–B-Einfachbindungen auf.<sup>[16]</sup> Die beiden fünfgliedrigen Titanacyclen liegen in der Briefumschlag-Konformation vor.

Auffällig ist, dass die P–H-Gruppen in **19** eine andere Konfiguration als in **18** einnehmen, obwohl die beiden Verbindungen eine ähnliche Konstitution aufweisen: Während **18**, wie in 3.7.3 gezeigt, in  $C_7$ -Symmetrie vorliegt, was auch in Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen ist, hat **19**  $C_5$ -Symmetrie.

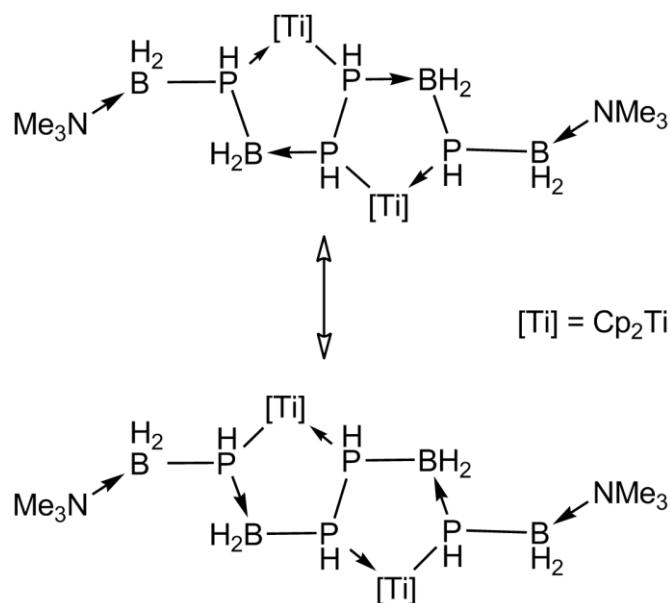
DFT-Rechnungen zu geometrieoptimierten Strukturen von **19** mit  $C_5$ -Symmetrie (experimentell) und  $C_i$ -Symmetrie zeigen, dass **19** in  $C_5$ -Symmetrie um  $8.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler ist, als in  $C_i$ -Symmetrie (Abbildung 59).



**Abbildung 59:** Die beiden geometrieoptimierten Isomere von **19**. Die Kohlenstoffatome sind zur besseren Anschaulichkeit nicht abgebildet.

### DFT-Rechnungen und magnetische Messungen

Verbindung **19** kann mit den in Abbildung 60 dargestellten Resonanzformeln beschrieben werden. Aus beiden geht eindeutig hervor, dass sich die Titanatome jeweils in der formalen Oxidationsstufe +3 befinden, also ein ungepaartes Elektron pro Titanatom vorliegt.



**Abbildung 60:** Mögliche Beschreibungen von **19** mit Resonanzformeln.

Demnach müsste sich nach der Spin-Only-Formel<sup>9</sup> mit  $n = 2$  ein magnetisches Moment von  $\mu_{eff} = 2.38$  ergeben. Die *Evans*-Methode (durchgeführt bei Raumtemperatur in Dichlormethanolösung) ergibt allerdings einen geringeren Wert von  $\mu_{eff} = 1.81$ . Zwischen den beiden ungepaarten Elektronen herrscht also scheinbar eine Austauschwechselwirkung vor. Die Gruppe um *Rosenthal* veröffentlichte den zweikernigen Titankomplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCy})_2\text{CTiCp}_2]$  (mit *Cy* = *cyclo*-Hexyl), bei dem die beiden Titanatome ebenfalls formal als  $\text{Ti}^{+3}$  vorliegen.<sup>[96]</sup> Sie erhielten durch magnetische Messungen ein vergleichbares magnetisches Moment von 1.95.

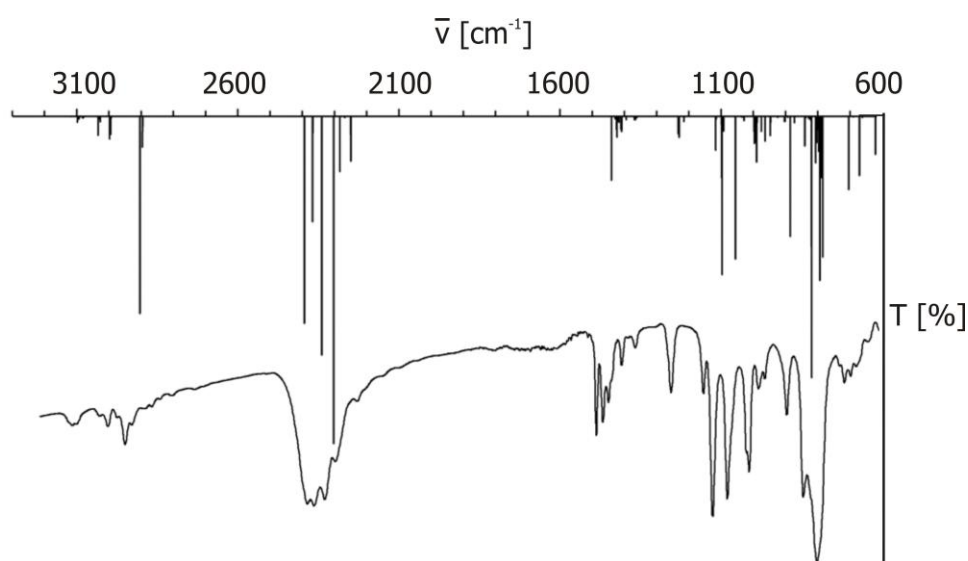
Zusätzlich wurden DFT-Rechnungen in der Gasphase auf dem B3LYP/pVDZ-Niveau durchgeführt, die zum besseren Verständnis der elektronischen Struktur von **19** beitragen sollten. Diese ergaben, dass das Molekül einen Triplett-Grundzustand mit einer Spindichte von 1.059 pro Titanatom besitzt und untermauerten somit die in Abbildung 60 gezeigten Resonanzformeln. Der nächst höher angeregte Zustand, ein Singulett-Zustand, liegt energetisch um  $101.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher.

<sup>9</sup>  $\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)}$

### Spektroskopische Charakterisierung von **19**

Aufgrund der paramagnetischen Natur von **19** ist eine Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie nicht möglich.

Im IR-Spektrum von **19** finden sich die signifikanten Banden der B–H- und der P–H-Valenzschwingungen bei charakteristischen Wellenzahlen (Tabelle 26). Auch für **19** wurden mit Hilfe von DFT-Rechnungen (B3LYP/pVDZ-Niveau) aus der geometrieoptimierten Struktur des Triplett-Grundzustandes die Schwingungsfrequenzen in der Gasphase berechnet (Abbildung 61).



**Abbildung 61:** Vergleich des berechneten Spektrums (oben) und des gemessenen Spektrums in einer KBr-Matrix (unten) von **19**.

Vor allem im Bereich der B–H- und der P–H-Valenzschwingungen ist eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell beobachteten Schwingungsfrequenzen zu finden (siehe Tabelle 26).

**Tabelle 26:** Vergleich der gemessenen Wellenzahlen der B–H- und P–H-Schwingungen von **19** mit den berechneten.

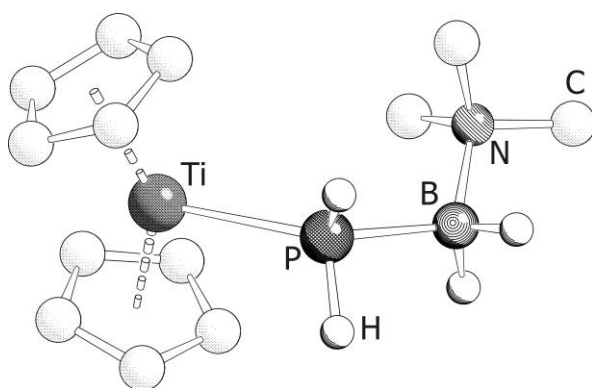
$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] gemessen	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] berechnet (Triplett)
	2250
2267	2268
2273	2283
2297	2303
2323	2340
2358	2369
2376	2393

Im Massenspektrum von **19** findet sich der Molekülionenpeak bei einem korrekten Wert von  $m/z = 654.4$ .

### 3.7.5 Mechanistische Überlegungen

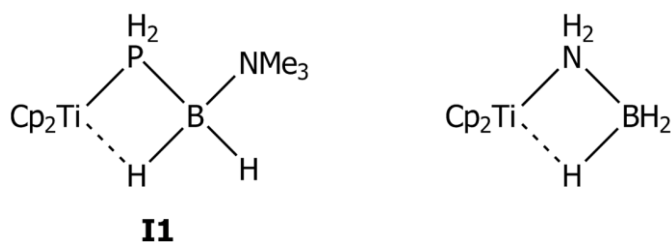
#### 3.7.5.1 Reaktion mit 1:1-Stöchiometrie

Wie bereits erwähnt, spaltet der zunächst bei tiefen Temperaturen entstehende Addukt-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  **16** bei steigender Temperatur den btmsa-Liganden ab. Die dadurch erhaltene Spezies  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  ist laut DFT-Rechnungen paramagnetisch und besitzt einen Triplett-Grundzustand. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass kein Signal im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung detektiert werden kann. Die Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  liegt laut Geometrieoptimierung wie in Abbildung 62 gezeigt vor.



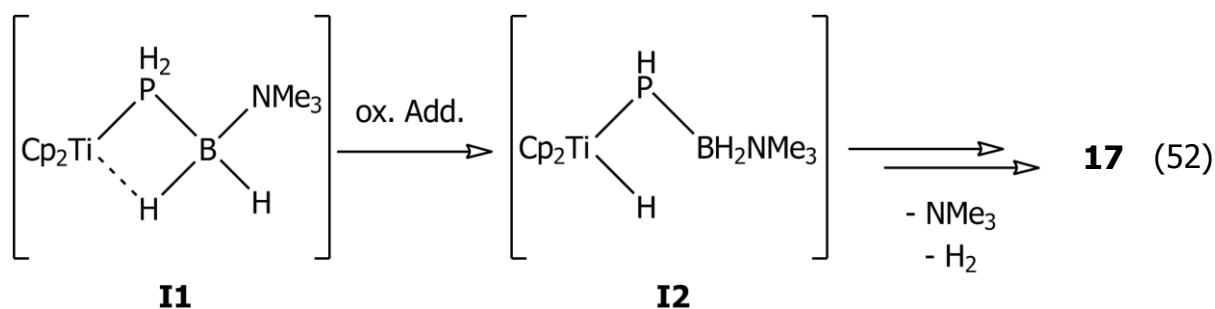
**Abbildung 62:** Geometrieoptimierte Struktur von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$ . Kohlenstoffgebundene H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Eine andere mögliche Orientierung des Phosphanylboranliganden ist in Abbildung 63 auf der linken Seite gezeigt (**I1**). Dabei stabilisiert sich der Komplex über eine  $\beta$ -agostische Wechselwirkung eines Bor-gebundenen Wasserstoffatoms mit dem zentralen Titanatom. Die DFT-Rechnungen lieferten allerdings keinen Hinweis auf das Vorliegen einer solchen Wechselwirkung. Das Stickstoffanalogon (Abbildung 63; rechte Seite) konnte von der Arbeitsgruppe von *McGrady* durch Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  mit  $\text{Li}[\text{NH}_2\text{BH}_3]$  synthetisiert werden.<sup>[97]</sup> Leider wurde die Stabilität bzw. mögliche Folgereaktionen in dieser Publikation nicht beschrieben.



**Abbildung 63:** Mögliche Struktur des Intermediates  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  **I1** (links) und von *McGrady* publiziertes Stickstoffanalogon (rechts).

Die weitere Reaktion (Gleichung (52)) die zu **17** führt, könnte über eine oxidative Addition einer P–H-Bindung an das Titanatom erfolgen (Bildung von **I2**). Solche P–H-Aktivierungen werden sowohl für Titan als auch für Zirkonium immer wieder bei Reaktionsmechanismen in der Literatur postuliert.<sup>[85, 98-99]</sup>

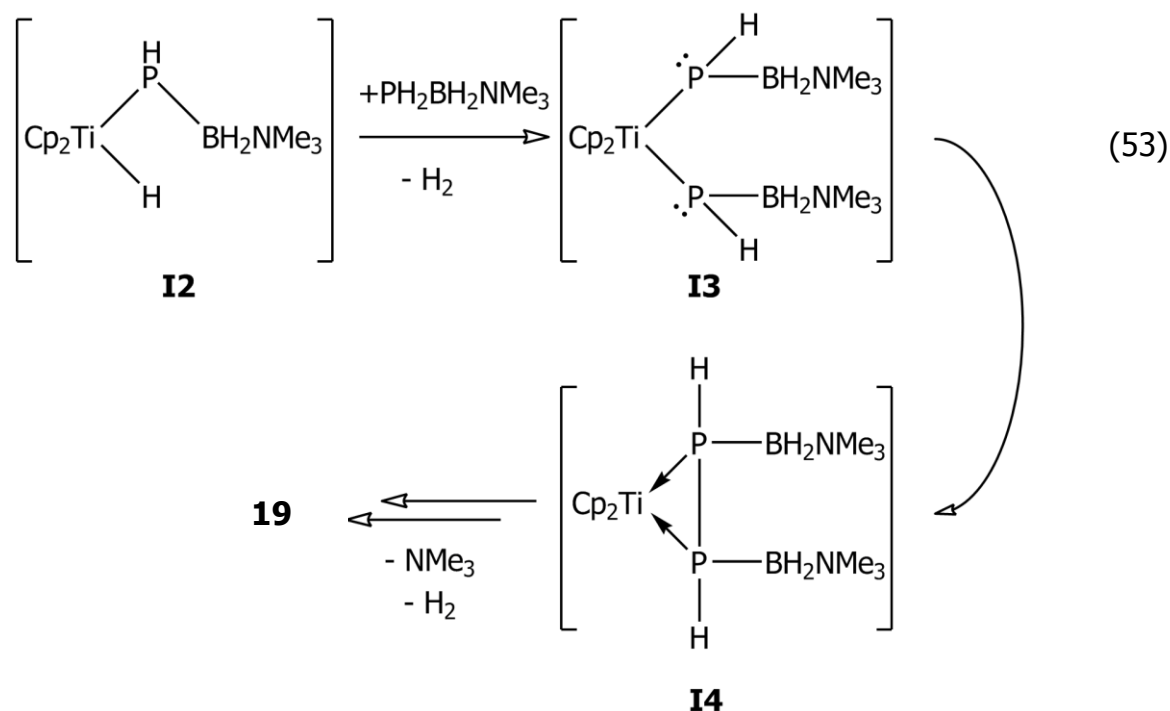


In einem weiteren Schritt müsste über Wasserstoff- und  $\text{NMe}_3$ -Eliminierung das nächste Intermediat gebildet werden, welches sowohl am  $\text{P}$ -Atom als auch am  $\text{B}$ -Atom nur noch einen Wasserstoffsubstituenten aufweist. Da während des Reaktionsverlaufes keinerlei Signale in den NMR-Spektren der Reaktionslösung detektiert werden können, die Intermediate also paramagnetisch sind, können im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Einsichten in den Reaktionsmechanismus gewonnen werden.

### 3.7.5.2 Reaktion mit 1:2-Stöchiometrie

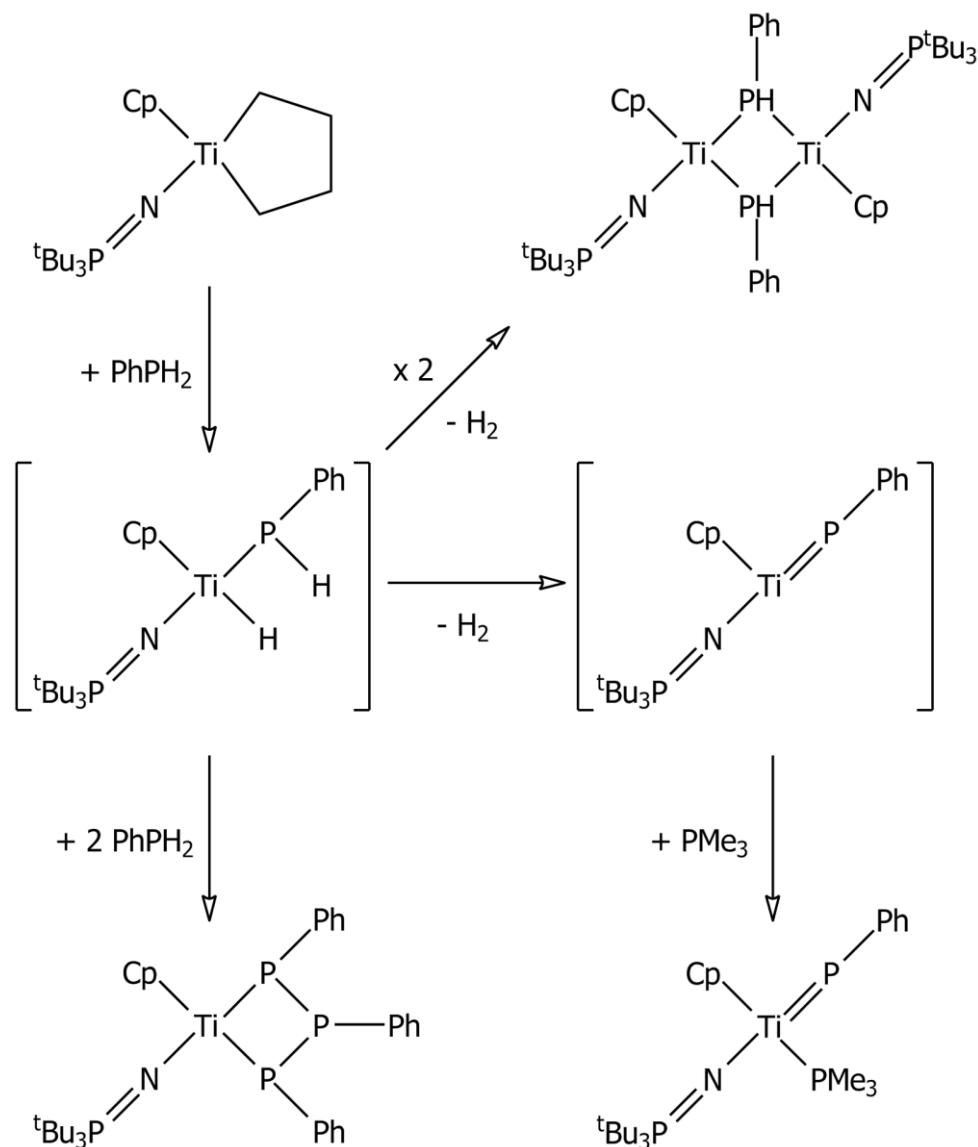
Wird eine gekühlte Lösung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  **16** in Anwesenheit eines weiteren Äquivalentes  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  bis auf Raumtemperatur kommen lassen, bildet sich wie bereits ausgeführt die bicyclische Verbindung **19**.

Auch bei dieser Reaktion ist nach der Abspaltung des  $\text{btmsa}$ -Liganden vom Addukt-Komplex **16**, als erster Schritt eine oxidative Addition einer  $\text{P-H}$ -Bindung an das  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragment anzunehmen (Gleichung (53)); Bildung von **I2**). Die Koordination des zweiten Äquivalentes  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  an das  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$ -Fragment **I1** unter Bildung der Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2]$  ist nicht sehr wahrscheinlich, da die DFT-Rechnungen für diesen Prozess eine Gibbs-Energie von  $+72 \text{ kJ mol}^{-1}$  ergeben. Nach der oxidativen Addition kann nunmehr das zweite  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Äquivalent an **I2** angreifen und unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung das Intermediat **I3** bilden. In einer intramolekularen Redoxreaktion könnte daraufhin die  $\text{P-P}$ -Bindung geknüpft werden (**I4**).



Nach weiteren Umlagerungsschritten, die nicht genauer formuliert werden können und Abspaltung von NMe<sub>3</sub> und H<sub>2</sub> wird **19** gebildet.

Hervorzuheben ist, dass es nicht zur Reaktion beider P–H-Funktionen des Phosphanylborans kommt. *Stephan* publizierte 2006 die Reaktion des von seiner Gruppe dargestellten Ti<sup>2+</sup>-Präkursors [CpTi(NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] mit PhPH<sub>2</sub> (Abbildung 64).<sup>[85]</sup> Es wurde postuliert, dass der nach der oxidativen Addition gebildete Komplex [CpTi(NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)(PPh)(H)] ohne weitere Äquivalente PhPH<sub>2</sub> unter Wasserstoffabspaltung zum Phosphiniden-Komplex [CpTi(NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)(PPh)] weiterreagiert. Die Existenz dieses Phosphiniden-Komplexes konnte durch eine Abfangreaktion mit PMe<sub>3</sub> unter Bildung von [CpTi(NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)(PPh)(PMe<sub>3</sub>)] bewiesen werden. Wird der Phosphiniden-Komplex nicht abgefangen, können nur sehr geringe Mengen des zweikernigen Komplexes [CpTi(NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)(μ-PPh)]<sub>2</sub> erhalten werden. Sind zwei weitere Äquivalente des primären Phosphans PhPH<sub>2</sub> zugegen, kommt es durch Ausnutzung beider P–H-Funktionen und Knüpfung von P–P-Bindungen zur Bildung des Komplexes [CpTi(NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)(PPh)<sub>3</sub>]. Über die Reaktion von [CpTi(NP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] mit zwei statt drei Äquivalenten PhPH<sub>2</sub> wurde nicht berichtet.



**Abbildung 64:** Reaktionsschema stöchiometrischer Reaktionen von  $[\text{CpTi}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\text{CH}_2)_4]$  mit  $\text{PhPH}_2$ .<sup>[85]</sup>

Bis auf den, nur mit sehr geringer Ausbeute entstehenden zweikernigen Komplex  $[\text{CpTi}(\text{NP}^t\text{Bu}_3)(\mu\text{-PPh})_2]$ , werden also immer beide P–H-Funktionen bei der Reaktion genutzt. Dies ist bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  mit  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  jedoch nicht der Fall.

### 3.7.6 Diverses

#### 3.7.6.1 Umsetzung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit nach der *Negishi*-Methode in situ generiertem $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$

Bevor  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  als Präkursor zur in situ Generierung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$  verwendet wurde, wurde die bereits erwähnte *Negishi*-Methode eingesetzt. Die Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  mit 2 Äquivalenten  ${}^n\text{BuLi}$  und 2 Äquivalenten  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  resultierte ebenfalls in der Bildung von **19**, allerdings konnte nur eine weitaus geringere Ausbeute erzielt werden. Die Verwendung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  hingegen bietet den Vorteil der besseren Handhabung durch genaueren stöchiometrischen Einsatz auch bei kleinen Ansatzgrößen. Außerdem wird das  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragment unter mildereren Bedingungen erzeugt.

#### 3.7.6.2 Umsetzung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit katalytischen Mengen $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$

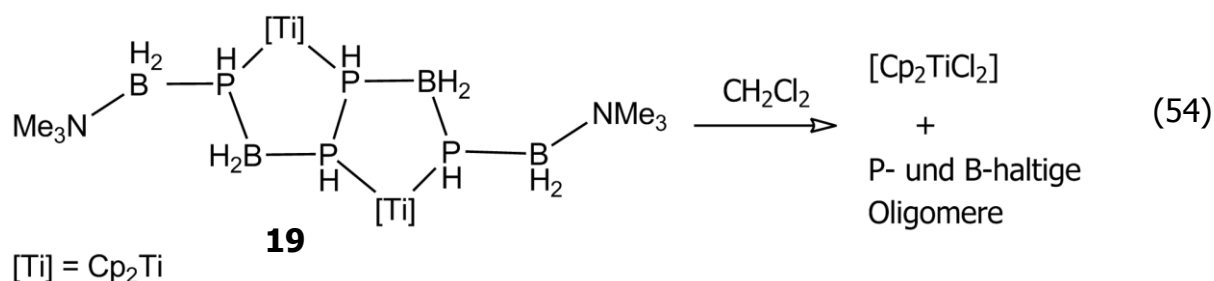
Die katalytische Dehydrokopplung von  $\text{Me}_2\text{HNBH}_3$  wurde von *Manners* und *Rosenthal* jeweils mit 2 mol%  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$  durchgeführt. Auch im Rahmen vorliegender Arbeit wurde versucht  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit katalytischen Mengen  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  zur Reaktion zu bringen, um oligomere Übergangsmetall-freie Derivate der  $\text{PH}_2\text{BH}_2$ -Einheit zu erhalten. Dazu wurden 5 mol%  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  mit  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in Toluol bei Raumtemperatur gerührt. Im  ${}^{31}\text{P}$ - und  ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte selbst nach 2 Wochen nur das Signal von freiem Phosphanylboran detektiert werden. Außerdem färbte sich die Reaktionsmischung über Nacht blau und blieb auch nach 2 Wochen noch klar. Die blaue Farbe deutet auf die ausschließliche Bildung paramagnetischer Produkte durch stöchiometrische Reaktion hin. Bei der Umsetzung entstand ferner keinerlei unlösliches oligo- bzw. polymeres Material, da kein ausgefallener Feststoff beobachtet wurde.

Es erfolgt also keine katalytische Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$  mit  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ .

3.7.6.3 Zersetzung von **19** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Wie bereits erwähnt, sind Lösungen der Titanocen-stabilisierten Phosphanylboran-Oligomere **17**, **18** und **19** in halogenierten Lösungsmitteln wie z.B. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nicht stabil, da sie sich unter Bildung von [Cp<sub>2</sub>TiX<sub>2</sub>] zersetzen. Die geringste Stabilität weisen dabei **17** und **18** auf. Bei Zugabe von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird eine Lösung von **17** in Toluol sofort rotorange. Verbindung **19** hingegen löst sich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und die dabei erhaltene blaue Lösung verfärbt sich erst nach einem Tag rotorange.

Um die P- und B-haltigen Zersetzungsprodukte dieser Reaktion (Gleichung (54)) zu untersuchen, wurde eine kristalline Probe von **19** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bis zur Färbung nach rotorange gerührt.



Die Entstehung von [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] konnte über das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, das EI-Massenspektrum und durch Kristallisation und Bestimmung der Zellparameter bestätigt werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum findet sich das Signal der Cp-Liganden in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei δ = 6.43 ppm (Literaturwert: [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] in CDCl<sub>3</sub> δ = 6.59 ppm). Im EI-Massenspektrum ist der Molekülionenpeak mit dem charakteristischen Isotopenmuster bei m/z = 248 zu finden.

Es wurde versucht die P- und B-haltigen Produkte der Reaktion sowohl über <sup>31</sup>P- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie, als auch über Massenspektrometrie zu charakterisieren. Die Kristallisation eines Produktes gelang jedoch nicht. Im EI-Massenspektrum können bis auf das [BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>]-Fragment keine B-haltigen Ionen detektiert werden. Neben diesem und den Fragmenten von [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] tauchen auch bei niedrigeren Ionisationsenergien keine weiteren Peaks auf.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung finden sich allerdings Hinweise auf das Vorliegen von oligo- bzw. polymeren Verbindungen. Es werden sehr breite Signale bei charakteristischen chemischen Verschiebungen detektiert (Tabelle 27). Von *Karl-Christian Schwan* wurden im Rahmen seiner Dissertation Untersuchungen

zur thermischen Polymerisation von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  durchgeführt. Er konnte anhand von  $^{31}\text{P}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigen, dass nach Abspaltung von  $\text{NMe}_3$  polymere Verbindungen der  $\text{PH}_2\text{BH}_2$ -Einheit entstehen.<sup>[28]</sup> Die Gruppe um *Denis* publizierte im Jahr 2003 die katalytische Dehydrokopplung von  $\text{H}_3\text{PBH}_3$  mit der starken Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (Gleichung (55)).<sup>[27]</sup> Die dabei erhaltenen Polymere wurden auch über NMR-Spektroskopie der Heterokerne charakterisiert.

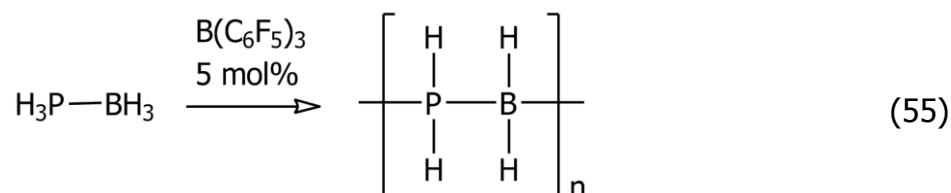


Tabelle 27 zeigt im Vergleich die chemischen Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches nach Gleichung (54), der durch Thermolyse von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  und der durch Dehydrokopplung von  $\text{H}_3\text{PBH}_3$  erhaltenen Polymere.

**Tabelle 27:** Vergleich der von *Schwan* ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und *Denis* ( $d_8$ -Toluol) beschriebenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten mit denen der Reaktionslösung von **19** und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $T = 300 \text{ K}$ ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

<b>19</b> + $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Thermolyse von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ <sup>[28]</sup>	Dehydrokopplung von $\text{H}_3\text{PBH}_3$ <sup>[27]</sup>
-108 (br)	-103 (br)	-104 (t)
-111 (br)	-109 (t)	-107 (br)
-121 (br)	-123 (br)	-109 (t)
-127 (br)	-132 (br)	-115 (q)

Es fällt auf, dass alle Signale im gleichen Bereich zwischen  $\delta = -100$  und  $-130$  ppm liegen. *Denis* konnte die von ihm erhaltenen Signale aufgrund deren Aufspaltung im protonengekoppelten Spektrum hinlänglich zuordnen: die P-Atome der Wiederholereinheit im linearen Polymer  $\text{H}_3\text{B}(\text{PH}_2\text{BH}_2)_n\text{PH}_3$  haben alle eine identische chemische Umgebung und sollten daher eine sehr ähnliche Resonanz zeigen, was sich im Auftreten eines breiten Signals äußert. Außerdem tragen all diese P-Atome zwei Wasserstoffsubstituenten, was im protonengekoppelten Spektrum zu einer

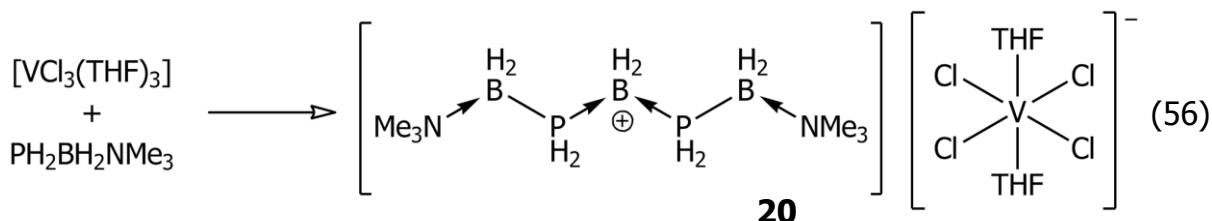
Aufspaltung in ein Triplett führt. Das Signal der endständigen  $\text{PH}_3$ -Gruppe spaltet durch die Kopplung des P-Atoms mit den drei Wasserstoffsubstituenten in ein Quartett auf. Das von Schwan erhaltene Material zeigt im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur bei einem Signal eine Aufspaltung, nämlich in ein Triplett. Im Spektrum der Reaktionslösung von **19** und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kann aufgrund der Breite der Signale und des schlechten Signal/Rauschen-Verhältnisses keine Aufspaltung der Signale beobachtet werden.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung finden sich Signale bei  $\delta = -11$  ppm und mehrere breite überlagerte zwischen  $-37$  ppm und  $-40$  ppm. Alle Signale sind sehr breit und lassen weder im protonenentkoppelten noch im protonengekoppelten Spektrum eine Aufspaltung erkennen. Das von *Denis et al.* beschriebene Polymer zeigt ebenfalls mehrere komplexe Resonanzen zwischen  $\delta = -32$  ppm und  $-35$  ppm. *Schwan* berichtete bei dem von ihm dargestellten polymeren Material ebenfalls von Signalen bei  $\delta = -37$  ppm und  $-39$  ppm. Zusätzlich konnte er noch ein Signal bei  $\delta = -6.9$  ppm erhalten, welches er der terminalen  $\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Gruppe zuordnete, da das Boratom einer solchen Gruppe eine ähnliche Verschiebung wie im monomeren  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  zeigen sollte ( $\delta = -6.7$  ppm). Das Signal der hier vorgestellten Reaktion bei der chemischen Verschiebung von  $-11$  ppm könnte ebenfalls einer  $\text{BH}_x\text{NMe}_3$ -Gruppierung zugeordnet werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Abspaltung der  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragmente von **19** vermutlich oligomere bzw. polymere Strukturen der  $\text{PH}_x\text{BH}_x$ -Einheit entstehen. Dies kann durch die großen Ähnlichkeiten der chemischen Verschiebungen im Vergleich mit denen literaturbekannter polymerer Verbindungen geschlossen werden. Eine genauere Untersuchung mit schlüssigen Aussagen wird allerdings durch mangelnde Analysemethoden, die scheinbare Inhomogenität des erhaltenen Reaktionsgemisches und die mangelnde Kristallisationsbereitschaft polymeren Materials erschwert. Außerdem ist die Zersetzung von **19** nicht die rationellste und vorteilhafteste Methode um größere Mengen an oligo- bzw. polymeren Material von Phosphanylboran darzustellen.

### 3.8 Die Umsetzung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$

Die Reaktion von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit  $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$  resultiert in der Bildung der ionischen Verbindung  $[\text{BH}_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2][\text{VCl}_4(\text{THF})_2]$  **20** (Gleichung (56)).



Das Kation besteht aus einer  $\text{BH}_2^+$ -Einheit, die von zwei  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ -Molekülen koordiniert wird. Das Anion ist ein oktaedrisch umgebenes Vanadiumion in der Oxidationsstufe +3. Das Vanadium liegt in  $d^2$ -Konfiguration vor und zeigt folglich paramagnetischen Charakter. Die Koordinationsumgebung des V-Atoms wird aus vier Chlorid-Liganden und zwei THF-Molekülen in *trans*-Stellung zueinander gebildet.

Neben den Kristallen von **20** fallen auch noch Kristalle der Verbindung  $[\text{HNMe}_3][\text{VCl}_4(\text{THF})_2]$  an, welche optisch nicht von denen von **20** zu unterscheiden sind (hellorange Plättchen). Versuche die beiden Verbindungen durch fraktionierte Kristallisation zu trennen schlugen fehl.

Der genaue Mechanismus der zur Bildung von **20** führt ist nicht bekannt. Es könnte allerdings sein, dass die Verbindung  $\text{ClBH}_2\text{NMe}_3$  eine wesentliche Rolle bei der Bildung von **20** spielt.  $\text{ClBH}_2\text{NMe}_3$  ist eines der Edukte bei der Synthese von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  und eine nicht vollständig beseitigbare, geringe Verunreinigung. Im ersten Schritt könnte der Komplex  $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$  ein Chlorid-Anion von  $\text{ClBH}_2\text{NMe}_3$  abstrahieren, was zur Bildung von  $[\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{VCl}_4(\text{THF})_2]$  als Intermediat führt. An das Boratom des Kations dieser Verbindung könnte ein Äquivalent  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  koordinieren und  $[\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3]^+$  bilden. Da geringe Spuren von Wasser nie ganz ausgeschlossen werden können, könnte folgende Nebenreaktion ablaufen: Ein Teil des  $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$  hydrolysiert unter Bildung von HCl. Diese könnte durch Protonierung vom Kation  $[\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3]^+$  das Ammonium-Ion  $[\text{HNMe}_3]^+$  abspalten, ein weiteres Äquivalent  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  könnte an das gebildete Intermediat koordinieren und so letztendlich das Kation  $[\text{BH}_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2]^+$  von **20** bilden.

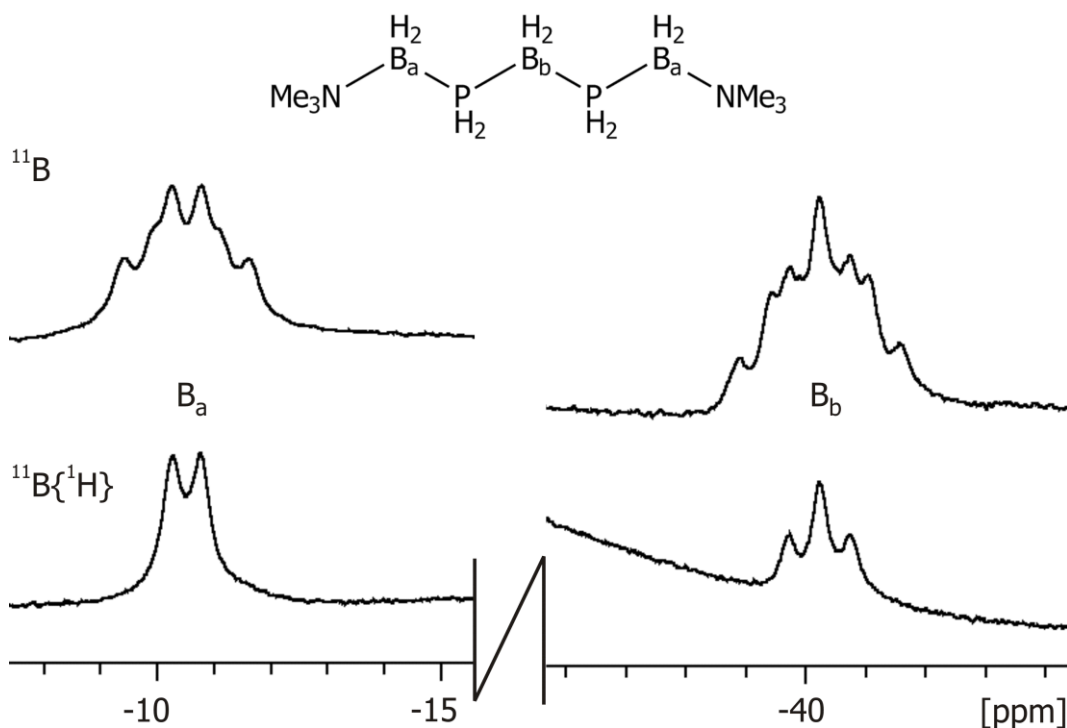
### Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von **20**

Verbindung **20** kann durch Überschichtung einer THF-Lösung mit zwei Teilen Hexan in Form von hellorangenen Plättchen kristallisiert werden. Diese lösen sich nicht in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan, mäßig in THF und Dichlormethan. Dabei werden hellorange Lösungen erhalten. Die beste Löslichkeit zeigt **20** in Acetonitril, wobei es zum Auftreten von Solvatochromie kommt: Das Acetonitril verdrängt die beiden labileren THF-Liganden vom Vanadiumatom und man erhält eine grüne Lösung. Diese zeigt dieselben charakteristischen Signale des Kations in den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wie die orange THF-Lösung.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **20** ist durch den Einfluss des paramagnetischen Anions stark verbreitert und zeigt keine auswertbaren Signale.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich das Signal der beiden magnetisch äquivalenten Phosphoratome des Kations von **20** bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -119.7$  ppm in Form eines breiten Singulett detektieren. Die erwartete Aufspaltung in ein Dublett von Dubletts, die aus der Kopplung mit den beiden magnetisch nicht äquivalenten benachbarten B-Atomen resultiert, kann aufgrund der Signalbreite nicht aufgelöst werden ( $\omega_{1/2} = 258$  Hz). Im protonengekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum spaltet das Signal durch die Kopplung des P-Atoms mit den beiden Wasserstoffsubstituenten in ein Triplett auf. Die  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante beträgt 341 Hz.

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum befinden sich die beiden Resonanzsignale der  $\text{BH}_2$ -Gruppen bei  $\delta = -10.6$  ppm und  $\delta = -40.9$  ppm. Durch die charakteristischen Aufspaltungen lassen sich die beiden Signale den beiden unterschiedlichen Boratomen zuordnen (Abbildung 65).



**Abbildung 65:** Ausschnitte aus dem <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (unten) und dem <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum (oben) von **20** inklusive Zuordnung der Signale (T = 300 K; CD<sub>3</sub>CN).

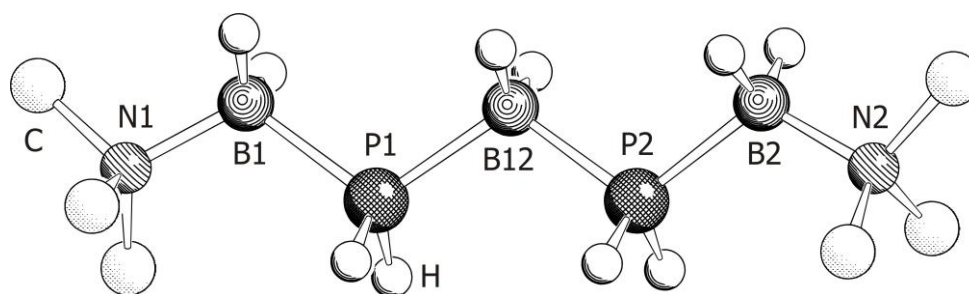
Das Signal des zentralen B-Atoms B<sub>b</sub> spaltet im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum durch die Kopplung mit den beiden benachbarten P-Atomen in ein Triplett auf. Dabei beträgt die Kopplungskonstante  $^1J_{BP} = 68$  Hz. Das Signal der beiden terminalen, magnetisch äquivalenten B-Atome B<sub>a</sub> spaltet nur in ein Dublett auf, da diese beiden B-Atome jeweils nur einen P-Substituenten besitzen ( $^1J_{BP} = 64$  Hz). Die integralen Intensitäten der beiden Signale haben ein korrektes Verhältnis von B<sub>a</sub>:B<sub>b</sub> = 2:1 zueinander. Beide Signale spalten im protonengekoppelten <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum aufgrund der Kopplung mit den jeweils zwei Wasserstoffsubstituenten weiter in Triplets auf. Das Signal von B<sub>a</sub> zeigt also eine Aufspaltung in ein Triplett von Dubletts, das von B<sub>b</sub> in ein Triplett von Triplets, welches nicht ganz aufgelöst werden kann (Abbildung 65; oben). Die  $^1J_{BH}$ -Kopplungskonstante beträgt für die B<sub>a</sub>H<sub>2</sub>-Gruppe 109 Hz, für die B<sub>b</sub>H<sub>2</sub>-Gruppe beträgt sie 107 Hz.

Das IR-Spektrum von **20** zeigt die Banden der B–H- und P–H-Valenzschwingungen bei charakteristischen Wellenzahlen von 2467, 2433, 2402 und 2358 cm<sup>-1</sup>.

Im ESI-Massenspektrum kann der Molekülionenpeak des Kations  $[\text{BH}_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2]^+$  eindeutig bei  $m/z = 223.0$  detektiert werden. Im Spektrum der Anionen findet sich der Peak von  $[\text{VCl}_4]^-$  bei  $m/z = 190.7$ .

### Die Molekülstruktur von **20**

Verbindung **20** kristallisiert aus einer Übersättigung von THF mit zwei Teilen Hexan bei Raumtemperatur in Form helloranger Plättchen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 66 ist die Molekülstruktur des Kations von **20** im Festkörper abgebildet. Tabelle 28 listet ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] auf.



**Abbildung 66:** Molekülstruktur des Kations von **20** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 28:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **20**.

P1–B12 1.935(3)	P1–B12–P2 111.25(17)
P2–B12 1.939(3)	P1–B1–N1 115.5(2)
P1–B1 1.948(3)	P2–B2–N2 114.5(2)
P2–B2 1.957(3)	N1–B1–P1–B12 178.3(2)
B1–N1 1.601(4)	B1–P1–B12–P2 171.2(2)
B2–N2 1.597(4)	P1–B12–P2–B2 174.3(2)
B1–P1–B12 109.88(15)	B12–P2–B2–N2 169.3(2)
B2–P2–B12 110.47(14)	

Das Kation von **20** ist aus einem zentralen BH<sub>2</sub>-Fragment aufgebaut, das von zwei PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>-Einheiten koordiniert wird. Auf diese Weise entsteht eine sieben-gliedrige Kette aus alternierenden Gruppe-13/15-Atomen. Dabei weisen alle P- und B-Atome zwei Wasserstoffsubstituenten auf. Entlang der Gruppe-13/15-Atomsequenz liegen die Winkel zwischen 109.9(2)° und 115.5(2)°. Damit sind sie teilweise etwas größer als der ideale Tetraederwinkel von 109.5°. Die Torsionswinkel liegen zwischen 169.3(2)° und 178.3(2)°. Die gesamte Kette liegt also in einer gestaffelten Konformation vor. Die P–B-Bindungslängen liegen zwischen 1.935(3) Å und 1.957(3) Å, wobei die beiden inneren P–B-Bindungen (P1–B12 bzw. P2–B12) um ca. 0.01 Å kürzer sind als die beiden äußeren P–B-Bindungen (P1–B1 bzw. P2–B2). Dessen ungeachtet liegen alle P–B-Bindungen im Bereich gewöhnlicher P–B-Einfachbindungen (1.90-2.00 Å).<sup>[16]</sup>

Das Anion von **20** besteht aus einem Vanadiumion das von vier Chlorid- und zwei THF-Liganden oktaedrisch umgeben ist. Die beiden THF-Liganden stehen in einer *trans*-Anordnung zueinander. [VCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>]<sup>−</sup> wurde bereits strukturell charakterisiert.<sup>[100]</sup>

## 4 Experimentelles

### 4.1 Allgemeines

#### 4.1.1 Arbeitstechnik

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden an einer Vakuumapparatur unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Anwendung destilliert. Bei Durchführung einer Säulenchromatographie wurde Kieselgel verwendet, welches zuvor für 3 Tage im Vollvakuum ausgeheizt wurde.

Durch Überleiten über einen Kupferkatalysator wurde das Inertgas von Sauerstoffspuren befreit, durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie durch Überleiten über Phosphorpentoxid auf Bimssteinträgern wurden Feuchtigkeitsspuren entfernt.

Für die photochemisch induzierten Reaktionen wurde eine Quecksilberdampfampe der Firma Hanau (Typ: TQ 150) verwendet.

#### 4.1.2 Spektroskopie

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an den Geräten Avance 400 ( $^1\text{H}$ : 400.132 MHz;  $^{31}\text{P}$ : 161.975 MHz;  $^{11}\text{B}$ : 128.378 MHz) und Avance 300 ( $^1\text{H}$ : 300.131 MHz;  $^{31}\text{P}$ : 121.468 MHz) der Firma BRUKER.

Die chemischen Verschiebungen sind nach der  $\delta$ -Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ -NMR),  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  ( $^{11}\text{B}$ -NMR) bzw. 85%ige Phosphorsäure ( $^{31}\text{P}$ -NMR) als externen Standard. Positive Vorzeichen relativ zum Standard kennzeichnen Tieffeldverschiebung. Die Kopplungskonstanten  $J$  werden ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen in Hertz (Hz) angegeben.

Für die Aufnahme der Massenspektren standen die Massenspektrometer Finnigan MAT 95 (FD), ThermoQuest Finnigan TSQ7000 (ESI) und Finnigan MAT SSQ 710 A (EI) zur Verfügung.

Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma VARIAN (FTS 800) aufgenommen. Dabei wurden KBr-Verreibungen bzw. Lösungen in KBr-Küvetten verwendet.

### 4.1.3 Evans-Methode

Da für einige Verbindungen die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden zur Charakterisierung die sogenannte Evans-Methode angewendet wurde, soll diese kurz näher vorgestellt werden.

Die Evans-Methode wird eingesetzt um die magnetische Suszeptibilität  $\chi_{ges}$ , bzw. deren Teilbetrag  $\chi_{para}$ , und daraus das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  einer paramagnetischen Substanz mittels NMR-Spektroskopie zu bestimmen.<sup>[101-102]</sup>

Es wird ein NMR-Röhrchen mit zwei separierten Kammern verwendet, wobei sich in der einen Kammer die paramagnetische Substanz, gelöst in einem geeigneten deuterierten Lösungsmittel befindet und in der anderen Kammer nur deuteriertes Lösungsmittel. Die Konzentration der Lösung der paramagnetischen Substanz muss genau bekannt sein und sollte einen Wert von 0.01 mol/l nicht übersteigen. Es wird ein normales  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. In diesem werden zwei Signale für das deuterierte Lösungsmittel detektiert: das normale Lösungsmittelsignal und ein zusätzliches Signal, welches aufgrund der Wechselwirkung der paramagnetischen Substanz mit dem Lösungsmittel verschoben ist. Aus der Differenz der beiden chemischen Verschiebungen  $\Delta\nu$  [Hz] lassen sich mit den folgenden Formeln die Suszeptibilität  $\chi_{para}$  und das magnetische Moment  $\mu_{eff}$  ermitteln.

$$\chi_{ges} = \frac{3 \cdot 10^3 \cdot \Delta\nu}{\nu_0 \cdot c}$$

$\chi_{ges}$  = molare Gesamtsuszeptibilität der Verbindung [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]

$\Delta\nu$  = Verschiebungsdifferenz von Lösungsmittelsignal und paramagnetisch verschobenem Signal [Hz]

$\nu_0$  = Messfrequenz [Hz]

$c$  = Konzentration der paramagnetischen Substanz [mol/l]

$$\chi_{para} = \chi_{ges} - \chi_{dia}$$

$\chi_{para}$  = molare paramagnetische Suszeptibilität [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]

$\chi_{dia}$  = molare diamagnetische Suszeptibilität [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]

Die Abschätzung der diamagnetischen Suszeptibilität  $\chi_{dia}$  kann durch Aufsummierung der einzelnen Beiträge der Metallkationen und der Liganden erfolgen. Die benötigten Werte können aus Tabellen entnommen werden.<sup>[103]</sup> Das magnetische Moment  $\mu_{eff}$  ergibt sich letztendlich aus folgender Gleichung:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_b \cdot \chi_{para} \cdot T}{N_A \cdot \mu_B^2}}$$

$\mu_{eff}$  = effektives magnetisches Moment

$k_b = 1.380066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  (Boltzmann Konstante)

T = Messtemperatur [K]

$N_A = 6.02213 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (Avogadrokonstante)

$\mu_B = 9.27402 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$  (Bohr'sches Magneton)

## 4.2 Ausgangssubstanzen

Die folgenden Verbindungen standen zur Verfügung oder wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:

$\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ <sup>[22]</sup>,  $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ <sup>[73]</sup>  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ <sup>[104]</sup>,  
 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ <sup>[105]</sup>,  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ ,  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ ,  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}]$ ,  $[\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}]$ ,  
 $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ,  $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ ;

### 4.3 Die Synthese von $[\text{CpV}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$ **1**

Nach Zugabe einer Lösung von 152 mg (1.45 mmol)  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in THF zu einer Lösung von 330 mg (1.45 mmol)  $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$  in THF wird das Reaktionsgemisch auf 150 ml verdünnt und in einer Bestrahlungsapparatur für 3 Stunden mit einer Quecksilberdampfampe belichtet. Während den letzten 15 min der Bestrahlungszeit wird mit Hilfe eines Teflonschlauchs Stickstoff durch die Reaktionslösung geleitet. Nach beendeter Bestrahlung wird die Lösung am Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen. Durch Lagerung der erhaltenen Lösung bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  kann **1** in Form gelber Stäbe erhalten werden.

Ausbeute: 278 mg (63 %)

Analytische Daten:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 1.65 (s, $\text{NMe}_3$ , 9H); 2.76 (dm, $^1J_{\text{HP}} = 285\text{ Hz}$ , $\text{PH}_2$ , 2H); 4.75 (s, $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H);
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = $-97.5$ (br, $\text{PH}_2$ );
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = $-97.5$ (br, $\text{PH}_2$ );
<b><math>^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = $-8.1$ (d, $^1J_{\text{BP}} = 46\text{ Hz}$ , $\text{BH}_2$ );
<b><math>^{11}\text{B-NMR}</math></b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = $-8.1$ (dt, $^1J_{\text{BP}} = 46\text{ Hz}$ , $^1J_{\text{BH}} = 105\text{ Hz}$ , $\text{BH}_2$ );
<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2439 (m, BH); 2393 (m, BH); 2324 (m, sh, PH); 1936 (s, CO); 1828 (s, vbr, CO);
<b>MS</b> (EI, 15 eV)	$m/z$ = 305.0 ( $[\text{M}]^+$ , 32 %); 277.0 ( $[\text{M}]^+ - \text{CO}$ , 11 %); 249.0 ( $[\text{M}]^+ - 2\text{CO}$ , 8 %); 221.0 ( $[\text{M}]^+ - 3\text{CO}$ , 100 %); 72.2 ( $[\text{BH}_2\text{NMe}_3]^+$ , 5 %);
<b>EA</b>	berechnet: C 43.32 %; H 5.95 %; N 4.59 % gefunden: C 43.35 %; H 6.28 %; N 4.50 %

## 4.4 Die Synthese von $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}] \mathbf{2}$

Zu einer Lösung von 23 mg (0.22 mmol)  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in 5 ml THF werden 5 ml einer THF-Lösung von 73 mg (0.22 mmol)  $[\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}]$  gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf etwa 50 ml verdünnt und für 1 Stunde mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt, wobei eine Farbintensivierung der zuerst schwach gelben Lösung stattfindet. Nach dem Einengen der Lösung bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  kann **2** in Form gelber Nadeln erhalten werden.

Ausbeute: 40 mg (44 %)

Analytische Daten:

*cis*-Isomer:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] =  $-7.65$  (d,  $^2J_{\text{HP}} = 73$  Hz, WH, 1H);  
 $2.74$  (s,  $\text{NMe}_3$ , 9H);  $3.63$  (dm,  $^1J_{\text{HP}} = 303$  Hz,  $\text{PH}_2$ , 2H);  
 $5.09$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H);

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] =  $-158.8$  (br,  $\text{PH}_2$ );

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] =  $-158.8$  (t, br,  $^1J_{\text{PH}} = 303$  Hz,  $\text{PH}_2$ );

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] =  $-7.4$  (d,  $^1J_{\text{BP}} = 64$  Hz,  $\text{BH}_2$ );

**$^{11}\text{B-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] =  $-7.4$  (dt,  $^1J_{\text{BP}} = 64$  Hz,  $^1J_{\text{BH}} = 109$  Hz,  $\text{BH}_2$ );

*trans*-Isomer:

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] =  
 $-7.80$  (d,  $^2J_{\text{HP}} = 22$  Hz,  $^1J_{\text{HW}} = 24$  Hz, WH, 1H);  
 $2.71$  (s,  $\text{NMe}_3$ , 9H);  $3.56$  (dm,  $^1J_{\text{HP}} = 300$  Hz,  $\text{PH}_2$ , 2H);  
 $5.29$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H);

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] =  $-160.9$  (br,  $\text{PH}_2$ );

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) überlagert mit Signal des anderen Isomers

<b><math>^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = $-6.6$ (d, $^1J_{\text{BP}} = 73$ Hz, $\text{BH}_2$ );
<b><math>^{11}\text{B}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	überlagert mit Signal des anderen Isomers
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2425 (w, br, BH); 2399 (w, br, BH); 2299 (w, br, PH); 1917 (s, CO); 1827 (s, CO);
<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2417 (w, br, BH); 2388 (w, br, BH); 2320 (w, br, PH); 2299 (w, sh, PH); 1919 (s, CO); 1821 (s, br, CO);
<b>MS</b> (EI, 70 eV)	$m/z = 409.3$ ( $[\text{M}]^+$ , 100 %); 381.2 ( $[\text{M}]^+ - \text{CO}$ , 39 %); 353.2 ( $[\text{M}]^+ - 2\text{CO}$ , 25 %); 105.1 ( $[\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3]^+$ , 4 %); 72.1 ( $[\text{BH}_2\text{NMe}_3]^+$ , 33 %); 59.1 ( $\text{NMe}_3^+$ , 42 %);
<b>EA</b>	berechnet: C 29.23 %; H 4.66 %; N 3.41 % gefunden: C 29.68 %; H 4.67 %; N 3.32 %

## 4.5 Die Synthese von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$ **3** und $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_3]$ **4**

Zu einer Lösung von 47 mg (0.45 mmol)  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in 5 ml THF werden 5 ml einer THF-Lösung von 110 mg (0.45 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}]$  gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Durch anschließende Lagerung bei  $-28$  °C kann **4** ausgefällt werden. Nach Abdekantieren der Reaktionslösung und Umkristallisation des hellgelben Feststoffes aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  kann **4** analysenrein in Form hellgelber Blöcke erhalten werden. Durch Einengen der abdekantierten Reaktionslösung bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei  $-28$  °C kann **3** in Form gelber Nadeln erhalten werden.

Ausbeute von **3**: 62 mg (42 %)

Analytische Daten von **3**:

NMR-Daten bei 300 K:

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = -6.11 (s, br, *cis*-MoH);  
 -6.19 (s, br, *trans*-MoH); 2.72 (s, NMe<sub>3</sub>, 9H);  
 3.21 (dm, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 295 Hz, PH<sub>2</sub>, 2H);  
 5.10 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, 5H);

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = -130.0 (br, PH<sub>2</sub>);

**<sup>31</sup>P-NMR** (300 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = -130.0 (t, br, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 295 Hz, PH<sub>2</sub>);

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = -7.6 (s, br, BH<sub>2</sub>);

**<sup>11</sup>B-NMR** (300 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) überlagert mit Signal des anderen Isomers

<sup>1</sup>H-NMR-Daten bei 253 K:

*cis*-Isomer:

**<sup>1</sup>H-NMR** (253 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = -6.11 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 72 Hz; MoH, 1H);  
 2.68 (s, NMe<sub>3</sub>, 9H); 5.23 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, 5H);

*trans*-Isomer:

**<sup>1</sup>H-NMR** (253 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = -6.31 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 21 Hz; MoH, 1H);  
 2.72 (s, NMe<sub>3</sub>, 9H);  
 3.18 (dm, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 295 Hz, PH<sub>2</sub>, 2H);  
 5.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, 5H);

<sup>1</sup>H-NMR-Daten bei 213 K:

*cis*-Isomer:

**<sup>1</sup>H-NMR** (213 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = -6.23 (dt, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 72 Hz;  
<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2 Hz; MoH, 1H); 2.65 (s, NMe<sub>3</sub>, 9H);  
 5.22 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, 5H);

*trans*-Isomer:

**<sup>1</sup>H-NMR** (213 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  [ppm] = -6.42 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 21 Hz; MoH, 1H);

	2.69 (s, NMe <sub>3</sub> , 9H)
	3.17 (dm, <sup>1</sup> J <sub>HP</sub> = 295 Hz, PH <sub>2</sub> , 2H);
	5.04 (d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 0.8 Hz, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 5H);
<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2440 (w, BH); 2392 (w, BH); 2295 (w, br, PH); 1925 (s, CO); 1909 (m, sh, CO); 1837 (s, CO); 1802 (m, sh, CO);
<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2414 (w, BH); 2358 (w, BH); 2322 (w, PH); 2292 (w, PH); 1925 (s, CO); 1920 (m, sh, CO); 1834 (s, CO); 1799 (m, sh, CO);
<b>MS</b> (EI, 70 eV)	<i>m/z</i> = 322.9 ([M] <sup>+</sup> , 38 %); 294.9 ([M] <sup>+</sup> -CO, 23 %); 266.9 ([M] <sup>+</sup> -2CO, 21 %); 105.1 ([PH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 3 %); 72.1 ([BH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 37 %); 59.1 (NMe <sub>3</sub> <sup>+</sup> , 25 %);
<b>EA</b>	berechnet: C 37.19 %; H 5.93 %; N 4.43 % gefunden: C 36.83 %; H 6.11 %; N 4.58 %

Ausbeute von 4: 33 mg (15 %, bezogen auf [CpMo(CO)<sub>3</sub>H])

Analytische Daten von 4:

<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = 2.22 (q, br, BH <sub>2</sub> , 6H); 2.24 (dm, <sup>1</sup> J <sub>HP</sub> = 256 Hz, PH <sub>2</sub> , 6H); 2.74 (s, NMe <sub>3</sub> , 27H);
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = -142.3 (br, PH <sub>2</sub> );
<b><sup>31</sup>P-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = -142.3 (t, br, <sup>1</sup> J <sub>PH</sub> = 256 Hz, PH <sub>2</sub> );
<b><sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = -8.0 (s, br, BH <sub>2</sub> );
<b><sup>11</sup>B-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = -8.0 (s, br, BH <sub>2</sub> );

<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2384 (m, BH); 2368 (m, sh, BH); 2292 (m, br, PH); 1898 (s, CO); 1785 (s, br, CO);
<b>MS</b> (FD)	$m/z$ = 497.2 ([M] <sup>+</sup> , 100 %);
<b>EA</b>	berechnet: C 29.13 %; H 7.95 %; N 8.49 % gefunden: C 29.53 %; H 7.71 %; N 8.52 %

## 4.6 Die Synthese von

### [CpMo(CO)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)COCH<sub>3</sub>] **5**

Eine Lösung von 218 mg (0.838 mmol) [CpMo(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>] in 10 ml THF wird mit einer Lösung von 88 mg (0.838 mmol) PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub> in 10 ml THF versetzt und bei Raumtemperatur für 18 h gerührt. Nach Reduktion des Volumens auf circa 5 ml und Aufbewahrung bei -28 °C kann **5** nach drei Tagen in Form von hellgelben Blöcken erhalten werden.

Ausbeute: 129 mg (42 %)

Analytische Daten:

<b><sup>1</sup>H-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = 2.45 (s, CH <sub>3</sub> , 3H); 2.77 (d, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 1.5 Hz, NMe <sub>3</sub> , 9H); 3.30 (dm, <sup>1</sup> J <sub>HP</sub> = 302 Hz, PH <sub>2</sub> , 2H); 5.11 (d, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 1.5 Hz, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 5H);
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = -124.4 (br, PH <sub>2</sub> );
<b><sup>31</sup>P-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = -124.4 (t, br, <sup>1</sup> J <sub>PH</sub> = 268 Hz, PH <sub>2</sub> );
<b><sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = -8.0 (d, br, <sup>1</sup> J <sub>BP</sub> = 47 Hz, BH <sub>2</sub> );
<b><sup>11</sup>B-NMR</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\delta$ [ppm] = -8.0 (td, br, <sup>1</sup> J <sub>BP</sub> = 47 Hz, <sup>1</sup> J <sub>BH</sub> = 106 Hz, BH <sub>2</sub> );
<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2433 (w, BH); 2403 (w, BH); 2305 (w, PH); 1933 (s, CO); 1844 (s, CO); 1589 (m, COCH <sub>3</sub> );

<b>MS</b> (FD)	$m/z = 339.0$ ( $[M]^+ - CO$ , 100%)
<b>EA</b>	berechnet: C 39.48 %; H 5.80 %; N 3.84 % gefunden: C 39.40 %; H 6.01 %; N 3.65 %

#### 4.7 Die Synthese von $[Co_3(CO)_9(\mu_3-PBH_2NMe_3)]$ **6**, $[Co_4(CO)_8(\mu-CO)_2(\mu_4-PBH_2NMe_3)_2]$ **7** und $[Co(CO)_3(PH_2BH_2NMe_3)_2][Co(CO)_4]$ **8**

Zu einer vorgelegten Lösung von 260 mg (0.762 mmol)  $[Co_2(CO)_8]$  in 10 ml Toluol wird langsam eine Lösung von 80 mg (0.762 mmol)  $PH_2BH_2NMe_3$  in 10 ml Toluol zugetropft, wobei es zu einer Gasentwicklung kommt. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h gerührt und danach das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Durch Extraktion des Rückstandes mit Hexan kann eine grüne Lösung der Verbindung  $[Co_3(CO)_9(\mu_3-PBH_2NMe_3)]$  **6** erhalten werden. Der restliche Rückstand des Reaktionsgemisches wird in Dichlormethan aufgenommen, mit wenig Kieselgel versetzt und im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Dieses Gemisch wird auf eine mit Kieselgel und Toluol gepackte Säule (20 cm \* 1 cm) aufgetragen. Mit Toluol kann daraufhin die Verbindung  $[Co_4(CO)_8(\mu-CO)_2(\mu_4-PBH_2NMe_3)_2]$  **7** als rotorange, schmierende Fraktion eluiert werden. Mit Dichlormethan wird  $[Co(CO)_3(PH_2BH_2NMe_3)_2][Co(CO)_4]$  **8** als lange braune Bande erhalten, die ebenfalls sehr stark schmiert.

##### Analytische Daten von $[Co_3(CO)_9(\mu_3-PBH_2NMe_3)]$ **6**:

Ausbeute: 9 mg (3 % bezogen auf  $[Co_2(CO)_8]$ )

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 2362$  (w, BH); 2343 (w, BH); 2081 (m, CO);  
2017 (s, CO); 2007 (sh, s, CO);

**MS** (EI, 15 eV)  $m/z = 531.6$  ( $[M]^+$ , 3 %); 503.6 ( $[M]^+ - CO$ , 7 %);  
475.6 ( $[M]^+ - 2CO$ , 2 %); 447.6 ( $[M]^+ - 3CO$ , 3 %);

419.7 ( $[M]^+ - 4CO$ , 4 %); 391.7 ( $[M]^+ - 5CO$ , 4 %);  
 363.7 ( $[M]^+ - 6CO$ , 2 %); 335.8 ( $[M]^+ - 7CO$ , 2 %);  
 307.8 ( $[M]^+ - 8CO$ , 1 %); 279.8 ( $[M]^+ - 9CO$ , 1 %);

**Evans-Methode**

$$\mu_{eff} = 1.64$$

(298 K,  $C_6D_6$ )

Analytische Daten von  $[Co_4(CO)_8(\mu-CO)_2(\mu_4-PBH_2NMe_3)_2]$  **7**:

Ausbeute: 32 mg (12 % bezogen auf  $[Co_2(CO)_8]$ )

**$^1H$ -NMR** ( $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] = 2.90 (s,  $NMe_3$ , 18H);

**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** ( $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] = 150.3 (br, P);

**$^{31}P$ -NMR** ( $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] = 150.3 (br, P);

**$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** ( $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] = -0.6 (br,  $BH_2$ );

**$^{11}B$ -NMR** ( $d_8$ -THF)  $\delta$  [ppm] = -0.6 (br,  $BH_2$ );

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 2445 (w, BH); 2398 (w, BH);  
 2029 (s, CO); 1998 (s, CO); 1977 (s, CO);  
 1827 (s,  $\mu$ -CO);

**MS** (EI, 15 eV)  $m/z$  = 721.6 ( $[M]^+$ , 0.5 %); 693.6 ( $[M]^+ - CO$ , 0.5 %);  
 665.5 ( $[M]^+ - 2CO$ , 1 %); 637.5 ( $[M]^+ - 3CO$ , 0.5 %);  
 609.7 ( $[M]^+ - 4CO$ , 0.5 %); 581.6 ( $[M]^+ - 5CO$ , 0.5 %);  
 553.4 ( $[M]^+ - 6CO$ , 0.5 %);

**EA** berechnet: C 26.63 %; H 3.07 %; N 3.88 %  
 gefunden: C 26.61 %; H 2.95 %; N 3.68 %

Analytische Daten von  $[Co(CO)_3(PH_2BH_2NMe_3)_2][Co(CO)_4]$  **8**:

Ausbeute: Konnte aufgrund mangelnder Reinheit (Verunreinigung durch **7**) nicht exakt bestimmt werden. (Die Ausbeute beträgt laut  $^{31}P$ -NMR der Reaktionslösung 82 %)

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = 2.76 (s, $\text{NMe}_3$ , 18H); 3.67 (dm, $^1J_{\text{HP}} = 336$ Hz, $\text{PH}_2$ , 4H);
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -119.6 (br, $\text{PH}_2$ );
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -119.6 (t, br, $^1J_{\text{PH}} = 336$ Hz, $\text{PH}_2$ );
<b><math>^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -8.1 (br, $\text{BH}_2$ );
<b><math>^{11}\text{B-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -8.1 (br, $\text{BH}_2$ );
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2447 (m, BH); 2412 (m, BH); 2347 (w, PH); 2000 (s, CO); 1889 (s, CO);
<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2435 (m, BH); 2390 (m, BH); 2301 (w, PH); 1992 (s, CO); 1897 (s, CO);
<b>MS</b> (HR-ESI)	<b>Kation:</b> $m/z = 353.0930$ ( $[\text{M}]^+$ ); $325.0982$ ( $[\text{M}]^+ - \text{CO}$ ); $297.1034$ ( $[\text{M}]^+ - 2\text{CO}$ ); $269.1092$ ( $[\text{M}]^+ - 3\text{CO}$ ); <b>Anion:</b> $m/z = 170.9130$ ( $[\text{M}]^-$ ); $142.9186$ ( $[\text{M}]^- - \text{CO}$ ); $114.9233$ ( $[\text{M}]^- - 2\text{CO}$ );

## 4.8 Die Synthese von

### $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\text{CO})_4]$ **9**

Zu einer Lösung von 93 mg (0.19 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  in 15 ml Toluol wird unter Rühren eine Lösung von 20 mg (0.19 mmol)  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in 15 ml Toluol getropft. Die Lösung wird für 16 Stunden gerührt, wobei wenig unlöslicher dunkelroter Feststoff ausfällt. Die Reaktionslösung wird über Kieselgur filtriert, im warmen Wasserbad stark eingengt und bei  $-28$  °C gelagert, wobei das Produkt als oranger Feststoff ausfällt. Die Lösung wird abdekantiert und der Feststoff wieder in Toluol gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit Hexan überschichtet. Nach Durchmischung beider Lösungen kann **9** in Form oranger Plättchen erhalten werden.

Ausbeute Rohprodukt: 72 mg (70 %)

Ausbeute: 31 mg (31 %)

Analytische Daten:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = -12.28 (d, $^2J_{\text{HP}} = 30$ Hz, 1H) 2.93 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $\text{NMe}_3$ , 9H); 4.37 (d, $^1J_{\text{HP}} = 268$ Hz, PH, 1H); 5.11 (s, $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H); 5.07 (s, $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H);
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 54.9 (br, PH);
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = 54.9 (d, br, $^1J_{\text{PH}} = 268$ Hz, PH);
<b><math>^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = -3.4 (d, br, $^1J_{\text{BP}} = 51$ Hz, $\text{BH}_2$ );
<b><math>^{11}\text{B-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta$ [ppm] = -3.4 (br, $\text{BH}_2$ );
<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2425 (w, BH); 2376 (w, BH); 2268 (w, PH); 1917 (s, CO); 1852 (m, CO); 1829 (s, CO);
<b>MS</b> (FD)	$m/z = 539.0$ ( $[\text{M}]^+$ , 100 %);
<b>EA</b>	berechnet: C 37.88 %; H 4.30 %; N 2.60 % gefunden: C 37.06 %; H 4.34 %; N 2.19 %

## 4.9 Die Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})(\mu\text{-PH}_2)]_2$ **10**

Eine Lösung von 83 mg (0.790 mmol)  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in 10 ml Toluol wird bei  $-80$  °C zu einer Lösung von 267 mg (0.394 mmol)  $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  in 10 ml Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur kommen lassen, wobei sich die zuerst gelbbraune Lösung nach rotbraun verfärbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der dunkelbraune Rückstand in 1 ml Hexan gelöst und auf eine mit  $\text{SiO}_2$  und Hexan beladene Chromatographiesäule (15 cm \* 1 cm) aufgezogen. Die Verbindung **10** kann mit einem Gemisch aus Hexan/Toluol = 3:1 eluiert werden. Von der erhaltenen tiefroten

Fraktion wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen. Durch Lagerung bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann **10** in Form von schwarzroten Blöcken erhalten werden.

Ausbeute: 27 mg (10 %)

Analytische Daten:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 4.78 (s, CH, 4H); 4.06 (dm, $\text{PH}_2$ , 2H); 1.41 (s, $\text{C}_4\text{H}_9$ , 36H); 1.27 (s, $\text{C}_4\text{H}_9$ , 18H); 1.14 (dm, $\text{PH}_2$ , 2H);
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = $-33.9$ (s, $\text{PH}_2$ );
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = $-33.9$ (tm, br, $^1J_{\text{PH}} \approx 319$ Hz, $\text{PH}_2$ );
<b>IR</b> (Hexan)	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2289 (w, PH); 2255 (w, PH);
<b>MS</b> (FD)	$m/z$ = 650.2 ( $[\text{M}]^+$ , 100 %);

## 4.10 Die Umsetzungen von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$

### 4.10.1 Umsetzung bei Raumtemperatur:

#### Die Synthese von **11**, **12**, **13** und **14**

Eine Lösung von 194 mg (1.848 mmol)  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in 10 ml Toluol wird bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 444 mg (0.923 mmol)  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  getropft. Das Kältebad wird entfernt und das Reaktionsgemisch für 16 h gerührt. Dabei kommt es zu einer Farbänderung von gelbbraun nach grünbraun. Das Reaktionsgemisch wird mit ca. 1 g Kieselgel versetzt und das Toluol am Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit entfernt. Die Chromatographie erfolgt mit Hilfe einer mit Hexan und Kieselgel gepackten Säule (30 cm \* 2 cm). Mit Hexan können zuerst eine extrem schwache gelbe, dann eine ebenso schwache rote Bande bislang unbekannter

Produkte eluiert werden. Mit einem Gemisch Hexan/Toluol = 3:1 kann daraufhin **13** als lilafarbene Fraktion erhalten werden. Bei weiterer Elution mit Hexan/Toluol = 1:1 wird **14** als dunkle lilafarbene schmierende Bande erhalten. Nach einem Wechsel auf reines THF als Lösungsmittel wird eine rote Fraktion von **11** erhalten und zuletzt eine schwarzblaue Fraktion von **12**, die nur knapp nach **11** eluiert.

Die Verbindungen **13** und **14** können in kristalliner Form erhalten werden, indem die von der Chromatographie eluierten Fraktionen bis zur Trockene im Ölpumpenvakuum eingengt werden, der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert wird. Kristalle von **11** werden erhalten, indem der ebenfalls am Ölpumpenvakuum getrocknete Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert wird. Verbindung **12** wird durch Einengen der Fraktion bis zur Trockene, Aufnehmen des Rückstandes in Toluol und Überschichtung mit zwei Teilen Hexan in kristalliner Form erhalten.

#### Analytische Daten von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{PH})(\mu\text{-H})]$ **13**:

Ausbeute: 25 mg (5 % bezogen auf  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ )

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = $-21.73$ (pseudo-t, $^2J_{\text{HP}} \approx 41$ Hz, CoHCo, 1H); 1.73 (s, Cp*, 30H); 1.85 (q, $^1J_{\text{HB}} = 106$ Hz, BH <sub>2</sub> , 4H); 2.67 (dd, $^1J_{\text{HP}} = 283$ Hz; $^3J_{\text{HP}} = 40$ Hz, PH, 2H); 3.74 (dtm, $^1J_{\text{HP}} = 336$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 40$ Hz, PH <sub>2</sub> , 2H);
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 57.4 (br, PH); $-109.9$ (br, PH <sub>2</sub> );
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 57.4 (d, br, $^1J_{\text{PH}} = 283$ Hz, PH); $-109.9$ (t, br, $^1J_{\text{PH}} = 336$ Hz, PH <sub>2</sub> );
<b><math>^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = $-39.3$ (pseudo-t, br, $^1J_{\text{BP}} \approx 60$ Hz, BH <sub>2</sub> );
<b><math>^{11}\text{B-NMR}</math></b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = $-39.3$ (tt, br, $^1J_{\text{BP}} \approx 60$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 106$ Hz, BH <sub>2</sub> );
<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2384 (m, BH); 2348 (m, BH); 2242 (m, PH); 2203 (sh, w, PH);
<b>MS</b> (FD)	$m/z = 512.2$ ( $[\text{M}]^+$ , 100 %);

**EA** berechnet: C 46.92 %; H 7.68 %;  
 gefunden: C 46.99 %; H 7.70 %;

Analytische Daten von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-P})_2]$  **14**:

Ausbeute: 62 mg (16 % bezogen auf  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1.78 (s, Cp\*, 45H);

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1075.9 (s, P);

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1075.9 (s, P);

**MS** (FD)  $m/z$  = 644.2 ( $[\text{M}]^+$ , 100 %);

**EA** berechnet: C 55.90 %; H 7.00 %;  
 gefunden: C 55.82 %; H 7.14 %;

Analytische Daten von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})(\mu_2\text{-PH}_2)]_2$  **11**:

Ausbeute: 15 mg (4 % bezogen auf  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 2.72 (dm,  $\text{PH}_2$ , 2H); 1.85 (s,  $\text{CH}_3$ , 30H);  
 0.94 (dm,  $\text{PH}_2$ , 2H);

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = -32.8 (s,  $\text{PH}_2$ );

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = -32.8 (tm, br,  $^1J_{\text{PH}} \approx 314$  Hz,  $\text{PH}_2$ );

**MS** (FD)  $m/z$  = 454.1 ( $[\text{M}]^+$ , 100 %);

Analytische Daten von [(Cp\*Co)<sub>2</sub>(μ-PHBH<sub>3</sub>)(μ-PHBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)(μ-H)] **12**:Ausbeute: 98 mg (19 % bezogen auf [(Cp\*Co)<sub>2</sub>(μ-η<sup>4</sup>:η<sup>4</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)])

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)                      δ [ppm] = -21.20 (pseudo-t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> ≈ 44 Hz, CoHCo, 1H);  
 1.59 (dm, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 251 Hz, P<sub>b</sub>H<sub>b</sub>, 1H); 1.82 (s, NMe<sub>3</sub>, 9H);  
 1.87 (s, Cp\*, 30H); 2.76 (ddq, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 263 Hz,  
<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 29 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, P<sub>a</sub>H<sub>a</sub>, 1H);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)                      δ [ppm] = -21.33 (t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 44 Hz, CoHCo, 1H);  
 0.54 (q, br, <sup>1</sup>J<sub>HB</sub> = 94 Hz, BH<sub>3</sub>, 3H);  
 1.69 (dm, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 251 Hz, P<sub>b</sub>H<sub>b</sub>, 1H); 1.83 (s, Cp\*, 30H);  
 2.05 (ddq, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 263 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 29 Hz,  
<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, P<sub>a</sub>H<sub>a</sub>, 1H); 2.69 (s, NMe<sub>3</sub>, 9H);

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)                      δ [ppm] = 121.0 (br, P<sub>a</sub>H<sub>2</sub>); 1.3 (br, P<sub>b</sub>H<sub>2</sub>);

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)                      δ [ppm] = 121.0 (d, br, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 263 Hz, P<sub>a</sub>H<sub>2</sub>);  
 1.3 (d, br, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 227 Hz, P<sub>b</sub>H<sub>2</sub>);

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)                      δ [ppm] = -7.9 (d, br, <sup>1</sup>J<sub>BP</sub> = 59 Hz, BH<sub>2</sub>);  
 -30.8 (d, br, <sup>1</sup>J<sub>BP</sub> = 39 Hz, BH<sub>3</sub>);

**<sup>11</sup>B-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)                      δ [ppm] = -7.9 (br, BH<sub>2</sub>);  
 -30.8 (dq, br, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 94 Hz, BH<sub>3</sub>);

**IR** (KBr)                                       $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2414 (w, BH); 2372 (w, BH);  
 2331 (w, BH); 2304 (w, BH); 2259 (w, PH);  
 2233 (w, PH); 2210 (w, PH);

**MS** (FD)                                      *m/z* = 538.3 ([M]<sup>+</sup>, 100 %);

**EA**    berechnet: C 51.25 %; H 8.79 %; N 2.60 %  
 gefunden: C 51.28 %; H 8.56 %; N 2.56 %

## 4.10.2 Thermolyse:

### Die Synthese von **13**, **14** und **15**

Zu einer vorgelegten, auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 343 mg (0.715 mmol)  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  in 10 ml Toluol wird eine Lösung von 150 mg (1.43 mmol)  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in 5 ml Toluol getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Kältebad entfernt, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur kommen lassen und dann für 16 h unter Rückfluss refluxiert. Dabei kommt es zu einer Farbänderung von gelbbraun nach braun. Das Reaktionsgemisch wird mit ca. 1 g Kieselgel versetzt und das Toluol am Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit entfernt. Die Chromatographie erfolgt über eine mit Hexan und Kieselgel gepackte Säule (30 cm \* 2 cm). Mit Hexan wird zuerst eine extrem schwache gelbe Bande bislang unbekannter Produkte eluiert. Mit einem Gemisch Hexan/Toluol = 3:1 kann daraufhin **15** als pinkfarbene Fraktion erhalten werden. Bei weiterer Elution mit demselben Lösungsmittelgemisch wird **13** als lilafarbene Bande erhalten. Nach einem Wechsel auf reines Toluol als Lösungsmittel wird eine dunkle lilafarbene Fraktion von **14** erhalten und zuletzt durch Elution mit reinem THF eine rote Fraktion bislang unbekannter Produkte. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Fraktion zeigt jedoch das Vorliegen mehrerer Verbindungen (12 Signale deren relative Intensitäten in keinen ganzzahligen Verhältnissen zueinander stehen).

**13**, **14** und **15** konnten kristallisiert werden indem das Lösungsmittel der jeweiligen erhaltenen Fraktion am Ölpumpenvakuum bis zur Trockene entfernt wurde, der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und die so erhaltenen Lösungen bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert wurden.

#### Analytische Daten von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-CCH}_3)]$ **15**:

Ausbeute: 5 mg (2 % bezogen auf  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1.66 (s,  $\text{Cp}^*$ , 45H);  
4.44 (s,  $\mu_3\text{-CCH}_3$ , 3H); 16.95 (s,  $\mu_3\text{-CH}$ , 1H);

**MS** (FD)  $m/z$  = 622.3 ( $[\text{M}]^+$ , 100 %);

Analytische Daten von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{PH})(\mu\text{-H})]$  **13**:

siehe 4.10.1.

Ausbeute: 56 mg (15 % bezogen auf  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ )Analytische Daten von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-P})_2]$  **14**:

siehe 4.10.1.

Ausbeute: 63 mg (20 % bezogen auf  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ )

## 4.11 Die Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$ **16**

Zu einer Lösung von 121 mg (0.35 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  in 2 ml Toluol wird unter Rühren und Kühlen auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von 37 mg (0.35 mmol)  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in ebenfalls 2 ml Toluol gegeben. Dabei kommt es zu einer Farbänderung von gelb nach tiefrot. Durch Lagerung dieser Lösung bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  können nach zwei Wochen rote Rauten von **16** erhalten werden.

Ausbeute: Da **16** nur bei tiefen Temperaturen stabil ist, kann keine isolierte Ausbeute ermittelt werden. Aus dem  $^{31}\text{P}$ - und dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist allerdings ersichtlich, dass ein kompletter Umsatz der Edukte zu **16** stattfindet.

Analytische Daten: $^1\text{H-NMR}$  (213 K,  $d_8$ -Toluol) $\delta$  [ppm] = 0.56 (s,  $\text{SiMe}_3$ , 18H);1.47 (s,  $\text{NMe}_3$ , 9H);2.94 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 260\text{ Hz}$ ,  $\text{PH}_2$ , 2H);

5.27 (s, Cp, 10H);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (213 K, $d_8$ -Toluol)	$\delta$ [ppm] = -106.9 (br, $\text{PH}_2$ );
$^{31}\text{P}$ -NMR (213 K, $d_8$ -Toluol)	$\delta$ [ppm] = -106.9 (t, br, $^1J_{\text{PH}} = 260$ Hz, $\text{PH}_2$ );
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (213 K, $d_8$ -Toluol)	$\delta$ [ppm] = -7.4 (br, $\text{BH}_2$ );
$^{11}\text{B}$ -NMR (213 K, $d_8$ -Toluol)	$\delta$ [ppm] = -7.4 (br, $\text{BH}_2$ );

## 4.12 $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_3(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-(PHBHPHBHPHBH}_2\text{NMe}_3))]$

### 17

Zu einer Lösung von 133 mg (0.38 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  in 5 ml Toluol wird bei  $-80$  °C unter Rühren eine Lösung von 40 mg (0.38 mmol)  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in 5 ml Toluol getropft, wobei ein Farbumschlag von gelb nach rot stattfindet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiterem Rühren für 24 Stunden findet ein weiterer Farbumschlag nach lila statt. Durch starkes Einengen der Reaktionslösung und Lagerung bei  $-28$  °C kristallisiert **17** in Form dunkelgrüner Plättchen.

Ausbeute: 42 mg (46 %)

Analytische Daten:

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2384 (m, br, BH); 2301 (m, br, PH);

**MS** (FD)  $m/z = 726.2$  ( $[\text{M}]^+$ , 100 %);

**Evans-Methode**  $\mu_{\text{eff}} = 2.48$

(298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

### 4.13 $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_4(\mu_4\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}(\text{PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{NMe}_3)_2)]$ **18**

Aus der abdekantierten Mutterlauge von **17** konnten nach starkem Einengen, Zugabe von wenig THF und weiterer Lagerung bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  blaue Plättchen von **18** erhalten werden.

Ausbeute: 3 mg (5 %)

### 4.14 $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}(\text{PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{NMe}_3)_2)]$ **19**

Zu einer auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 141 mg (0.405 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  in Toluol wird unter Rühren eine Lösung von 85 mg (0.81 mmol)  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  getropft. Dabei kommt es zu einer Farbänderung von gelb nach rot. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur kommen lassen und 43 Stunden gerührt, wobei ein Farbumschlag nach blau erfolgt. Durch starkes Einengen der Reaktionslösung, Zugabe einiger Tropfen Dichlormethan und Lagerung bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  können blaue Plättchen von **19** erhalten werden.

Ausbeute: 47 mg (35 %)

Analytische Daten:

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2376$  (m, br, BH); 2358 (m, sh, BH);  
2323 (m, sh, BH); 2297 (w, sh, PH);  
2273 (w, sh, PH); 2267 (w, sh, PH);

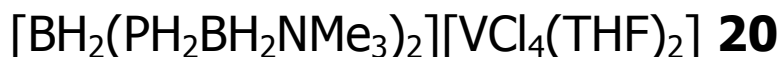
**MS** (FD)  $m/z = 654.4$  ( $[\text{M}]^+$ , 100 %);

**Evans-Methode**  $\mu_{\text{eff}} = 1.81$   
(298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

<b>EA</b>	berechnet für eine Mischung aller drei Solvate: C 48.32 %; H 7.54 %; N 3.93 % gefunden: C 48.11 %; H 7.13 %; N 3.42 %
-----------	--

Verbindung **19** kristallisiert in Form dreier verschiedener Solvate, nämlich mit einem Molekül Dichlormethan bzw. einem Molekül Toluol pro Formeleinheit oder ohne Lösungsmittel. Die vorliegende Elementaranalyse stammt von Kristallen aus einem Dichlormethan/Toluol-Lösungsmittelgemisch. Daher muss vom möglichen Vorliegen aller drei Solvate ausgegangen werden. Werden die erwarteten Werte für eine Mischung aller drei Solvate berechnet und daraus der Mittelwert bestimmt, findet sich eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten.

## 4.15 Die Synthese von



Zu einer Lösung von 306 mg (0.819 mmol)  $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$  in 5 ml THF wird unter Rühren eine Lösung von 86 mg (0.819 mmol)  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  in 2 ml THF getropft und für 6 h gerührt. Daraufhin wird das Volumen der Reaktionslösung auf die Hälfte reduziert und die so erhaltene konzentrierte Lösung in 30 ml Hexan getropft. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Lösung für 1 h bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Der ausgefallene Feststoff kann abfiltriert und am Ölpumpenvakuum getrocknet werden. **20** wird auf diese Weise als hellrosafarbener Feststoff erhalten. Um **20** zu kristallisieren, wird die Reaktionslösung nach dem Einengen mit zwei Teilen Hexan überschichtet.

Ausbeute: Kann nicht angegeben werden, da **20** nicht als Reinsubstanz isoliert werden konnte.

Analytische Daten:

<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	aufgrund des Einflusses des paramagnetischen Anions $[\text{VCl}_4(\text{THF})_2]^-$ können keine Signale detektiert bzw. zugeordnet werden.
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -119.7 (br, $\text{PH}_2$ );
<b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -119.7 (t, $^1J_{\text{PH}} = 341$ Hz, $\text{PH}_2$ );
<b><math>^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -10.6 (d, $^1J_{\text{BP}} = 64$ Hz, $\text{B}_a\text{H}_2$ ); -40.9 (t, $^1J_{\text{BP}} = 68$ Hz, $\text{B}_b\text{H}_2$ );
<b><math>^{11}\text{B-NMR}</math></b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -10.6 (dt, $^1J_{\text{BP}} = 64$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 109$ Hz, $\text{B}_a\text{H}_2$ ); -40.9 (tt, $^1J_{\text{BP}} = 68$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 107$ Hz, $\text{B}_b\text{H}_2$ );
<b>IR</b> (KBr)	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2467 (m, br, BH); 2433 (m, sh, BH); 2402 (m, sh, PH); 2358 (w, sh, PH);
<b>MS</b> (ESI)	Kation: $m/z = 223.0$ ( $[\text{BH}_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2]^+$ , 100 %); Anion: $m/z = 190.7$ ( $[\text{VCl}_4]^-$ , 80 %);

## 5 Kristallstrukturuntersuchungen

### 5.1 Allgemeines

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden entweder an einem Agilent Technologies (früher Oxford Diffraction) Gemini R Ultra Diffraktometer mit Cu- oder Mo-Strahlung aus einer sealed-tube-Röhre und einem Ruby CCD-Detektor oder an einem Agilent Technologies (früher Oxford Diffraction) SuperNova-Gerät mit microfocus-Cu-Quelle und Atlas CCD-Detektor durchgeführt. Es wurde entweder eine semi-empirische<sup>[106]</sup> oder eine analytische<sup>[107]</sup> Absorptionskorrektur durchgeführt. Zur Strukturlösung wurden die Programme SUPERFLIP<sup>[108]</sup>, SIR-92<sup>[109]</sup> und SHELXS-97<sup>[110]</sup> eingesetzt und die Strukturmodelle anschließend mit SHELXL-97<sup>[110]</sup> nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von  $F^2$  verfeinert. Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Schakal angefertigt.<sup>[111]</sup> Falls nicht anders erwähnt, wurden die Wasserstoffatome auf idealisierte Positionen berechnet und isotrop nach dem Reitermodell verfeinert.

## 5.2 [CpV(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)] **1**

Verbindung **1** kristallisiert aus Toluol bei  $-28\text{ °C}$  in Form von gelben Stäben. Das Molekül ist über die kristallographische Spiegelebene mit jeweils 50 % Besetzung fehlgeordnet. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden auf idealisierte Positionen berechnet und mit freier Bindungslänge nach dem Reitermodell isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> BNO <sub>3</sub> PV
Molekulargewicht [g/mol]	304.98
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>
Zelldimensionen	$a = 6.6771(4)\text{ Å}$ $b = 10.1631(7)\text{ Å}$ $\beta = 95.495(5)^\circ$ $c = 10.7480(6)\text{ Å}$ $V = 726.01(8)\text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	2
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.14 x 0.03 x 0.03
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.395
<i>F</i> (000)	316
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.751
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.81155 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe	2913 / 1494 ( $R_{\text{int}} = 0.0239$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1384
Indizierte <i>hkl</i>	$-8 < h < 8, -12 < k < 10, -9 < l < 13$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	4.13 / 73.33 / 73.33
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.962
Daten / Restraints / Parameter	1494 / 0 / 103
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0616, wR_2 = 0.1256$
<i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0564, wR_2 = 0.1214$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.189
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-1.310 / 0.858$

### 5.3 [CpW(CO)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)H] **2**

Verbindung **2** kristallisiert aus THF bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form von hellgelben Blöcken. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden aus der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und auf sinnvolle Bindungslängen restrained (DFIX).

Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> BNO <sub>2</sub> PW
Molekulargewicht [g/mol]	410.88
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>
Zelldimensionen	$a = 6.596(1)\text{ \AA}$ $b = 10.3513(2)\text{ \AA}$ $\beta = 91.885(1)^{\circ}$ $c = 11.0128(2)\text{ \AA}$ $V = 697.40(2)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	2
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.22 x 0.17 x 0.15
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.977
<i>F</i> (000)	392
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	16.487
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.024 / 0.144
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 $\text{\AA}$ )
Gemessene / unabhängige Reflexe	2683 / 1241 ( $R_{\text{int}} = 0.0674$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1200
Indizierte <i>hkl</i>	$-6 < h < 7, -8 < k < 12, -11 < l < 12$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	4.0130 / 65.02 / 65.02
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.996
Daten / Restraints / Parameter	1241 / 7 / 93
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0495, wR_2 = 0.1296$
<i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0489, wR_2 = 0.1283$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.046
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-3.020 / 1.583$

## 5.4 [CpMo(CO)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)H] **3**

Verbindung **3** kristallisiert aus THF bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form farbloser Prismen. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden aus der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> BNO <sub>2</sub> PMo
Molekulargewicht [g/mol]	322.98
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>
Zelldimensionen	$a = 6.0682(3)\text{ \AA}$ $b = 10.3504(6)\text{ \AA}$ $\beta = 92.368(5)^{\circ}$ $c = 11.0264(6)\text{ \AA}$ $V = 691.96(6)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	2
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.3107 x 0.2854 x 0.2002
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.550
<i>F</i> (000)	328
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	8.733
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.157 / 0.364
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 $\text{\AA}$ )
Gemessene / unabhängige Reflexe	2679 / 1259 ( $R_{\text{int}} = 0.0611$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1246
Indizierte <i>hkl</i>	$-4 < h < 7, -11 < k < 12, -12 < l < 12$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	5.87 / 66.50 / 66.50
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.973
Daten / Restraints / Parameter	1259 / 0 / 99
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0420, wR_2 = 0.1122$
<i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0416, wR_2 = 0.1117$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.101
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-1.251 / 1.306$

## 5.5 [Mo(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **4**

Verbindung **4** kristallisiert aus Acetonitril bei  $-28\text{ °C}$  in Form von gelben Blöcken. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden aus der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und mit SADI restraints isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>39</sub> B <sub>3</sub> MoN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	494.74
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>R</i> 3 <i>c</i>
Zelldimensionen	$a = 16.1239(3)\text{ Å}$ $b = 16.1239(3)\text{ Å}$ $c = 16.6502(6)\text{ Å}$ $\gamma = 120^\circ$ $V = 3748.78(17)\text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	6
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.4894 x 0.2391 x 0.1835
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.315
<i>F</i> (000)	1548
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	6.226
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.213 / 0.477
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe	4000 / 1406 ( $R_{\text{int}} = 0.0364$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1403
Indizierte <i>hkl</i>	$-17 < h < 19, -19 < k < 13, -14 < l < 19$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	5.49 / 73.65 / 73.65
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.986
Daten / Restraints / Parameter	1406 / 3 / 95
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0274, wR_2 = 0.0695$
<i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0274, wR_2 = 0.0695$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.052
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-0.434 / 0.587$
Flack Parameter	0.03(2)

## 5.6 [CpMo(CO)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)COCH<sub>3</sub>] **5**

Verbindung **5** kristallisiert aus THF bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form hellgelber Blöcke. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden aus der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert. Das Molekül liegt auf der kristallographischen Spiegelebene und ist über diese mit jeweils 50 % Besetzung fehlgeordnet. Zur Verfeinerung wurden SADI restraints auf die Carbonylgruppen angewendet.

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> BNO <sub>3</sub> PMo
Molekulargewicht [g/mol]	365.02
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Zelldimensionen	$a = 13.6140(2)\text{ \AA}$ $b = 10.1162(2)\text{ \AA}$ $\beta = 90^{\circ}$ $c = 11.9146(2)\text{ \AA}$ $V = 1640.90(5)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.15 x 0.07 x 0.05
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.478
<i>F</i> (000)	744
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.483
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.73767 / 1.0000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 $\text{\AA}$ )
Gemessene / unabhängige Reflexe	3756 / 1518 ( $R_{\text{int}} = 0.0154$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1385
Indizierte <i>hkl</i>	$-13 < h < 16, -11 < k < 11, -10 < l < 14$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	4.93 / 66.42 / 66.42
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.989
Daten / Restraints / Parameter	1518 / 2 / 171
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0268, wR_2 = 0.0632$
<i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0246, wR_2 = 0.0609$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.059
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-0.444 / 0.221$

## 5.7 [Co<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>3</sub>-PBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)] **6**

Verbindung **6** kristallisiert aus Hexan bei –28 °C in Form grüner Plättchen. Die Lagen der B-gebundenen H-Atome wurden aus der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> BCo <sub>3</sub> NO <sub>9</sub> P
Molekulargewicht [g/mol]	531.79
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2/ <i>c</i>
Zelldimensionen	$a = 25.4746(7) \text{ \AA}$ $b = 8.1557(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90.245(2)^\circ$ $c = 19.2783(4) \text{ \AA}$ $V = 4005.28(17) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	8
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.082 x 0.036 x 0.032
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.764
<i>F</i> (000)	2104
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	20.396
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.385 / 0.650
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe	11771 / 6642 ( $R_{\text{int}} = 0.0453$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5466
Indizierte <i>hkl</i>	–31 < <i>h</i> < 29, –9 < <i>k</i> < 6, –23 < <i>l</i> < 16
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	4.59 / 70.83 / 70.83
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.863
Daten / Restraints / Parameter	6642 / 0 / 495
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0687$ , $wR_2 = 0.1580$
<i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0561$ , $wR_2 = 0.1477$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.044
Restelektronendichte $\Delta\rho$	–0.790 / 0.942

## 5.8 [Co<sub>4</sub>(CO)<sub>8</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-PBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)] **7**

Verbindung **7** kristallisiert aus Hexan bei Raumtemperatur in Form rubinroter Prismen. Die Lagen der B-gebundenen H-Atome wurden aus der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	721.64
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	$a = 13.3646(2) \text{ \AA}$ $b = 13.5312(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 14.2417(2) \text{ \AA}$ $V = 2575.46(7) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.1751 x 0.1612 x 0.0777
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.861
<i>F</i> (000)	1440
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	21.4777
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.078 / 0.325
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe	6576 / 2511 ( $R_{\text{int}} = 0.0216$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2181
Indizierte <i>hkl</i>	$-16 < h < 14, -16 < k < 16, -12 < l < 17$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	5.59 / 73.09 / 73.09
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.972
Daten / Restraints / Parameter	2511 / 0 / 172
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0306, wR_2 = 0.0649$
<i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0251, wR_2 = 0.0615$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.055
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.471 / 0.387

## 5.9 $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ **8**

Verbindung **8** wird durch Kristallisation aus einer Toluollösung bei Raumtemperatur in Form brauner Plättchen erhalten. Aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte keine eindeutige Strukturlösung erhalten werden, da es sich um eine modulierte Struktur handelt.

Zellparameter von **8**:

---

$$a = 10.08 \text{ \AA} \qquad \alpha = 107.93^\circ$$

$$b = 11.02 \text{ \AA} \qquad \beta = 97.03^\circ$$

$$c = 15.94 \text{ \AA} \qquad \gamma = 90.90^\circ$$

$$V = 1670 \text{ \AA}^3$$

---

5.10 [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PHBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>4</sub>] **9**

Verbindung **9** kristallisiert aus einer Überschichtung Toluol/Hexan bei Raumtemperatur in Form oranger Plättchen. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden aus der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	721.64
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 8.3195(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 105.996(5)^\circ$ $b = 8.9771(5) \text{ \AA}$ $\beta = 95.905(5)^\circ$ $c = 14.0808(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.250(5)^\circ$ $V = 1004.95(10) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T$ [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.020 x 0.016 x 0.006
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.781
$F(000)$	526
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	11.156
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.66807 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe	6366 / 3816 ( $R_{\text{int}} = 0.0378$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2913
Indizierte $hkl$	$-9 < h < 10, -11 < k < 11, -15 < l < 17$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	3.28 / 73.59 / 67.50
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.980
Daten / Restraints / Parameter	3816 / 6 / 289
$R$ -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0691, wR_2 = 0.1311$
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0522, wR_2 = 0.1246$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.034
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-1.602 / 1.002

## 5.11 [(Cp<sup>'''</sup>Co)(μ-PH<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> **10**

Verbindung **10** kristallisiert aus Hexan bei  $-28\text{ °C}$  in Form schwarzroter Blöcke. Die Lagen der P-gebundenen H-Atome wurden aus der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert, alle anderen auf idealisierte Positionen berechnet und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	
Molekulargewicht [g/mol]	650.64	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 10.5575(8)\text{ Å}$ $b = 12.8236(9)\text{ Å}$ $c = 14.8178(11)\text{ Å}$ $V = 1763.5(3)\text{ Å}^3$	$\alpha = 112.245(7)^\circ$ $\beta = 93.857(6)^\circ$ $\gamma = 104.917(6)^\circ$
Zahl der Formeleinheiten $Z$	2	
Messtemperatur $T$ [K]	123(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.3507 x 0.2767 x 0.0706	
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.225	
$F(000)$	700	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	8.354	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.187 / 0.616	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 Å)	
Gemessene / unabhängige Reflexe	9201 / 5910 ( $R_{\text{int}} = 0.0266$ )	
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4708	
Indizierte $hkl$	$-11 < h < 12, -15 < k < 6, -17 < l < 7$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	3.28 / 66.69 / 66.69	
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.946	
Daten / Restraints / Parameter	5910 / 0 / 345	
$R$ -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0458, wR_2 = 0.0842$	
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0344, wR_2 = 0.0815$	
Goodness-of-fit für $F^2S$	0.939	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-0.314 / 0.379$	

## 5.12 [(Cp\*Co)( $\mu$ -PH<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> **11**

Verbindung **11** kristallisiert aus einer konzentrierten Hexanlösung durch Lagerung bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form rotbrauner Plättchen. Da **11** im Festkörper eine starke Fehlordnung zeigt, konnte aus den Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse keine qualitativ gute Strukturlösung erhalten werden.

Zellparameter von **11**:

---

$$a = 15.1343(5)\text{ \AA} \quad \alpha = 89.957(2)^{\circ}$$

$$b = 16.1984(6)\text{ \AA} \quad \beta = 89.958(2)^{\circ}$$

$$c = 19.4956(5)\text{ \AA} \quad \gamma = 63.288(4)^{\circ}$$

$$V = 4269.3(3)\text{ \AA}^3$$

---

### 5.13 [(Cp\*Co)<sub>2</sub>(μ-PHBH<sub>3</sub>)(μ-PHBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)(μ-H)] **12**

Verbindung **12** kristallisiert bei Raumtemperatur aus einer mit zwei Teilen Hexan überschichteten Toluollösung in Form purpurner Blöcke. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden aus der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert, alle anderen auf idealisierte Positionen berechnet und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>47</sub> B <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> NP <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	539.04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9.43140(10) Å <i>α</i> = 90.00° <i>b</i> = 17.2708(2) Å <i>β</i> = 101.7980(10)° <i>c</i> = 17.0070(2) Å <i>γ</i> = 90.00° <i>V</i> = 2711.71(5) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.5139 x 0.3382 x 0.1830
Röntgenographische Dichte <i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.320
<i>F</i> (000)	1144
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> <sub>Cu-Kα</sub> [mm <sup>-1</sup> ]	10.755
Transmission <i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.096 / 0.355
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart ( <i>λ</i> )	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe	17074 / 4789 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0713)
Unabhängige Reflexe mit [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	4530
Indizierte <i>hkl</i>	-11 < <i>h</i> < 10, -19 < <i>k</i> < 20, -13 < <i>l</i> < 20
Messbereich <i>θ</i> <sub>min</sub> / <i>θ</i> <sub>max</sub> / <i>θ</i> <sub>full</sub> [°]	3.69 / 66.80 / 66.80
Completeness ( <i>θ</i> <sub>full</sub> )	0.994
Daten / Restraints / Parameter	4789 / 0 / 316
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0507, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1255
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0485, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1210
Goodness-of-fit für <i>F</i> <sup>2</sup> <i>S</i>	1.035
Restelektronendichte Δ <i>ρ</i>	-0.477 / 1.026

5.14 [(Cp\*Co)<sub>2</sub>(μ-PHBH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>PH)(μ-H)] **13**

Verbindung **13** kristallisiert aus einer Toluollösung bei –28 °C in Form purpurner Blöcke. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden aus der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert, alle anderen auf idealisierte Positionen berechnet und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>47</sub> B <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> NP <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	511.90
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 10.3915(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 89.819(2)^\circ$ $b = 13.4296(3) \text{ \AA}$ $\beta = 83.837(2)^\circ$ $c = 17.9689(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 89.914(2)^\circ$ $V = 2493.12(9) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.2013 x 0.1150 x 0.0763
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.364
<i>F</i> (000)	1072
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	12.249
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.273 / 0.525
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe	47448 / 9945 ( $R_{\text{int}} = 0.0478$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	9488
Indizierte <i>hkl</i>	–12 < <i>h</i> < 12, –16 < <i>k</i> < 16, –22 < <i>l</i> < 22
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	3.29 / 74.24 / 74.24
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.981
Daten / Restraints / Parameter	9945 / 0 / 579
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0466$ , $wR_2 = 0.1068$
<i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0447$ , $wR_2 = 0.1057$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.121
Restelektronendichte $\Delta\rho$	–0.541 / 0.857

## 5.15 [(Cp\*Co)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-P)<sub>2</sub>] **14**

Verbindung **14** kristallisiert aus einer Toluollösung bei –28 °C in Form lilafarbener Prismen.

Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>45</sub> Co <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	644.39
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>m</i>
Zelldimensionen	$a = 10.70180(10) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 10.70180(10) \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$ $c = 15.6347(4) \text{ \AA} \quad \gamma = 120^\circ$ $V = 1550.72(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	2
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.1598 x 0.1287 x 0.0542
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.380
<i>F</i> (000)	672
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	13.502
Transmission <i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.238 / 0.573
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe	3505 / 1051 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0436)
Unabhängige Reflexe mit [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	959
Indizierte <i>hkl</i>	–11 < <i>h</i> < 9, –13 < <i>k</i> < 12, –18 < <i>l</i> < 17
Messbereich $\theta_{\text{min}}$ / $\theta_{\text{max}}$ / $\theta_{\text{full}}$ [°]	4.77 / 72.78 / 67.50
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.999
Daten / Restraints / Parameter	1051 / 0 / 84
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0563, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1519
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0524, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1461
Goodness-of-fit für <i>F</i> <sup>2</sup> <i>S</i>	1.073
Restelektronendichte Δρ	–0.504 / 0.099

5.16  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-CCH}_3)]$  **15**

Verbindung **15** kristallisiert aus einer Toluollösung bei  $-28\text{ °C}$  in Form pinkfarbener hexagonaler Plättchen. Die CH- und die CCH<sub>3</sub>-Gruppe sind über eine Spiegelebene durch die Co<sub>3</sub>-Ringebene mit jeweils 50 % Besetzung fehlgeordnet.

Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>49</sub> Co <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g/mol]	622.57
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$
Zelldimensionen	$a = 10.6326(1)\text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.6326(1)\text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 15.2606(3)\text{ Å}$ $\gamma = 120^\circ$ $V = 1494.11(4)\text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T$ [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.2222 x 0.1358 x 0.0612
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.384
$F(000)$	656
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	13.011
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.228 / 0.479
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe	5084 / 911 ( $R_{\text{int}} = 0.0238$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	879
Indizierte $hkl$	$-8 < h < 12, -12 < k < 10, -18 < l < 17$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	4.80 / 66.56 / 66.56
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.993
Daten / Restraints / Parameter	911 / 0 / 66
$R$ -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0268, wR_2 = 0.0682$
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0258, wR_2 = 0.0676$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.155
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-0.281 / 0.078$

## 5.17 [Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa)(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)] **16**

Verbindung **16** kristallisiert aus einer Toluollösung bei  $-78\text{ °C}$  in Form roter Rauten. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden auf idealisierte Positionen berechnet und mit freier Bindungslänge nach dem Reitermodell isotrop verfeinert.

Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> BPNSi <sub>2</sub> Ti
Molekulargewicht [g/mol]	453.38
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zelldimensionen	$a = 16.686(2)\text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.7552(8)\text{ Å}$ $\beta = 115.716(15)^\circ$ $c = 17.969(2)\text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 2635.2(6)\text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.457 x 0.074 x 0.073
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.143
<i>F</i> (000)	976
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.227
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.44955 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe	7964 / 4071 ( $R_{\text{int}} = 0.0353$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2618
Indizierte <i>hkl</i>	$-18 < h < 17, -11 < k < 10, -20 < l < 20$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	3.02 / 62.24 / 62.24
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.974
Daten / Restraints / Parameter	4071 / 0 / 255
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0646, wR_2 = 0.1060$
<i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0399, wR_2 = 0.0991$
Goodness-of-fit für $F^2S$	0.879
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-0.456 / 0.420$

5.18  $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_3(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^2:\eta^2\text{-(PHBHPHBHPHBH}_2\text{NMe}_3))]$ **17**

Verbindung **17** kristallisiert aus einer Toluollösung bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  in Form dunkelgrüner Plättchen mit zwei Toluol-Molekülen pro Formeleinheit, von denen eines mit 50 % Besetzung auf zwei Positionen fehlgeordnet ist. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden auf idealisierte Positionen berechnet und mit freier Bindungslänge nach dem Reitermodell isotrop verfeinert.

Summenformel	$\text{C}_{47}\text{H}_{62}\text{B}_3\text{P}_3\text{NTi}_3$
Molekulargewicht [g/mol]	909.93
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Zelldimensionen	$a = 8.1776(1)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.4505(7)\text{ \AA}$ $\beta = 101.254(2)^\circ$ $c = 14.0653(7)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 2307.00(14)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T$ [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.279 x 0.136 x 0.045
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.310
$F(000)$	954
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.540
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.50026 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu ( $1.54178\text{ \AA}$ )
Gemessene / unabhängige Reflexe	27441 / 6973 ( $R_{\text{int}} = 0.0310$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	6732
Indizierte $hkl$	$-9 < h < 9, -22 < k < 22, -16 < l < 15$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	3.02 / 62.24 / 62.24
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.988
Daten / Restraints / Parameter	6973 / 7 / 579
$R$ -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0292, wR_2 = 0.0742$
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0282, wR_2 = 0.0738$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.052
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-0.214 / 0.480$
Flack Parameter	$-0.011(4)$

## 5.19 $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_4(\mu_4\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}(\text{PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{NMe}_3)_2)]$ **18**

Verbindung **18** kristallisiert aus einer THF/Toluol-Mischung bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  in Form blauer Plättchen mit zwei THF-Molekülen pro Formeleinheit. Alle Atome von **18** sind über zwei Positionen mit jeweils 50 % Besetzung fehlgeordnet. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden auf idealisierte Positionen berechnet und mit freier Bindungslänge nach dem Reitermodell isotrop verfeinert.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{92}\text{B}_6\text{P}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}_4$
Molekulargewicht [g/mol]	1243.58
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 20.1211(11)\text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.8470(2)\text{ \AA}$ $\beta = 108.541(4)^\circ$ $c = 22.7628(7)\text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 3407.3(2)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten $Z$	2
Messtemperatur $T$ [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.19 x 0.11 x 0.02
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.212
$F(000)$	1308
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.459
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.70627 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu ( $1.54178\text{ \AA}$ )
Gemessene / unabhängige Reflexe	5860 / 5860 ( $R_{\text{int}} = 0.0000$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4396
Indizierte $hkl$	$-23 < h < 2, -0 < k < 9, -0 < l < 26$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	4.01 / 66.58 / 66.58
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.973
Daten / Restraints / Parameter	5860 / 379 / 577
$R$ -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0594, wR_2 = 0.1436$
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0466, wR_2 = 0.1352$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.029
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-0.253 / 0.369$

5.20  $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-}(\text{PHBH}_2\text{PHBH}_2\text{NMe}_3)_2)]$  **19**

Verbindung **19** kristallisiert aus einer Toluol/Dichlormethan-Mischung bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  in Form blauer Plättchen mit zwei  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekülen pro Formeleinheit. Das Molekül ist über eine Spiegelebene durch die  $\text{N1-N1}'$ -Achse auf zwei Positionen mit jeweils 50 % Besetzung fehlgeordnet. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden auf idealisierte Positionen berechnet und mit freier Bindungslänge nach dem Reitermodell isotrop verfeinert.

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{B}_4\text{Cl}_4\text{P}_4\text{N}_2\text{Ti}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	823.39
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 9.2417(12)\text{ \AA}$ $\alpha = 109.173(10)^\circ$ $b = 10.5557(11)\text{ \AA}$ $\beta = 108.721(9)^\circ$ $c = 11.8009(14)\text{ \AA}$ $\gamma = 97.345(9)^\circ$ $V = 994.2(2)\text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten $Z$	1
Messtemperatur $T$ [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.19 x 0.15 x 0.04
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.175
$F(000)$	428
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.578
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.685 / 0.912
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart ( $\lambda$ )	Cu (1.54178 $\text{\AA}$ )
Gemessene / unabhängige Reflexe	8823 / 3498 ( $R_{\text{int}} = 0.0376$ )
Unabhängige Reflexe mit [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3191
Indizierte $hkl$	$-11 < h < 10, -12 < k < 11, -13 < l < 14$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	4.30 / 66.74 / 62.24
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )	0.994
Daten / Restraints / Parameter	3498 / 25 / 368
$R$ -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0440, wR_2 = 0.1004$
$R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0399, wR_2 = 0.0981$
Goodness-of-fit für $F^2S$	1.110
Restelektronendichte $\Delta\rho$	$-0.320 / 0.527$

Die beiden anderen Solvate von **19** haben folgende Zelldimensionen:

<b>19</b> ohne Lösungsmittel-Molekül		<b>19</b> · 2 Toluol	
$a = 24.92 \text{ \AA}$	$\alpha = 90.04^\circ$	$a = 9.024 \text{ \AA}$	$\alpha = 69.58^\circ$
$b = 9.15 \text{ \AA}$	$\beta = 116.68^\circ$	$b = 10.8357 \text{ \AA}$	$\beta = 76.182^\circ$
$c = 16.72 \text{ \AA}$	$\gamma = 89.85^\circ$	$c = 12.6936 \text{ \AA}$	$\gamma = 84.257^\circ$
$V = 3413 \text{ \AA}^3$		$V = 1129 \text{ \AA}^3$	

5.21 [BH<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][VCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>] **20**

Verbindung **20** kristallisiert bei Raumtemperatur aus einer THF-Lösung, die mit zwei Teilen Hexan überschichtet wird in Form helloranger Plättchen. Die Lagen der P- und B-gebundenen H-Atome wurden aus der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert.

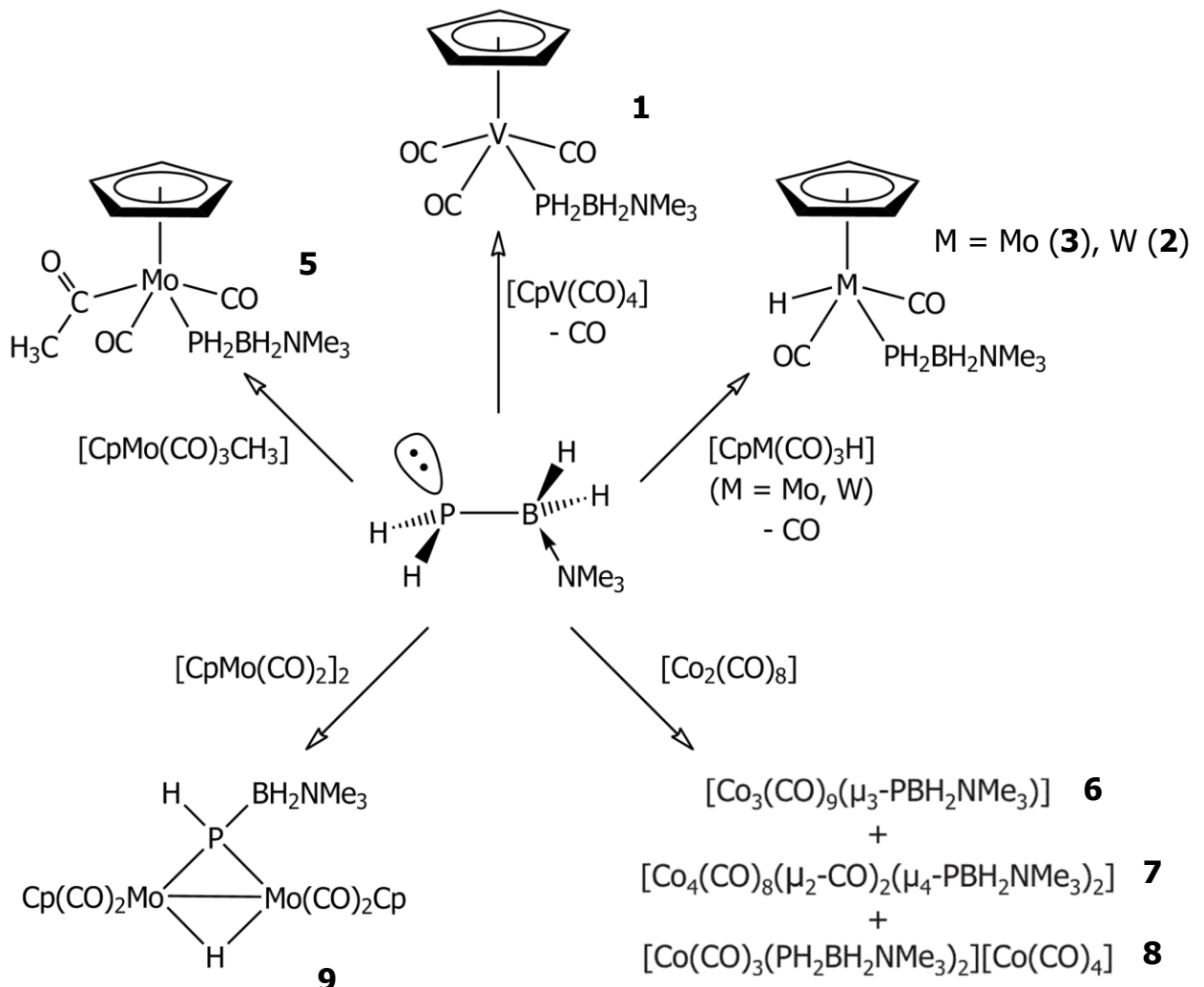
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>44</sub> B <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> V
Molekulargewicht [g/mol]	559.62
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 18.6184(4) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 10.3559(2) Å <i>β</i> = 111.871(2)° <i>c</i> = 15.7514(3) Å <i>γ</i> = 90° <i>V</i> = 2818.44(10) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.2939 x 0.2073 x 0.0646
Röntgenographische Dichte <i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.319
<i>F</i> (000)	1176
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> <sub>Cu-Kα</sub> [mm <sup>-1</sup> ]	7.605
Transmission <i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.245 / 0.627
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart ( <i>λ</i> )	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe	10234 / 5461 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0571)
Unabhängige Reflexe mit [ <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )]	4039
Indizierte <i>hkl</i>	-19 < <i>h</i> < 22, -9 < <i>k</i> < 12, -19 < <i>l</i> < 18
Messbereich <i>θ</i> <sub>min</sub> / <i>θ</i> <sub>max</sub> / <i>θ</i> <sub>full</sub> [°]	4.98 / 73.11 / 67.50
Completeness ( <i>θ</i> <sub>full</sub> )	0.998
Daten / Restraints / Parameter	5461 / 0 / 299
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0657, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1336
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0483, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1196
Goodness-of-fit für <i>F</i> <sup>2</sup> <i>S</i>	0.736
Restelektronendichte <i>Δρ</i>	-0.430 / 0.904

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig das Reaktionsverhalten von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  gegenüber Übergangsmetallkomplexen untersucht.

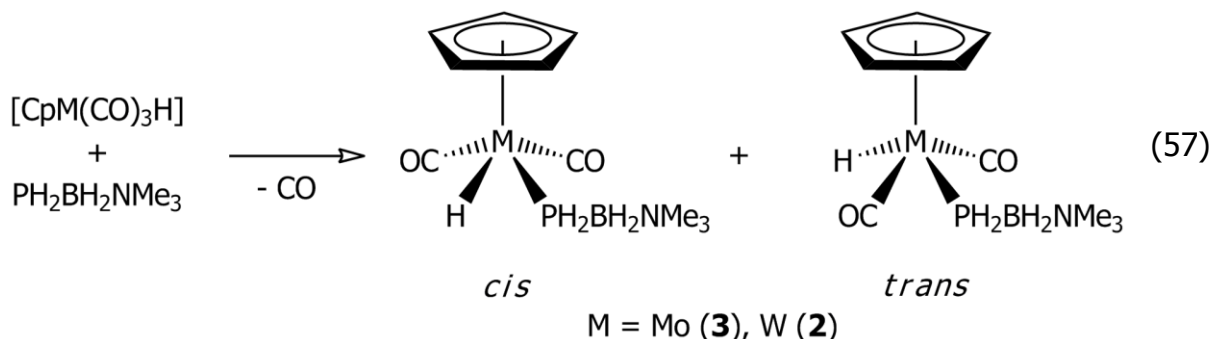
### 6.1 Umsetzungen mit Carbonylkomplexen

Im ersten Teil der Arbeit konnte anhand zahlreicher Umsetzungen von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit Carbonylkomplexen gezeigt werden, dass sich  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  wie ein klassisches primäres Phosphan verhält (Abbildung 67).



**Abbildung 67:** Übersicht der Reaktionen von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit ÜM-Carbonylkomplexen.

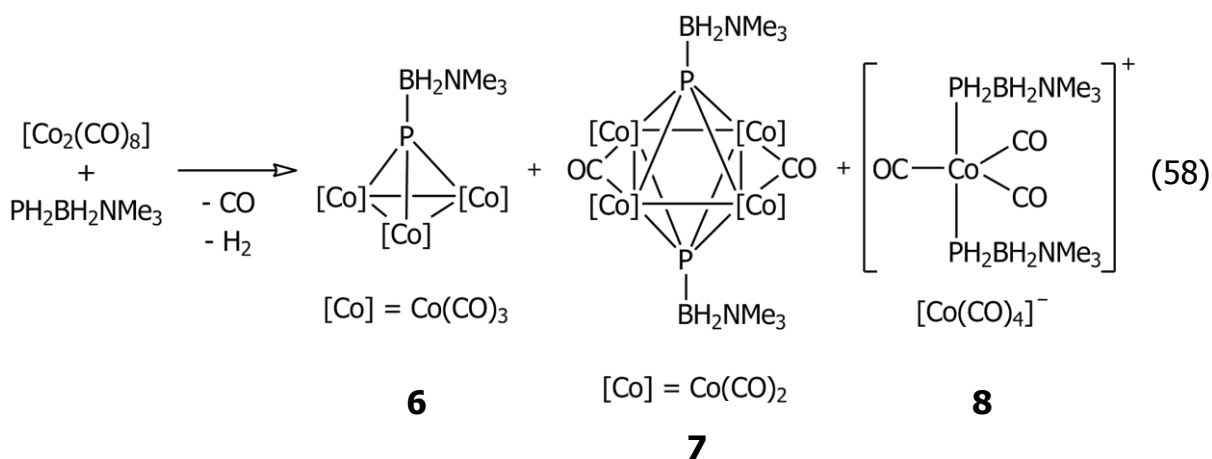
Die Umsetzungen von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit den Hydrid-Komplexen  $[\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) lieferten unter Eliminierung eines Carbonylliganden die Substitutionskomplexe  $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{H}]$  **2** und **3** (Gleichung (57)).



Dabei wurde festgestellt, dass der Molybdän-Komplex **3** bereits bei Raumtemperatur entsteht, während beim Wolfram-Komplex **2** photolytische Bedingungen zu dessen Synthese benötigt werden. Des Weiteren konnte das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen *cis*- und *trans*-Isomer bei beiden Komplexen beobachtet und NMR-spektroskopisch näher untersucht werden. Außerdem konnten **2** und **3** kristallisiert werden. Dadurch konnten erstmals Komplexe des Typs  $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{R})\text{H}]$  mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Im Falle des Methyl-substituierten Molybdänkomplexes  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$  kam es bei der Umsetzung mit  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  jedoch nicht zur Eliminierung eines CO-Liganden, sondern zur Migration der  $\text{CH}_3$ -Gruppe auf einen CO-Liganden unter Bildung des Produktes  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)\text{COCH}_3]$  **5**.

Aus der Reaktion von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  mit dem zweikernigen Komplex  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  konnten erstmalig Cluster-artige Produkte (**6** und **7**) neben einem ionischen Produkt (**8**) erhalten, voneinander getrennt und isoliert werden (Gleichung (58)).



Bei der Umsetzung von  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  und  $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$  unter photolytischen Bedingungen kam es ebenfalls unter Eliminierung eines Carbonylliganden zur Bildung von  $[\text{CpV}(\text{CO})_3(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  **1**.

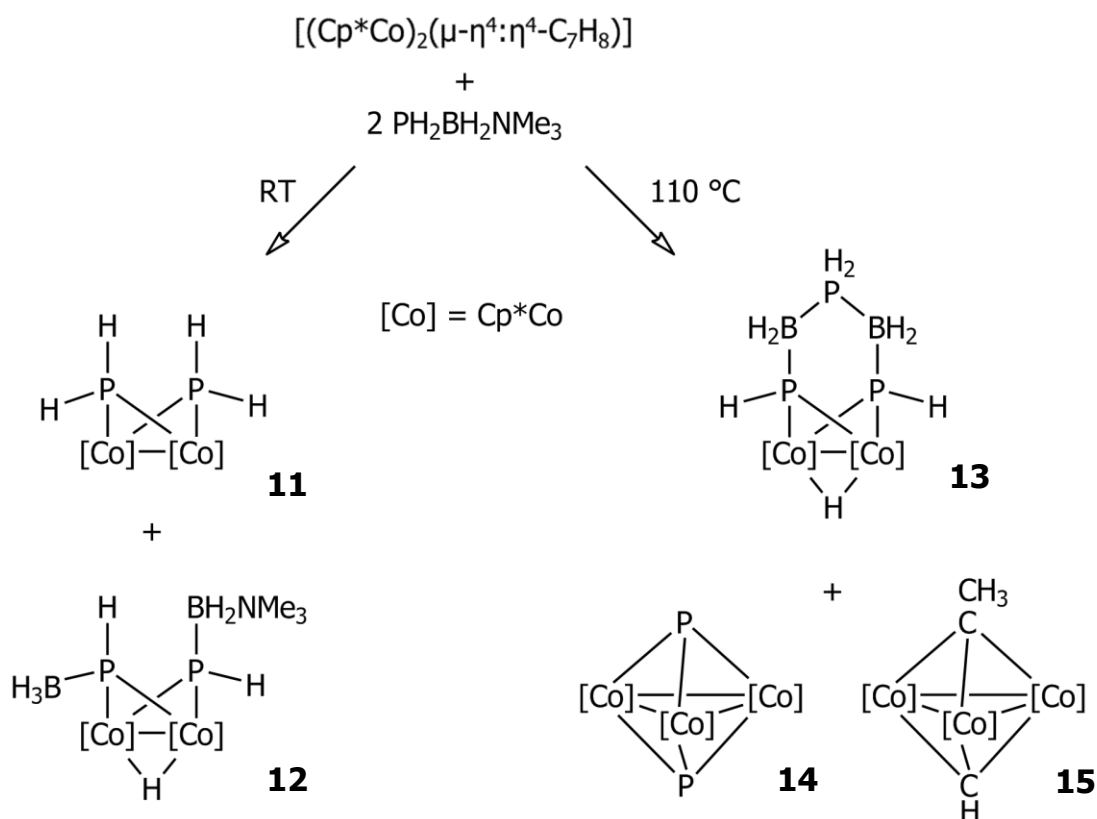
Eine oxidative Addition einer P–H-Funktion des Phosphanylborans an eine M–M-Dreifachbindung hingegen konnte bei der Umsetzung mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  erhalten werden. Dabei entstand der  $\text{PHBH}_2\text{NMe}_3$ - und H-verbrückte zweikernige Molybdän-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\text{CO})_4]$  **9**.

Alle dargestellten Komplexe konnten vollständig spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden.

## 6.2 Umsetzungen mit ÜM-Komplexfragmenten

### 6.2.1 Verwendung von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ als Reaktionspartner für $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$

Aus der Reaktion zwischen Phosphanylboran und dem Tripledecker-Komplex  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ , welcher die reaktive 14-Valenzelektronenspezies  $[\text{Cp}^*\text{Co}]$  freisetzt, konnten je nach Reaktionstemperatur verschiedene Produkte erhalten werden (Abbildung 68).



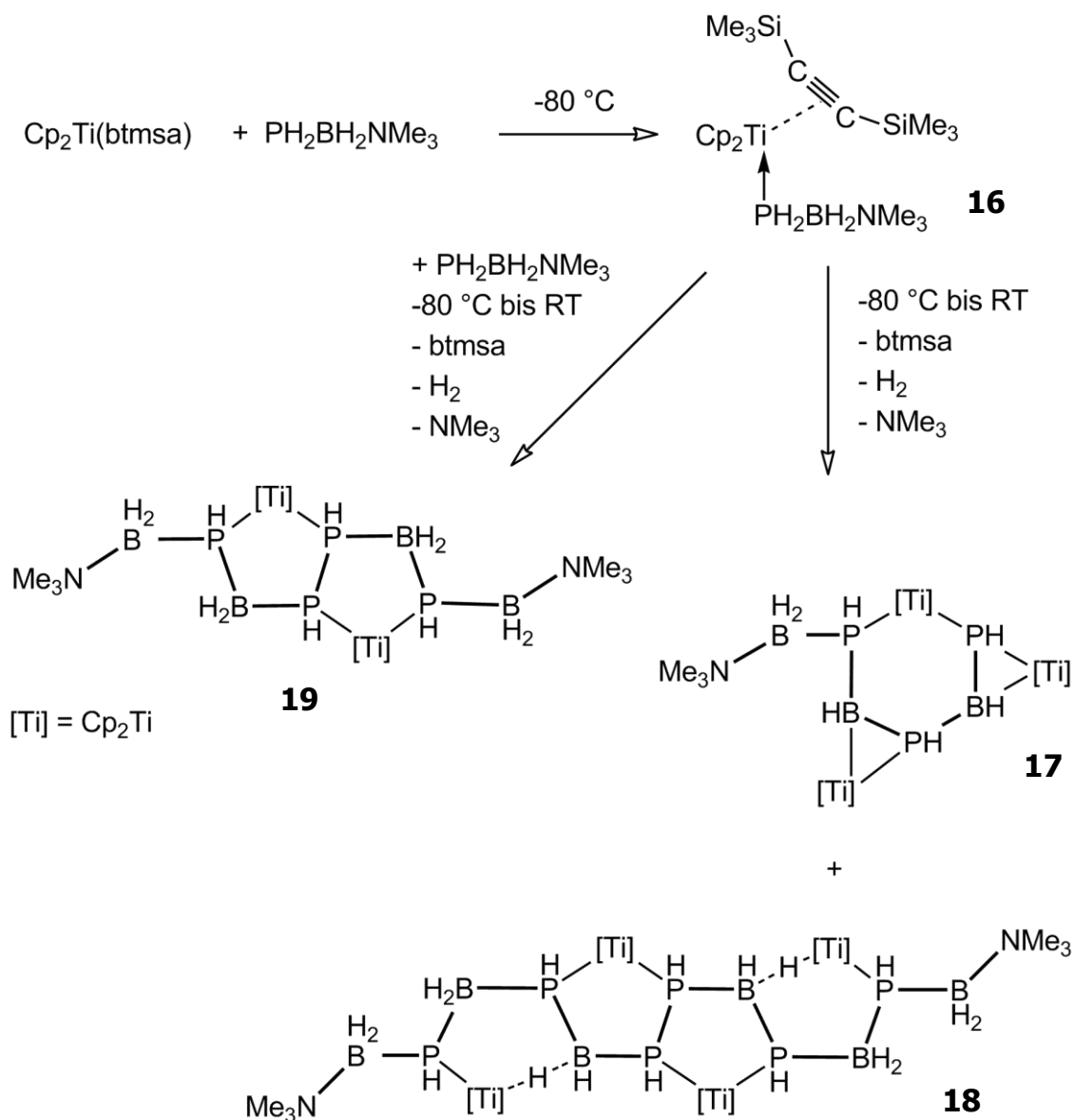
**Abbildung 68:** Übersicht der aus der Reaktion bei Raumtemperatur und der Thermolyse-Reaktion von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  erhaltenen Produkte.

Aus der Reaktion bei Raumtemperatur konnte neben der Verbindung **11** als klares Hauptprodukt der Komplex **12** erhalten werden. Bei der Thermolyse-Reaktion hingegen kam es durch die harschen Reaktionsbedingungen zu vielfältigen Bindungsbrüchen und -knüpfungen unter Bildung der Komplexe **13**, **14** und **15**.

Unter den Produkten dieser beiden Reaktionen befinden sich sowohl dreikernige Cluster (**14** und **15**) als auch zweikernige Komplexe (**11**, **12** und **13**). Alle Verbindungen konnten strukturell und spektroskopisch charakterisiert werden. Besonders hervorzuheben ist die, bei der Thermolyse entstandene Verbindung  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{PH})(\mu\text{-H})]$  **13**. Sie enthält einen außergewöhnlichen, ausschließlich wasserstoffsubstituierten, oligomeren Gruppe-13/15-Liganden. Dieser ist nach dem momentanen Kenntnisstand der Literatur der erste seiner Art. Dieses Ergebnis zeigt, dass  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  eine reizvolle Schlüsselverbindung zur Darstellung höher aggregierter Gruppe-13/15-Liganden ist.

## 6.2.2 Verwendung von in situ generiertem $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ als Reaktionspartner für $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$

Die Umsetzung von Phosphanylboran mit der  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Quelle  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  lieferte je nach Stöchiometrie der Edukte unterschiedliche paramagnetische Produkte (Abbildung 69).



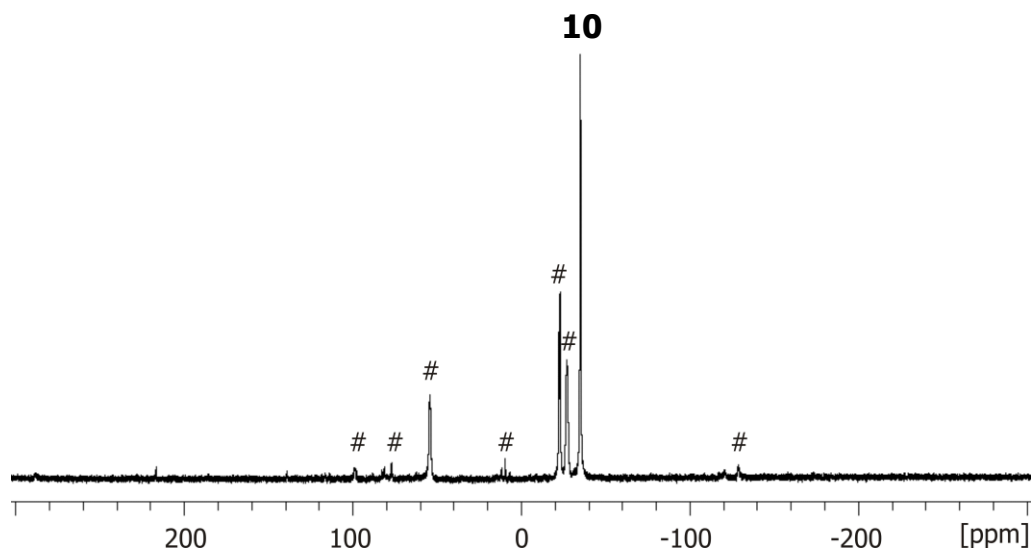
**Abbildung 69:** Übersicht über die aus der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  erhaltenen Produkte.

Die zuerst entstehende, nur bei tiefen Temperaturen stabile Zwischenstufe  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$  **16** konnte strukturell und über Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass bei höheren

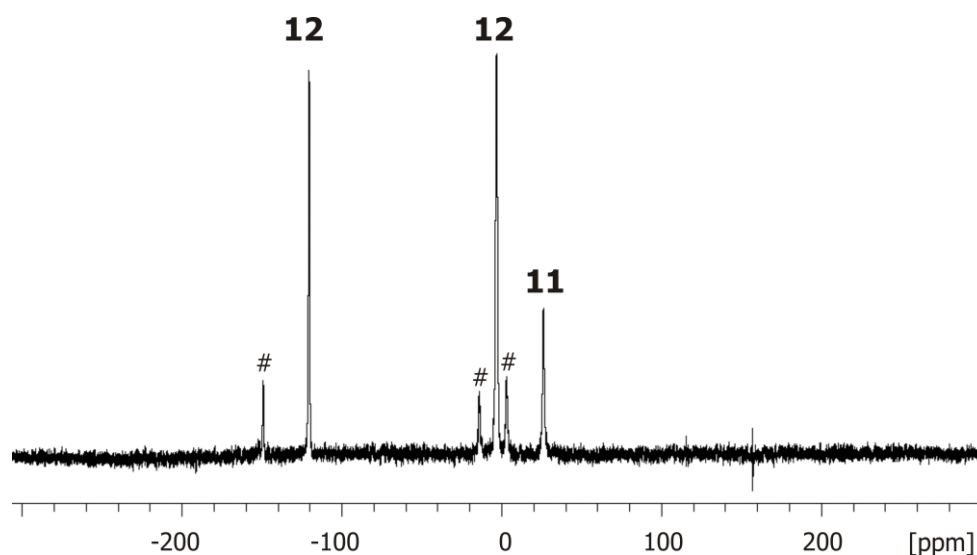


## 7 Anhang

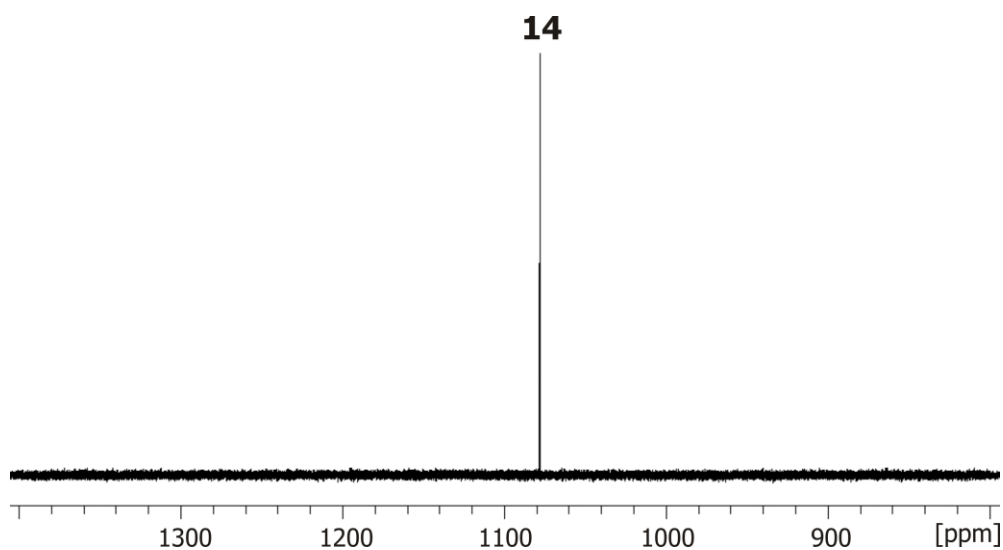
### 7.1 NMR-Spektren



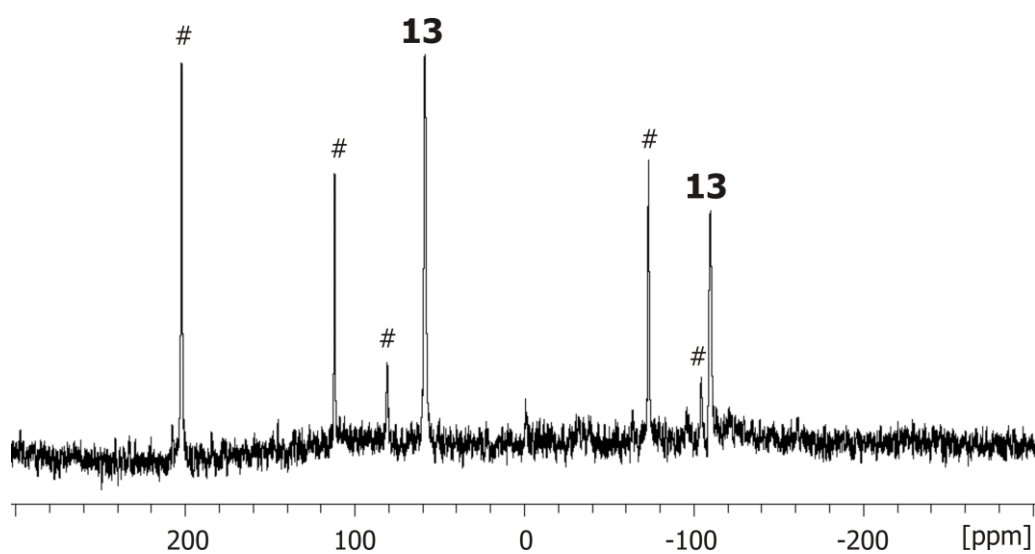
**S1:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Nicht identifizierte Verbindungen sind mit # gekennzeichnet.



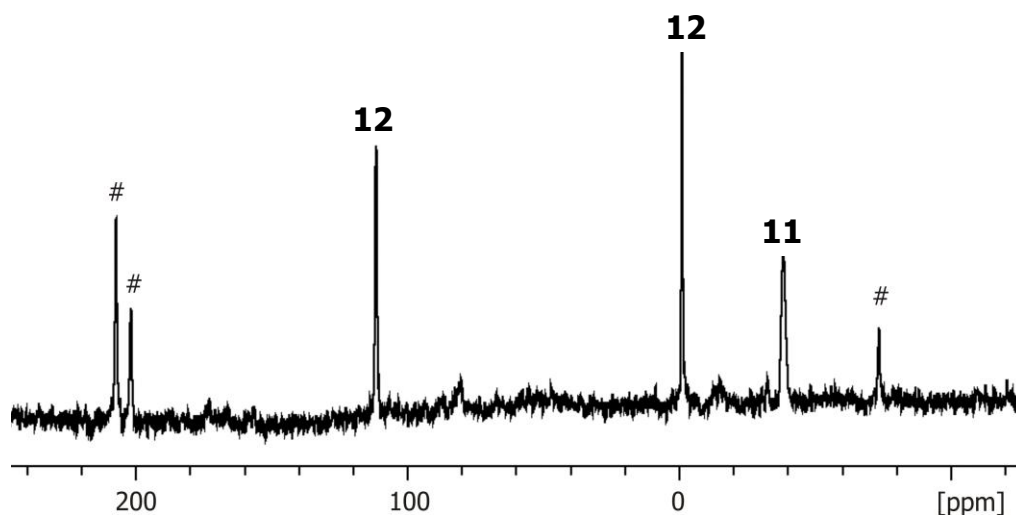
**S2:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Nicht identifizierte Verbindungen sind mit # gekennzeichnet.



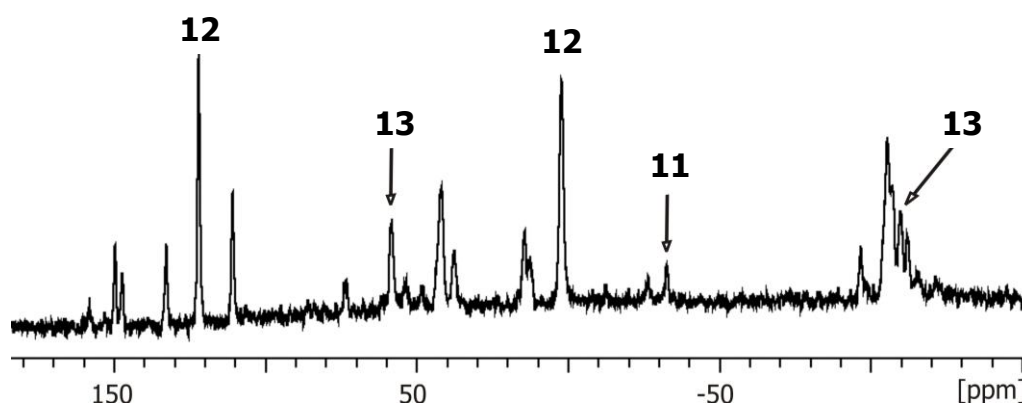
**S3:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  nach der Thermolyse bei 110 °C ( $T = 300 \text{ K}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).



**S4:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$  und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  nach der Thermolyse bei 110 °C ( $T = 300 \text{ K}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Nicht identifizierte Verbindungen sind mit # gekennzeichnet.



**S5:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Thermolyse von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_3)(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\mu\text{-H})]$  **12** ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Nicht identifizierte Verbindungen sind mit # gekennzeichnet.



**S6:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Thermolyse von  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-PHBH}_3)(\mu\text{-PHBH}_2\text{NMe}_3)(\mu\text{-H})]$  **12** und  $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$  ( $T = 300\text{ K}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Nicht identifizierte Verbindungen sind nicht gekennzeichnet.

## 7.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Soweit nicht anders angegeben, haben die verwendeten allgemeinen Abkürzungen folgende Bedeutung:

btmsa	=	Bis(trimethylsilyl)acetylen	$C_8H_{18}Si_2$
Cp	=	Cyclopentadienyl	$C_5H_5$
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienyl	$C_5(CH_3)_5$
Cp'	=	Tertbutylcyclopentadienyl	$C_5(C_4H_9)H_4$
Cp''	=	1,3-Bis(tertbutyl)cyclopentadienyl	$C_5(C_4H_9)_2H_3$
Cp'''	=	1,2,4-Tris(tertbutyl)cyclopentadienyl	$C_5(C_4H_9)_3H_2$
Cp <sup>Bz</sup>	=	1,2,3,4,5-Pentabenzylcyclopentadienyl	$C_5(CH_2C_6H_5)_5$
EI	=	Elektronenstoß-Ionisation	
ESI	=	Elektronenspray-Ionisation	
Et	=	Ethyl	$-CH_2CH_3$
FD	=	Felddesorptions-Ionisation	
HR	=	Hochauflösung (high resolution)	
Hz	=	Hertz	
<sup>i</sup> Pr	=	<i>iso</i> -Propyl	$-CH(CH_3)_2$
IR	=	Infrarot	
<i>J</i>	=	Kopplungskonstante	
LB	=	Lewis-Base	
LS	=	Lewis-Säure	
M	=	Metall	
Me	=	Methyl	$-CH_3$
<sup>n</sup> Bu	=	<i>n</i> -Butyl	$-C_4H_9$

---

NMR	=	Kernmagnetische Resonanz	
Ph	=	Phenyl	-C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>
ppm	=	parts per million	
RT	=	Raumtemperatur	
<sup>t</sup> Bu	=	<i>tert</i> -Butyl	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
THF	=	Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
ÜM	=	Übergangsmetall	

### 7.3 Indizierung von NMR-Spektren

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
br	breit

Die obigen Abkürzungen wurden auch in Kombination verwendet, so bedeutet z. B. „dt“ Dublett von Triplett.

### 7.4 Indizierung von IR-Spektren

w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter
br	breit

## 7.5 Verzeichnis von nummerierten Verbindungen

- 1** [CpV(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)]
- 2** [CpW(CO)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)H]
- 3** [CpMo(CO)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)H]
- 4** [Mo(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]
- 5** [CpMo(CO)<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)COCH<sub>3</sub>]
- 6** [Co<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>3</sub>-PBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)]
- 7** [Co<sub>4</sub>(CO)<sub>8</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-PBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)]
- 8** [Co(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>]
- 9** [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(μ-H)(μ-PHBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>4</sub>]
- 10** [(Cp<sup>'''</sup>Co)(μ-PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]
- 11** [(Cp\*Co)(μ-PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]
- 12** [(Cp\*Co)<sub>2</sub>(μ-PHBH<sub>3</sub>)(μ-PHBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)(μ-H)]
- 13** [(Cp\*Co)<sub>2</sub>(μ-PHBH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>PH)(μ-H)]
- 14** [(Cp\*Co)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-P)<sub>2</sub>]
- 15** [(Cp\*Co)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CH)(μ<sub>3</sub>-CCH<sub>3</sub>)]
- 16** [Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa)(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)]
- 17** [(Cp<sub>2</sub>Ti)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-(PHBHPHBHPHBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>))]
- 18** [(Cp<sub>2</sub>Ti)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-(PHBH<sub>2</sub>PHBH<sub>2</sub>PHBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]
- 19** [(Cp<sub>2</sub>Ti)<sub>2</sub>(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-(PHBH<sub>2</sub>PHBH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]
- 20** [BH<sub>2</sub>(PH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][VCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>]

## 7.6 Verzeichnis der Abbildungen

- Abbildung 1: Illustration der isoelektronischen Analogie zwischen Kohlenwasserstoffen und Gruppe-13/15-Verbindungen am Beispiel von BN-Verbindungen. .... 6
- Abbildung 2: Struktur motive monomerer Gruppe-13/15-Stammverbindungen ..... 6
- Abbildung 3: Ausschnitte aus dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (unten) und dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (oben) von **1**..... 16

Abbildung 4: Molekülstruktur von <b>1</b> im Festkörper.....	17
Abbildung 5: Die beiden Konstitutionsisomere von <b>2</b> .....	20
Abbildung 6: Hydrid-Bereich des <sup>1</sup> H-NMR-Spektrums von <b>2</b> . .....	22
Abbildung 7: Ausschnitte des <sup>1</sup> H-NMR-Spektrums von <b>2</b> .....	22
Abbildung 8: IR-Spektrum von <b>2</b> in einer KBr-Matrix.....	23
Abbildung 9: Molekülstruktur von <b>2</b> im Festkörper.....	24
Abbildung 10: Ausschnitte aus dem Hydridbereich des <sup>1</sup> H-NMR-Spektrums von <b>3</b> bei verschiedenen Temperaturen in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	27
Abbildung 11: IR-Spektrum von <b>3</b> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . .....	28
Abbildung 12: Molekülstruktur von <b>3</b> im Festkörper.....	29
Abbildung 13: Lewis-Strich-Formel von <b>4</b> mit Veranschaulichung der <i>facialen</i> Anordnung der Liganden. ....	30
Abbildung 14: Molekülstruktur von <b>4</b> im Festkörper.....	33
Abbildung 15: Molekülstruktur von <b>5</b> im Festkörper.....	38
Abbildung 16: Molekülstruktur von <b>6</b> im Festkörper.....	43
Abbildung 17: Valenzstrichformeln der paramagnetischen Verbindung [Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> (μ <sub>3</sub> -PPh)] (links) und der diamagnetischen Verbindung [Co <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> (μ <sub>3</sub> -PW(CO) <sub>5</sub> )] (rechts).....	45
Abbildung 18: Molekülstruktur von <b>7</b> im Festkörper.....	47
Abbildung 19: Ausschnitte aus den <sup>31</sup> P-NMR (links) und <sup>11</sup> B-NMR-Spektren (rechts) von <b>8</b> .....	51
Abbildung 20: <i>Transoide</i> (links) und <i>cisoide</i> (rechts) Anordnung der Cp-Liganden in [Cp <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> (μ-H)(μ-PR <sub>2</sub> )(CO) <sub>4</sub> ]. .....	54
Abbildung 21: Ausschnitte aus den <sup>31</sup> P-NMR- (links) und <sup>11</sup> B-NMR-Spektren (rechts) von <b>9</b> .....	55
Abbildung 22: Molekülstruktur von <b>9</b> im Festkörper.....	56
Abbildung 23: Illustration des Butterfly-artigen Gerüsts von <b>10</b> mit der damit verbundenen magnetischen Nichtäquivalenz der Wasserstoffsubstituenten. ....	59
Abbildung 24: Ausschnitte aus dem <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von <b>10</b> .....	60
Abbildung 25: Ausschnitte aus dem <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}- (unten) und dem <sup>31</sup> P-NMR-Spektrum (oben) von <b>10</b> .....	61
Abbildung 26: Molekülstruktur von <b>10</b> im Festkörper.....	62

Abbildung 27: Illustration des Butterfly-artigen Gerüstes von <b>11</b> mit der damit verbundenen magnetischen Nichtäquivalenz der Wasserstoffsubstituenten. ....	69
Abbildung 28: Ausschnitte aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und dem $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) von <b>11</b> . ....	70
Abbildung 29: Molekülstruktur von <b>11</b> im Festkörper.....	71
Abbildung 30: Illustration des Butterfly-artigen Aufbaus von <b>12</b> .....	72
Abbildung 31: Ausschnitte aus dem $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <b>12</b> .....	73
Abbildung 32: Ausschnitte aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) und dem $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) von <b>12</b> .....	74
Abbildung 33: Signal der $\text{BH}_3$ -Gruppe von <b>12</b> . Ausschnitte aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) und dem $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (oben). ....	75
Abbildung 34: Molekülstruktur von <b>12</b> im Festkörper.....	76
Abbildung 35: Lewis-Strichformel von <b>13</b> mit Bezeichnung der Atome zur Indizierung der NMR-Spektren.....	79
Abbildung 36: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <b>13</b> .....	80
Abbildung 37: Ausschnitte aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) und dem $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) von <b>13</b> inklusive Zuordnung der Signale.....	81
Abbildung 38: Ausschnitte aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) und dem $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (oben) von <b>13</b> .....	82
Abbildung 39: Molekülstruktur von <b>13</b> im Festkörper.....	83
Abbildung 40: linke Seite: ekliptische Anordnung $\text{Cp}^*$ -Liganden in Molekül A, Blick entlang der Bindung $\text{Co}_2\text{--Co}_1$ ; rechte Seite: gestaffelte Anordnung der $\text{Cp}^*$ -Liganden in Molekül B, Blick entlang der Bindung $\text{Co}_3\text{--Co}_4$ . ....	85
Abbildung 41: Lewis-Strichformel von <b>14</b> .....	86
Abbildung 42: Molekülstruktur von <b>14</b> im Festkörper.....	88
Abbildung 43: Lewis-Strichformel von <b>15</b> .....	89
Abbildung 44: Molekülstruktur von <b>15</b> im Festkörper.....	90
Abbildung 45: Postulierter Reaktionsweg zur Bildung von <b>12</b> . ....	93
Abbildung 46: Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von <b>16</b> bei verschiedenen Temperaturen inkl. Halbwertsbreiten $\omega_{1/2}$ ( $d_8$ -Toluol). ....	99
Abbildung 47: Ausschnitte aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und dem $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) der 1:10 Mischung von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ und $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ . ....	102
Abbildung 48: Molekülstruktur von <b>16</b> im Festkörper.....	103

Abbildung 49: Molekülstruktur von <b>17</b> im Festkörper.....	106
Abbildung 50: Illustration der Spindichteverteilung der beiden elektronischen Zustände von <b>17</b> (relative Energien in $\text{kJ mol}^{-1}$ ).....	109
Abbildung 51: Mögliche Beschreibungen von <b>17</b> mit Valenzstrichformeln.....	109
Abbildung 52: Darstellung der Bindungssituation in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R}_2\text{PBR}_2)]$ .....	110
Abbildung 53: Gemessenes IR-Spektrum von <b>17</b> in einer KBr-Matrix (unten) und berechnetes Spektrum des Quartett-Grundzustandes (oben).....	111
Abbildung 54: Gemessenes IR-Spektrum von <b>17</b> in einer KBr-Matrix (unten) und berechnetes Spektrum des Dublett-Zustandes (oben).....	112
Abbildung 55: Molekülstruktur von <b>18</b> im Festkörper.....	114
Abbildung 56: Die beiden geometrieoptimierten Isomere von <b>18</b> . ....	116
Abbildung 57: Valenzstrichformel von <b>18</b> .....	117
Abbildung 58: Molekülstruktur von <b>19</b> im Festkörper.....	118
Abbildung 59: Die beiden geometrieoptimierten Isomere von <b>19</b> . ....	120
Abbildung 60: Mögliche Beschreibungen von <b>19</b> mit Resonanzformeln. ....	121
Abbildung 61: Vergleich des berechneten Spektrums (oben) und des gemessenen Spektrums in einer KBr-Matrix (unten) von <b>19</b> . ....	122
Abbildung 62: Geometrieoptimierte Struktur von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$ .....	124
Abbildung 63: Mögliche Struktur des Intermediates $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)]$ I1 (links) und von <i>McGrady</i> publiziertes Stickstoffanalogon (rechts). ....	124
Abbildung 64: Reaktionsschema stöchiometrischer Reaktionen von $[\text{CpTi}(\text{N}^t\text{Bu}_3)(\text{CH}_2)_4]$ mit $\text{PhPH}_2$ . <sup>[85]</sup> .....	127
Abbildung 65: Ausschnitte aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) und dem $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (oben) von <b>20</b> inklusive Zuordnung der Signale .....	134
Abbildung 66: Molekülstruktur des Kations von <b>20</b> im Festkörper.....	135
Abbildung 67: Übersicht der Reaktionen von $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ mit $\ddot{\text{U}}$ M-Carbonylkomplexen.....	182
Abbildung 68: Übersicht der aus der Reaktion bei Raumtemperatur und der Thermolyse-Reaktion von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ und $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ erhaltenen Produkte.....	185
Abbildung 69: Übersicht über die aus der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ und $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$ erhaltenen Produkte.....	186

## 7.7 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>1</b> .....	17
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>2</b> .....	24
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>3</b> .....	29
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>4</b> .....	33
Tabelle 5: Relative Stabilitäten der <i>trans</i> -Isomere von <b>2</b> und <b>3</b> .....	34
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>5</b> .....	38
Tabelle 7: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] von [CpMo(CO) <sub>2</sub> (PH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> )COCH <sub>3</sub> ] <b>5</b> und [CpMo(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )COCH <sub>3</sub> ] <sup>[48]</sup> .....	39
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>6</b> .....	44
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>7</b> .....	47
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>9</b> .....	56
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>10</b> .....	62
Tabelle 12: Auflistung der aus der Umsetzung von [(Cp*Co) <sub>2</sub> (μ-η <sup>4</sup> :η <sup>4</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )] und PH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> bei Raumtemperatur und anschließender Säulenchromatographie bei Raumtemperatur erhaltenen Fraktionen.....	65
Tabelle 13: Auflistung der aus der Umsetzung von [(Cp*Co) <sub>2</sub> (μ-η <sup>4</sup> :η <sup>4</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )] und PH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> bei Raumtemperatur und anschließender Säulenchromatographie bei -40 °C erhaltenen Fraktionen.....	66
Tabelle 14: Auflistung der aus der Umsetzung von [(Cp*Co) <sub>2</sub> (μ-η <sup>4</sup> :η <sup>4</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )] und PH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> bei 110 °C und anschließender Säulenchromatographie bei Raumtemperatur erhaltenen Fraktionen.....	68
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>12</b> .....	77
Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>13</b> .....	84
Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>14</b> .....	88
Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>15</b> .....	91
Tabelle 19: Thermodynamische Charakteristika von Gasphasenprozessen.....	100
Tabelle 20: Prognostizierte, relative Energien der angeregten Zustände bezogen auf den Grundzustand. ....	101
Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>16</b> .....	103
Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>17</b> .....	107

---

Tabelle 23: Vergleich der gemessenen Wellenzahlen der B–H- und P–H-Schwingungen von <b>17</b> mit den berechneten. ....	112
Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von <b>18</b> . ....	114
Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>19</b> . ....	119
Tabelle 26: Vergleich der gemessenen Wellenzahlen der B–H- und P–H-Schwingungen von <b>19</b> mit den berechneten. ....	123
Tabelle 27: Vergleich der von <i>Schwan</i> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) und <i>Denis</i> (d <sub>8</sub> -Toluol) beschriebenen <sup>31</sup> P-NMR-Daten mit denen der Reaktionslösung von <b>19</b> und CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	130
Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von <b>20</b> . ....	135

## 7.8 Literaturverzeichnis

- [1] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079-4124.
- [2] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Comm.* **2001**, 962-963.
- [3] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048-12049.
- [4] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023-4078.
- [5] H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3321-3323.
- [6] A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 591-594.
- [7] G. Alcaraz, L. Vendier, E. Clot, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 930-932.
- [8] C. J. Stevens, R. Dallanegra, A. B. Chaplin, A. S. Weller, S. A. Macgregor, B. Ward, D. McKay, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3011-3020.
- [9] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 7170-7179.
- [10] H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7208-7220.
- [11] S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 8-12.
- [12] R. W. Rudolph, R. W. Parry, C. F. Farran, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 723-726.
- [13] J. L. Gay-Lussac, *Mem. Phys. Chim. Soc. D'Arcueil* **1809**, 211.
- [14] A. Besson, *Comptes Rendus* **1890**, 516.
- [15] X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4615-4616.
- [16] R. T. Paine, H. Noeth, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 343-379.
- [17] S. Schulz, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 275-278.
- [18] S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1020-1021.
- [19] A. J. Downs, H.-J. Himmel, L. Manceron, *Polyhedron* **2002**, *21*, 473-488.
- [20] U. Vogel, P. Hoemensch, K.-C. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 515-519.
- [21] U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4409-4412.
- [22] K.-C. Schwan, A. Y. Timoskin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4900-4908.
- [23] J. F. Janik, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3561-3566.
- [24] D. A. Atwood, A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 61-67.
- [25] R. L. Wells, *Coordination Chemistry Reviews* **1992**, *112*, 273-291.
- [26] Y. Kumashiro, *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 2933-2947.
- [27] J.-M. Denis, H. Forintos, H. Szelke, L. Toupet, T.-N. Pham, P.-J. Madec, A.-C. Gaumont, *Chem. Comm.* **2003**, 54-55.
- [28] K.-C. Schwan, *Dissertation*, 2006 Regensburg.
- [29] A. Adolf, *Dissertation*, 2007 Regensburg.
- [30] M. Herberhold, A. Pfeifer, W. Milius, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, *628*, 2919-2929.
- [31] M. Schneider, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *121*, 189-198.
- [32] S. Töfke, U. Behrens, *Acta Cryst. C* **1986**, *42*, 161-163.
- [33] A. Bainbridge, P. J. Craig, M. Green, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2715-2718.
- [34] P. Kalck, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 115-121.
- [35] M. Augusta Antunes, S. Namorado, C. G. de Azevedo, M. Amélia Lemos, M. Teresa Duarte, J. R. Ascenso, A. M. Martins, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1328-1336.
- [36] E. T. Papish, F. C. Rix, N. Spetseris, J. R. Norton, R. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12235-12242.
- [37] J. Chatt, G. J. Leigh, N. Thankarajan, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 105-110.
- [38] E. C. Alyea, G. Ferguson, S.-Q. Song, *Acta Cryst. Section C* **1995**, *51*, 2238-2242.

- [39] P. G. Edwards, J. S. Fleming, S. S. Liyanage, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1801-1807.
- [40] J. W. Faller, A. S. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1550-1551.
- [41] J. W. Faller, A. S. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5852-5860.
- [42] M. S. Davies, M. J. Aroney, I. E. Buys, T. W. Hambley, J. L. Calvert, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 330-336.
- [43] T. Campbell, A. M. Gibson, R. Hart, S. D. Orchard, S. J. A. Pope, G. Reid, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 296-305.
- [44] R. Poilblanc, M. Bigorgne, *Bulletin de la Societe Chimique de France* **1962**, 1301-1325.
- [45] K. W. Barnett, P. M. Treichel, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 294-299.
- [46] R. J. Mawby, F. Basolo, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5043-5044.
- [47] I. S. Butler, F. Basolo, R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 2074-2079.
- [48] M. R. Churchill, J. P. Fennessey, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 953-959.
- [49] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Transactions 2* **1987**, S1-S19.
- [50] R. C. Ryan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6904-6906.
- [51] L. Markó, B. Markó, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *14*, L39.
- [52] R. L. De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40B*, 1240-1247.
- [53] H. Beurich, F. Richter, H. Vahrenkamp, *Acta Cryst. Section B* **1982**, *38*, 3012-3016.
- [54] H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer, D. Wolters, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1219-1239.
- [55] H. Beurich, T. Madach, F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1979**, *18*, 690-691.
- [56] D. Fenske, J. Queisser, H. Schottmüller, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, *622*, 1731-1739.
- [57] W. Hieber, H. Schulten, *Z. anorg. allg. Chem.* **1937**, *232*, 17-28.
- [58] W. Hieber, R. Breu, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1259-1269.
- [59] W. Hieber, J. Sedlmeier, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 25-34.
- [60] W. Hieber, J. Sedlmeier, W. Abeck, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 700-710.
- [61] W. Hieber, R. Wiesboeck, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1146-1155.
- [62] W. Hieber, W. Freyer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1230-1234.
- [63] A. Sacco, M. Freni, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1958**, *8*, 566-568.
- [64] O. Vohler, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1161-1164.
- [65] H. Schumann, W. Feldt, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1779-1784.
- [66] M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, R. W. Wegman, *Organomet.* **1984**, *3*, 900-903.
- [67] J. A. McCleverty, A. Davison, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3890-3891.
- [68] E. A. V. Ebsworth, A. P. McIntosh, M. Schroder, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C41-C43.
- [69] M. E. Garcia, V. Riera, M. A. Ruiz, M. T. Rueda, D. Saez, *Organomet.* **2002**, *21*, 5515-5525.
- [70] S. Woodward, M. D. Curtis, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 319-325.
- [71] C. M. Alvarez, M. A. Alvarez, D. Garcia-Vivo, M. E. Garcia, M. A. Ruiz, D. Saez, L. R. Falvello, T. Soler, P. Herson, *Dalton Trans.* **2004**, 4168-4179.
- [72] J. L. Petersen, L. F. Dahl, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6610-6620.
- [73] J. J. Schneider, D. Wolf, C. Janiak, O. Heinemann, J. Rust, C. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1982-1991.
- [74] F. Dielmann, *Dissertation*, 2011 Regensburg.
- [75] L. Chen, D. J. Kountz, D. W. Meek, *Organomet.* **1985**, *4*, 598-601.
- [76] H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 173-188.
- [77] O. J. Scherer, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1910-1916.
- [78] J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 570-572.
- [79] R. B. A. Pardy, G. W. Smith, M. E. Vickers, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 341-346.
- [80] M. E. Smith, R. A. Andersen, *Organomet.* **1996**, *15*, 2680-2682.

- [81] T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9582-9583.
- [82] P. B. Hitchcock, F. M. Kerton, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10264-10265.
- [83] D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Comm.* **2007**, 3297-3299.
- [84] T. Beweries, S. Hansen, M. Kessler, M. Klahn, U. Rosenthal, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 7689-7692.
- [85] J. D. Masuda, A. J. Hoskin, T. W. Graham, C. Beddie, M. C. Fermin, N. Etkin, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8696-8707.
- [86] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organomet.* **2003**, *22*, 884-900.
- [87] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 425-426.
- [88] J. Y. C. Chen, A. A. Martí, N. J. Turro, K. Komatsu, Y. Murata, R. G. Lawler, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14689-14695.
- [89] M. Lacey, C. Macdonald, A. Pross, J. Shannon, S. Sternhell, *Australian Journal of Chemistry* **1970**, *23*, 1421-1429.
- [90] D. G. Dick, D. W. Stephan, *Organomet.* **1991**, *10*, 2811-2816.
- [91] A. Amgoune, S. Ladeira, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6560-6563.
- [92] S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A.-M. Lebuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5307-5313.
- [93] C. N. Muhoro, X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5033-5046.
- [94] C. Kreuder, R. F. Jordan, H. Zhang, *Organomet.* **1995**, *14*, 2993-3001.
- [95] A. Y. Timoshkin, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5668-5678.
- [96] O. Theilmann, M. Ruhmann, A. Villinger, A. Schulz, W. W. Seidel, K. Kaleta, T. Beweries, P. Arndt, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9469-9473.
- [97] D. J. Wolstenholme, K. T. Traboulsee, A. Decken, G. S. McGrady, *Organomet.* **2010**, *29*, 5769-5772.
- [98] J. Ho, D. W. Stephan, *Organomet.* **1991**, *10*, 3001-3003.
- [99] J. Ho, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4595-4597.
- [100] C. Böttcher, H. Schmidt, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 72-76.
- [101] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.
- [102] S. K. Sur, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1989**, *82*, 169-173.
- [103] G. A. Bain, J. F. Berry, *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 532.
- [104] J. J. Schneider, U. Denninger, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 592-595.
- [105] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197-206.
- [106] S. A. CrysAlisPro software system version 1.171.34.34a oder 1.171.34.49, 2010-2011 Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK.
- [107] R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 887-897.
- [108] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, 786-790.
- [109] A. Altomare, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 343-350.
- [110] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, 112-122.
- [111] E. Keller, "SCHAKAL 99 - A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular Graphics" **1997**, Universität Freiburg.

---

---

## Danksagung

Besonders bedanken möchte ich mich bei...

- ★ ...meinem Doktorvater Prof. Dr. M. Scheer für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis machen zu können, die Bereitstellung des interessanten Themas und die stetige Unterstützung meiner Arbeit.
- ★ ...der zentralen Analytik:  
Massenspektrometrie: Hr. Söllner (für die uneingeschränkte Geduld und die Erneuerung der ein oder anderen verstopften Kapillare) und Hr. Kiermaier (für seine Selbstbeherrschung wirklich kein Acetonitril reinzuschütten). Zu guter Letzt ist doch fast alles geflogen ☺  
NMR-Abteilung: Fr. Stühler, Fr. Schramm und Hr. Kastner für viele, viele, viele Scans!  
Elementaranalyse: Hr. Schüller, Fr. Baumann und Fr. Krutina für all die richtigen (und auch die falschen) Analysen.  
Röntgenstrukturanalyse: Dr. Michael Bodensteiner (fürs Bezwingen unzählbarer Fehlorderungen besonders die der Superwurst), Dr. Manfred Zabel (für Kehrbesen, Schauerl und Gemütlichkeit) und Michi, SMMü, Küken und Kathl fürs Aufsetzen und Rechnen! (Hätt ich nie gelernt...)
- ★ ...den Mitarbeitern Karin Kilgert (hält alles am Laufen), Walter Meier (immer das richtige Werkzeug), Manfred Muschiol (fürs Hydrid, die Medizin und die stets aktuellen Neuigkeiten von den beiden Brüdern), Thomas Schottenhammer (Bücher, Bücher, Bücher...), Barbara Treittinger (fürs Passiv-Rauchen für Ex-Raucher), Petra Lugauer (fürs Edukt-Kochen), Liese Ederer (für die Unterhaltung), Nazhia Muschiol (verrückte Kittelverwechslungen, Junge!).
- ★ ...Dr. Gábor Balázs fürs fleißige und geduldige Korrekturlesen.
- ★ ...Prof. Dr. Alexey Timoshkin für die quantenchemischen Rechnungen (vor allem der bösen „open-shell“-Systeme) und die durchgetanzten Nächte im ZAP.
- ★ ...dem ehemaligen Arbeitskreis Wachter: Dr. J. Wachter (IR ist wirklich wichtig), Dr. Biegi (wann is wieder Ärzte-Party?), Dr. Schwarzibär („Christl“), Dr. Proni (Eisenbart).
- ★ ...den Ehemaligen des Arbeitskreises Scheer (in fast willkürlicher Reihenfolge!!): Dr. Connü (für so Vieles!), Dr. Boudi (13-15-Bruchzahl), Dr. Schindlerin (für die

---

scheene Zeit im Labor), Dr. Kuntzi (für die tollen Weizentage und die coolste Bierbrille), Dr. Uri (für die schöne Zeit und viel Hilfestellung) und Dr. Alf (für seine Geduld mit dem Frischling), Dr. Oime (für die gmatliche Zeit und fürs Zelt), Dr. Rasta (fürs Karma und die gute Laune), Dr. Fabü (für die zahlreichen Lehrstuhlchorproben und den Schinken), Dr. Welschi (für den besten Party-Anheiz-Spruch und die Zurückhaltung von Beweismaterial), Dr. Miriam (für gemütlichen Ratsch in der Küche und die angenehme Reisebegleitung nach Wrocław), Dr. Lawrence (für die geilsten Lammspieße), Dr. Kalle (für das Überlassen der 13/15-Chemie), Dr. Hut (fürs Nett-Sein), Dr. Deng (fürs Denglish), Dr. Wegley (fürs Gehen).

- ★ ...den Mitarbeitern des AK Scheer für die schöne Zeit und die einzigartige Arbeitsatmosphäre:

Gábor (für mit Totenkopf versehene Flaschen), SMMü (für den guten Musikgeschmack), Küken (für den Foto-Contest beim Kickern), Kathl (für mehr Dezibel), Moni (fürs Ratschen), Wast (für seine Admin-Fähigkeiten), Claudi (für 17 Tequilas), Sabine (fürs Eisessen), Eva (für ihre soziale Kompetenz), Mia (für Kaffee), Susanne (für die Adresse des Perlengeschäfts), Moartl (fürs Noch-Runter-Kommen), Michi (fürs Nüchtern-Bleiben), Stubi (für die tollen Geburtstagspartys), Bianca (für den gemütlichen Flohmarkttag), Hias (rrrr....), Eric (Pew pew), Mikhail (für seine Anwesenheit im Seminar).

- ★ ...meinen aktuellen und ehemaligen Laborkollegen für das angenehme Arbeitsklima und die viele Toleranz bezüglich der Labormusik (ob Metal oder Schlager): Claudi, Sabine, Andrea, Ulf, Küken.

- ★ ...den hilfreichen Korrekturvorschlägen der Word-Rechtschreibungs-Überprüfung: Reinsubstanz → Gehirnschubstanz; ungepaartes Elektron → unbehaartes Elektron; Dimerisierung → Dämonisierung; u.v.m. ☺

- ★ ...meinen zwei besten Freundinnen Dr. Geli und Dr. Silvia für die schöne Zeit, das Da-Sein und dass sie mich auch unpromoviert gemocht haben.

- ★ ...meinem Schaaatz für die vier schönen Jahre.

- ★ ...meiner Mutter für ihre immerwährende Unterstützung und Liebe.