

**Julius-Maximilians-Universität
Würzburg**

**Übergangsmetall-Bor-Wechselwirkungen
in
Boryl- und Boridkomplexen**

Dissertation

Zur Erlangung des
Naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Vorgelegt von

Thomas Kramer
aus
Erlangen

Würzburg 2015



Übergangsmetall-Bor-Wechselwirkungen
in
Boryl- und Boridkomplexen

Dissertation zur Erlangung des
Naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Vorgelegt von

Thomas Kramer

aus

Erlangen

Würzburg 2015

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am: 10.03.2015

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
3. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Lehmann

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 17.04.2015

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von September 2011 bis Februar 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Base-Stabilized Boryl and Cationic Haloborylene Complexes of Iron

P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, K. Kraft, T. Kramer, K. Radacki
Chem. Eur. J. **2013**, *19*, 13402–13407.

Short Survey of the Chemical Reduction Behavior of the Base-Stabilized Iron Dichloroboryl Complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2(\text{LB})]$

H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, I. Krummenacher, A. K. Phukan
Organometallics **2014**, *33*, 604–606.

Synthesis and characterization of a mercury-containing trimetalloboride

R. Bertermann, H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kramer, A. K. Phukan, A. Vargas, C. Werner
Chem. Commun. **2014**, *50*, 5729–5732.

Crystal structure of $\mu\text{-}1\kappa\text{C}:2(\eta^2)\text{-carbonyl-carbonyl-}1\kappa\text{C-chlorido-}2\kappa\text{Cl-}\mu\text{-chlorido-borylene-}1:2\kappa^2\text{B:B-}[1(\eta^5)\text{-pentamethylcyclopentadienyl}](\text{tricyclohexyl-phosphane-}2\kappa\text{P})\text{-iron(II)-platinum(II) benzene monosolvate}$

H. Braunschweig, T. Kramer
Acta Cryst. **2014**, *E70*, 421–423.

Synthesis of the First Heteroaryl-Substituted Boryl Complexes: Strong Stabilizing Effects of Boron-Aryl π -Conjugation

H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Kramer
Inorg. Chem. **2015**, accepted.

Reaktivität von Dihalogen-Borylkomplexen gegenüber Isonitrilen

A. Hermann
Bachelorarbeit, 2014, Universität Würzburg

Der Nachdruck von Text / Tabellen / Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlages. Das Copyright liegt weiterhin beim entsprechenden Verlag (The Royal Society of Chemistry 2013, American Chemical Society 2014, John Wiley and Sons 2014, IUCr Crystallography Journals 2014).

Meiner Familie

Danksagung

An erster Stelle gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig** für das in mich gesetzte Vertrauen und die Möglichkeit eine Promotion unter optimalen Bedingungen anzufertigen und meine Arbeit auf zahlreichen Konferenzen im In- und Ausland zu präsentieren. Mit deiner ansteckenden Begeisterungsfähigkeit für die Chemie und deiner fortwährenden Hilfsbereitschaft gelang es dir immer mich zu motivieren und weiter voranzubringen! Vielen herzlichen Dank, Holger, für die wissenschaftliche Freiheit und die wirklich schöne Zeit in deinem Arbeitskreis!

Mein ebenso großer Dank gilt Frau **Dr. Katharina Kraft** und Herrn **Dr. Sebastian Östreicher** für die hervorragende Betreuung, Hilfsbereitschaft und Unterstützung beim Einarbeiten in ihre verschiedenen Themengebiete, die die Grundlage für die Ergebnisse in dieser Arbeit lieferten!

Ein weiteres großes Dankeschön gilt **Dr. Krzysztof Radacki** als Laborkollege und Kristallographie-Guru in Personalunion für das Einlernen und diverse Problemlösungen bezüglich Chemie, Theorie und Kristallographie, sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit!

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen aktuellen und ehemaligen Laborpartnerinnen **„Dr.“ Silvia Mozo de la Vieja** und **Dipl. Chem. Katharina Ferkinghoff** für die stets tolle Atmosphäre, sowohl im als auch außerhalb des Labors 211!

Hervorragende Arbeit leistete **Christine Werner** bei der aufwendigen und schwierigen Synthese des „Anions“! Mit dem unaufhörlichen Nachschub an Edukten hat sie einen großen Beitrag zu meiner Arbeit erbracht! *Prima Chrissi!*

Meinem Bachelor-Studenten und AC-Masterpraktikanten **B. Sc. Alexander Hermann** danke ich für seine Begeisterungsfähigkeit und für die ausgezeichnete Zusammenarbeit im Labor!

Dr. Rian Dewhurst, **Dr. William „Bill“ Ewing** und **Dr. Rong Shang** danke ich für die Arbeit und Mühe an den gemeinsamen Publikationen, wie auch Hilfestellungen bei Vorbereitungen zu Posterpräsentationen und Vorträgen!

Dr. Krzysztof Radacki, **Dr. Katharina Kraft** und **Dr. Alexander Damme** danke ich für Röntgenstrukturmessungen und sämtliche Hilfestellungen bei der Einarbeitung in diese Materie, sowie **Dr. Ivo Krummenacher** für die Cyclovoltammetrie- und ESR-Messungen.

Dr. William „Bill“ Ewing, **Dr. Ashwini Phukan**, **Dr. Alfredo Vargas** und **James Mattock** danke ich für die Durchführung quantenchemischer Rechnungen und deren Interpretation.

Kai Hammond danke ich für die Synthese von Edukten und sein umfangreiches, Erheiterungstalent zu mal mehr und mal weniger passenden Gelegenheiten und **Sascha Stellwag-Konertz** für die stete Versorgung mit diversen Verbrauchsmaterialien.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Service-Abteilungen in unserem Institut bedanken:

Bei der NMR-Abteilung um **Dr. Rüdiger Bertermann** und **Marie-Luise Schäfer**, sowie **Dr. Carsten Kollann** für die Messung von, mit unter ungewöhnlichen, NMR-Spektren und Hilfe bei deren Auswertung, bei **Liselotte Michels** und **Sabine Timmroth** für die Messung der Elementaranalysen, beim Glasbläser **Berthold Fertig** für die Anfertigung und Reparatur etlicher Glasgeräte und beim Werkstatt-Team **Alfred Scherzer**, **Manfred Reinhart**, **Alois Ruf** und **Wolfgang Obert** für die Unterstützung im täglichen Laboralltag.

Birgit Zepke, **Sabine Timmroth** und **Cornelia Walter** danke ich für sämtliche organisatorische Tätigkeiten und für die unkomplizierte Zusammenarbeit bei bürokratischen Notwendigkeiten.

Außerdem möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises Braunschweig für die familiäre Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung in Form von Diskussionen, Ideen, Leihgeräten und selbstverständlich für diverse Edukte, mit denen ich Versuche durchführen durfte, bedanken. Unvergessen bleiben natürlich auch die ChemCup Triumphe 2013 und 2014 mit dem **Boron Bandits Team**! Last but not least möchte ich mich natürlich auch bei meinen Trainingspartnern im Krafraum **Dr. Peter Brenner**, **Dr. Sebastian Östreicher**, **M. Sc. Lisa Mailänder** und **M. Sc. Christoph Schneider** für die Ablenkung und Ertüchtigung nach getaner Arbeit bedanken!

Sehr großen Anteil an dieser Arbeit hat meine Familie, ins besondere meine Eltern **Irmtrud** und **Hans Kramer** und meine Tante **Gudrun Brotzer**, die mich bei all meinen Entscheidungen unterstützt und es mir ermöglicht haben, meinen Weg zu gehen, mir in schwierigen Zeiten beigestanden und immer den Rücken frei gehalten haben! Vielen Dank für all eure Hilfe!

Zu guter Letzt danke ich meiner Freundin **Dr. Eva Siedler**, die sich durch die Erstkorrektur meiner Arbeit schlagen musste und daran nicht verzweifelt ist. Aber vor allem für ihre liebevolle Unterstützung und ihre Toleranz gegenüber etlichen meiner Marotten. Vielen Dank für die wunderschöne Zeit mit dir, als Team in jeder Lebenslage!

Abkürzungsverzeichnis

Å	=	Angström = 10^{-10} m	ETS-	=	Extended Transition State-
Ar ^F	=	3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl	NOCV	=	Natural Orbitals for Chemical Valence
Ar ^{Cl}	=	3,5-Dichlorophenyl	exp.	=	experimentell
μA	=	Mikroampere	Fc	=	Ferrocenyl
BDE	=	Bindungsdissoziationsenergie	Fp ₂ [*]	=	(Pentamethyl)cyclopentadienyl- Dicarbonyleisen Dimer
ber.	=	berechnet	FT	=	Fourier-Transformation
br	=	broad/breit	Fur	=	Furanyl
ⁱ Bu	=	<i>iso</i> -Butyl	g	=	Gramm
^t Bu	=	<i>tert</i> -Butyl	°	=	Grad
bzw.	=	beziehungsweise	GOF	=	Goodness of Fit
°C	=	Grad Celsius	Hz	=	Hertz
CAAC	=	1-(2,6-Diisopropylphenyl)- 3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin- 2-yliden	HOMO	=	Highest Occupied Molecular Orbital
ca.	=	circa	^t Bu	=	1,3-Di- <i>tert</i> -Butylimidazol-2- yliden
cal	=	Kalorien	IDipp	=	1,3-Bis-(2,6-Diisopropylphenyl)- imidazol-2-yliden
Cat	=	Catechol	IMe	=	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
CCD	=	Charge-Coupled-Device	IMes	=	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
CCDC	=	Cambridge Crystallographic Data Centre	IR	=	Infrarot
cent	=	Centroid	ITol	=	1,3-Ditolylimidazol-2-yliden
CIF	=	Crystallographic Information File	K	=	Kelvin
cm	=	Zentimeter	kcal	=	Kilocalorien
CO	=	Kohlenstoffmonoxid	L	=	Ligand
Cp	=	Cyclopentadienyl	LB	=	Lewis-Base
Cp'	=	Methylcyclopentadienyl	LUMO	=	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Cp [*]	=	Pentamethylcyclopentadienyl	Lut	=	3,5-Lutidin
Cy	=	Cyclohexyl	M, M'	=	Metall
d	=	Dublett	m	=	Multipllett (NMR)
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie	MBO	=	Mayer's Bond Order
Dipp	=	2,6-Diisopropylphenyl	Me	=	Methyl
dme	=	1,2-Dimethoxyethan	Mes	=	Mesityl
Dur	=	Duryl	mg	=	Milligramm
<i>E</i>	=	Energie	MHz	=	Megahertz
E	=	Hauptgruppenelement			
<i>et al.</i>	=	<i>et alii</i> (lat.: und andere)			
Et	=	Ethyl			

Abkürzungsverzeichnis

min	=	Minute(n)	R	=	beliebiger Substituent (sofern nicht anders angegeben)
mmol	=	Millimol	s	=	Singulett (NMR)
mL	=	Milliliter	sim.	=	simuliert
μL	=	Mikroliter	t	=	Triplett (NMR)
mol	=	Mol	THF	=	Tetrahydrofuran
MOLP	=	Metal Only Lewis Pair	Thio	=	Thiophenyl
mt	=	2-Sulfanyl-1-methylimidazol	TEMPO	=	2,2,6,6-Tetramethyl- piperidinyloxyl
mV	=	Millivolt	<i>trans</i>	=	auf der entgegengesetzten Seite liegend
N_2	=	Stickstoff	V	=	Volt
NacNac	=	$[(\text{NCMe})_2\text{CH}]^-$	vgl.	=	vergleiche
NBO	=	Natural Bond Order	vs.	=	versus
NHC	=	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben	X	=	Halogenid (sofern nicht anders angegeben)
NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance Kernmagnetische Resonanz	z. B.	=	zum Beispiel
Ph	=	Phenyl	ZORA	=	Zeroth-Order Regular Approximation/Näherung nullter Ordnung
pm	=	Pikometer	ZPE	=	Zero Point Energy/ Nullpunktsschwingungsenergie
^{<i>i</i>} Pr	=	<i>iso</i> -Propyl	2c2e	=	zwei-Zentren-zwei-Elektronen
Pyrr	=	Pyrrol			
q	=	Quartett (NMR)			
QTAIM	=	Quantum Theory of Atoms In Molecules/Quantentheorie von Atomen in Molekülen			

Verzeichnis verwendeter Symbole

a	=	Kantenlänge der Elementarzelle	α	=	Winkel der Elementarzelle
b	=	Kantenlänge der Elementarzelle	β	=	Winkel der Elementarzelle
c	=	Kantenlänge der Elementarzelle	γ	=	Winkel der Elementarzelle
<i>J</i>	=	Kopplungskonstante (NMR)	δ	=	Chemische Verschiebung
V	=	Volumen der Elementarzelle	θ	=	Standardabweichung
Z	=	Anzahl unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle	$\tilde{\nu}$	=	Wellenzahl
$\Delta\rho$	=	Deformationsdichte			

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Übergangsmetallkomplexe des Bors.....	2
1.1.1	Übergangsmetall-Borankomplexe.....	3
1.1.2	Übergangsmetall-Borylkomplexe.....	5
1.1.3	Übergangsmetall-Borylenkomplexe.....	16
1.1.4	Übergangsmetall-Boridkomplexe.....	26
2	Zielsetzung	32
3	Ergebnisse und Diskussion	33
3.1	Synthese und Reaktivität von Heteroaryl(halogen)-Borylkomplexen.....	33
3.2	Reaktivitätsuntersuchungen zu Eisenborylkomplexen.....	38
3.2.1	Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (27) mit Lewis-Basen.....	38
3.2.2	Reaktivität der basenstabilisierten Borylkomplexe 106–108	41
3.2.3	Umsetzung von Eisenborylkomplexen mit Isonitrilen.....	50
3.2.4	Reaktivität der insertierten Isonitrilkomplexe 118 und 124	62
3.2.5	Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (27) mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	71
3.3	Reaktivität des anionischen Dimetallo-Boridkomplexes $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^2\text{-B})][\text{Li}(\text{dme})_3]$ (81).....	73
3.3.1	Umsetzung von 81 mit Gruppe 11-Verbindungen.....	74
3.3.2	Reaktivität von 140 und 141	90
3.4	Reaktivität des anionischen Trimetallo-Boridkomplexes 96	94
3.4.1	Umsetzung von 96 mit PCy_3 -stabilisiertem Kupferchlorid.....	94
3.4.2	Umsetzung von 96 mit ITol-stabilisiertem Kupferchlorid.....	95
3.5	Reaktivität von 81 gegenüber Gruppe 12- und Gruppe 15-Verbindungen im Periodensystem.....	98
3.5.1	Umsetzung von 81 mit Gruppe 15-Verbindungen.....	98
3.5.2	Umsetzung von 81 mit Gruppe 12-Verbindungen.....	100
3.6	Synthese von Lewis-basenstabilisiertem Quecksilberdichlorid.....	110
3.6.1	Umsetzung von HgCl_2 mit Lewis-Basen.....	110
3.6.2	Reaktivität von 152–154 und 156	114
3.6.3	Umsetzungen mit dem anionischen Dimetallo-Boridkomplex 81	118
4	Zusammenfassung	121
5	Summary	130

6	Experimentaltteil.....	138
6.1	Allgemeine Ausführungen.....	138
6.1.1	Arbeitstechnik	138
6.1.2	Analytik.....	138
6.1.3	Ausgangsverbindungen	139
6.2	Synthesen und Charakterisierungen	140
6.2.1	Heteroaromatische Eisenborylverbindungen	140
6.2.2	Lewis-Basen-Addukte des Dichloro-Eisenborylkomplexes 27 und deren Reaktivität	145
6.2.3	Isonitril-insertierte-Eisenborylkomplexen und deren Reaktivität	153
6.2.4	Oxidatives Additionsprodukt von 27 und $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	161
6.2.5	Reaktivität anionischer Boridkomplexe gegenüber Münzmetallverbindungen.....	162
6.2.6	Reaktivität von 81 gegenüber Gruppe 15-Verbindungen	171
6.2.7	Reaktivität von 81 gegenüber Verbindungen der Zink-Gruppe	172
6.2.8	Lewis-basenstabilisiertes HgCl_2 und dessen Reaktivität.....	174
7	Anhang.....	181
7.1	Kristallstrukturanalyse	181
7.2	Quantenchemische Berechnungen	199
7.3	Verzeichnis nummerierter Verbindungen	201
8	Literaturverzeichnis	206

1 Einleitung

Durch seine Elektronenkonfiguration ist das Boratom in der Lage, drei kovalente Bindungen auszubilden. Die resultierenden Verbindungen zeichnen sich durch eine sp^2 -Konfiguration am Boratom mit trigonal-planaren Strukturen aus, wobei das p_z -Orbital des Boratoms unbesetzt bleibt. Das Konzept von G. N. Lewis aus dem Jahr 1929,^[1] das 1938^[2] nochmals erweitert wurde, ordnet solche Verbindungen den Lewis-Säuren zu. Lewis-Säuren verfügen über eine Elektronenpaar-Lücke am Zentralatom und können daher als Elektronenpaarakzeptoren fungieren. Bei der Umsetzung einer Lewis-Säure mit einer Lewis-Base, welche laut Definition Elektronenpaardonoren sind, wird als Reaktionsprodukt ein Lewis-Säure-Base-Addukt gebildet. Hierbei koordiniert das „freie Elektronenpaar“ der Lewis-Base an die „Elektronenlücke“/freie Koordinationsstelle der Lewis-Säure unter Ausbildung einer dativen Bindung.^[3-5] Eine Erweiterung zu dem Lewis-Säure-Base-Konzept stellt das HSAB-Konzept von Pearson^[6] dar, welches die Lewis-Säuren bzw. -Basen in „harte“ und „weiche“ Teilchen einteilt. Dabei zeichnen sich „harte“ Teilchen durch eine hohe Ladungsdichte aus und sind daher nur sehr schlecht polarisierbar, wohingegen „weiche“ Teilchen eine geringe Ladungsdichte aufweisen und gut polarisierbar sind.^[6-8] Mithilfe der Molekülorbital-Theorie lässt sich dabei zeigen, dass das Donororbital zu deutlich mehr als 50% zum Molekülorbital der Donor-Akzeptor-Bindung beiträgt und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen weiterhin in der Umgebung des Donoratoms am größten ist. Ein Beispiel für ein typisches Lewis-Säure-Base-Addukt zweier harter Teilchen stellt das Ammin-Boran $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ dar. Der Pfeil repräsentiert eine dative Bindung zwischen diesen zwei Fragmenten und wird ausgehend vom Elektronenpaar-Donoratom zum Elektronenpaar-Akzeptoratom gezeichnet. Die Problematik dieser beiden Konzepte besteht darin, dass eine Quantifizierung der Stärke von Lewis-Säuren und -Basen nicht ohne weiteres möglich ist und lediglich eine Einstufung basierend auf experimentellen Befunden herangezogen werden kann. Daraus folgt, dass sich Reaktionen nur schwer vorhersagen lassen und die Entscheidung, ob ein Molekül kovalent oder dativ gebunden ist, nicht ohne weitere Untersuchungen getroffen werden kann.^[4]

Eine Ausdehnung der beiden Konzepte auf die Basizität von Übergangsmetallen wurde von Shriver, Vaska, Werner und anderen entwickelt, und basiert auf der Wechselwirkung von elektronenreichen Übergangsmetallkomplexen mit Lewis-sauren Verbindungen.^[9-10] Bereits in den 1960er Jahren wurde von Komplexen mit einer Übergangsmetall-Bor-Bindung berichtet in denen die Metall-Bor-Bindung laut den Autoren eine dative Wechselwirkung repräsentiert. Ein Übersichtsartikel von Gilbert, Boocock und Shore aus dem Jahr 1982

berichtete von diversen Komplexen mit M→B-Wechselwirkungen, jedoch beruhten diese Annahmen rein auf den spektroskopischen Ergebnissen ohne Verfügbarkeit röntgenstrukturanalytischer Untersuchungen.^[11-12] Viele dieser postulierten Verbindungen konnten im Verlauf der 1990er Jahre widerlegt werden, wodurch berechnete Zweifel an den Strukturanschlägen der übrigen Komplexe verbleiben.^[13-16] Mit der Aufklärung der Strukturen in diesen Arbeiten und den ersten strukturell charakterisierten Komplexen mit M–B-Bindungen wurde die Grundlage für die, bis zum jetzigen Zeitpunkt andauernden, intensiven Untersuchungen zu borhaltigen Übergangsmetallkomplexen geschaffen.

1.1 Übergangsmetallkomplexe des Bors

Im Jahr 1990 berichteten die Arbeitsgruppen um Baker und Marder^[17] sowie Merola^[18] über die ersten vollständig charakterisierten Übergangsmetallkomplexe mit einer elektronenpräzisen zwei-Zentren-zwei-Elektronen (2c2e-) Bindung zwischen einem Metall- und einem Boratom. Diese Komplexe beinhalten ein Iridiumzentrum, an welches eine BR₂-Einheit koordiniert ist und lieferten den ersten kristallographischen Nachweis einer 2c2e-Übergangsmetall-Bor-Bindung. Nach einem Vorschlag von Braunschweig *et al.* im Jahr 1998 werden Übergangsmetall-Bor-Komplexe mit elektronenpräzisen zwei-Zentren-zwei-Elektronen- (2c2e-) Bindungen nach der Koordinationszahl des Boratoms und der Anzahl der Metall-Bor-Bindungen klassifiziert.^[19] Im Jahr 2001 wurde diese Einteilung mit zunehmender Aufklärung neuartiger Übergangsmetall-Bor-Verbindungen erweitert (**Abbildung 1**).^[20]

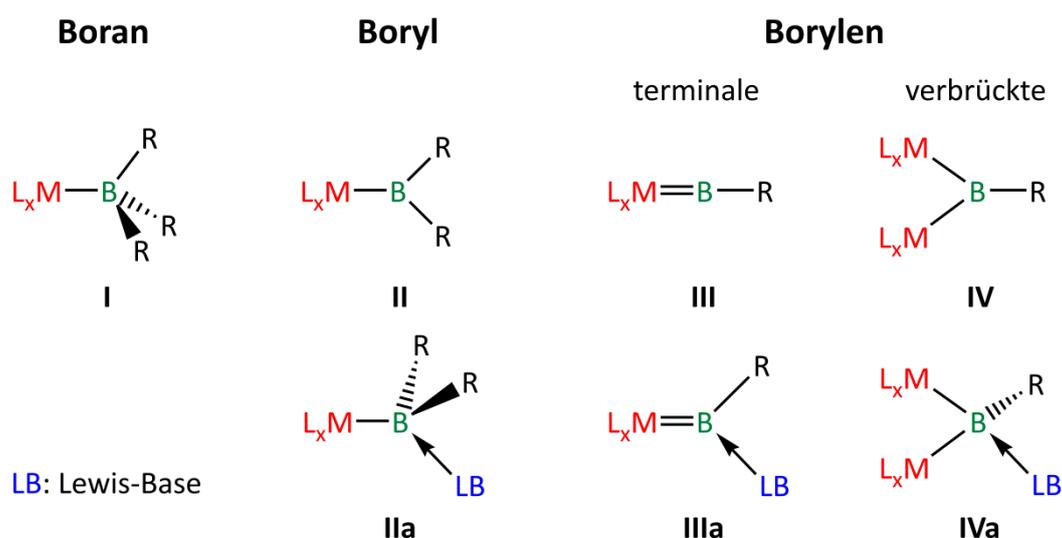


Abbildung 1: Boran- (**I**), Boryl- (**II**), terminale Borylen- (**III**) und verbrückte Borylenkomplexe- (**IV**) sowie deren Lewis-Säure-Base-Addukte (**IIa-IVa**).

Mit dem steigenden Forschungsinteresse an diesen Substanzklassen hat sich nicht nur die Zahl der synthetisierten Verbindungen erheblich vergrößert, vielmehr konnten auch neuartige Metall-Bor-Bindungsmodifikationen nachgewiesen werden. Von besonderem Interesse ist die Klasse der Boridkomplexe in denen das Boratom ausschließlich durch Metallatome koordiniert ist und keine anderen Substituenten aufweist (**Abbildung 2**).^[21–22]

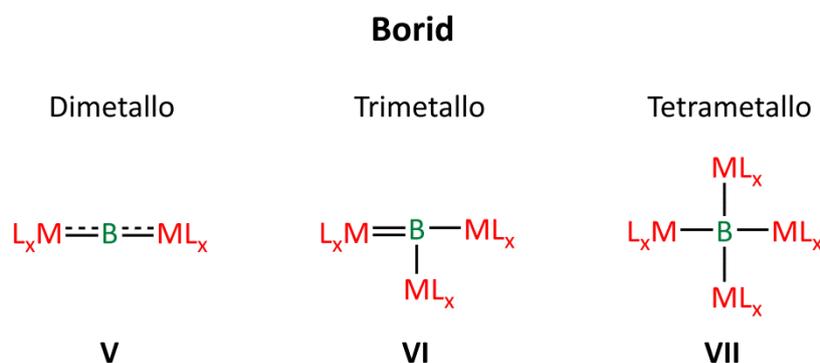
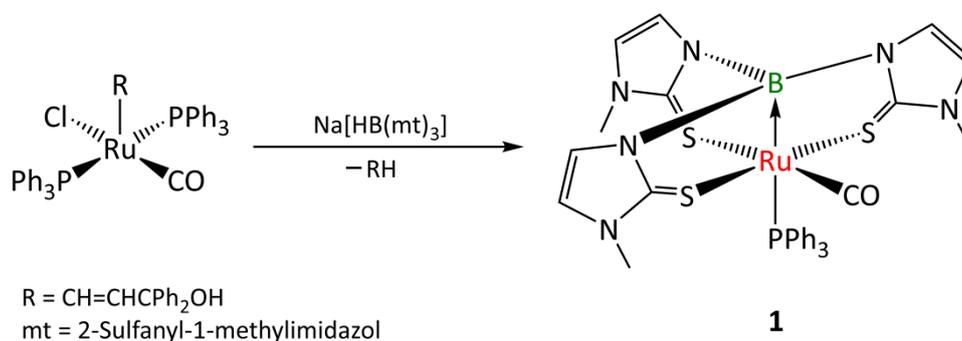


Abbildung 2: Dimetallo- (**V**), Trimetallo- (**VI**) und Tetrametallo- (**VII**) Boridkomplexe.

1.1.1 Übergangsmetall-Borankomplexe

Die Klasse der Borankomplexe (**I**) zeichnet sich durch die Bindung eines Lewis-sauren BR_3 -Fragments an einen Lewis-basischen Übergangsmetallkomplex aus, sodass sich die Bindungssituation als Lewis-Säure-Base-Addukt beschreiben lässt.^[23] Über den ersten, vollständig charakterisierten Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde im Jahr 1999 von Hill *et al.* berichtet, die das Metallaboratran $[Ru\{B(mt)_3\}(CO)(PPh_3)]$ (**1**) durch die Umsetzung von $[Ru(CH=CHCPh_2OH)Cl(CO)(PPh_3)_2]$ mit $Na[HB(mt)_3]$ ($mt = 2$ -Sulfanyl-1-methylimidazol) darstellen und dessen Struktur kristallographisch bestimmen konnten (**Schema 1**).^[24]



Schema 1: Synthese des ersten Metallaboratrankomplexes **1**.

Einleitung

Mit einer Verschiebung von $\delta = 17.1$ ppm liegt das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **1** tieffeldverschoben im Vergleich zu den Signalen von vierfach-koordinierten Boratomen. Die Charakterisierung weiterer Metallboratran-Komplexe der Gruppen 9, 10 und 11 mit dativer Übergangsmetall-Bor-Bindung deutet auf die Bevorzugung von Metall-Zentren hin, die eine d^8 - oder d^{10} - Elektronenkonfiguration aufweisen, wobei die Stärke der Metall-Bor-Wechselwirkung zusätzlich von den geometrischen Faktoren sowie von der σ -Basizität des Metallatoms abhängt.^[23] Eine Sonderform der Borankomplexe stellen die Dimetallo-Borankomplexe dar, in welchen eine BR_2 -Einheit eine verbrückende Position zwischen zwei Übergangsmetallen einnimmt und, wie für diese Klasse vorausgesetzt, das Boratom vierfach koordiniert ist. Von diesem Strukturmotiv sind bislang lediglich die vier Verbindungen **2-5** literaturbekannt (**Abbildung 3**).^[25-27]

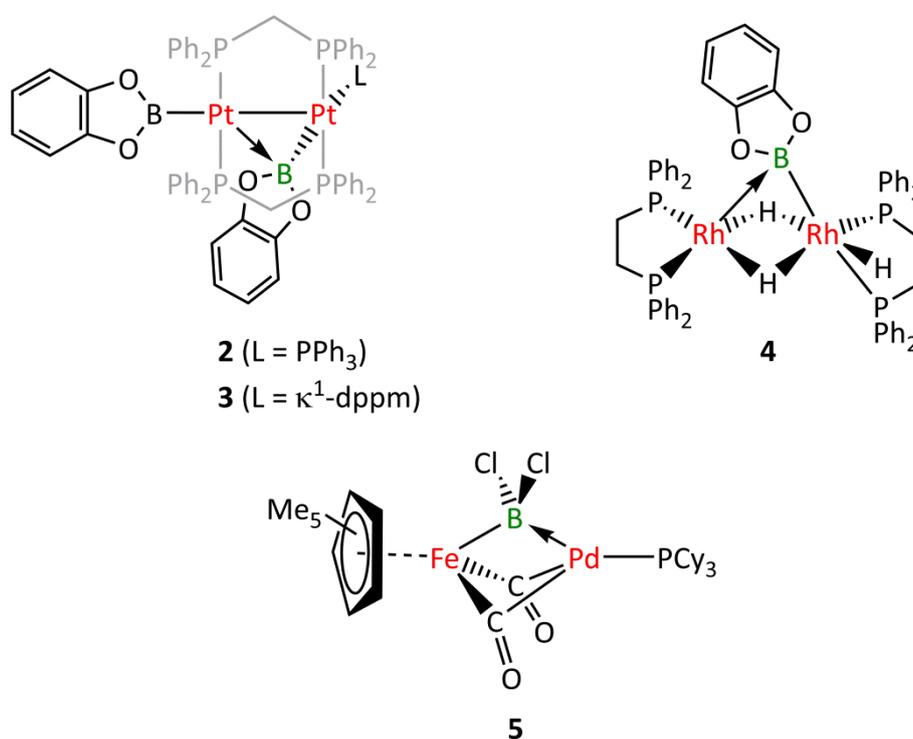


Abbildung 3: Dimetallo-Borankomplexe **2-5**.

Die Bindungssituation in diesen Verbindungen lässt sich am besten durch Übertragung von σ -Elektronendichte des Metall-Zentrums in das leere p_z -Orbital des Boratoms beschreiben.^[23] Die Komplexe **2** und **3** konnten ausschließlich kristallographisch untersucht werden, Komplex **4** wurde jedoch vollständig charakterisiert und zeigte ein $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 35.0$ ppm.^[25-26] Im Vergleich dazu ist das Signal von **5** bei $\delta = 72.2$ ppm deutlich tieffeldverschoben, was vermutlich durch die schwächer donierenden Substituenten am Boratom bedingt ist.^[27] Die hierdurch zu erwartende stärkere Lewis-Acidität zeigt sich auch

in der Art der Verbrückung. In den Komplexen **2-4** befindet sich die Boryl-Gruppe in einer unsymmetrisch verbrückenden Position zwischen den Metallzentren, während in Komplex **5** ein symmetrisch verbrückender BR_2 -Ligand vorliegt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Dichlorboryl- im Vergleich zur Catecholboryl-Gruppe eine höhere Lewis-Acidität aufweist.^[23]

Braunschweig *et al.* konnten zudem über die Synthese der zwei Trimetallo-Borankomplexe **6** und **7** berichten, in welchen eine BR-Einheit durch ein Mn- und zwei Palladiumzentren koordiniert wird, das bis dato ein einzigartiges Strukturmotiv darstellt. Mit $\delta = 104$ ppm (**6**) und $\delta = 150$ ppm (**7**) weisen diese beiden Komplexe die am stärksten tieffeldverschobenen $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Signale für formale Borankomplexe auf (**Abbildung 4**).^[28-29]

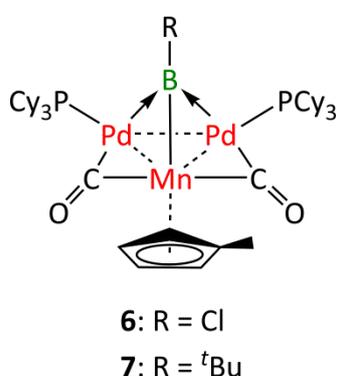


Abbildung 4: Trimetallo-Borankomplexe **6** und **7**.

1.1.2 Übergangsmetall-Borylkomplexe

Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der metallkatalysierten Hydroborierung^[30-33] und Diborierung^[34-36] von Olefinen sowie der photochemischen und thermischen Aktivierung^[37-41] von C-H-Bindungen organischer Verbindungen repräsentieren die Borylkomplexe (**II**) die am intensivsten untersuchte Klasse der Übergangsmetall-Bor-Verbindungen.^[19-21,23] DFT-Rechnungen zu diesen Komplexen zeigten, dass sich deren Bindungssituation am besten durch eine σ -Bindung zwischen dem sp^2 -hybridisierten Boratom und dem Metallzentrum und einer π -Rückbindung des Metallatoms in das freie p-Orbital des Borylliganden beschreiben lässt (**Abbildung 5**).^[20,42-43]

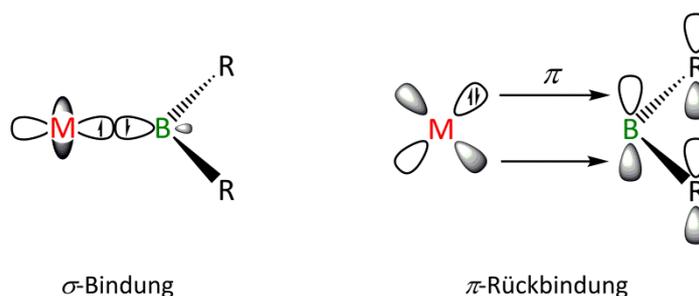


Abbildung 5: Bindungsverhältnisse in Borylkomplexen.

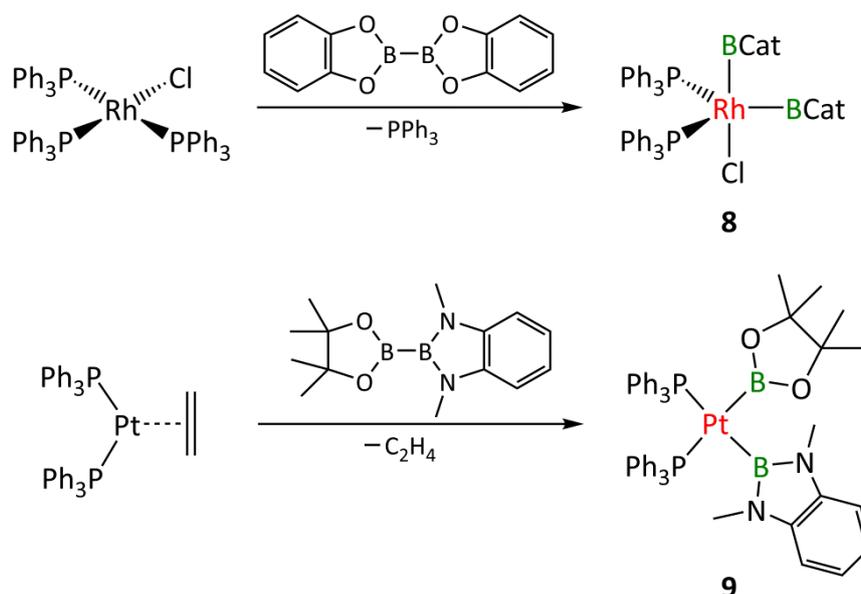
Im Vergleich zur σ -Bindung ist der Anteil der π -Rückbindung jedoch nur schwach ausgeprägt und lässt sich sowohl durch das Übergangsmetallfragment, als auch durch die Liganden am Boratom beeinflussen. Demzufolge sollte die Metall-Bor-Bindung im Falle von späten Übergangsmetallen und schwach bzw. nicht π -donierenden Liganden am Boratom am effektivsten etabliert werden.^[42–43] Als geeignete Synthesestrategien für Übergangsmetall-Borylkomplexe eignen sich sowohl die oxidative Addition von B–H-, B–B- und B–E-Bindungen (E = Hauptgruppenelement) an ein niedervalentes Metallzentrum als auch die Salzeliminierungsreaktion von Halogenboranen und Dihalogenboranen mit einem anionischen Übergangsmetallkomplex.^[23]

1.1.2.1 Catechol-Borylkomplexe

Die Catecholborylkomplexe sind in dieser Klasse von besonderer Bedeutung, vor allem aufgrund der Fähigkeit des Catecholsubstituenten das Borzentrum zu stabilisieren. Die hiermit einhergehende Stabilität dieser Komplexe ermöglichte es, sowohl deren Anwendungsmöglichkeiten zu erforschen, als auch mechanistische Studien zu Haloborierungs- und Diborierungsreaktionen durchzuführen.^[44–46] Die oxidative Addition einer B–B-Bindung an ein niedervalentes Metallzentrum führt meist zur Freisetzung eines neutralen Liganden, um eine zusätzliche Koordinationsstelle zu schaffen. Dies wurde von Marder *et al.* bereits im Jahr 1994 bei der Umsetzung des Wilkinson-Katalysators mit B_2Cat_2 zum Biscatecholoborylkomplex (**9**) beobachtet, welcher ein einzelnes, sehr breites $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 39.9$ ppm zeigt (**Schema 2**).^[47] Erst kürzlich konnte diese Reaktivität auf ein unsymmetrisch substituiertes Diboran erweitert werden.^[48] Durch die Umsetzung des Bis(triphenylphosphan)Platin-Ethen-Komplexes mit dem (Pinakol)(1,2-dimethylaminobenzol)-Diboran konnte der entsprechende Bisboryl-Platinkomplex (**9**) dargestellt und isoliert werden (**Schema 2**). Obwohl die beiden Borzentren durch unterschiedliche

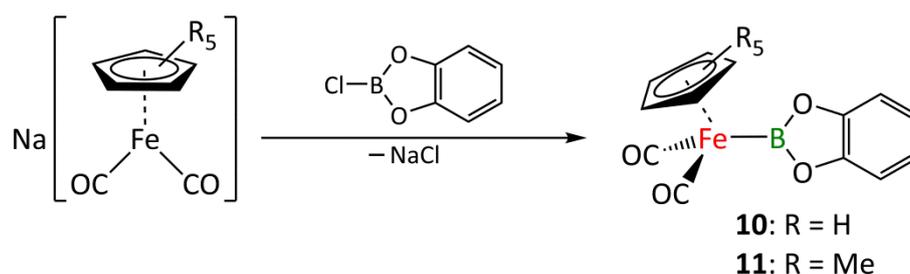
Einleitung

Donoratome substituiert sind, konnte auch hier nur ein einzelnes, sehr breites $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 47.5$ ppm detektiert werden.



Schema 2: Darstellung der Komplexe **6** und **9** via oxidative Addition.

Catecholborylkomplexe lassen sich auch über die Syntheseroute der Salzeliminierungsreaktion darstellen. Durch Umsetzung der anionischen Übergangsmetallkomplexe $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{H}; \text{Me}$) mit Cl-BCat können auf diesem Wege die Eisencatecholborylkomplexe **10** und **11** erhalten werden (**Schema 3**).^[49–50]



Schema 3: Darstellung der Eisencatecholborylkomplexes **10** und **11** via Salzeliminierung.

1.1.2.2 Unsymmetrische Halogenborylkomplexe

Die zweitgrößte Gruppe der Borylkomplexe sind die unsymmetrischen Halogenborylkomplexe, in denen das Borylfragment neben dem Halogenatom einen weiteren Substituenten trägt. Für die Synthese dieser Verbindungen bietet sich, neben der oxidativen Addition, vor allem die Salzeliminierungsreaktion an.

Einleitung

Stellvertretend für diese Gruppe werden im Folgenden einige Halogenborylkomplexe aus Reaktionen der anionischen Übergangsmetallverbindungen $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{H}; \text{Me}$) mit verschiedenen substituierten Dihalogenboranen vorgestellt.^[23]

Speziell für diese Halbsandwich-Borylssysteme wurden DFT-Rechnungen angefertigt, die die bindungsrelevanten Orbitale in diesen Komplexen untersuchten.^[51] Dabei konnte gezeigt werden, dass es für eine π -Wechselwirkung zwei geeignete Anordnungen der Substituenten am Boratom gibt. Zum einen eine nahezu parallele Anordnung der BR_2 -Substituenten zur $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{cent}}\text{-M-B-Ebene}$ (**a**), wodurch das HOMO des Eisenzentrums mit einem geeigneten π -Orbital des Boratoms interagieren kann und zum anderen eine um 90° verdrehte Anordnung zur $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_{\text{cent}}\text{-M-B-Ebene}$ (**b**), welche eine π -Wechselwirkung des HOMO-2 des Eisenzentrums mit dem entsprechenden π -Orbital des Boratoms ermöglicht (**Abbildung 6**).^[51]

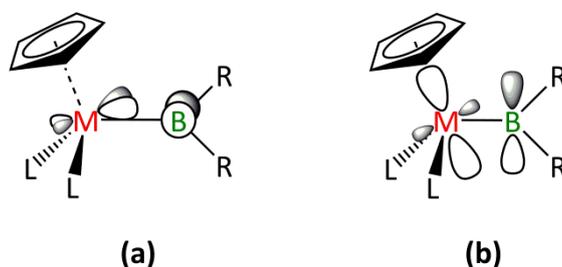
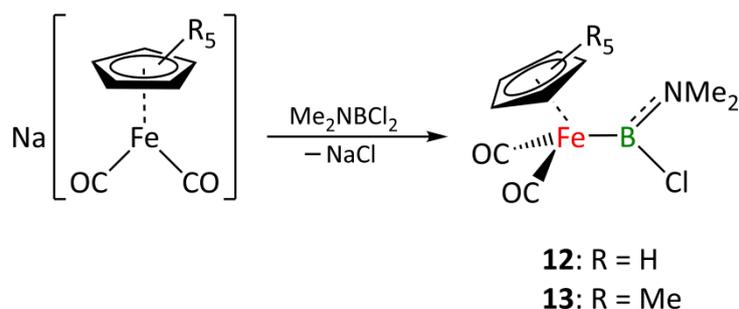


Abbildung 6: π -Wechselwirkung in Halbsandwich-Borylkomplexen.

Der energetische Unterschied zwischen beiden Konformeren ist allerdings sehr gering (ca. $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), woraus sich ein ebenso geringer π -Bindungsanteil ergibt. Die flache Potentialenergiefläche deutet auf eine sehr geringe Rotationsbarriere innerhalb dieser Systeme hin.^[51]

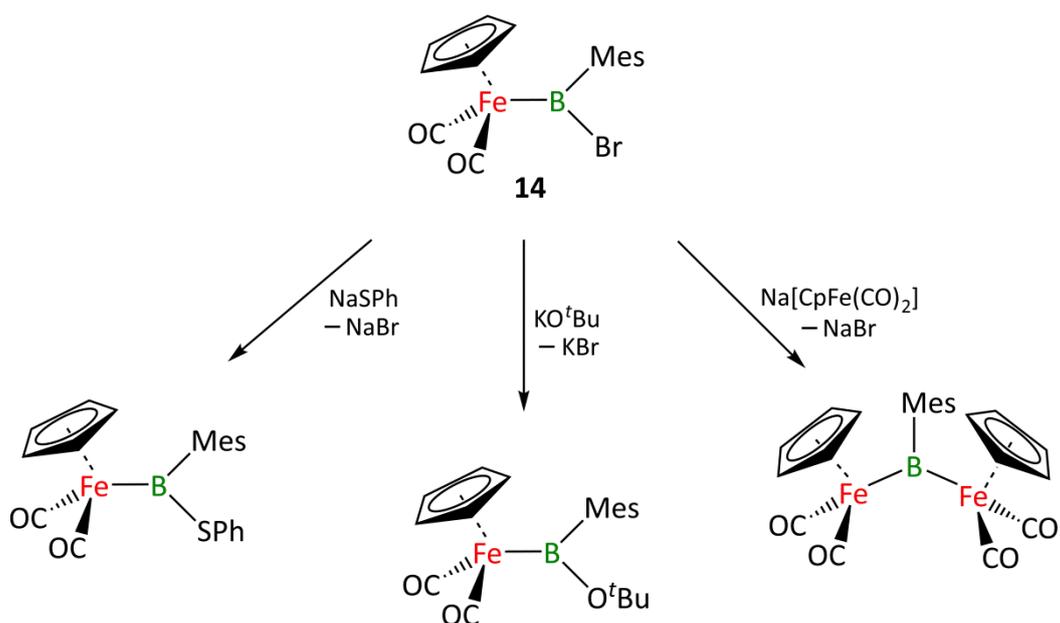
Die Umsetzung von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) mit dem Dimethylamino(dichloro)boran führt zur Bildung der Amino(halogen)-Borylkomplexe **12** und **13** (**Schema 4**).^[52]



Schema 4: Synthese der Amino(halogen)-Borylkomplexe **12** und **13**.

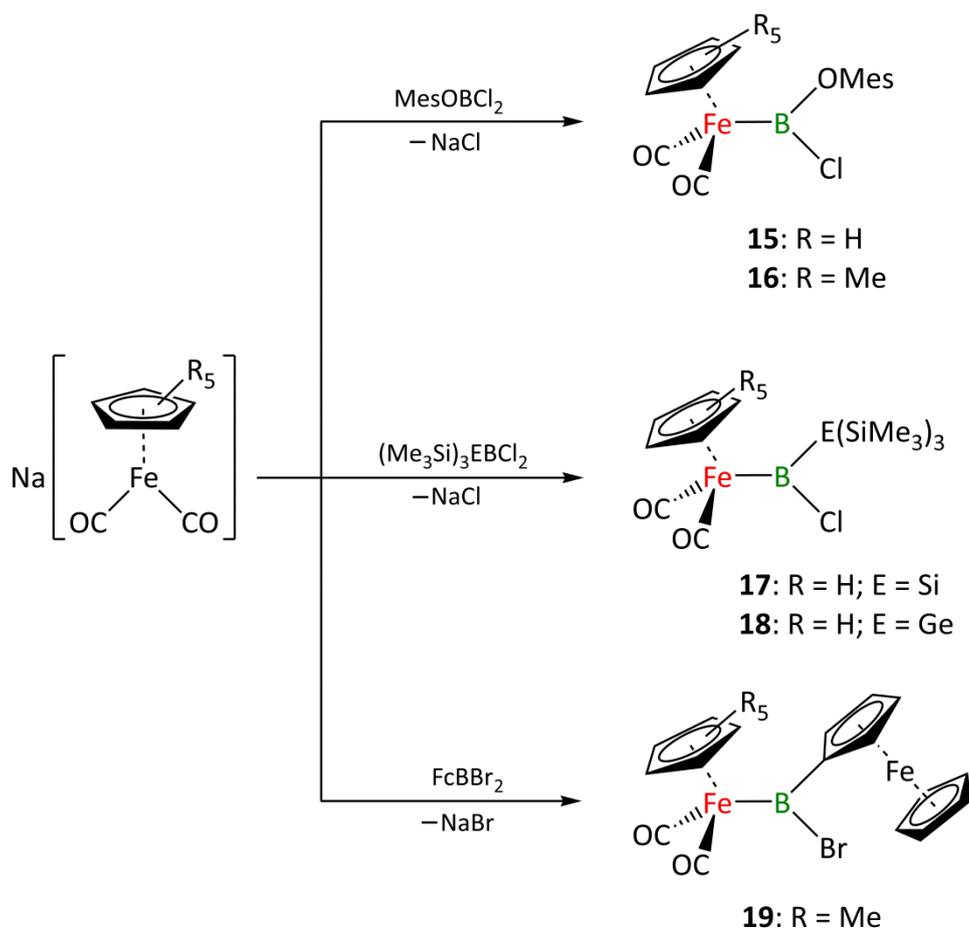
Einleitung

Aufgrund des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals ($\delta = 56.4$ ppm) bei hohem Feld, des relativ langen Fe–B-Abstandes in **13** (202.7(5) pm) und der zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschobenen Carbonylstreckschwingungen (1988 cm^{-1} , 1928 cm^{-1}) ist davon auszugehen, dass die Fe–B- π -Rückbindung nur schwach ausgeprägt ist. Dies lässt sich unter anderem durch den Einfluss des Dimethylamino-Substituenten in **13** erklären, welcher durch die starke π -Donation das Boratom sehr gut stabilisiert.^[52] Im analog hergestellten Aryl(halogen)-Borylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BBr}(\text{Mes})\}]$ (**14**) dagegen bewirkt die Mesityl-Gruppe zwar eine gewisse sterische Abschirmung, allerdings ist die elektronische Stabilisierung erheblich schwächer ausgeprägt. Dies lässt sich auch anhand des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals bei $\delta = 111.4$ ppm erkennen, welches eine deutliche Entschirmung des Boratoms zeigt.^[53] Aufgrund der deutlich geringeren elektronischen Stabilisierung geht **14** unter anderem Substitutionsreaktionen mit NaSPh, KO^tBu ^[54] und $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ^[55] ein, wohingegen für Amino(halogen)-Borylkomplexe keine nukleophilen Substitutionsreaktionen am Boratom beobachtet werden können.^[23] (Schema 5).



Schema 5: Nukleophile Substitutionsreaktionen am Mesityl(Brom)-Borylkomplex **14**.

Weitere unsymmetrische Halogenborylkomplexe die Oxy^[56]- (**15-16**), Silyl- (**17**), Germyl^[57]- (**18**), und Ferrocenyl^[58]- (**19**) Substituenten am Boratom enthalten, konnten in der Umsetzung der entsprechenden Dihalogenborane mit den anionischen Eisenkomplexen $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) synthetisiert werden (**Schema 6**).



Schema 6: Darstellung der unsymmetrischen Halogenborylkomplexe **15–19**.

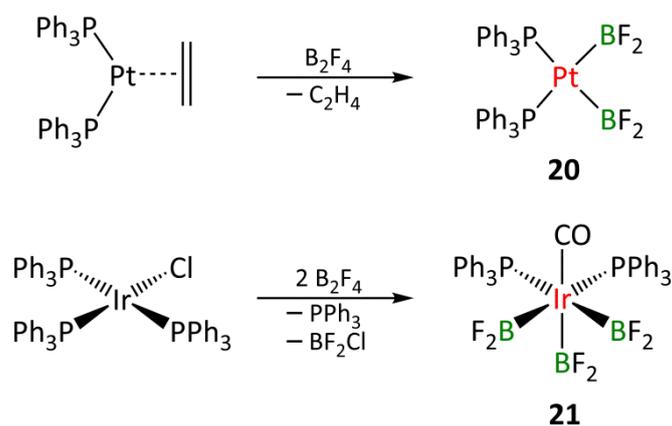
Mit $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen von $\delta = 61.5$ ppm (**15**) und $\delta = 63.7$ ppm (**16**) weisen die beiden Aryloxy(halogen)-Borylkomplexe einen ähnlichen Wert auf wie die Amino(halogen)-Borylkomplexe **12** und **13**, was auf eine vergleichbare elektronische Situation am Boratom schließen lässt.^[52,56] Im Gegensatz dazu steht die Tatsache, dass **15** nukleophile Substitutionsreaktionen am Boratom eingehen kann.^[56]

Die Silyl- und Germyl(halogen)-Borylkomplexe **17** und **18**, in denen das Boratom die extrem sperrige E(SiMe₃)₃-Gruppe trägt, zeigen eine sehr charakteristische Tieffeldverschiebung des Borsignals im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu $\delta = 141.2$ ppm (**17**) und $\delta = 139.0$ ppm (**18**). Ausgehend von den Fe–B-Bindungslängen (**17**:196.4(8) pm, **18**: 198.5(11) pm) der beiden Verbindungen zeigt sich zwar eine Verstärkung der Fe–B- π -Wechselwirkung im Vergleich zu **13** (202.7(5) pm), jedoch liegen die Carbonylstreckschwingungen (**17**: 1956, 2008 cm⁻¹, **18**: 1957, 2009 cm⁻¹) lediglich im Bereich von Alkyleisenkomplexen, weshalb von keiner nennenswerten Fe–B- π -Rückbindung ausgegangen werden kann.^[59]

Der Ferrocenyl- (Fc) Eisenborylkomplex **19** ist vor allem aufgrund der Ferrocenyl-Gruppe ein interessanter Vertreter der unsymmetrischen Halogenborylkomplexe. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal liegt mit $\delta = 103.0$ ppm (**19**) in einem ähnlichen Bereich wie beim Aryl(halogen)-Borylkomplex **14** ($\delta = 111.4$ ppm) und auch die Fe–B-Bindungslänge ist nur geringfügig verlängert (**19**: 198.5(3) pm, **14**: 196.4(5) pm).^[58,60–61] Der Kippwinkel α , welcher definiert ist als die Abweichung des Winkels zwischen Cp-Centroid, ipso-Kohlenstoffatom und Boratom von 180° , ist eine Messgröße, die Aussagen über das Maß der Wechselwirkung zwischen dem leeren p -Orbital des Boratoms mit d -Orbitalen des Fc-Eisenzentrums erlaubt. Im freien FcBBr_2 beträgt $\alpha = -17.7^\circ$ bzw. -18.9° , während er sich in Komplex **19** auf $\alpha = -8.0^\circ$ verringert. Dies deutet auf eine Schwächung der $\text{Fe}_{\text{Fc}}\text{-B-}\pi$ -Wechselwirkung hin, was somit ein zusätzlicher Hinweis auf das Vorhandensein einer Fe–B- π -Wechselwirkung ist.^[58,60–61]

1.1.2.3 Dihalogen-Borylkomplexe

Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind verhältnismäßig wenige Dihalogen-Borylkomplexe strukturanalytisch charakterisiert worden. Die ersten bestätigten Verbindungen waren die Difluorborylkomplexe $[\text{Pt}(\text{BF}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$ ^[62] (**20**) und $[\text{Ir}(\text{BF}_2)_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ^[63] (**21**), welche die Produkte einer oxidativen Addition der B–B-Bindung des B_2F_4 -Moleküls an die niedervalenten Metallzentren Pt(0) und Ir(I) waren (**Schema 7**).

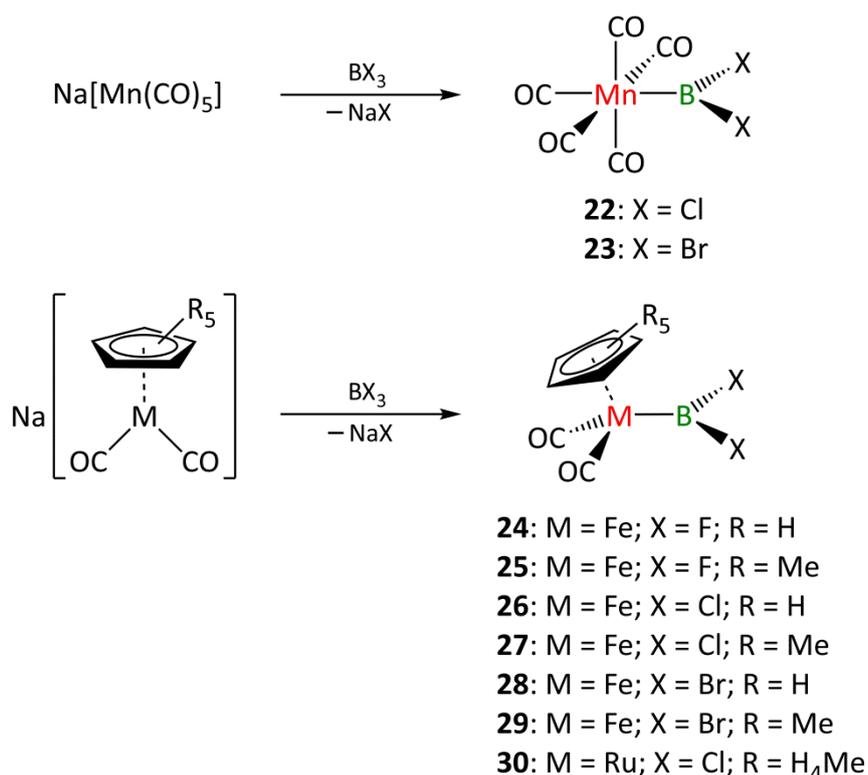


Schema 7: Synthese der Difluorborylkomplexe **20** und **21**.

Während der Komplex **20** durch eine klassische oxidative Addition gebildet wird, findet im Falle von **21** nachfolgend vermutlich noch eine σ -Bindungsmetathese zwischen der Ir–Cl-Bindung und der B–B-Bindung eines weiteren B_2F_4 -Moleküls statt.^[63]

Einleitung

Die ersten Dihalogen-Borylkomplexe, welche *via* Salzeliminierung synthetisiert werden konnten, wurden durch die Umsetzung der anionischen Übergangsmetallverbindung $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit Trichlorboran erhalten.^[64] Diese Synthesestrategie konnte sowohl auf verschiedene Halogene am Boratom, als auch auf verschiedene Metallzentren übertragen werden, wodurch die entsprechenden Gruppe-7-Borylkomplexe (**22–23**) und Gruppe-8-Borylkomplexe (**24–30**) dargestellt wurden (**Schema 8**).^[56,64–65]

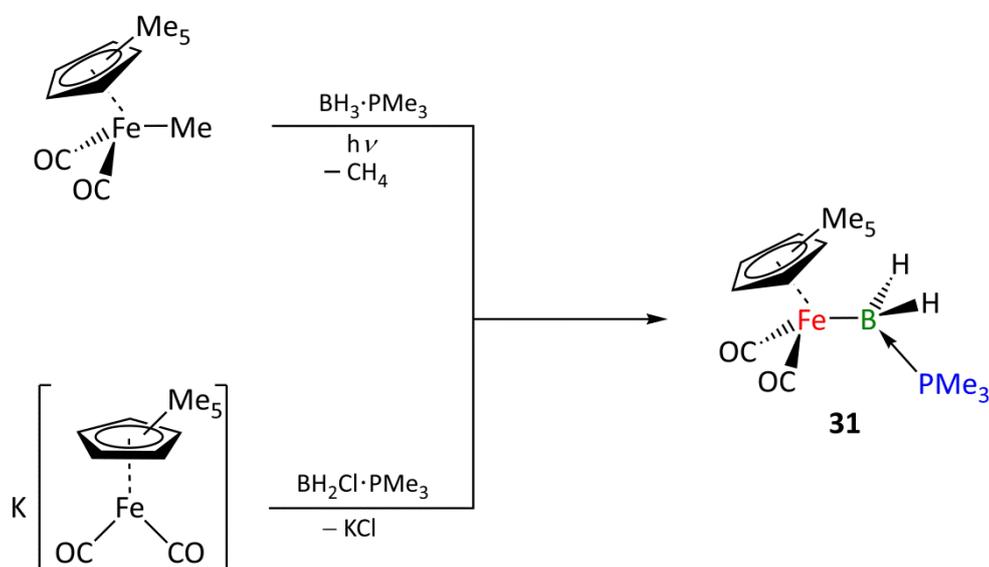


Schema 8: Darstellung der Dihalogen-Borylkomplexe **22–30**.

26 ist bislang die einzige Eisenborylverbindung, die durch Röntgenstrukturanalyse beschrieben werden konnte. Der Fe–B-Abstand in **26** ist mit 194.2(3) pm eine der kürzesten Bindungslängen, die für Eisenhalbsandwich-Borylkomplexe beobachtet wurde. Dies liegt vornehmlich an der sehr Lewis-aciden Natur der BCl_2 -Gruppe, die durch die Chlorsubstituenten nur sehr wenig stabilisiert werden kann und somit eine stärkere Fe–B- π -Rückbindung ermöglicht. Auch die Entschirmung des Boratoms ist hierfür ein Indiz. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten die Borsignale der Verbindungen **22–23** und **26–30** in einem deutlich tieffeldverschobenen Bereich von $\delta = 90.0\text{--}95.0$ ppm auf, wohingegen **24** und **25**, aufgrund der guten π -Stabilisierung in den B–F-Bindungen, hochfeldverschobene Signale bei $\delta = 47.1$ ppm (**24**) bzw. $\delta = 48.3$ ppm (**25**) aufweisen.^[64–65]

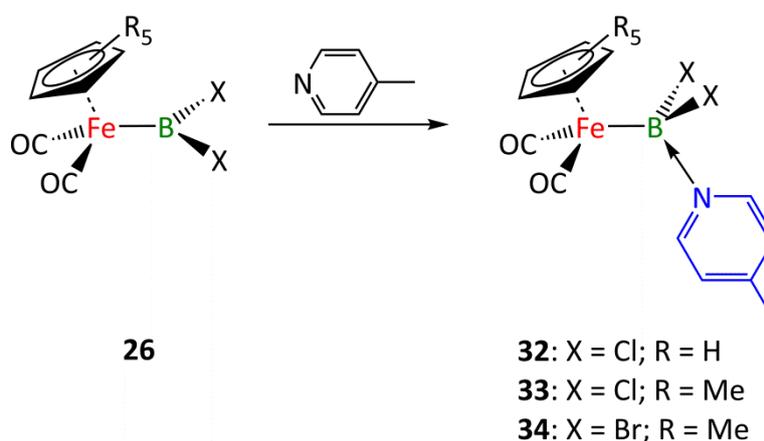
1.1.2.4 Basenstabilisierte Borylkomplexe

Im Vergleich zu der Vielzahl an bekannten Borylkomplexen (**II**) sind nur wenige basenstabilisierte Borylkomplexe (**IIa**) in der Literatur beschrieben.^[23] Die ersten Komplexe wurden nicht durch Umsetzungen der Lewis-sauren Borylkomplexe mit Lewis-Basen erhalten, sondern durch Reaktion von Boran-Addukten mit Übergangsmetallkomplexen.^[66] Am Beispiel des basenstabilisierten Eisenborylkomplexes **31** konnte gezeigt werden, dass basenstabilisierte Borylkomplexe ausgehend von Boran-Addukten, sowohl durch Photolyse als auch durch Salzeliminierung erhalten werden können (**Schema 9**).^[67–69]



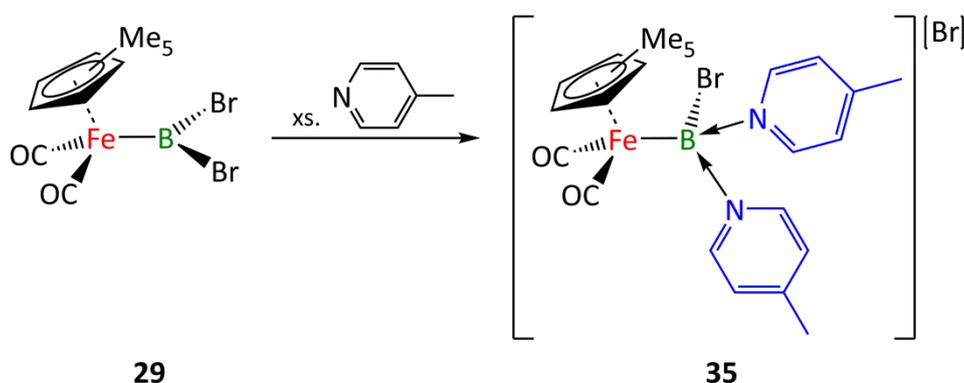
Schema 9: Synthese von **31** durch Photolyse und Salzeliminierung.

Erst im Jahr 2004 konnte das erste Lewis-Säure-Base-Addukt **32** durch Umsetzung des Lewis-sauren Borylkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (**26**) mit der Lewis-Base 4-Methylpyridin synthetisiert werden. Diese Reaktivität wurde zwei Jahre später auf die Borylkomplexe **27** und **29** erweitert, um die Komplexe **33** und **34** zu erhalten (**Schema 10**).^[64–65]



Schema 10: Darstellung der Lewis-Säure-Base-Addukte **32–34**.

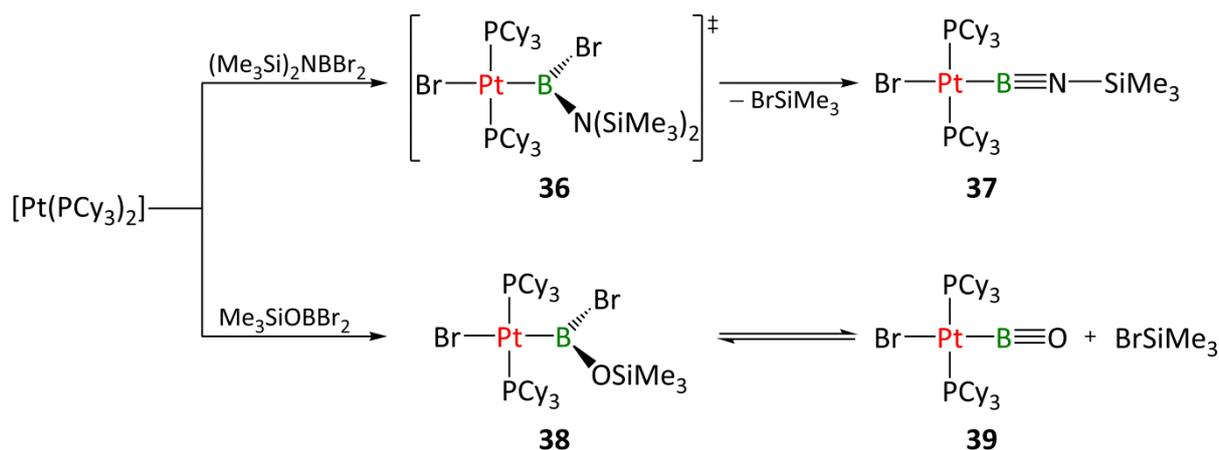
Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist durch die Addition der Lewis-Base ans Boratom eine deutliche Hochfeldverschiebung des Borsignals von $\delta = 90.0$ ppm (**26**) zu $\delta = 18.8$ ppm (**32**) zu erkennen. Die Verschiebung der Carbonylschwingungsbanden im IR-Spektrum zu niedrigeren Wellenzahlen (**26**: 1974 cm^{-1} , 2026 cm^{-1} ; **32**: 1916 cm^{-1} , 1976 cm^{-1}) ist ein weiterer Hinweis auf eine Schwächung der Fe–B- π -Wechselwirkung. Zusätzlich lieferte die Struktur von **32** den ersten kristallographischen Hinweis auf eine Fe–B- π -Wechselwirkung. Die Bindungslänge von $194.2(3)$ pm in **26** wird im Vergleich zu **32** um 8.3% auf $213.3(2)$ pm verlängert. Aufgrund der Umhybridisierung am Boratom ist nun kein freies p -Orbital mehr für eine π -Rückbindung vom Eisenzentrum zum Bor verfügbar, weshalb von deren Aufhebung auszugehen ist.^[64–65] Zudem wurde in diesen Arbeiten gezeigt, dass die Umsetzung von **29** mit einem Überschuss an 4-Methylpyridin zum ersten Metall-substituierten Boroniumkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BBr}(4\text{-Picolin})\}_2]\text{Br}$ (**35**) führt, welcher ein, im Vergleich zu **34** ($\delta = 14.3$ ppm), leicht tieffeldverschobenes $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 21.0$ ppm aufweist (**Schema 11**).^[65]



Schema 11: Synthese des Metall-substituierten Boroniumkomplexes **35**.

1.1.2.5 Imino- und Oxo-Borylkomplexe

Von einem Sonderfall in der Klasse der Borylkomplexe (**II**) konnte von Braunschweig *et al.* durch die Umsetzungen von $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBBr}_2$ berichtet werden. Anstelle der erwarteten oxidativen Addition bildet sich hierbei der Imino-Borylkomplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{N}-\text{SiMe}_3)(\text{Br})]$ (**37**), welcher rein strukturell der Klasse der terminalen Borylenkomplexe (**III**) zugeordnet werden müsste, aufgrund des nicht vorhandenen Pt–B-Mehrfachbindungscharakters jedoch als Borylkomplex eingestuft wird.^[70] Es wird vermutet, dass das Produkt einer oxidativen Addition als Intermediat **36** gebildet wird, jedoch durch Abspaltung von Me_3SiBr zu Komplex **37** unter Ausbildung einer B–N-Dreifachbindung weiterreagiert (**Schema 12**).^[71] In der Synthese des Oxo-Borylkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{O})(\text{Br})]$ (**39**) konnte zum einen das postulierte Zwischenprodukt **38** durch isoliert werden und zum anderen die erste B–O-Dreifachbindung stabilisiert und vollständig charakterisiert werden (**Schema 12**).^[72]



Schema 12: Synthese der Imino- und Oxo-Borylkomplexe **37** und **39**.

1.1.3 Übergangsmetall-Borylenkomplexe

Übergangsmetall-Borylenkomplexe werden in zwei separate Klassen unterteilt, die terminalen Borylenkomplexe (**III**), in denen der Borylenligand (BR) an ein Übergangsmetall koordiniert ist und eine M–B-Mehrfachbindung ausbildet, und die verbrückten Borylenkomplexe (**IV**), in denen die Borylengruppe verbrückend zwischen zwei Metallfragmenten positioniert ist.

Eine Betrachtung der Grenzorbitale des freien Borylens BR zeigt, dass dieses, im Vergleich zu den isoelektronischen Liganden CO und N₂, ein energetisch ähnliches LUMO, jedoch ein höher liegendes HOMO aufweist, sodass es ein deutlich besserer σ -Donor und ein ähnlich guter π -Akzeptor sein sollte (**Abbildung 7**).^[73]

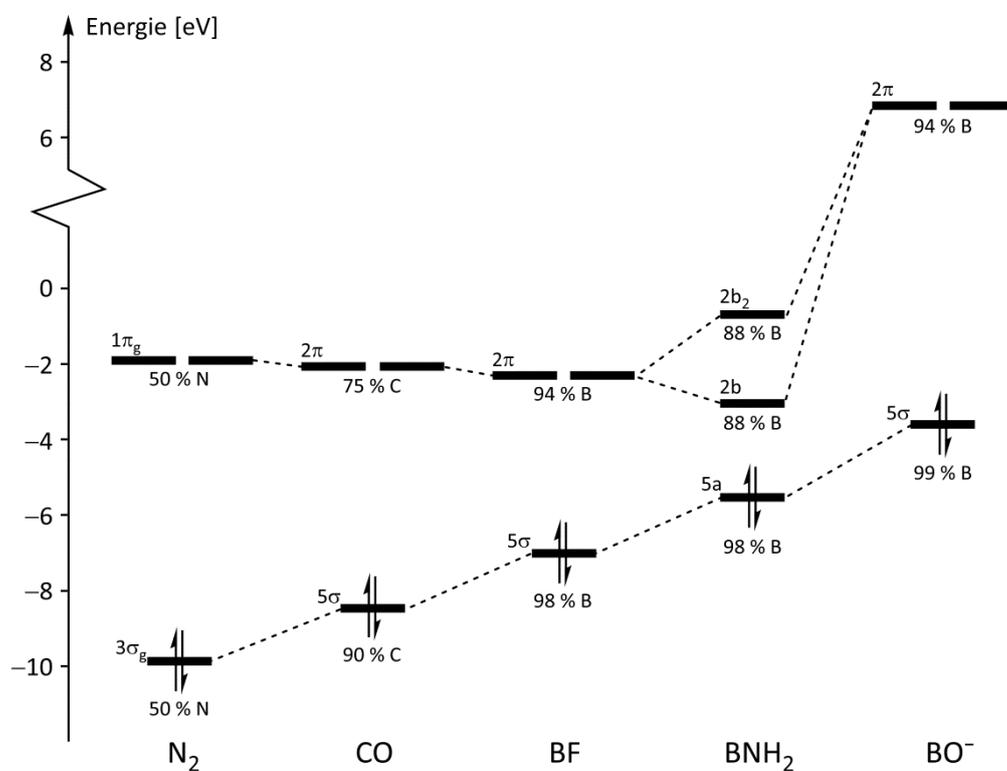


Abbildung 7: Valenzorbitalenergien in eV und Lokalisierung der Molekülorbitale am elektropositiveren Bindungspartner in Prozent.

Der geringere HOMO-LUMO Abstand führt jedoch zu einer kinetischen Labilität, weshalb es bei Übergangsmetall-Borylenkomplexen notwendig ist, zusätzlich elektronisch stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Substituenten am Boratom einzuführen.^[74] Die Bindungssituation in diesen Komplexen lässt sich am besten durch eine σ -Bindung vom freien Elektronenpaar des BR-Liganden zum Übergangsmetall beschreiben, welche den Hauptanteil der M–B-Bindung ausmacht. Zusätzlich wird vom Metallzentrum eine π -Rückbindung zum

Boratom ausgebildet, für welche zwei entartete p -Orbitale geeigneter Symmetrie zur Verfügung stehen müssen (**Abbildung 8**).^[73]

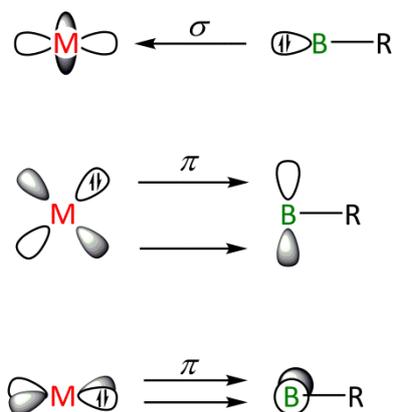
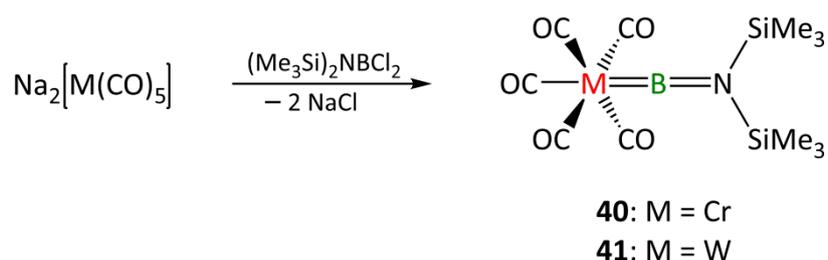


Abbildung 8: Bindungssituation in Borylenkomplexen.

1.1.3.1 Terminale Borylenkomplexe

Über die ersten terminalen Borylenkomplexe $[(OC)_5MBN(SiMe_3)_2]$ ($M = Cr$ (**40**), W (**41**)) wurde von Braunschweig *et al.* im Jahr 1998 berichtet. Diese wurden durch eine doppelte Salzeliminierung eines Dichloraminoborans mit den dianionischen Übergangsmetallkomplexen $Na_2[M(CO)_5]$ ($M = Cr, W$) hergestellt (**Schema 13**).^[75] Neun Jahre später konnte außerdem der entsprechende Molybdänborylenkomplex **42** über die gleiche Syntheseroute erhalten werden.^[76]



Schema 13: Darstellung der Amino-Borylenkomplexe **40–41**.

Die beiden terminalen Amino-Borylenkomplexe **40** und **41** werden durch die $N(SiMe_3)_2$ -Gruppe sterisch abgeschirmt und elektronisch stabilisiert, woraus eine hohe Stabilität resultiert. Im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich eine deutliche Tieffeldverschiebung zu $\delta = 92$ ppm (**40**) bzw. $\delta = 90$ ppm (**41**)^[75] sowohl im Vergleich zum Dichloraminoboran ($\delta = 37.6$ ppm)^[77] als auch zum Amino(halogen)-Borylkomplex **13** ($\delta = 56.4$ ppm).^[52] Die röntgenkristallographischen Daten mit einer nahezu linearen Anordnung der $M-B-N$ -Einheit

(**40**: 177.4°; **41**: 177.9°) und kurzen M–B- (**40**: 199.6(6) pm; **41**: 215.1(7) pm) und B–N-Bindungslängen (**40**: 135.3(6) pm; **41**: 133.8(8) pm) liefern weitere Indizien für die π -Stabilisierung des Boratoms. Der Arbeitsgruppe um Braunschweig ist es zudem gelungen *via* Salzeliminierung Zugang zu weiteren, verschieden substituierten, terminalen Borylenkomplexen zu erhalten, für welche $[(OC)_3(PMe_3)FeBDur]^{[78]}$ (**43**), $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2MnB^tBu]^{[79]}$ (**44**) und $[(OC)_5CrBSi(SiMe_3)_3]^{[80]}$ (**45**) exemplarisch vorgestellt werden (**Abbildung 9**).

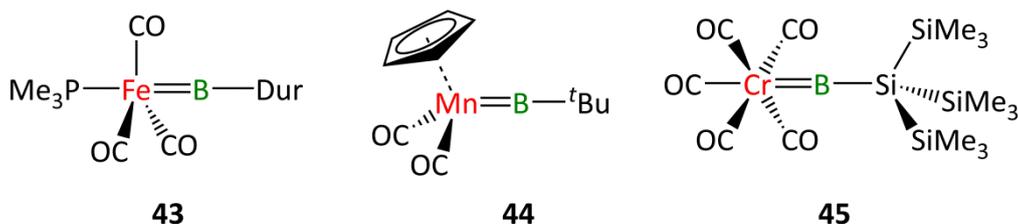
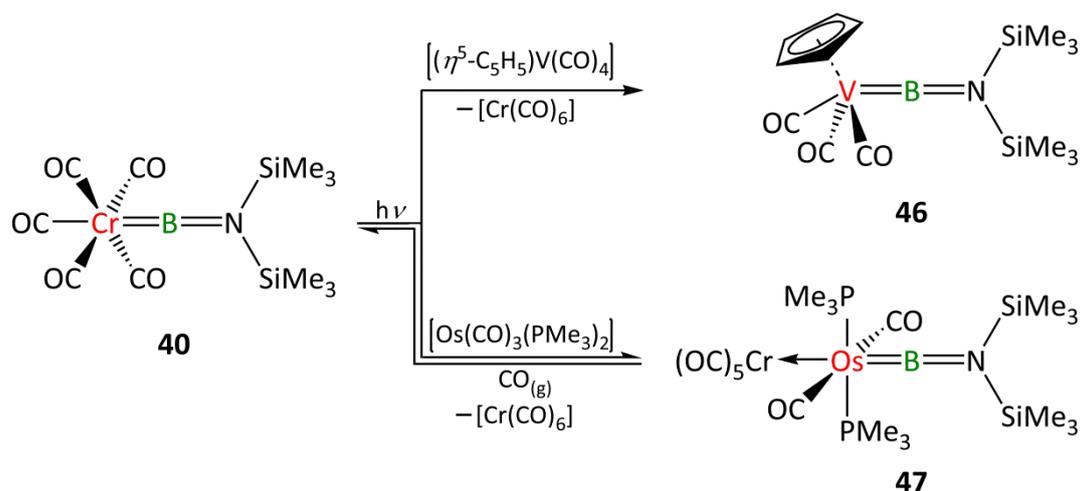


Abbildung 9: Verschieden substituierte terminale Borylenkomplexe **43–45**.

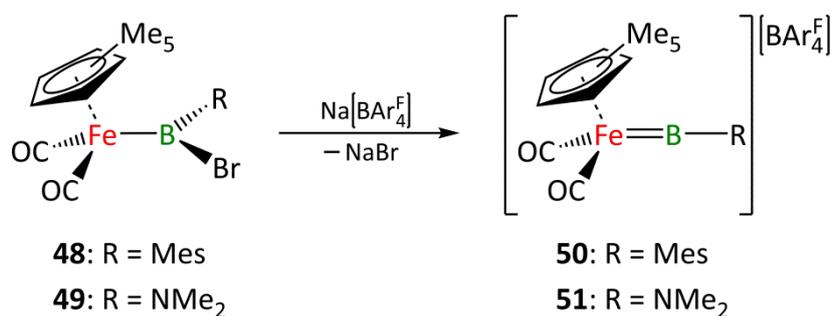
Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Verbindungen **43–45** (**43**: $\delta = 146$ ppm, **44**: $\delta = 144$ ppm, **45**: $\delta = 204$ ppm) zeigen, dass eine im Vergleich zu den Aminoborylenkomplexen zunehmende Tieffeldverschiebung auftritt, wenn die Stabilisierung vermehrt bzw. ausschließlich auf sterischer Abschirmung beruht.

Eine alternative Synthesestrategie für terminale Borylenkomplexe stellt der intermetallische Borylenttransfer unter photolytischen^[81–84] bzw. thermischen^[85–86] Bedingungen dar. Die Reaktion von **40** mit dem Übergangsmetallkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)V(CO)_4]$ ist eine der ersten Reaktionen dieses Typs, in welcher die $\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheit auf ein Vanadiumzentrum übertragen wird. Der erhaltene Vanadiumborylenkomplex **46** ist der erste seiner Art und konnte bis dato noch nicht auf einer anderen Syntheseroute erhalten werden (**Schema 14**).^[81] Auf gleichem Weg wurden auch die ersten terminalen Borylenkomplexe synthetisiert, die gleichzeitig ein rein metallisches Lewis-Paar (MOLP) beinhalten.^[83–84] **40** reagiert mit $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]$ zum terminalen Osmiumborylenkomplex **47**, in welchem zusätzlich das Chrom-Zentrum der $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppe mit dem Osmium-Zentrum in Form einer dativen Bindung (308.6(1) pm) wechselwirkt. Bei dieser Reaktion wurde zudem erstmals ein reversibler intermetallischer Borylen-Transfer beobachtet (**Schema 14**).^[83–84]



Schema 14: Photochemisch-induzierter Boryltransfer zwischen zwei Übergangsmetallen.

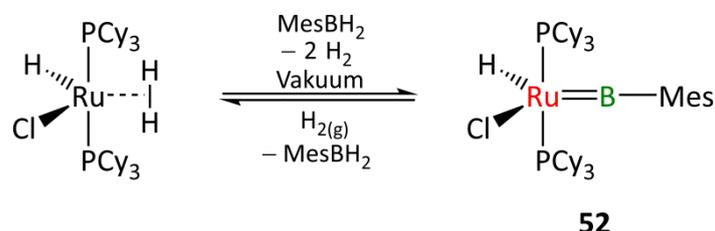
Die Arbeitsgruppe um Aldridge *et al.* entwickelte die Route der Halogenidabstraktion, um aus unsymmetrischen Halogenborylkomplexen kationische, terminale Borylenkomplexe zu synthetisieren. Auf diese Weise konnten verschieden substituierte, terminale Eisenborylenkomplexe isoliert und charakterisiert werden.^[56,87–89] Beispielhaft aufgezeigt wird hier die Synthese ausgehend von den Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBBr}(\text{Mes})]$ (**48**)^[53] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBBr}(\text{NMe}_2)]$ (**49**)^[90] zu den Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBMes}][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**50**)^[87] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBNMe}_2][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**51**)^[87] (**Schema 15**).



Schema 15: Synthese der kationischen, terminalen Eisenborylenkomplexe **50** und **51**.

In beiden Verbindungen wird ein breites $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal detektiert, welches, verglichen mit den Boryledukten (**48**: $\delta = 113$ ppm \rightarrow **50**: $\delta = 145$ ppm, **49**: $\delta = 57$ ppm \rightarrow **51**: $\delta = 88$ ppm), deutlich tieffeldverschoben ist und sich in einem ähnlichen Verschiebungsbereich wie die entsprechenden neutralen, terminalen Borylenkomplexe befindet. Der Vergleich der Fe–B-Bindungslängen und Carbonylstreckschwingungen bestätigt diesen Befund.^[87]

Einen einzigartigen Zugang zu einem terminalen Borylenkomplex stellt die Synthese von $[(\text{C}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{H})\text{RuBMe}_s]$ (**52**) dar. Ausgehend vom entsprechenden Rutheniumkomplex mit side-on koordiniertem H_2 -Molekül ist nach Umsetzung mit Me_sBH_2 im Hochvakuum unter Eliminierung von H_2 der Komplex **52** zugänglich (Schema 16).^[91]

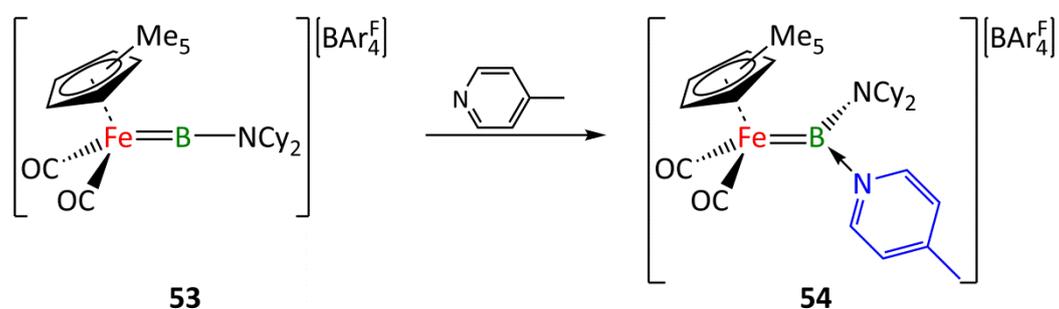


Schema 16: Synthese des terminalen Borylenkomplexes **52** durch H_2 -Eliminierung.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **52** ($\delta = 106.0$ ppm) liegt im erwarteten Bereich für terminale Arylborylenkomplexe. Hervorzuheben bei dieser Reaktion ist vor allem deren Reversibilität unter H_2 -Atmosphäre.^[91]

1.1.3.2 Basenstabilisierte terminale Borylenkomplexe

Für basenstabilisierte terminale Borylenkomplexe, die durch Umsetzung mit Lewis-Basen gebildet werden können, sind lediglich vier Verbindungen literaturbekannt.^[89,92] Das erste Beispiel war das Reaktionsprodukt aus dem kationischen, terminalen Borylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeBNCy}_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**53**) und 4-Picolin. Hierbei wurde der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BNCy}_2(4\text{-Picolin})\}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**54**) gebildet, wobei das Boratom durch den Angriff der Lewis-Base von einer linearen in eine trigonal-planare Koordination wechselt (Schema 17).^[89]



Schema 17: Darstellung des kationischen, basenstabilisierten terminalen Borylenkomplexes **54**.

Formal weist **54** das Strukturmotiv eines Borylkomplexes auf, was sich auch in den spektroskopischen und strukturellen Daten zeigt. So ist das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal in den erwarteten Bereich verschoben (**54**: $\delta = 56.9$ ppm) und auch die B–N-Bindungslänge (139.1(5) pm) im BNCy₂-Fragment und die Fe–B-Bindungslänge (204.9(4) pm) sind vergleichbar mit denen in Aminoborylkomplexen.^[89]

Die ersten neutralen, basenstabilisierten terminalen Borylenkomplexe konnten erst 2014 erhalten werden. Die Umsetzung von **44** mit den Lewis-Basen 3,5-Lutidin und IMe führte zur Bildung der entsprechenden Lewis-Säure-Base-Addukte **55** und **56**, wobei für **56** bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Monaten eine Isomerisierung des *tert*-Butylrests zum *iso*-Butylrest, und somit zu **57** nachgewiesen wurde (**Abbildung 10**). Diese Isomerisierung konnte durch thermische Behandlung bei 60 °C auf vier Stunden beschleunigt werden.^[92]

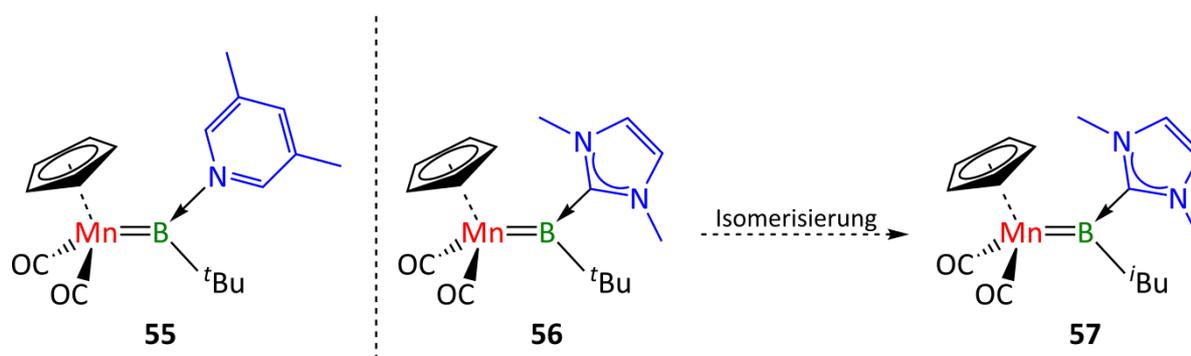
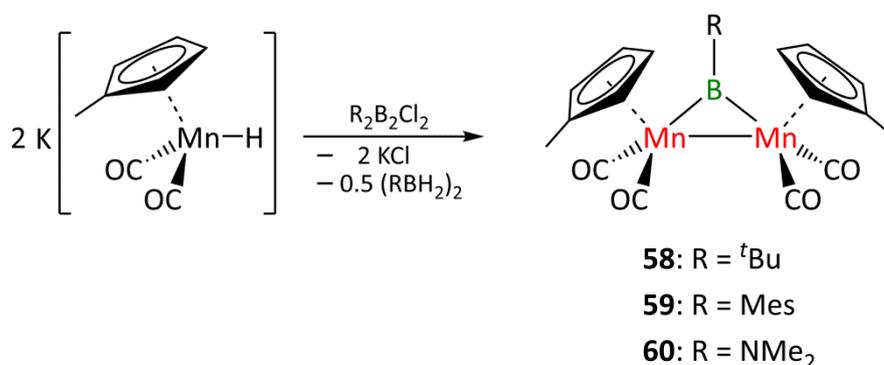


Abbildung 10: Neutrale, basenstabilisierte terminale Borylenkomplexe **55–57**.

Auch in diesem Fall zeigt eine Betrachtung der Mn–B-Bindungslängen, dass diese (**55**: 197.3(2) pm; **56**: 200.8(9) pm; **57**: 197.8(2) pm) eher im Bereich von Mn–BR₂-Bindungslängen (z. B. **22**: 206.0(5) pm)^[65] liegen als im Bereich von terminalen Borylenkomplexen (z. B. **44**: 181.0(9) pm).^[79,92–93] Die Bildung des 3,5-Lutidin-Addukts ist eine Gleichgewichtsreaktion, die bei Raumtemperatur stark auf der Seite der Edukte liegt. Erst nach Abkühlen auf –80 °C lässt sich **55** vollständig spektroskopisch charakterisieren, während die Reaktion mit IMe bereits bei Raumtemperatur quantitativ abläuft. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beider Komplexe zeigt die erwartete Hochfeldverschiebung der Signale, welche im Falle des IMe-Addukts jedoch nur relativ gering ausfällt, obwohl es sich hierbei um den stärkeren σ -Donor handelt und eine stabilere Bindung geknüpft werden sollte (**55**: $\delta = 116$ ppm, **56**: $\delta = 130$ ppm, **57**: $\delta = 126$ ppm).^[92]

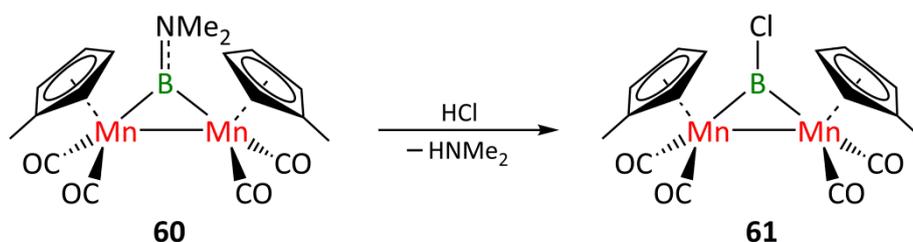
1.1.3.3 Verbrückte Borylenkomplexe

In verbrückten Borylenkomplexen (**IV**) wird die BR-Einheit durch zwei Übergangmetallfragmente stabilisiert, wobei das Boratom eine verbrückende Position zwischen diesen einnimmt und somit zusätzlich sterisch besser abgeschirmt werden kann. Unterschiedliche Darstellungsverfahren ermöglichen die Synthese homodinuklearer verbrückter Borylenkomplexe, in denen zwei identische Metallzentren an eine BR-Einheit koordinieren. Die ersten verbrückten Borylenkomplexe, die strukturell charakterisiert werden konnten, wurden aus der Reaktion des anionischen Übergangmetallkomplexes $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ mit verschiedenen substituierten Dichlor-diboranen(4) unter Spaltung der B–B-Bindung erhalten (**Schema 18**).^[29,94]



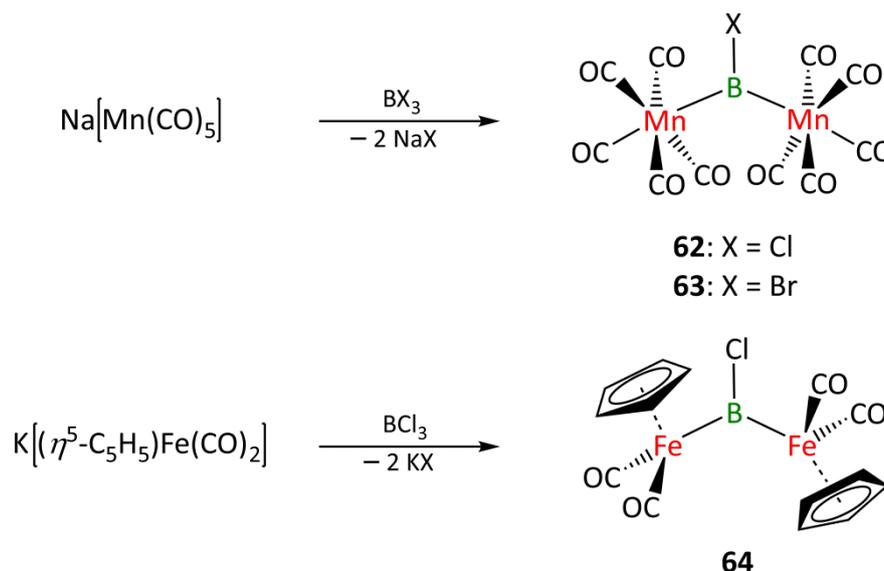
Schema 18: Darstellung der verbrückten Borylenkomplexe **58–60**.

Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale für **58** ($\delta = 170$ ppm) und **59** ($\delta = 165$ ppm) sind erheblich tieffeldverschoben, da hier die Boratome durch die Koordination von zwei Metallzentren relativ stark entschirmt sind (vgl. **44**: $\delta = 144$ ppm). Im Gegensatz dazu ist durch den π -Bindungsanteil der B–N-Bindung in **60** ($\delta = 103$ ppm) die Auswirkung der Entschirmung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wesentlich geringer. Durch die zusätzliche elektronische Wechselwirkung ist **60** ein erheblich stabilerer Komplex, kann jedoch mit einem Überschuss an etherischer HCl in den Chlorborylenkomplex **61** ($\delta = 144$ ppm) überführt werden, welcher aufgrund der nun fehlenden π -Stabilisierung durch die Aminogruppe für weitere Funktionalisierungen gut geeignet ist (**Schema 19**).^[95]



Schema 19: Synthese des Chlorborylenkomplexes **61**.

Im Jahr 2007 konnten verbrückte Halogen-Borylenkomplexe erstmals *via* definierter Salzeliminierungsreaktionen hergestellt werden. In einer 2:1-Umsetzung der anionischen Übergangsmetallkomplexe $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ bzw. $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) konnten die Komplexe $[(\text{OC})_5\text{Mn}]_2(\mu\text{-BX})$ (**62**, **63**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}]_2(\mu\text{-BCl})$ (**64**) synthetisiert und charakterisiert werden (Schema 20).^[96]



Schema 20: Synthese der verbrückten Borylenkomplexe **62–64** *via* Salzeliminierung.

Auch hier werden die Boratome elektronisch entschirmt, was experimentell im Vergleich zu den entsprechenden Dihalogoborylkomplexen (**22**: $\delta = 94.2$ ppm; **23**: $\delta = 92.9$ ppm; **26**: $\delta = 90.0$ ppm) durch die stark tieffeldverschobenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale (**62**: $\delta = 160.1$ ppm, **63**: $\delta = 163.6$ ppm, **64**: $\delta = 146.6$ ppm) bewiesen werden kann.^[96]

Ebenso wie terminale Borylenkomplexe können auch verbrückte Borylenkomplexe *via* intermetallischem Borylen-Transfer durch Photolyse dargestellt werden. Braunschweig *et al.* berichteten 2009 über den photolytischen Transfer der Boryleneinheit von **41** auf die beiden

Übergangsmetallkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Ni}]_2$ zu den verbrückten Borylenkomplexen **65** und **66** (Abbildung 11).^[97]

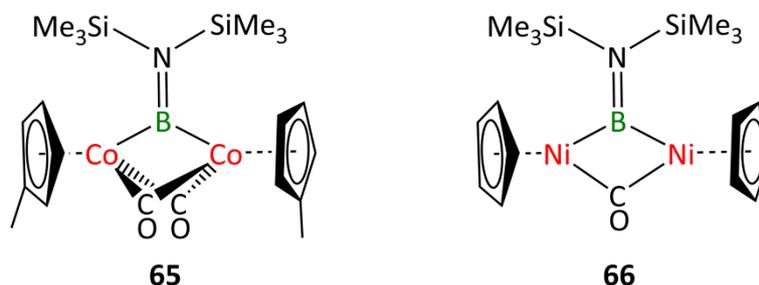


Abbildung 11: Synthese der homodinuclear verbrückten Borylenkomplexe *via* intermetallischem Borylen-Transfer.

Neben den homodinuclear verbrückten Borylenkomplexen sind auch heterodinuclear verbrückte Borylenkomplexe in der Literatur beschrieben worden. In diesen wird die BR-Einheit von zwei unterschiedlichen Metallzentren koordiniert. Für die Synthese dieser Komplexe stehen drei mögliche Syntheserouten zur Verfügung. Falls die photolytische Umsetzung (a) von **41** mit nur einem Äquivalent $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Co}]$ durchgeführt wird, kann der verbrückte Borylenkomplex $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}]\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\}$ (**67**) isoliert werden, wobei im Gegensatz zu den bisher vorgestellten photolytischen Borylen-Transferreaktionen die BR-Einheit nicht vollständig, sondern nur teilweise übertragen wird.^[82] Ein ähnliches Reaktionsverhalten^[82] wurde auch in Umsetzungen von **44** mit Übergangsmetallkomplexen wie z. B. $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ beobachtet, wobei der Borylenkomplex **68** entsteht.^[98] Ein weiterer präparativer Zugang zu derartigen Komplexen konnte anhand der Reaktion von **44** mit dem niedervalenten Palladiumkomplex $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ gefunden werden. Der Palladium-Komplex reagiert hier als Metall-Lewis-Base (b) und koordiniert an das Boratom der Borylengruppe, um unter Freisetzung von PCy_3 den verbrückten Borylenkomplex **69** zu bilden.^[79] Die dritte verfügbare Route ist die der oxidativen Addition (c). Neben der einfachen Koordination des Palladiumkomplexes wurde in der Reaktion mit dem Ferrocenylbrom-Borylkomplex **19** die Bildung des Komplexes **70** beobachtet, wobei die B–Br-Bindung oxidativ an das niedervalente Metall-Zentrum addiert wird (Abbildung 12).^[99]

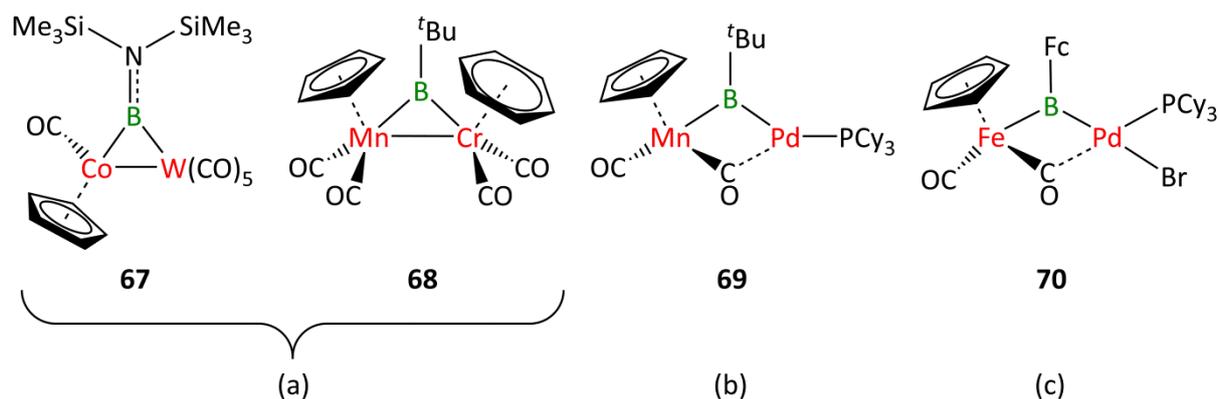
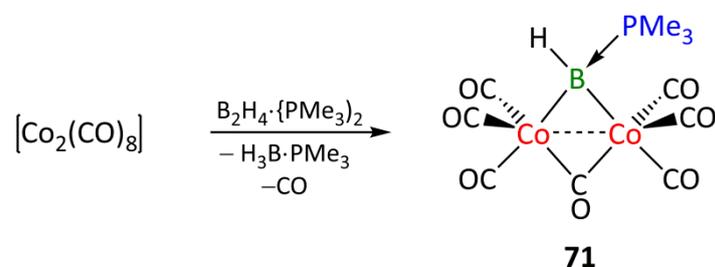


Abbildung 12: Synthese heterodinuklear verbrückter Borylenkomplexe *via*: (a) photolytisch-unvollständigem Borylen-Transfer, (b) Metall-Basen-Koordination, (c) oxidativer Addition.

Die geänderte elektronische Situation am Boratom lässt sich wiederum im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachten. Die Bildung von verbrückten Borylenkomplexen ausgehend von terminalen Borylenkomplexen bzw. Borylkomplexen führt zu einer signifikanten Tieffeldverschiebung der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale (**67**: $\delta = 103$ ppm, **68**: $\delta = 173$ ppm, **69**: $\delta = 151$ ppm, **70**: $\delta = 136$ ppm), wobei das Boratom von **67** durch die zusätzliche π -Stabilisierung der Aminogruppe die geringste Entschirmung erfährt.

1.1.3.4 Basenstabilisierte verbrückte Borylenkomplexe

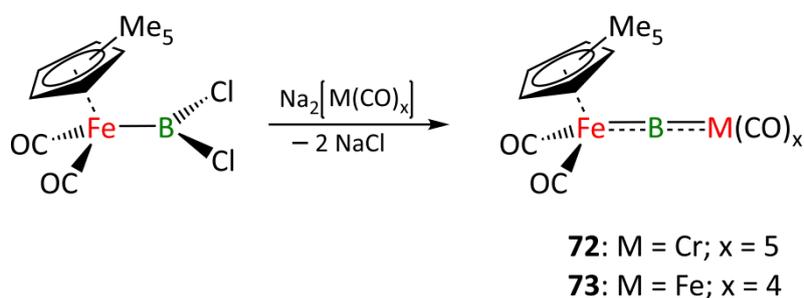
Der bislang einzige basenstabilisierte verbrückte Borylenkomplex konnte durch die Umsetzung des dimeren Cobaltkomplexes $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit $\text{B}_2\text{H}_4 \cdot (\text{PMe}_3)_2$ hergestellt werden. Der so erhaltene Komplex $[\{(\text{OC})_3\text{Co}\}_2(\mu\text{-BH}\{\text{PMe}_3\})(\mu\text{-CO})]$ (**71**) weist ein $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 17.5$ ppm auf, das aufgrund des Hydridoliganden und zusätzlicher Koordination der Lewis-Base zu hohem Feld verschoben ist (**Schema 21**).^[100]



Schema 21: Darstellung des basenstabilisierten verbrückten Borylenkomplexes **71**.

1.1.4 Übergangsmetall-Boridkomplexe

Die neueste Klasse der Übergangsmetall-Bor-Komplexe ist die der Boridkomplexe (**V-VII**). In dieser ist das Boratom ausschließlich von Übergangsmetallatomen koordiniert und stabilisiert. 2005 konnten Braunschweig *et al.* über die ersten beiden Vertreter der Dimetallo-Boridkomplexe (**V**) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}](\mu^2\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}$ (**72**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}](\mu^2\text{-B})\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$ (**73**) berichten, die aus der Reaktion von **27** mit den dianionischen Übergangsmetallkomplexen $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ erhalten wurden (**Schema 22**).^[101]

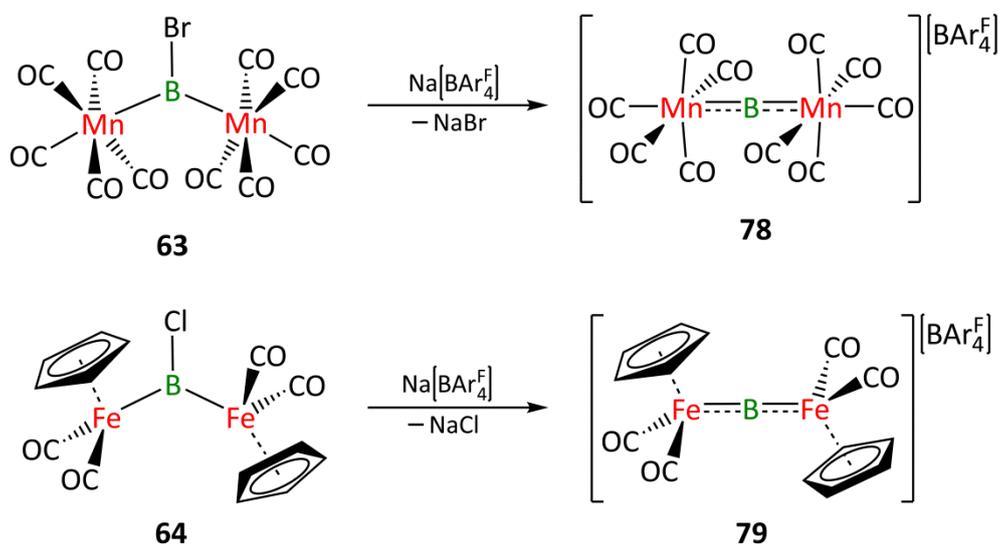


Schema 22: Darstellung der Dimetallo-Boridkomplexe **72** und **73**.

Aufgrund der σ -Wechselwirkung mit den beiden Übergangsmetallen zeigt das Signal des linear koordinierten Boratoms eine erhebliche Tieffeldverschiebung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf $\delta = 205$ ppm (**72**) bzw. $\delta = 191$ ppm (**73**). Das weist auf eine stark positive Partialladung am Boratom hin. Die kurzen Metall-Bor-Bindungslängen (**72:** Fe–B: 186.2(2) pm, Cr–B: 197.5(2) pm; **73:** Fe1–B: 186.7(2) pm, B–Fe2: 186.3(2) pm) sind hierbei ein Indiz für einen π -Rückbindungsanteil, welcher durch DFT-Rechnungen bestätigt werden konnte.^[101]

Analog zu den terminalen Amino-Borylenkomplexen der Gruppe 6 wurde für **72** ein intermetallischer Borid-Transfer durch Photolyse auf verschiedene Alkine beobachtet, wobei das Eisenfragment „ $[\text{Fp}^*\text{-B}]$ “ übertragen und die entsprechenden Ferroborylene gebildet werden.^[102–103] Bei der Umsetzung mit Übergangsmetallkomplexen kann ein derartiger Transfer meist nur unter thermischen Bedingungen beobachtet werden. Durch die Umsetzung von **72** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ konnten die Komplexe **74** und **75** erhalten werden und mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoH}(\text{CO})_3]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{WH}(\text{CO})_3]$ die Dimetallo-Boridkomplexe **76** und **77**, in welchen zusätzlich der Hydrid-Ligand des Gruppe-6-Metalls mit dem Boratom wechselwirkt.^[104–105]

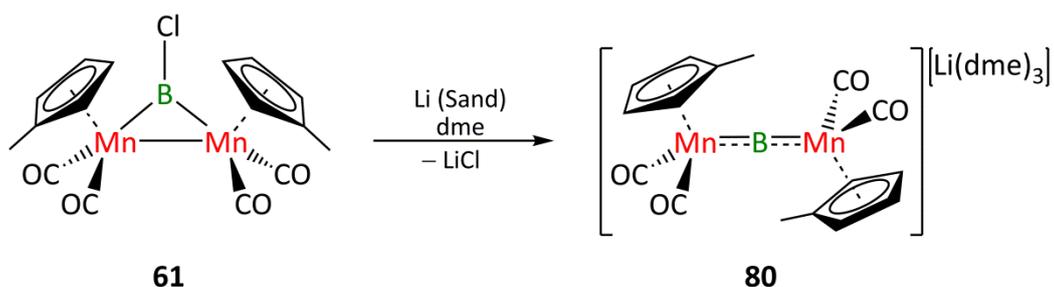
Analog zu unsymmetrischen Halogenborylkomplexen stellt die Halogenidabstraktionsreaktion einen synthetischen Zugang zu Dimetallo-Boridkomplexen dar. Braunschweig *et al.* berichteten 2008 von den Reaktionen der verbrückten Borylenkomplexe **63** und **64** mit dem Halogenidabstraktionsreagenz $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ zu den Komplexen **78** und **79** (Schema 23).^[106]



Schema 23: Synthese der kationischen Dimetallo-Boridkomplexe **78** und **79**.

Aufgrund der starken Tieffeldverschiebungen der Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (**63**: $\delta = 164$ ppm \rightarrow **78**: $\delta = 225$ ppm; **64**: $\delta = 147$ ppm \rightarrow **79**: $\delta = 191$ ppm) kann von einer deutlichen Entschirmung des Boratoms ausgegangen werden. In DFT-Rechnungen konnten geeignete Orbitale gefunden werden, die eine, über die lineare M–B–M-Einheit delokalisierte, π -Wechselwirkung ermöglichen.^[106]

Ebenfalls in 2008 wurde der bis dato fehlende, negativ geladene Vertreter dieser Verbindungsklasse dargestellt. Unter reduktiven Bedingungen mit Lithiumsand wurde **61** zum anionischen Dimetallo-Boridkomplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^2\text{-B})][\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**80**) reduziert (Schema 24).^[107]



Schema 24: Reduktion von **61** zum anionischen Dimetallo-Boridkomplex **80**.

Einleitung

Trotz negativer Ladung des Komplexes wurde im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung auf $\delta = 195$ ppm festgestellt und somit eine Entschirmung des Boratoms. In späteren Arbeiten zu dem analog dargestellten Komplex $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^2\text{-B})\}[\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) konnte eine Elektronendichte-Analyse basierend auf NBO-Rechnungen (NBO: natural bond orbital) diesen experimentellen Befund bestätigen und zeigen, dass der Großteil der Elektronendichte an beiden Mangan-Zentren lokalisiert ist und für das Boratom eine positive Partialladung festgestellt wurde (**Abbildung 13**).^[107–108]

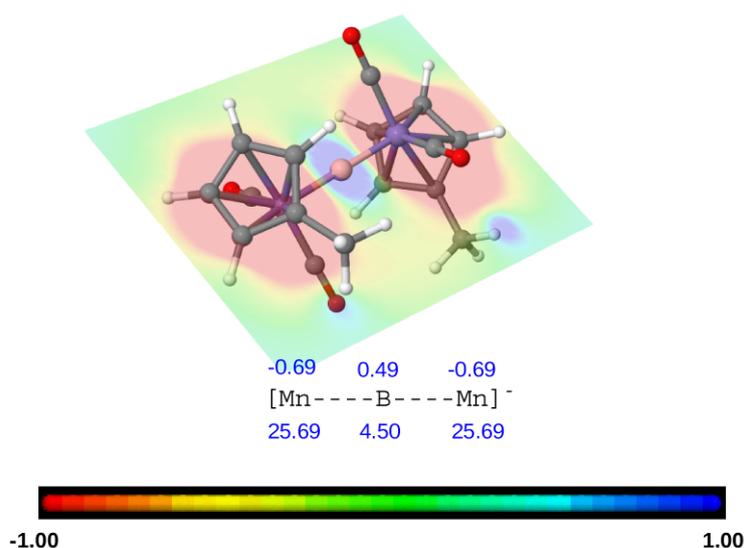


Abbildung 13: Elektrostatisches Potentialdiagramm sowie Ladungsverteilung und Besetzung in **80** basierend auf NBO-Rechnungen.^[108]

Auch für die Synthese von Trimetall-Boridkomplexen (**VI**) sind verschiedene Syntheserouten von Braunschweig *et al.* beschrieben worden. Durch Umsetzung des Borylkomplexes **29** mit einem Äquivalent $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ entsteht in einer oxidativen Additionsreaktion der heterodinuklear verbrückte Borylenkomplex $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Fe}]\{\mu\text{-BBr}\}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{Br})\}\}$ (**82**) welcher mit einem weiteren Äquivalent $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ oder $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ unter B–Br-Bindungsspaltung reagiert und das Boratom eine verbrückende Position zwischen den drei Übergangsmetallen einnimmt. Die auf diesem Weg erhaltene Verbindung zeichnet eine T-förmige Struktur mit einer $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung von $\delta = 144$ ppm (**83**) bzw. $\delta = 130$ ppm (**84**) (**Abbildung 14**) aus.^[109] Eine weitere Möglichkeit stellt die Salzeliminierungsreaktion eines Halogen-verbrückten Borylenkomplexes mit einem anionischen Übergangsmetallkomplex dar. In der Reaktion des Komplexes **63** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ konnte der Komplex **85** isoliert werden, welcher im Gegensatz zu **83** und **84** ein trigonal-planares, von drei Metallzentren umgebenes Boratom mit

einem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 196$ ppm (**Abbildung 14**) aufweist.^[103,110] Ein weiterer präparativer Zugang zur Synthese von Trimetallo-Boridkomplexen ist der intermetallische Borid-Transfer durch Thermolyse. Verbindung **86** ($\delta = 190$ ppm) ist das Produkt aus der Reaktion von **72** mit zwei Äquivalenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Co})_2]$, und verfügt über ein deutlich verzerrt trigonal-planares System mit einer zusätzlichen Co–Co-Wechselwirkung (**Abbildung 14**).^[103]

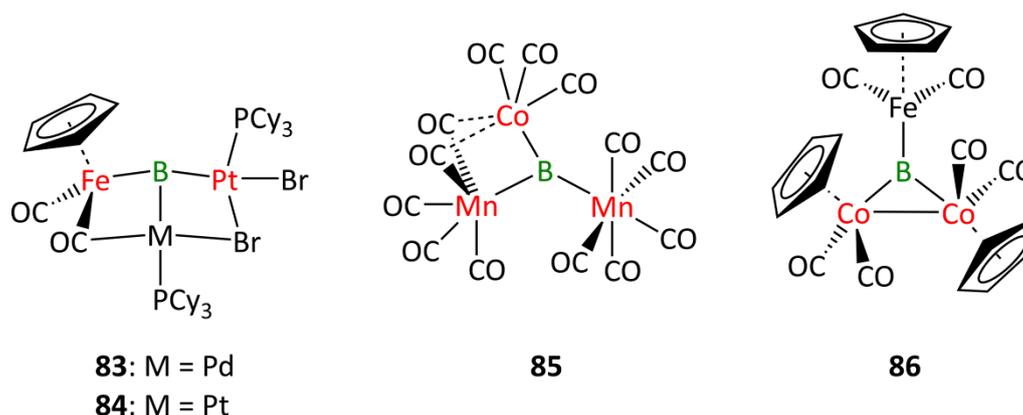
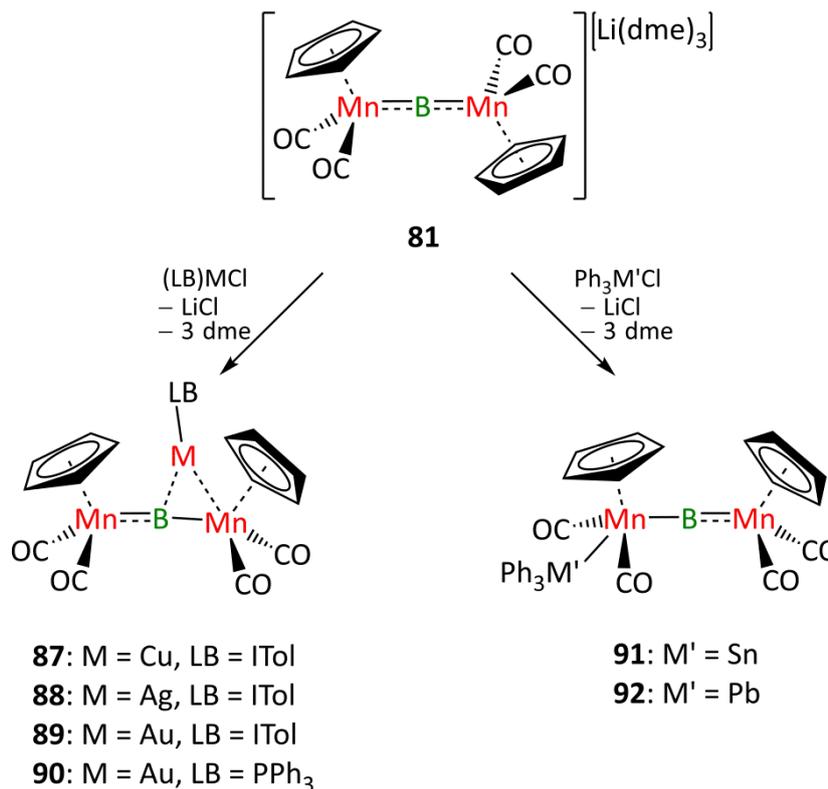


Abbildung 14: Trimetallo-Boridkomplexe **83–86**.

Auch ausgehend von **81** konnte die Bildung von Trimetallo-Boridkomplexen initiiert werden. Der anionische Boridkomplex reagiert mit Lewis-Basen-stabilisierten Münzmetallhalogenid-Verbindungen zu den Komplexen **87–90** mit leicht tieffeldverschobenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen in einem Bereich von $\delta = 209\text{--}216$ ppm. Röntgenstrukturanalysen zeigten, dass die Reaktionsprodukte T-förmige Strukturen aufweisen, in denen das Boratom, von den zwei Manganzentren und dem entsprechenden Münzmetall koordiniert ist (**Schema 25**). Im Gegensatz hierzu erfolgt in der Umsetzung mit Hauptgruppen-Metall-Verbindungen wie Ph_3SnCl und Ph_3PbCl im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in beiden Fällen eine Hochfeldverschiebung des Signals auf $\delta = 177$ ppm, wobei nicht die entsprechenden Trimetallo-, sondern neutrale Dimetallo-Boridkomplexe gebildet werden, in denen das SnPh_3 (**91**)- bzw. das PbPh_3 (**92**)- Fragment an eines der Manganzentren *trans* zum Boratom koordiniert (**Schema 25**).^[108,111]

Einleitung



Schema 25: Salzeliminierungsreaktionen des Komplexes **81** mit Münzmetall- und Hauptgruppenhalogenverbindungen.

Die letzte, bislang bekannte Synthesestrategie zu Trimetallo-Boridkomplexen ist die Umsetzung der Komplexe **72**, **76**, **77** und **81** mit der Metall-Lewis-Base [Pt(PCy₃)₂]. Das Platinzentrum koordiniert dabei an das Boratom und bildet jeweils eine T-förmige Struktur mit leicht tieffeldverschobenen ¹¹B{¹H}-NMR-Signalen (**93**: δ = 228 ppm, **94**: 203 ppm, **95**: 199 ppm, **96**: δ = 215 ppm) (Abbildung 15).^[105,112]

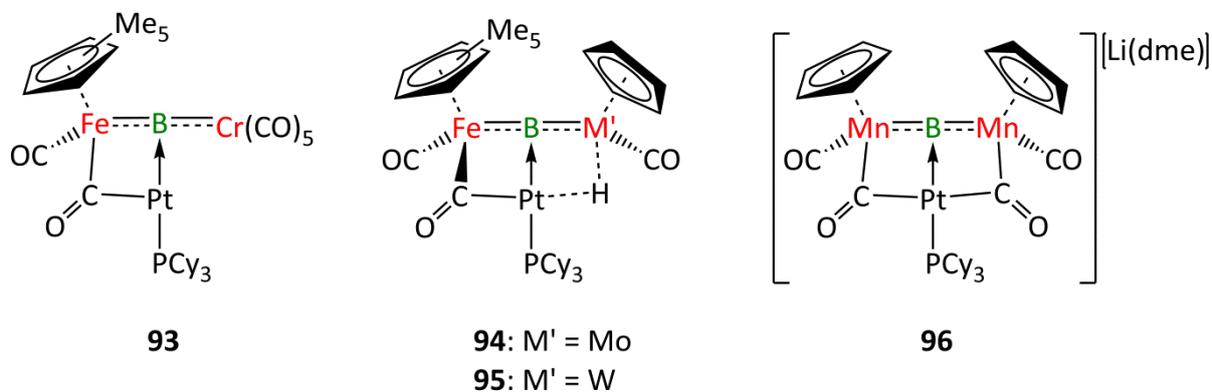


Abbildung 15: Trimetallo-Boridkomplexe **93–96**.

Durch das T-förmige Strukturmotiv besitzt das Boratom formal noch eine verfügbare Koordinationsstelle, welche im Fall der Komplexe **93–95** eine zweite Reaktion mit dem niedervalenten Platin(0)-Komplex ermöglicht. In den hierdurch gebildeten Tetrametallo-Boridkomplexen wird das Borzentrum von vier Übergangsmetall-Fragmenten koordiniert und erfährt zusätzlich eine leichte Entschirmung (**97**: $\delta = 229$ ppm, **98**: $\delta = 204$ ppm, **99**: $\delta = 215$ ppm). Diese Reaktivität konnte für den Boridkomplex **96** nicht beobachtet werden, allerdings ermöglicht dessen anionische Konstitution eine Salzeliminierungsreaktion mit der Carben-stabilisierten Münzmetallhalogenidverbindung (ITol)AuCl zum Tetrametallo-Boridkomplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mn}\}_2\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\text{AuITol}\}(\mu^4\text{-B})]$ (**100**). Das besondere an der Verbindungsklasse der vierfach Metall-koordinierten Boridkomplexe ist deren Strukturmotiv, da die Metalle nicht die erwartete tetraedrische, sondern eine leicht verzerrte, quadratisch-planare Geometrie um das Boratom einnehmen (**Abbildung 16**).^[22,105]

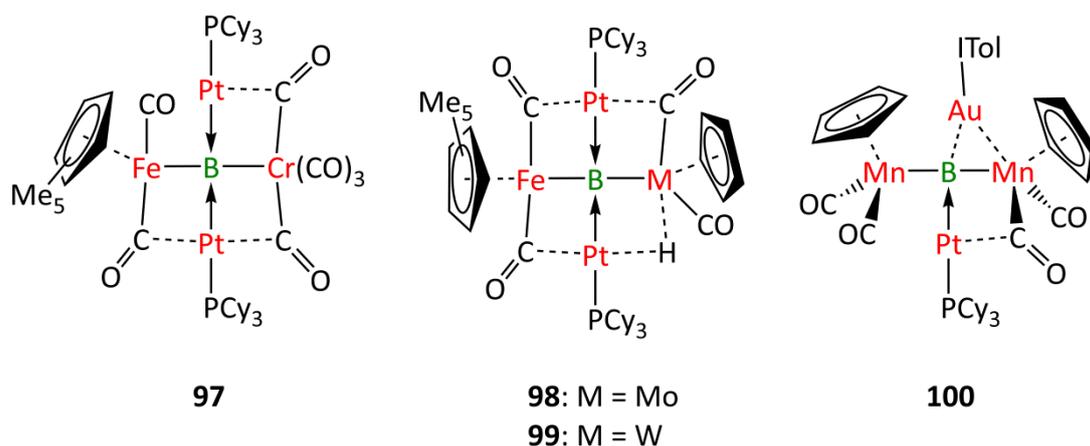


Abbildung 16: Tetrametallo-Boridkomplexe **97–100**.

Die Winkelsumme um das Boratom wurde dabei als Indiz verwendet, um eine Aussage über den Grad der Planarität in diesen Systemen zu geben. Vor allem die Komplexe **97** (362.4°) und **100** (364.6°) reichen hierbei nahe an 360° heran, während **98** mit 337.7° schon erheblich davon abweicht. Eine derartige Bindungsmodifikation konnte für borhaltige Verbindungen zuvor nicht beobachtet werden und ist auch für Kohlenstoffverbindungen ein äußerst seltenes Strukturmotiv.^[22,105]

2 Zielsetzung

Im ersten Teil der Arbeit sollten neuartige heteroaromatische Halogen-Eisenborylkomplexe synthetisiert und dabei untersucht werden, ob sich deren Reaktivität von bereits bekannten unsymmetrischen Halogen-Borylkomplexen unterscheidet.

Zudem sollten Eisenborylkomplexe mit verschiedenen Lewis-Basen umgesetzt werden und die Reaktivität der erhaltenen Produkte vor allem gegenüber Halogenidabstraktionsreagenzien und Reduktionsmitteln untersucht werden, um entsprechende kationische bzw. anionische Übergangsmetall-Bor-Verbindungen zu erhalten.

Im zweiten Teil der Arbeit sollten, ausgehend von den anionischen Boridkomplexen $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^2\text{-B})][\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})-(\mu\text{-CO})_2\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}][\text{Li}(\text{dme})]$ (**96**), weitere Reaktionen mit Lewis-Basen stabilisierten Münzmetallhalogeniden untersucht und die bereits bekannten Reaktionsmuster auf geeignete Vertreter weiterer Gruppen des Periodensystems erweitert werden.

Basierend auf diesen Untersuchungen zur Synthese geeigneter Reaktionspartner wurde zudem das Reaktionsverhalten von Quecksilber(II)chlorid gegenüber verschiedenen Lewis-Basen untersucht.

3 Ergebnisse und Diskussion

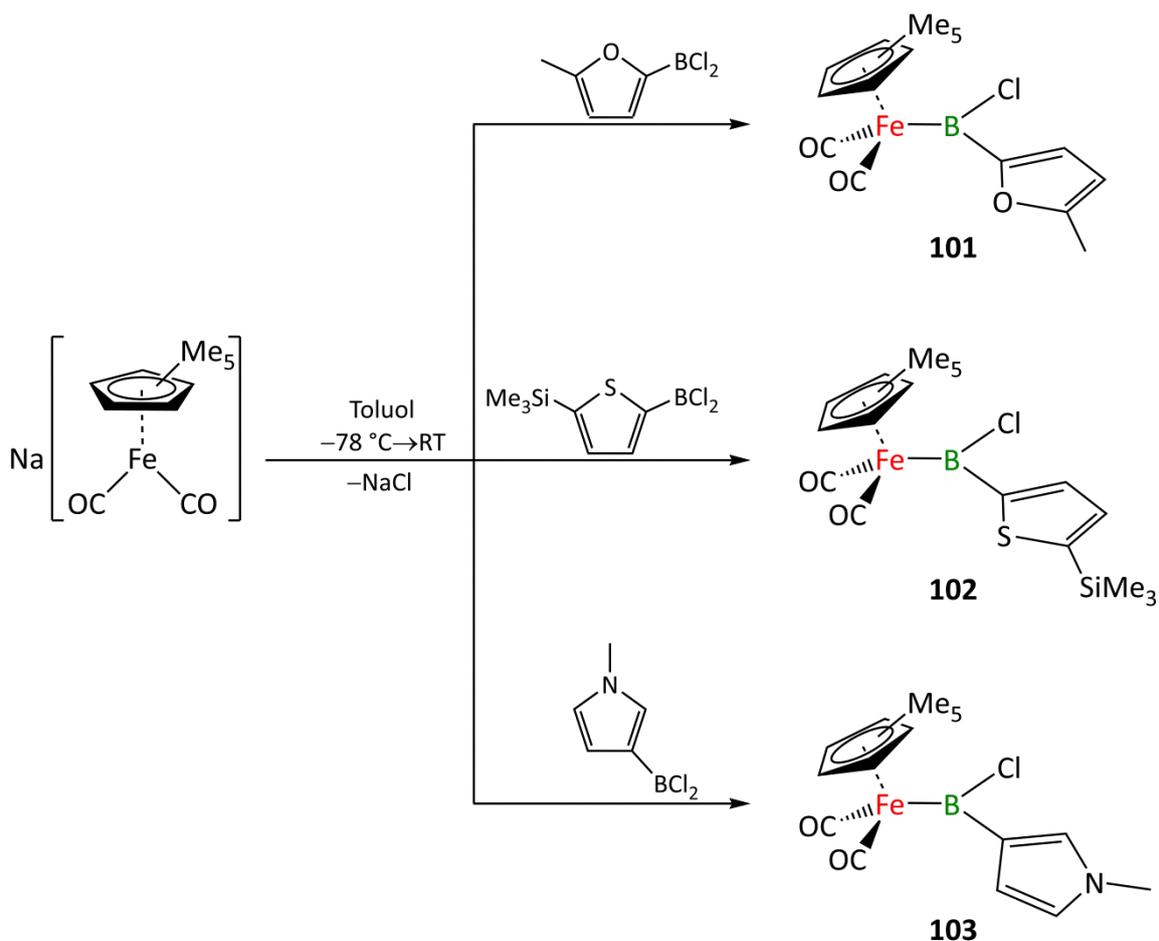
3.1 Synthese und Reaktivität von Heteroaryl(halogen)-Borylkomplexen

Von der Fähigkeit heteroaromatischer Verbindungen, eine coplanare Geometrie gegenüber einer BR_2 -Einheit anzunehmen, wurde erstmals 2002 in Form von π -konjugierten push-pull Systemen berichtet.^[113] Diese Coplanarität ermöglicht eine π -Wechselwirkung zwischen dem heteroaromatischen System und der Borylgruppe und scheint umso mehr an Bedeutung zu gewinnen, je Lewis-acider diese ist.^[114–119] Aktuelle Veröffentlichungen zeigen, dass auch in Verbindungen, in denen das Boratom π -basisch ist, diese coplanare Geometrie bevorzugt wird.^[117,120–122] Dadurch hat sich die heteroaromatische Substitution am trigonal-planaren Boratom als eine universelle Strategie herausgestellt, um π -konjugierte Systeme aufzubauen.

In dieser Arbeit wurde versucht, heteroaromatisch-substituierte Halogen-Borylkomplexe zu synthetisieren. Diese sollten eine π -Konjugation aufweisen, um das Boratom adäquat stabilisieren und zusätzlich funktionalisieren zu können.

Als geeignete Syntheseroute zu unsymmetrischen Halogen-Borylkomplexen hat sich die Salzeliminierungsreaktion bewährt. Der Eisenkomplex $Na[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2]$ wurde als anionische Übergangsmetallverbindung gewählt, da er aufgrund seiner elektronenreichen und sterisch anspruchsvollen Konstitution die Fähigkeit besitzt, stabile Borylkomplexe zu bilden.

Nach Umsetzung des Metallats mit jeweils äquimolaren Mengen an Dichlor-(5-methylfuran-2-yl)boran, Dichlor(5-trimethylsilyl-thiophen-2-yl)boran und Dichlor(1-methylpyrrol-3-yl)boran bei -78 °C in Toluol wird eine Rotfärbung der Lösung beobachtet. Die detektierten $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Signale (**101**: $\delta = 96.5\text{ ppm}$, **102**: $\delta = 100.9\text{ ppm}$, **103**: $\delta = 99.3\text{ ppm}$) und die Banden der Carbonylstreckschwingungen im FT/IR-Spektrum (**101**: $1912, 1997\text{ cm}^{-1}$; **102**: $1913, 1998\text{ cm}^{-1}$; **103**: $1923, 1992\text{ cm}^{-1}$) lassen den Schluss zu, dass die entsprechenden Heteroaryl-substituierten Chlor-Borylkomplexe $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)_2FeBCl(Fur)]$ (**101**), $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)_2FeBCl(Thio)]$ (**102**) und $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)_2FeBCl(Pyrr)]$ (**103**) gebildet wurden (**Schema 26**).



Schema 26: Darstellung der Heteroaryl(chloro)-Borylkomplexe **101–103**.

Die Komplexe **101–103** lassen sich in Form von roten bzw. orangefarbenen luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffen in guten Ausbeuten darstellen. Die Ergebnisse der Elementaranalysen entsprechen jeweils der Bildung der Heteroaryl(chlor)-Borylkomplexe, und im Fall von **101** und **103** konnte deren Struktur zusätzlich durch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeigneter Einkristalle bestimmt werden (**Abbildung 17**).

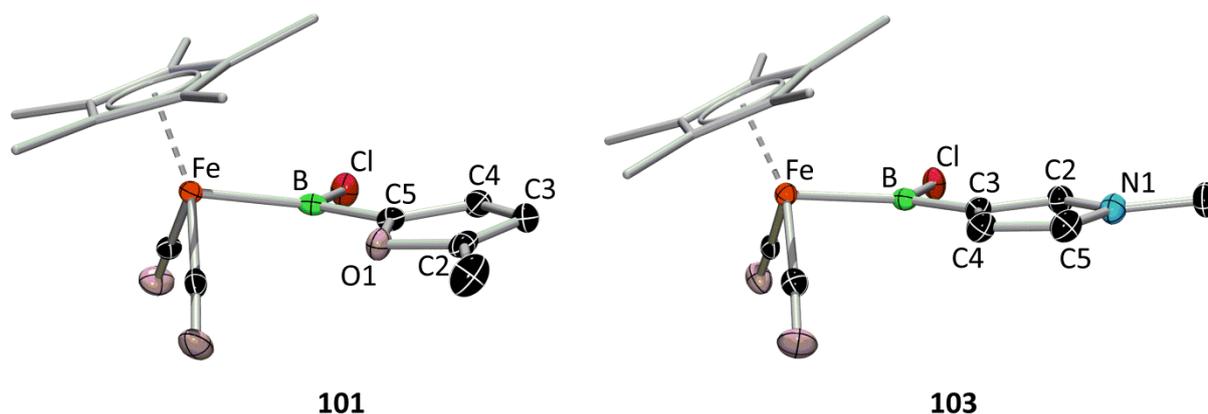


Abbildung 17: Molekülstrukturen von **101** und **103**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Verbindung **101** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und **103** in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Fe–B-Bindungslängen mit 1.972(3) pm (**101**) und 2.001(2) pm (**103**) befinden sich im erwarteten Bereich für aromatisch-substituierte Halogen-Borylkomplexe, wobei die nahezu coplanare Anordnung der heteroaromatischen Liganden zur FeBCl-Ebene (**101**: 17.79°, **103**: 8.93°) auf eine mögliche Wechselwirkung des delokalisierten π -Systems mit dem Boratom hindeutet. Im Gegensatz dazu weist der von Aldrige *et al.* berichtete Aryl(halogen)-Borylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{Ph})]$ (**104**)^[123] mit einem Winkel von 28.27° bzw. 32.52° eine deutlich stärkere Abweichung von der Coplanarität auf. Im Fall von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{Mes})]$ (**105**)^[88] konnte sogar eine senkrechte Anordnung des aromatischen Liganden zur FeBCl-Ebene beobachtet werden. Auch die B–C5-Bindungslänge in **101** (152.3(3) pm) und die B–C3-Bindungslänge in **103** (152.9(3) pm) sind im Vergleich zu denen in den Aryl(chlor)-Borylkomplexen (**104**: 156.1(15), 158.9(15) pm; **105**: 156.9(2) pm)^[88,123] verkürzt, wodurch auf eine erhöhte π -Konjugation mit der Borylgruppe geschlossen werden kann (**Abbildung 18**).

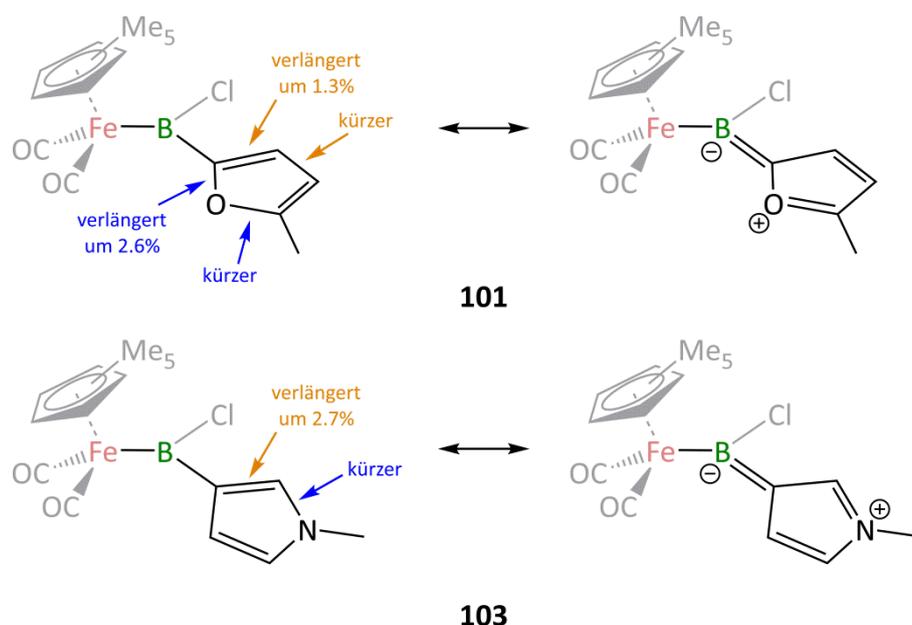


Abbildung 18: Mesomere Grenzstrukturen der Verbindungen **101** und **103**.

Hinweise auf mögliche mesomeren Grenzstrukturen, die aus einer Borataalken- und einer Oxocarbenium(**101**)- bzw. Iminium(**103**)-Gruppe bestehen, können neben den spektroskopischen Daten und den B–C-Bindungslängen auch im heteroaromatischen Liganden selbst gefunden werden. Die Bindungslängen in den Heteroaromaten weisen Abweichungen von bis zu 2.7% zwischen den entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen auf, welche basierend auf Mesomeriestabilisierung erklärt werden können. Der Phenyl-Ligand in **104** zeigt eine ähnliche Tendenz, obwohl dieser deutlich weniger coplanar ist.^[123] Da die röntgenstrukturanalytischen Daten von **104** mit großen Standardabweichungen versehen sind, ist eine Interpretation der Bindungslängen nur bedingt möglich. Allerdings lassen die spektroskopischen Daten auf eine schwächer ausgeprägte π -Konjugation schließen (**Abbildung 19**). In Verbindung **105** hingegen wird im Mesitylsubstituenten nur eine geringere Abweichung der Bindungslängen im aromatischen System beobachtet, weshalb von keiner nennenswerten π -Konjugation ausgegangen werden kann.^[88]

Im Hinblick auf die Fähigkeit des heteroaromatischen Liganden zur elektronischen Stabilisierung des Borylliganden und dem Chlorsubstituenten zur Funktionalisierung sollte die Reaktivität der Verbindungen **101–103** sowohl unter reduktiven Bedingungen, als auch gegenüber Halogenabstraktionsmitteln sowie Lewis-Basen-Addition untersucht werden.

Die Verbindungen **101** und **103** wurden jeweils in verschiedenen Lösungsmitteln mit den starken Reduktionsmitteln Lithiumsand, Kaliumgraphit, Natriumnaphthalid, dem Ti^{III} -Reagenz von Cummins *et al.*^[124] und dem $\text{Mg}^{\text{I}}\text{Mg}^{\text{I}}$ -Reagenz von Jones *et al.*^[125] umgesetzt. In

Ergebnisse und Diskussion

den unpolaren und weniger polaren Lösungsmitteln Hexan, Toluol, Benzol, Fluorbenzol und Diethylether wurden keine Reaktionen mit den genannten Reduktionsmitteln beobachtet. In den polaren Lösungsmitteln THF und 1,2-Dimethoxyethan hingegen wurde Zersetzung beobachtet, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die gewählten reduktiven Bedingungen nicht zielführend sind.

Daher wurde als nächstes die für unsymmetrische Halogen-Borylkomplexe etablierte Reaktion der Halogenabstraktion untersucht, die Aldridge *et al.* auch für die Komplexe **104** und **105** beobachten konnten.^[88,123] Im Gegensatz hierzu wurde für die Verbindungen **101–103** keine Umsetzung gegenüber Na[BAR₄^F], Na[BAR₄^{Cl}] und AlCl₃ in CH₂Cl₂ bzw. Fluorbenzol festgestellt. Deshalb wurde versucht die B–Cl-Bindung zuerst *via* Lewis-Basen-Addition zu schwächen, um die Abstraktion zu erleichtern. In den Reaktionen mit 3,5-Lutidin, IMe und PMe₃ ließ sich jedoch keine Umsetzung im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum nachweisen.

Ausgehend von den Reaktivitätsversuchen von **101** und **103** lässt sich schlussfolgern, dass eine elektronische Stabilisierung des Borzentrums durch den heteroaromatischen Substituenten vorliegt, wodurch deren geringes Reaktionspotential verursacht wird. Spektroskopische und analytische Daten sind in **Abbildung 19** vergleichend aufgeführt.

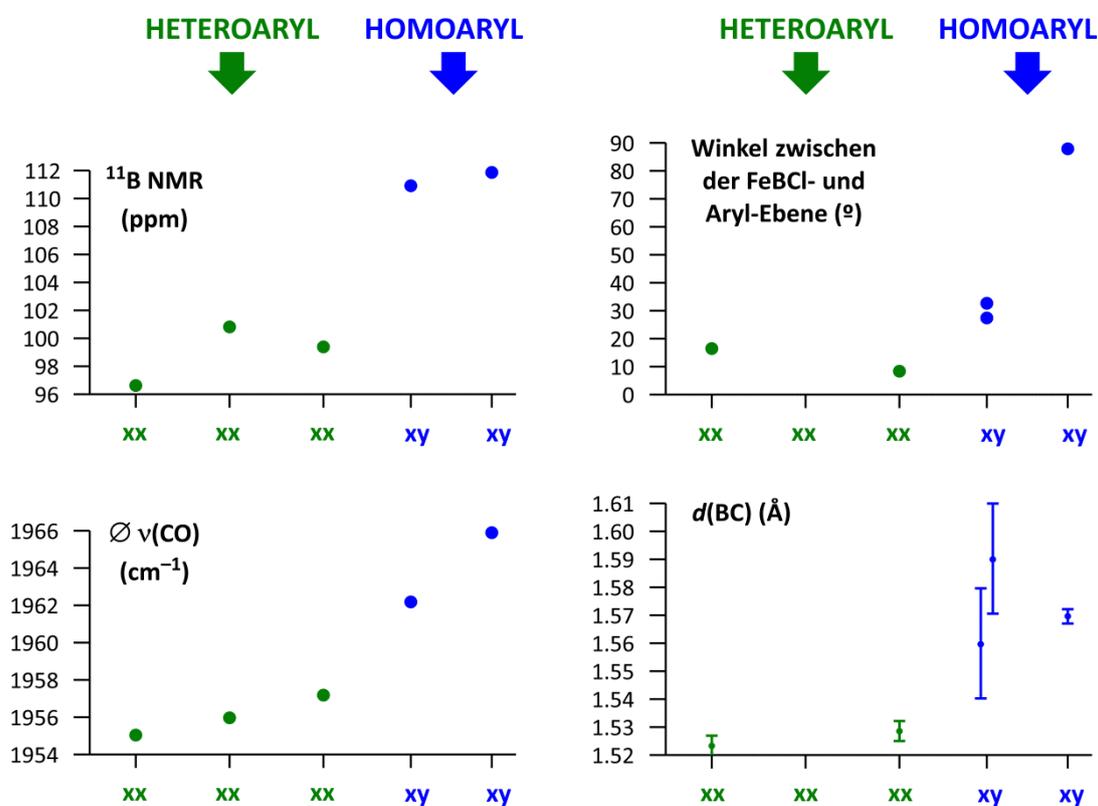


Abbildung 19: Vergleich der spektroskopischen und röntgenstrukturanalytischen Daten der Verbindungen **101–103** mit den Verbindungen **104** und **105**.

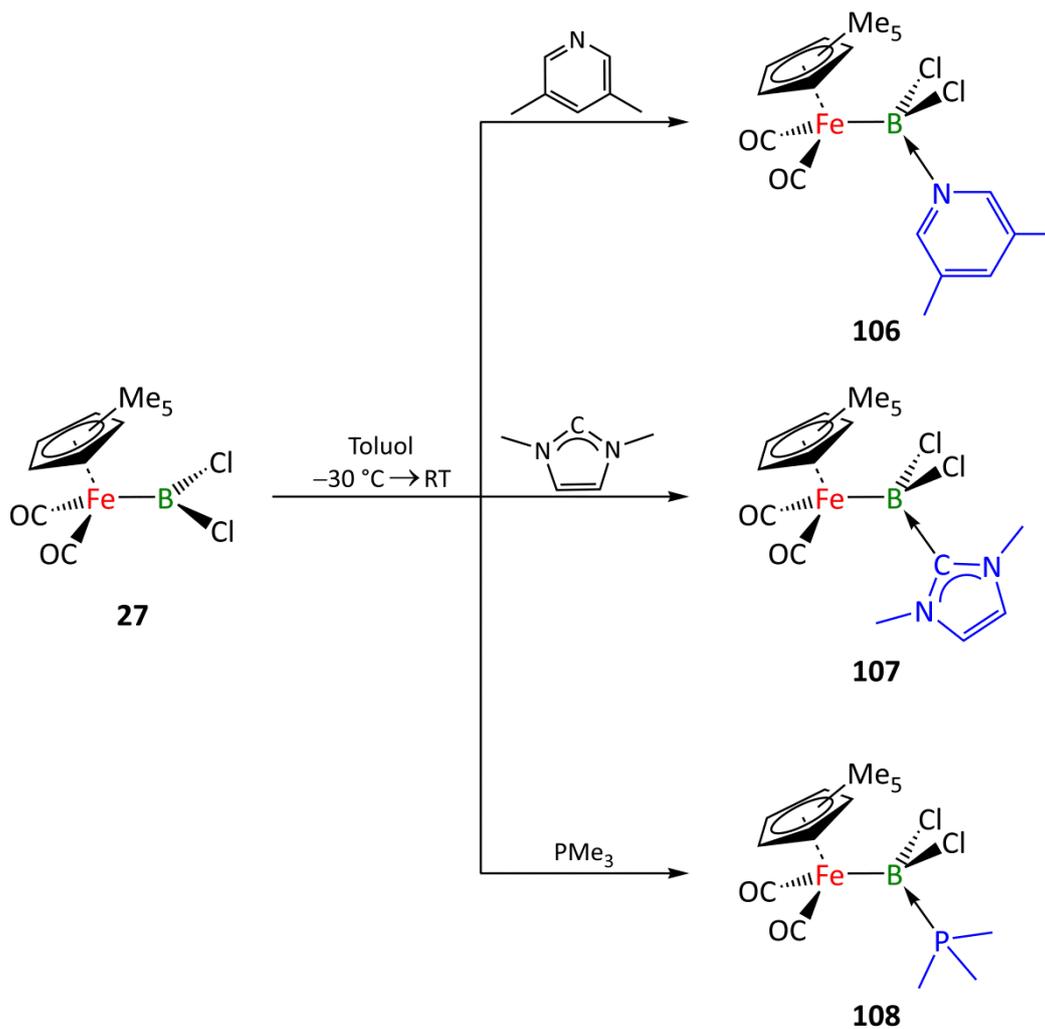
3.2 Reaktivitätsuntersuchungen zu Eisenborylkomplexen

3.2.1 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (**27**) mit Lewis-Basen

In ersten Reaktivitätsuntersuchungen im Jahr 2004 wurde gezeigt, dass **27** mit der Lewis-Base 4-Picolin das Lewis-Säure-Base-Addukt **33** bildet. Anhand der erhaltenen experimentellen Daten konnte dabei erstmals der Nachweis einer Fe–B- π -Wechselwirkung erbracht werden.^[64–65] Da lediglich 4-Picolin als Lewis-Base verwendet und von keiner weiteren Reaktivität der erhaltenen Addukte berichtet wurde, sollte im Rahmen dieser Arbeit zunächst der Einfluss verschiedener Lewis-Basen auf **27** untersucht und anschließend die Reaktivität möglicher Produkte geprüft werden.

Hierzu wurde **27** mit den Pyridin-Verbindungen 3,5-Lutidin und 2,6-Lutidin, den N-heterocyclischen Verbindungen IMe, *t*Bu, IMes und IDipp sowie den Phosphanen PMe₃, P^{*i*}Pr₃, PPh₃ und PCy₃ bei –30 °C in Toluol umgesetzt. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur zeigte sich, dass ausschließlich die Reaktionskontrollen der Reaktionen mit sterisch wenig anspruchsvollen Lewis-Basen 3,5-Lutidin, IMe und PMe₃ ¹¹B{¹H}-NMR-Signale im erwarteten Bereich für vierfach koordinierte Boratome aufwiesen und somit von der Bildung der entsprechenden Adduktverbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}_2(\text{Lut})\}]$ (**106**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}_2(\text{IMe})\}]$ (**107**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}_2(\text{PMe}_3)\}]$ (**108**) ausgegangen werden konnte. Die restlichen eingesetzten Lewis-Basen zeigten in Reaktionskontrollen mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie nur die Signale der Edukte und wurden daher im weiteren Verlauf nicht weiter berücksichtigt.^[126]

In den Reaktionen von **27** gegenüber 3,5-Lutidin, IMe und PMe₃ kann im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum jeweils ein Signal bei $\delta = 20.6$ ppm (**106**), $\delta = 11.3$ ppm (**107**) bzw. $\delta = 12.7$ ppm (**108**) detektiert werden. Im Falle der Umsetzung mit PMe₃ tritt das ¹¹B{¹H}-NMR-Signal als Dublett auf und im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet man ein breites Signal bei $\delta = -6.32$ ppm, sodass von einer direkten B–P-Wechselwirkung ausgegangen werden kann. Zudem sind die Carbonylstreckschwingungen im IR-Spektrum zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben (**Tabelle 1**), was auf eine, für basenstabilisierte Borylkomplexe charakteristische, Schwächung der Fe–B- π -Wechselwirkung hindeutet.^[64–65] Die spektroskopischen Daten stimmen alle mit einer Umhybridisierung am Boratom von sp² zu sp³ und der entsprechenden Adduktbildung von **106–108** überein (**Schema 27**).^[126]



Schema 27: Darstellung der basenstabilisierten Borylkomplexe **106**–**108**.

Auch die Elementaranalysen bestätigen die Bildung der Lewis-Säure-Base-Addukte. Die drei Verbindungen können als gelbe luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe in sehr guten Ausbeuten isoliert werden (**106**: 80%, **107**: 61%, **108**: 85%). Geeignete Einkristalle zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung der drei Verbindungen konnten aus Toluol durch langsames Einengen bei Raumtemperatur erhalten werden (**Abbildung 20**).^[126]

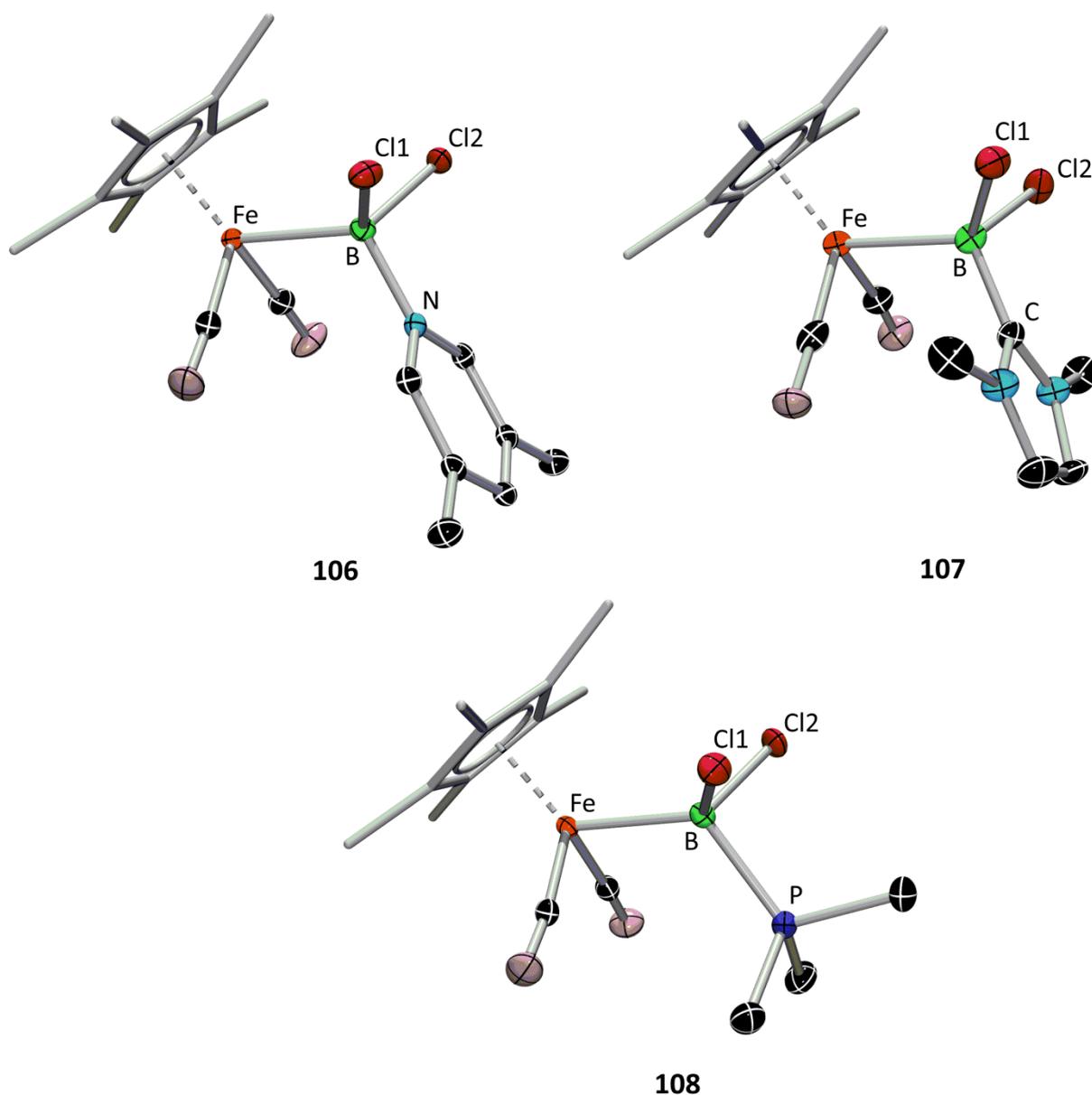


Abbildung 20: Molekülstrukturen der Verbindungen **106**, **107** und **108**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

106 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, **107** in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit und **108** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Fe–B-Bindungslängen mit 212.1(2) pm (**106**), 216.2(6) pm (**107**) und 210.2(2) pm (**108**) sind im Vergleich zu der von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (**26**) mit 194.2(3) pm deutlich verlängert.^[64–65,126]

Vergleicht man die spektroskopischen und röntgenstrukturanalytischen Daten der Komplexe **106–108** mit denen von **26** bzw. **27** (Tabelle 1) zeigen die Carbonylstreckschwingungen, dass

die Fe–CO- π -Rückbindung deutlich gestärkt wurde und die Molekülstrukturen, dass die Fe–B-Bindungslängen erheblich aufgeweitet wurden.^[64–65] Außerdem zeigt die jeweilige Hochfeldverschiebung der Signale in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die elektronische Absättigung des Boratoms an, so dass alle experimentell erhaltenen Daten auf die Aufhebung der Fe–B- π -Wechselwirkung hinweisen.^[126]

Verbindung	δ (^{11}B) [ppm]	$\tilde{\nu}$ (Toluol) [cm $^{-1}$]	$d(\text{Fe–B})$ [pm]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (26) ^[64–65]	90.0	2026, 1974	194.2(3)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (27) ^[65]	94.9	2006, 1955	–
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}_2(\text{Lut})\}]$ (106)	20.6	1961, 1899	212.1(2)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}_2(\text{IMe})\}]$ (107)	11.3	1955, 1893	216.2(6)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}_2(\text{PMe}_3)\}]$ (108)	12.7	1972, 1901	210.2(2)

Tabelle 1: Übersicht der experimentell erhaltenen Daten der Verbindungen **26**, **27** und **106–108**.

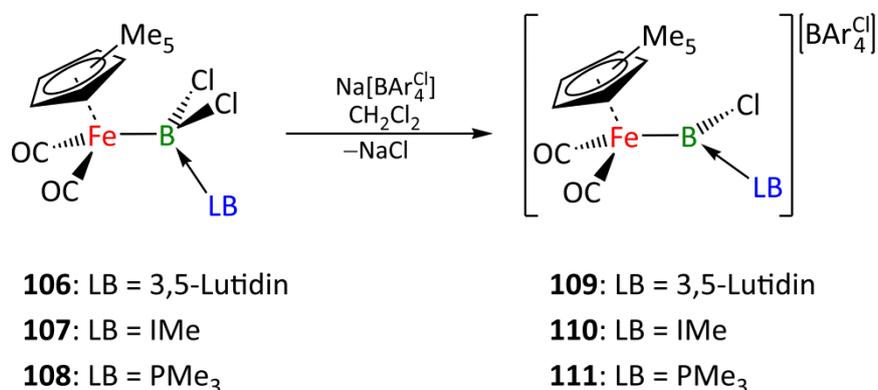
3.2.2 Reaktivität der basenstabilisierten Borylkomplexe 106–108

Die Addition einer Lewis-Base an den Komplex **27** hat nicht nur Einfluss auf die Fe–B-Bindung und die π -Wechselwirkung in dieser Bindung, sondern auch auf die beiden Chlorsubstituenten am Boratom. Während die B–Cl-Bindungslängen in der verwandten Verbindung **26** 178.1(3) pm und 178.3(3) pm betragen, sind sie in den Addukten deutlich verlängert (**106**: 188.4(2) pm und 188.5(2) pm, **107**: 189.7(5) pm und 191.4(6) pm, **108**: 190.4(2) pm und 192.0(2) pm) und bieten, in Anbetracht der zusätzlichen sterischen Abschirmung durch die Lewis-Base, die Möglichkeit weiterer Funktionalisierungen am Boratom.

3.2.2.1 Umsetzung mit dem Halogenidabstraktionsmittel $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$

In der Umsetzung von **27** mit verschiedenen Halogenidabstraktionsreagenzien kann keine Reaktion beobachtet werden. Die Verlängerung der B–Cl-Bindungen in den Addukten **106–108** deutet auf eine Schwächung dieser Bindung hin und gibt Grund zu der Annahme, dass eine Halogenidabstraktion nun möglich sein könnte.

Die Reaktionen der basenstabilisierten Borylkomplexe **106–108** mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ in Dichlormethan führen zur Bildung der gewünschten basenstabilisierten, kationischen Chloroborylenkomplexe **109–111** (Schema 28).^[126]



Schema 28: Darstellung der basenstabilisierten, kationischen Chloroborylenkomplexe **109–111**.

Die Verbindungen **109–111** können als gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe in mäßigen Ausbeuten (**109**: 50%, **110**: 32%, **111**: 44%) isoliert und charakterisiert werden. Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale zeigen eine deutliche Tieffeldverschiebung auf $\delta = 95.9$ ppm (**109**), $\delta = 107.8$ ppm (**110**) und $\delta = 110.0$ ppm (**111**), was einer elektronischen Entschirmung des Boratoms entspricht und andeutet, dass eine Fe–B- π -Wechselwirkung wiederhergestellt wurde. Durch das IR-Spektrum kann diese Vermutung zusätzlich bekräftigt werden, da die Carbonylstreckschwingungen zu höheren Wellenzahlen hin verschoben sind (**Tabelle 2**), was auf eine Schwächung der Fe–CO- π -Rückbindung schließen lässt und somit auf eine wiederhergestellte Fe–B- π -Wechselwirkung hindeutet. Die Molekülstrukturen aus den Röntgenstrukturanalysen stimmen mit der erwarteten Konstitution der Verbindungen **109–111** überein (**Abbildung 21**).^[126]

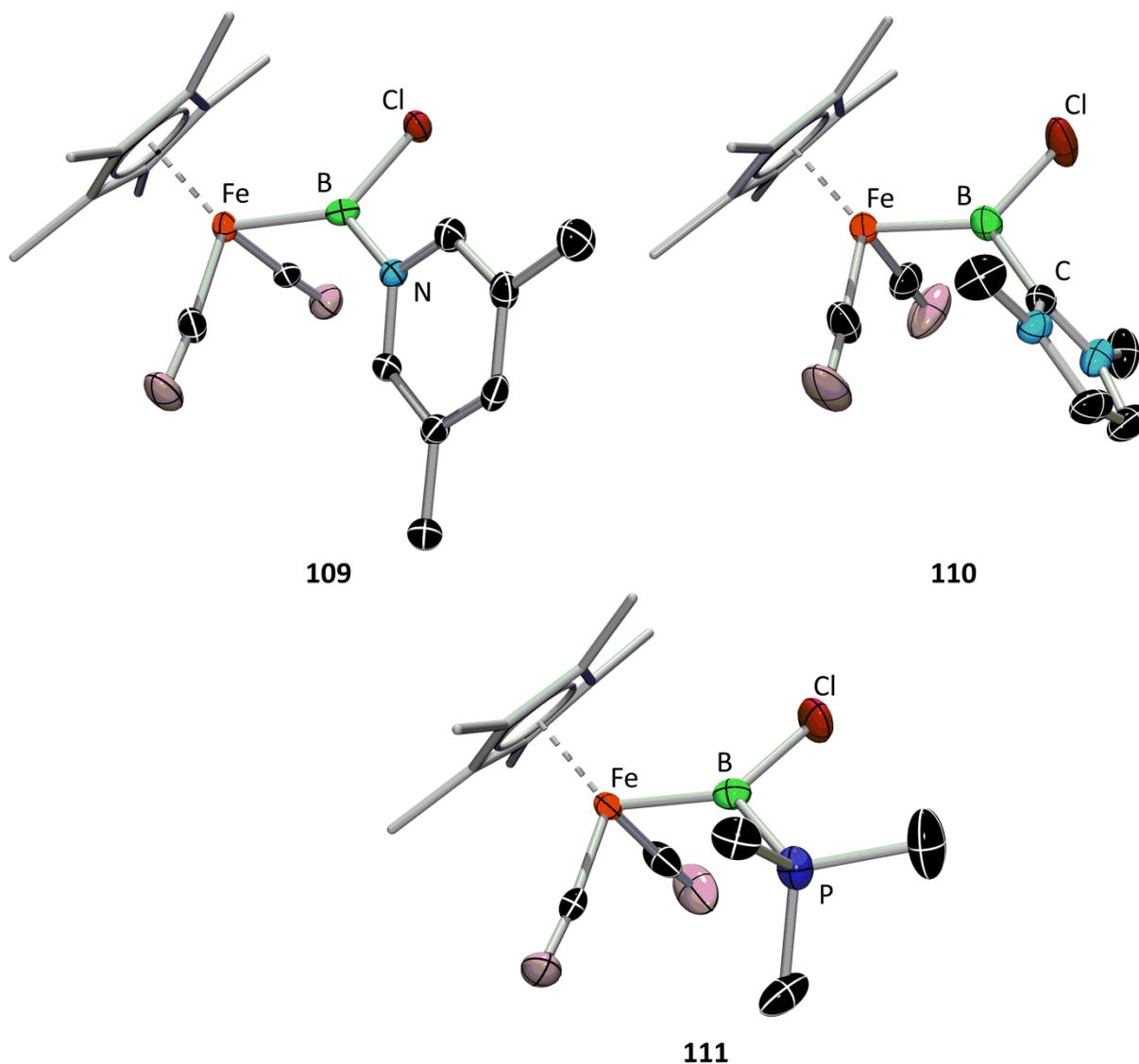


Abbildung 21: Molekülstrukturen der Verbindungen **109**, **110** und **111**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome und das Anion $[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]^-$ nicht dargestellt.

109 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Ionenpaaren in der asymmetrischen Einheit, **110** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Ionenpaar in der asymmetrischen Einheit und **111** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit ebenfalls einem Ionenpaar in der asymmetrischen Einheit. Die trigonale Geometrie des Boratoms spricht für dessen Umhybridisierung zurück zu sp^2 , sodass eine Fe–B- π -Wechselwirkung wieder ermöglicht wird. Dafür sprechen neben den spektroskopischen Daten auch die stark verkürzten Fe–B-Bindungslängen (**Tabelle 2**). Diese sind deutlich kürzer als die in den basenstabilisierten, kationischen Aminoborylenkomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BNCy}_2(4\text{-Picolin})\}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**54**)^[89] mit 204.9(4) pm und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{B}\{\text{OCHPh}_2\})\{\text{N}(\text{iPr})(\text{CMe}_2)\}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ (**112**)^[127] mit 200.0(4) pm, in welchen jedoch die Fe–B-Bindung

Ergebnisse und Diskussion

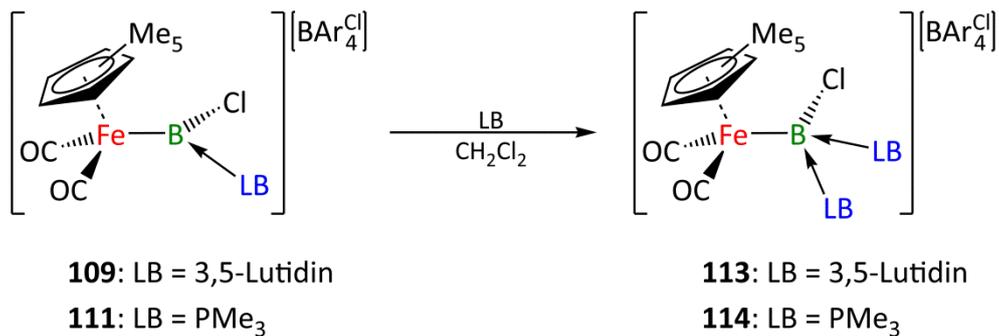
durch den Aminosubstituenten mit dessen Fähigkeit zur π -Donation zusätzlich geschwächt wird. Nichtsdestotrotz sind die relativ kurzen Fe–B-Abstände ein weiteres Indiz für eine π -Wechselwirkung in **109–111**.^[126]

Verbindung	δ (¹¹ B) [ppm]	$\tilde{\nu}$ (Toluol) [cm ⁻¹]	d (Fe–B) [pm]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (26) ^[64–65]	90.0	2026, 1974	194.2(3)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (27) ^[65]	94.9	2006, 1955	–
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{Lut})\}][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (109)	95.9	2011, 1965	192.8(4)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{IMe})\}][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (110)	107.8	2006, 1959	191.8(6)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{PMe}_3)\}][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (111)	110.0	2033, 1965	194.0(4)

Tabelle 2: Übersicht der experimentell erhaltenen Daten der Verbindungen **109–111**.

Auch die Beschreibung als basenstabilisierter, kationischer Chlorborylenkomplex kann anhand der Anordnung der Liganden gerechtfertigt werden. Formal entsprechen die trigonal-planar koordinierten Boratome dem Substitutionsmuster von Borylkomplexen. Allerdings hatten Aldridge *et al.* in ihren Arbeiten von 2004 auf Basis von DFT-Rechnungen berichtet, dass in Borylkomplexen der Cp_{cent}-Fe-B-LB Torsionswinkel einen Wert von 0° oder 90° bevorzugt, um eine Überlappung geeigneter Orbitale für eine Fe–B- π -Wechselwirkung zu ermöglichen.^[51] Im Gegensatz hierzu beobachtet man im basenstabilisierten, kationischen Aminoborylenkomplex **54**^[89] mit einem Torsionswinkel von 73.2° eine relativ starke Abweichung von diesen Werten, die in den Verbindungen **109–111** (**109**: 38.7°, **110**: 53.7° und **111**: 46.3°) noch stärker ausgeprägt ist und somit deren Einstufung als basenstabilisierte, kationische Chlorborylenkomplexe unterstützt.^[126]

Mit der Abstraktion eines Chloridions und der Bildung der trigonal-planar koordinierten Verbindungen wurde am Boratom zudem eine freie Koordinationsstelle geschaffen, welche potentiell durch eine weitere Lewis-Basen-Addition besetzt werden könnte. Hierzu wurden die beiden Verbindungen **109** und **111** in Dichlormethan mit jeweils einem weiteren Äquivalent 3,5-Lutidin bzw. PMe₃ umgesetzt. Daraufhin werden in den ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren deutlich hochfeldverschobene Signale bei $\delta = 23.6$ ppm (**113**) bzw. 12.8 ppm (**114**) detektiert, die für die Bildung der zweifach basenstabilisierten, kationischen Chlorborylenkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{Lut})_2\}][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (**113**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{PMe}_3)_2\}][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (**114**) sprechen (**Schema 29**).



Schema 29: Darstellung der zweifach basenstabilisierten, kationischen Chloroborylenkomplexe **113** und **114**.

Die Reaktion erfolgt jedoch auch bei Temperaturen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ so unselektiv, dass es nicht gelang das Reaktionsprodukt analysenrein zu isolieren. Die erhaltenen gelben Feststoffe zeigen im ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Gemisch aus Produkt und Nebenprodukten. Jedoch konnten geeignete Einkristalle aus Dichlormethan bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden, die eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Verbindungen ermöglichten (**Abbildung 22**).

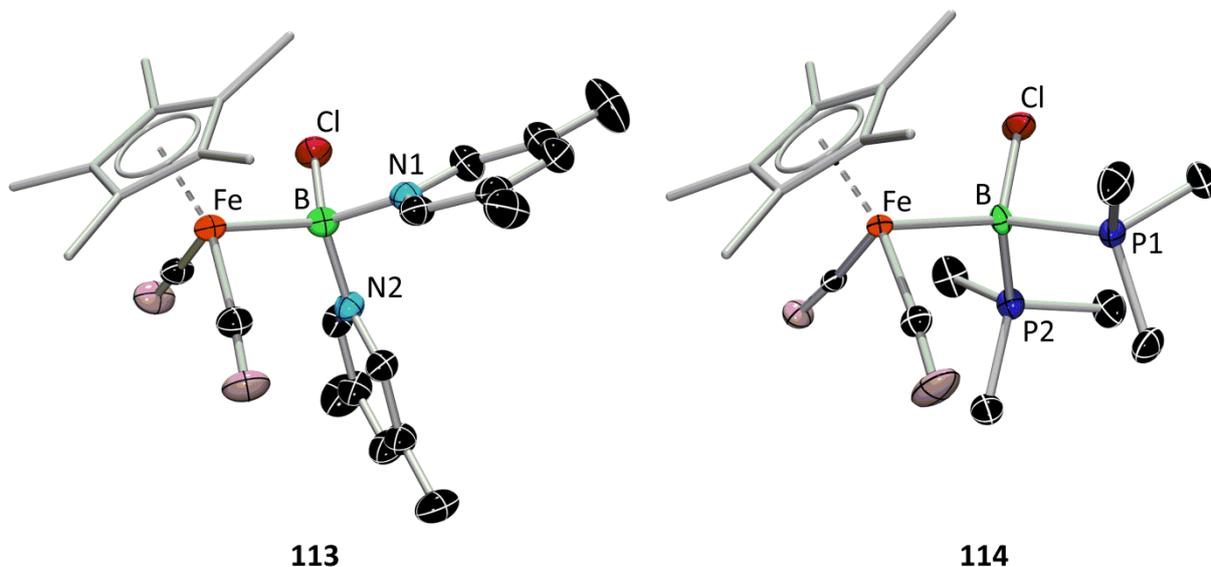


Abbildung 22: Molekülstrukturen der Verbindungen **113** und **114**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome und das Anion $[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]^-$ nicht dargestellt.

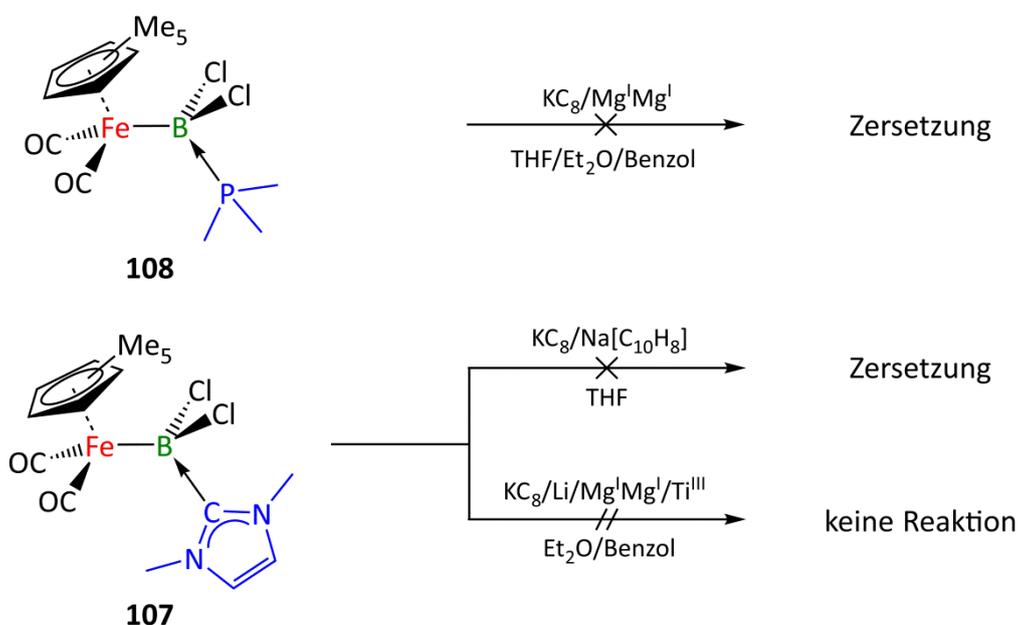
Verbindung **113** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und Verbindung **114** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils einem Ionenpaar in der asymmetrischen Einheit. Die tetraedrische Koordination des Boratoms und die damit einhergehende Umhybridisierung, sowie die Verlängerung der Fe–B-Bindungslängen auf 213.2(3) pm (**113**) bzw. 217.2(3) pm (**114**) deuten daraufhin, dass die Fe–B- π -Wechselwirkung erheblich geschwächt bzw.

aufgehoben wurde. Ein weiterer interessanter Aspekt dieser beiden Molekülstrukturen sind die B–Cl-Abstände mit 186.2(3) pm (**113**) und 187.8(3) pm (**114**). Diese sind in einem vergleichbaren Bereich wie auch schon bei den neutralen Lewis-Säure-Base-Addukten **106–108** und lassen vermuten, dass eine weitere Halogenidabstraktion möglich ist. Solange allerdings die zweifach basenstabilisierten, kationischen Chlorborylenkomplexe nicht analysenrein isoliert werden können, muss von eventuell weiteren Folgereaktionen abgesehen werden, da die Neben- und Zersetzungsprodukte deren Charakterisierung verhindern würden.

3.2.2.2 Umsetzung mit Reduktionsmitteln

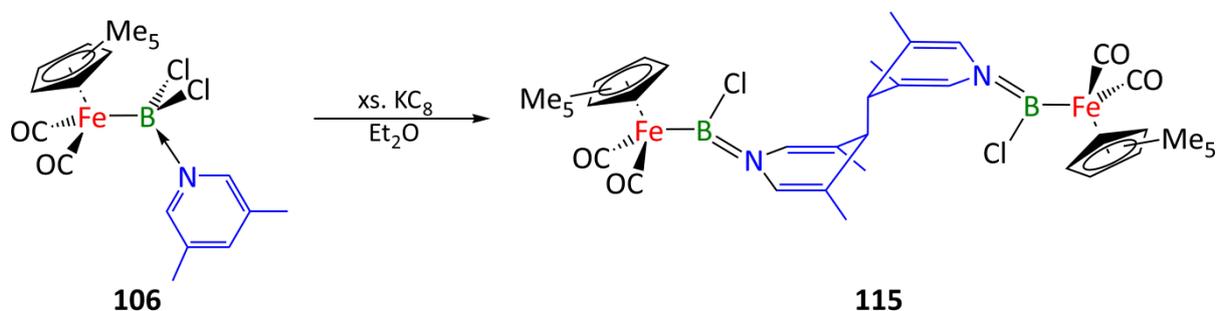
Eine weitere Möglichkeit die Verbindungen **106–108** zu funktionalisieren, bietet die Umsetzung mit Reduktionsmitteln. Chemische Reduktionen zu borzentrierten Radikalen bzw. Verbindungen mit nukleophilen Boratomen werden schon seit längerem erforscht.^[128–133] Erst seit wenigen Jahren wird hierzu auf stark donierende Lewis-Basen wie N-heterocyclische Carbene (NHCs) und cyclische Alkylaminocarbene (CAACs) zurückgegriffen. Deren Fähigkeit zur elektronischen Stabilisation und sterischen Abschirmung des Boratoms bieten die bislang besten Bedingungen zur Isolierung reaktiver Borspezies, die unter anderen Umständen unselektive Folgereaktionen eingehen würden.^[134–138] In den Verbindungen **106–108** ist das Boratom zum einen durch eine Lewis-Base elektronisch abgesättigt und zum anderen wird es durch das elektronenreiche und sterisch sehr anspruchsvolle Eisenfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}]^-$ zusätzlich stabilisiert. Deshalb wurde im Folgenden versucht Verbindung **106–108** mit verschiedenen Reduktionsmitteln zu reduzieren.^[139]

Unter reduktiven Bedingungen mit KC_8 oder dem $\text{Mg}^{\text{I}}\text{Mg}^{\text{I}}$ -Reagenz kann für Verbindung **108** sowohl in polaren Lösungsmitteln wie THF und Diethylether, als auch im unpolaren Benzol ausschließlich Zersetzung beobachtet werden. Die Reaktionslösung entfärbt sich und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind keine Signale detektierbar, während das ^1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl an nicht zuordenbaren scharfen Signalen zeigt. Identische Ergebnisse erhält man für Verbindung **107** im polaren Lösungsmittel THF gegenüber KC_8 und Natriumnaphthalid, während in Diethylether und Benzol gegenüber den Reduktionsmitteln KC_8 , Lithiumsand, dem Ti^{III} - und dem $\text{Mg}^{\text{I}}\text{Mg}^{\text{I}}$ -Reagenz keine Reaktion beobachtet werden konnte (**Schema 30**).^[139]



Schema 30: Reduktionsversuche mit den Verbindungen **108** und **107**.

Im Gegensatz dazu kann im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei der Umsetzung von **106** mit KC_8 in Diethylether eine selektive Umsetzung zu einem deutlich tieffeldverschobenen Signal bei $\delta = 66$ ppm (**115**) beobachtet werden (**Schema 31**).^[139]



Schema 31: Darstellung von **115**.

Alle erhaltenen Signale in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren können zugeordnet werden, allerdings scheinen die beiden Seiten des 3,5-Lutidin Rings nicht mehr magnetisch äquivalent zu sein, da sowohl für die beiden Methylgruppen als auch für $\text{C}^{2,3}$ und $\text{C}^{5,6}$ ein eigener Signalsatz beobachtet wird. Zudem deuten die Signale darauf hin, dass das *para*-Kohlenstoffatom C^4 eine sp^3 -Hybridisierung aufweist, da es im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 44$ ppm detektiert wird. Nachdem das Produkt als orangefarbener Feststoff in einer relativ guten Ausbeute von 70% isoliert werden konnte, wurden durch Einengen einer Lösung in Diethylether bei Raumtemperatur in der Glovebox geeignete Einkristalle zur

Röntgenstrukturanalyse erhalten, wodurch die Struktur der erhaltenen Verbindung aufgeklärt werden konnte. Auch eine durchgeführte Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung des Produktes (**Abbildung 23**).^[139]

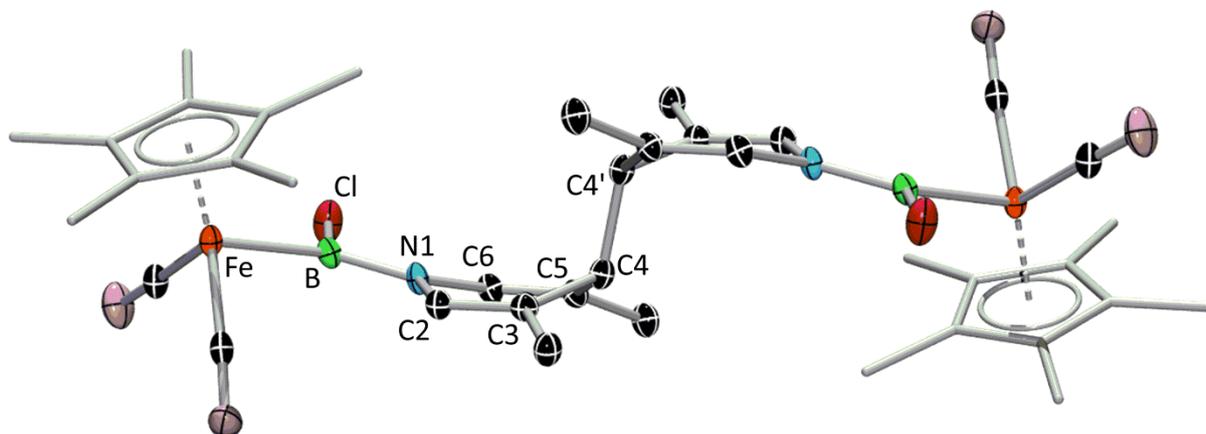
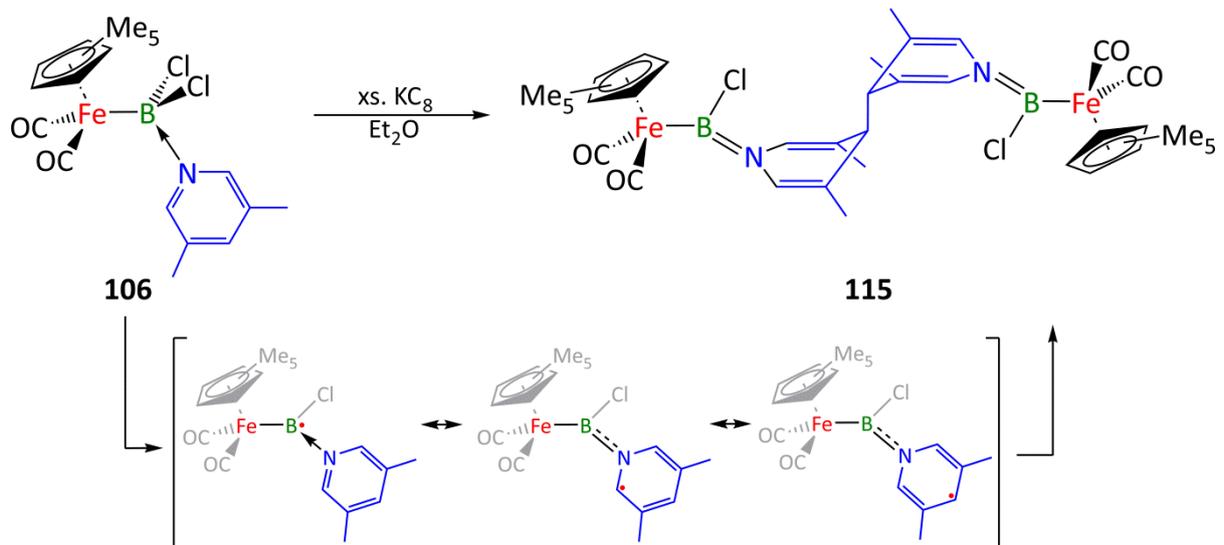


Abbildung 23: Molekülstruktur von **115**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Verbindung **115** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, wobei aufgrund eines Inversionszentrums in Mitte der C4–C4'-Bindung, nur die eine Hälfte des Moleküls verfeinert ist. **115** wird am besten als dinuklearer Amino(chlor)-Borylkomplex beschrieben, wobei die Fe–B-Bindungslänge mit 202.5(4) pm und die B–N-Bindungslänge mit 143.7(4) pm im erwarteten Bereich für diese Komplexe liegen.^[52,89] Die Tatsache dass die beiden Seiten des ehemaligen 3,5-Lutidin-Rings in den NMR-Spektren nicht mehr magnetisch äquivalent sind, kann durch den B–N1-Doppelbindungscharakter und die daraus möglicherweise resultierende Rotationsbarriere in **115** erklärt werden. Außerdem erklärt die Struktur durch die Verknüpfung zweier Moleküle über das Kohlenstoffatom C4 dessen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtete Umhybridisierung. Die erhaltene Struktur von **115** lässt vermuten, dass es sich um ein radikalische Kopplungsprodukt handeln könnte. Ein vergleichbares Reaktionsverhalten wurde von Ingleson *et al.* 2013 veröffentlicht, in dem von einer radikalischen Kupplung eines Acridin-stabilisierten Borenium Kations berichtet wird.^[140] Weiterhin sind in der Literatur einige Beispiele für Radikalkupplungsreaktionen von Pyridinen bekannt, welche an Hauptgruppen- bzw. Übergangsmetalle koordiniert sind.^[141–143] Basierend auf den experimentellen Daten ergibt sich die in **Schema 32** gezeigte Darstellung des Komplexes als Lewis-Strukturformel mit postulierten, intermediär gebildeten, radikalischen Zwischenstufen.^[139]



Schema 32: Darstellung des Komplexes **115** unter reduktiven Bedingungen und postulierter Mechanismus *via* intermediär gebildeter, radikalischer Spezies.

Da diese radikalischen Zwischenstufen jedoch weder durch EPR-Spektroskopie beobachtet noch mit geeigneten Reagenzien, wie zum Beispiel 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO), abgefangen werden konnten, wurden von Dr. Ashwini Phukan Dichtefunktionalrechnungen auf Basis des BP86-Funktional durchgeführt (**Abbildung 24**).^[139,144–145]

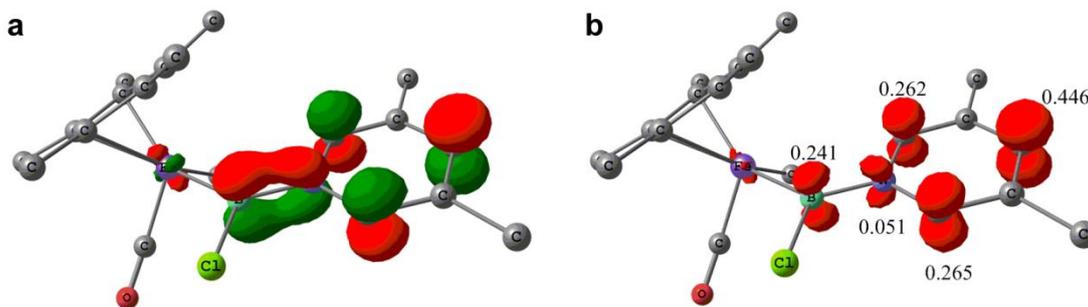


Abbildung 24: (a) Darstellung des berechneten SOMOs (singly occupied molecular orbital) und (b) Darstellung der berechneten Spindichte der postulierten, intermediären Radikalspezies mit berechneten atomaren Mullikan-Spindichten. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das abgebildete SOMO (**a**) besteht aus Atomorbitalen mit beinahe gleicher Beteiligung der Kohlenstoffatome $C^{2,4,6}$, einem teilweise besetzten, bindenden π -Orbital zwischen B und N und Knotenebenen auf den Kohlenstoffatomen $C^{3,5}$ und zusätzlich zwischen $C^{2,6}$ und N. Ähnlich verhält es sich mit der Verteilung der Spindichte (**b**), die hauptsächlich auf die Kohlenstoffatome $C^{2,4,6}$ konzentriert ist, wobei C^4 mit 0.446 die mit Abstand höchste Spindichte aufweist. Außerdem befindet sich ein Teil der Spindichte auch auf dem Bor-

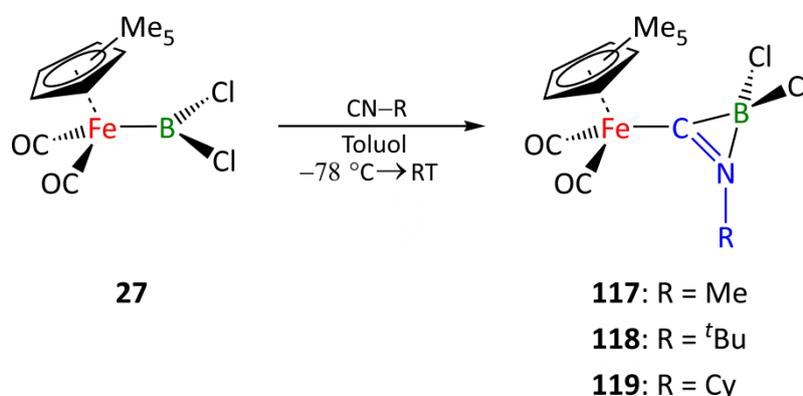
(0.241) bzw. dem Stickstoffatom (0.051 e), sodass die berechnete Spindichteverteilung sehr gut mit den postulierten radikalischen Zwischenstufen übereinstimmt und den in **Schema 32** gezeigten Reaktionsmechanismus unterstützt. Abschließend lässt sich schlussfolgern, dass die Konstitution der Komplexe **106–108** zur Bildung eines borzentrierten Radikals bzw. Anions ungeeignet ist. Vermutlich nur durch die Fähigkeit des 3,5-Lutidins zur Delokalisation eines ungepaarten Elektrons konnte im Fall von **106** das Reaktionsprodukt isoliert werden.^[139]

3.2.3 Umsetzung von Eisenborylkomplexen mit Isonitrilen

In der Arbeitsgruppe um Braunschweig wurde erst kürzlich über die Reaktionen von Borylen- sowie basenstabilisierten Borylenkomplexen mit Isonitrilen berichtet. Das Reaktionsprodukt des Amino-Chromborylenkomplexes **40** mit dem Mesitylisonitril zeigt, dass das Isonitril nicht wie erwartet als Lewis-Base an das Lewis-acide Boratom koordiniert, sondern stattdessen zwei Isonitrile in einer 2:1-Reaktion in die Cr–B-Bindung insertieren. Dabei bildet sich ein Vierring bestehend aus dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom eines Isonitrils, dem Kohlenstoffatom des zweiten Isonitrils und dem Boratom der BN(SiMe₃)₂-Gruppe unter Aufhebung der Cr–B-Wechselwirkung.^[146] Im Gegensatz hierzu erfolgt in der Umsetzung des basenstabilisierten Alkyl-Manganborylenkomplexes **56** mit verschiedenen Isonitrilen im Falle des *tert*-Butyl-Isonitrils eine selektive Reaktion zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{(\text{CN}^t\text{Bu})\text{B}^t\text{Bu}(\text{IMe})\}]$ (**116**), wobei im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -17.6$ ppm detektiert wird. Das Isonitril insertiert dabei wiederum in die Metall–Bor-Bindung und bildet einen Dreiring bestehend aus dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom des Isonitrils und dem Boratom der IMe-stabilisierten B^tBu-Gruppe. Die Isonitrile CNMe, CNCy und CNMes hingegen bilden ein Produktgemisch, wobei ein ¹¹B{¹H}-NMR-Signal im gleichen Bereich wie **116** detektiert werden kann und ein weiteres noch weiter hochfeldverschoben bei ca. $\delta = -28$ ppm auftritt. Es stellte sich heraus, dass das hochfeldverschobene Signal Reaktionsprodukten entspricht, in denen das Kohlenstoffatom des Isonitrils eine verbrückende Position zwischen dem Manganzentrum und dem Boratom einnimmt und die Mn–B-Bindung hierdurch zwar verlängert, jedoch nicht vollständig in diese insertiert.^[92] Da der basenstabilisierte Manganborylenkomplex **56** formal dem Substitutionsmuster eines Borylkomplexes entspricht, sollte im Folgenden versucht werden, dessen Reaktivität auf Eisenborylkomplexe zu übertragen.

3.2.3.1 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (**27**) mit Alkylisonitrilen

Nach Umsetzung des Dichloro-Eisenborylkomplexes **27** mit Methyl-, *tert*-Butyl- und Cyclohexylisonitril in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ färbten sich die Reaktionslösungen jeweils gelb und in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnte eine selektive Reaktion beobachtet werden (Signale bei $\delta = -5.1\text{ ppm}$ (**117**), $\delta = -6.3\text{ ppm}$ (**118**) bzw. $\delta = -8.2\text{ ppm}$ (**119**)). Dieser Verschiebungsbereich liegt im Vergleich zu den Lewis-Säure-Base-Addukten deutlich zu hohem Feld verschoben vor. Daher wurde vermutet, dass in diesen Reaktionen die Isonitrile selektiv in die Fe–B-Bindung von **27** insertiert sind und die Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{(\text{CNMe})\text{BCl}_2\}]$ (**117**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{(\text{CN}^t\text{Bu})\text{BCl}_2\}]$ (**118**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{(\text{CNCy})\text{BCl}_2\}]$ (**119**) gebildet wurden (Schema 33).


 Schema 33: Synthese der Komplexe **117–119**.

Die Verschiebung der Carbonylstreckschwingungsbanden (**117**: $1971, 2019\text{ cm}^{-1}$, **118**: $1969, 2017\text{ cm}^{-1}$, **119**: $1967, 2015\text{ cm}^{-1}$) der Komplexe **117–119** hin zu höheren Wellenzahlen ist ein weiteres Indiz für die Insertion der Isonitrile in die Fe–B-Bindung, da dies auch für **116** berichtet wurde und bei der Bildung der Lewis-Säure-Base-Addukte von **27** ausschließlich Verschiebungen zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet wurden. Die Verbindungen konnten in Form von gelben Feststoffen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Ausbeuten von 35% (**117**), 71% (**118**) und 61% (**119**) isoliert werden. Durchgeführte Elementaranalysen bestätigten eine äquimolare Reaktion. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ aus Hexan erhalten werden und beweisen die vorgeschlagene Zusammensetzung von **117–119**. Verbindung **117** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, **118** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und **119** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in

der asymmetrischen Einheit, wobei in jeweils zwei Molekülen der Cyclohexyl-Rest äquatorial (**a**) bzw. axial (**b**) substituiert ist (**Abbildung 25**).

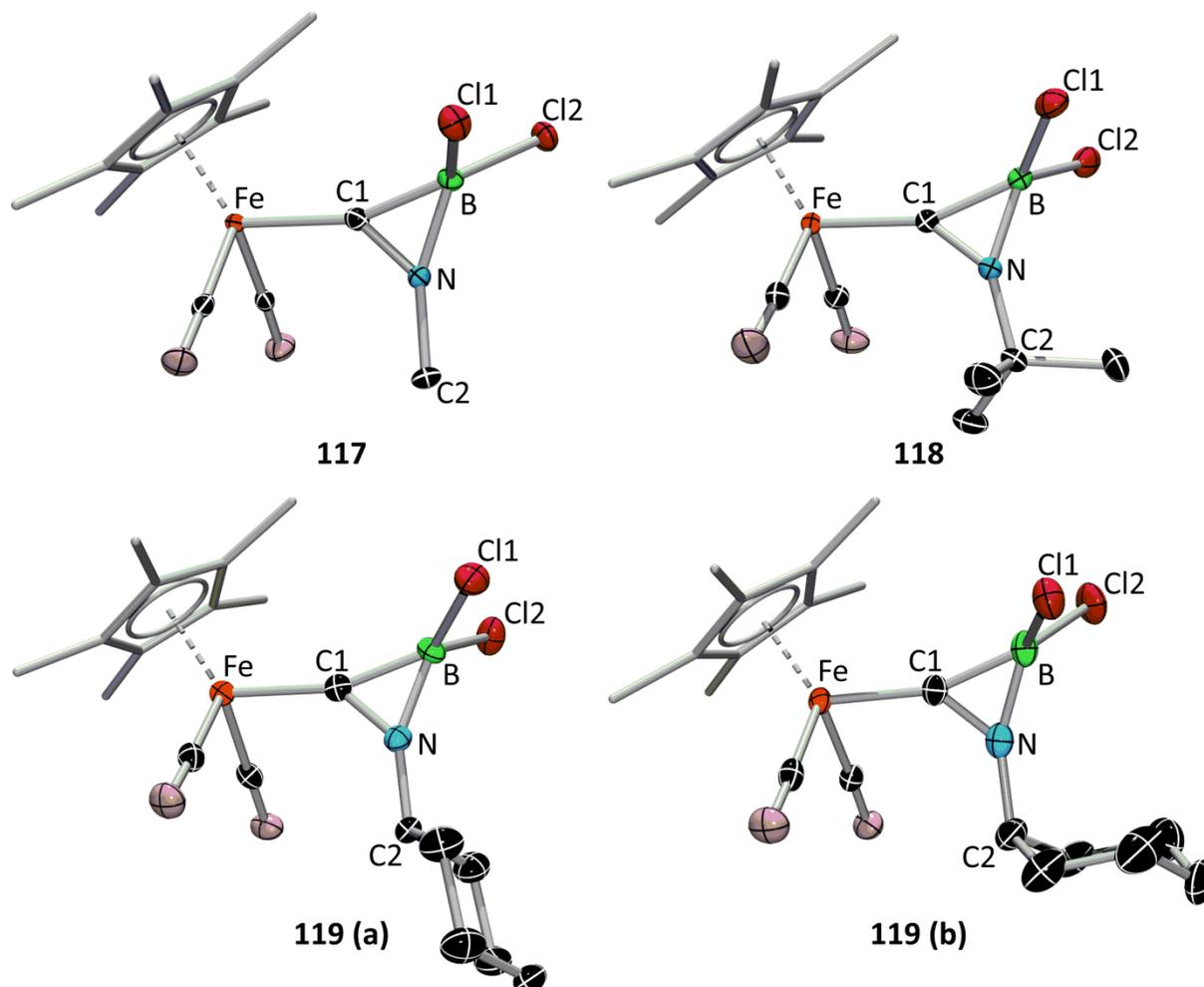


Abbildung 25: Molekülstrukturen der Verbindungen **117** und **118** sowie **119 (a)** und **(b)**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

In allen drei Reaktionsprodukten insertiert das Isonitril von der sterisch anspruchsloseren Seite in die Fe–B-Bindung und bildet dabei einen carbenartigen Eisenkomplex und einen dreigliedrigen Ring bestehend aus dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom der jeweiligen Isonitrile sowie der BCl₂-Gruppe. Die erhaltenen Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **117–119** befinden sich in einem untereinander vergleichbaren Bereich (**Tabelle 3**).

Ergebnisse und Diskussion

Verbindung	$d(\text{B}-\text{C1})$ [pm]	$d(\text{B}-\text{N})$ [pm]	$d(\text{B}-\text{C11}/\text{C12})$ [pm]	$d(\text{C1}-\text{N})$ [pm]	$d(\text{Fe}-\text{C1})$ [pm]	C1-N-C2 [°]
117	157.6(3)	148.8(3)	183.0(3)/184.9(3)	129.8(3)	191.2(2)	137.4(2)
118	157.9(2)	148.4(2)	183.4(2)/184.7(2)	129.4(2)	191.9(2)	143.7(1)
119 (a)	157.0(7)	150.1(7)	182.8(6)/184.5(6)	128.8(6)	191.7(5)	138.4(4)
119 (b)	156.0(8)	147.3(7)	183.5(7)/185.7(6)	129.2(6)	190.8(5)	136.0(4)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **117–119**.

Die Fe–C1-Bindungsabstände sind kürzer als im vergleichbaren Fe-NHC-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{Ime})][\text{BF}_4]$ (**120**)^[147] (197.0(3) pm) und die B–Cl-Bindungslängen sind nur wenig verlängert (**26**: (178.1(3) pm und 178.3(3) pm). Allerdings sind sie im Gegensatz zu den erwarteten B–Cl-Bindungslängen in Boraten (188.2 pm) deutlich kürzer.^[64,148] Das besondere dieses Strukturmotivs ist jedoch der dreigliedrige Ring. In der Literatur gibt es nur zwei Systeme in denen derartige Struktur motive realisiert werden konnten. Zum einen in den bereits erwähnten Umsetzungen des Komplexes **56**^[92] mit verschiedenen Isonitrilen und zum anderen im Tantal-Sandwichkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H}_2\text{C})(\text{CyNC})\{\text{CNCy}(\text{BPh}^{\text{F}})_2\}]$ (**121**)^[149] (**Abbildung 26**).

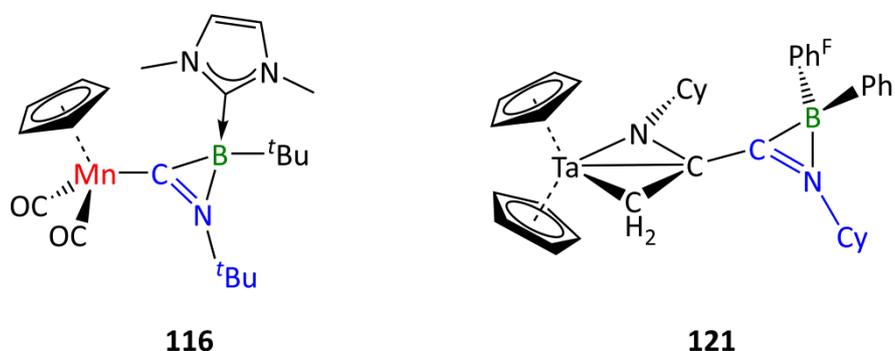


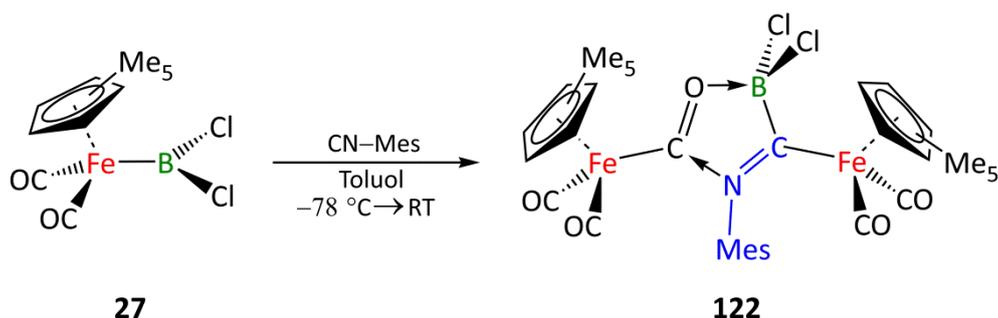
Abbildung 26: Vergleichsverbindungen **116** und **121**.

Wie in **116** und **121** sind die C–N-Bindungsabstände auch in **117–119** im Vergleich zu freien Isonitrilen (ca. 115–116 pm) deutlich verlängert und die C1-N-C2-Bindungswinkel weichen erheblich von der erwarteten linearen Geometrie ab, sodass vom Vorliegen einer C–N-Doppelbindung auszugehen ist. Die B–C-Bindungsabstände befinden sich im charakteristischen Bereich für B–C-Einfachbindungen^[149-152] und sind vergleichbar mit denen in **116** (160.6(2) pm) und **121** (157.9(9) pm). In Anbetracht des Bindungsmodus wäre eine Beschreibung der B–N-Bindung als dative N→B-Wechselwirkung sehr gut nachvollziehbar. Allerdings betragen literaturbekannte dative Wechselwirkungen zwischen einem Bor- und

einem Stickstoffatom 154.2–175.4 pm^[150,153–154] (**116** (154.4(2) pm) und **121** (154.2(8) pm)), wohingegen die B–N-Bindungslängen in **117–119** deutlich kürzer sind (**Tabelle 3**). Daher ist nach aktuellem Kenntnisstand die Natur der B–N-Bindung nicht ohne weitere Untersuchungen bestimmbar. Zur Aufklärung der Bindungssituation, vor allem innerhalb des dreigliedrigen Ringsystems, müssten somit quantenchemische Rechnungen herangezogen werden.

3.2.3.2 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (**27**) mit dem Arylisonitril CNMes

Die Umsetzung von **27** mit Mesitylisonitril unter analogen Reaktionsbedingungen führte ebenfalls zu einer Gelbfärbung der Lösung und zu einem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = -3.4$ ppm, welches sich im gleichen Bereich wie die Signale der Komplexe **117–119** befindet. Aufgrund dessen wurde ein analoges Insertionsprodukt erwartet. Die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle zeigte jedoch das Vorliegen eines fünfgliedrigen Ringsystems (**Schema 34**).



Schema 34: Darstellung des dinuklearen Komplexes **122**.

Da die Isolierung von **122** sich jedoch wesentlich schwieriger gestaltete und nur nach mehrfacher Umkristallisation geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, kann nicht abschließend geklärt werden, ob es sich bei der dargestellten Verbindung um das Hauptprodukt der Umsetzung handelt.

Da in der Molekülstruktur von **122** eine symmetriebedingte Fehlordnung des CO- und des CBCl₂-Fragments vorhanden ist, werden die erhaltenen Bindungslängen nicht diskutiert (**Abbildung 27**).

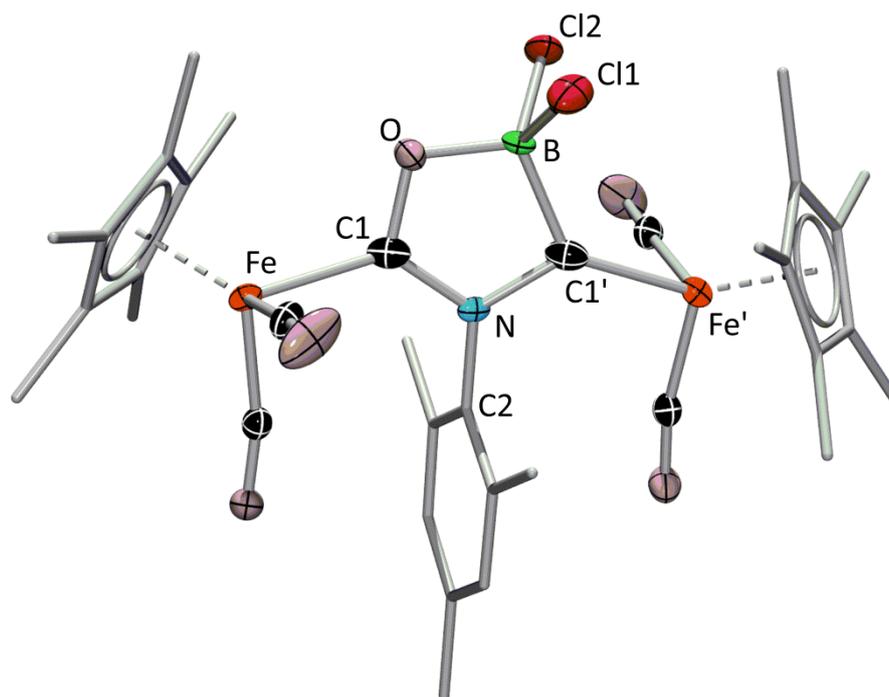


Abbildung 27: Molekülstruktur von **122**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

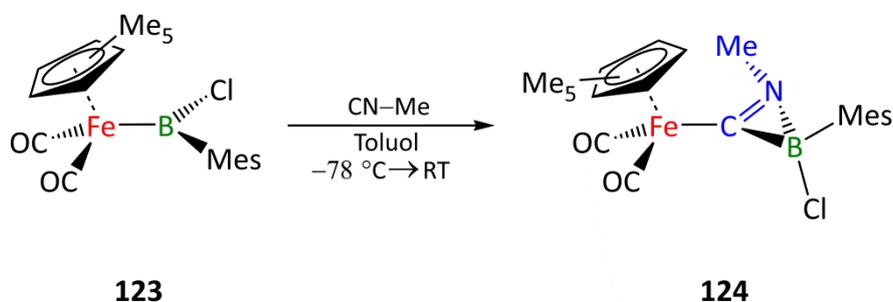
Aus der Molekülstruktur ist ersichtlich, dass eine Folgereaktion zur Bildung von **122** geführt haben muss. Dabei ist ein Mesitylisonitril in die Fe–B-Bindung inseriert und dieses Fragment hat anschließend formal mit einem $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{CO})]$ -Fragment, einem möglichen Zersetzungsprodukt, zu **122** weiterreagiert. Aufgrund der bereits erwähnten symmetriebedingten Fehlordnung wurde die Lewis-Struktur nach chemischer Plausibilität erstellt. Dennoch sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **Tabelle 4** aufgeführt.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Fe–C1/Fe–C1'	199.2(4)	C1–O–B	108.2(7)
C1–O	133.8(7)	O–B–C1'	107.5(7)
O–B	144.2(14)	O–C1–N	112.1(4)
B–C1'	168.4(11)	C1–N–C1'	113.2(2)
C1'–N/N–C1	143.7(5)	C1–N–C2	123.4(2)

Tabelle 4: Bindungslängen und -winkel von **122**.

3.2.3.3 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBClMes}]$ (**123**) mit Isonitrilen

Um den Einfluss der Substituenten auf die Reaktion mit Isonitrilen zu untersuchen wurde der Chlor-Mesityl-Borylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{Mes})\}]$ (**123**)^[88,123] mit den Isonitrilen CNMe, CN^tBu, CNCy, CNMes und CNDipp in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde jedoch lediglich für CNMe ein Signal bei $\delta = -6.4\text{ ppm}$ (**124**) detektiert, das für eine selektive Umsetzung spricht. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **124** liegt im Bereich einer Insertion des Isonitrils in die Fe–B-Bindung und der Bildung eines dreigliedrigen Ringsystems. Neben den NMR-spektroskopischen Daten weist auch die Verschiebung der Carbonylstreckschwingungsbanden ($1967, 2017\text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen auf die Bildung eines derartigen Strukturmotivs hin (**Schema 35**).



Schema 35: Synthese des insertierten Isonitrilkomplexes **124**.

124 konnte als luft- und feuchtigkeitsempfindlicher gelber Feststoff in einer Ausbeute von 80% isoliert werden. Die erwartete Struktur konnte sowohl durch Elementaranalyse als auch durch Röntgenbeugung am Einkristall bestätigt werden (**Abbildung 28**). Geeignete Einkristalle wurden aus einer mit Hexan überschichteten Diethyletherlösung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

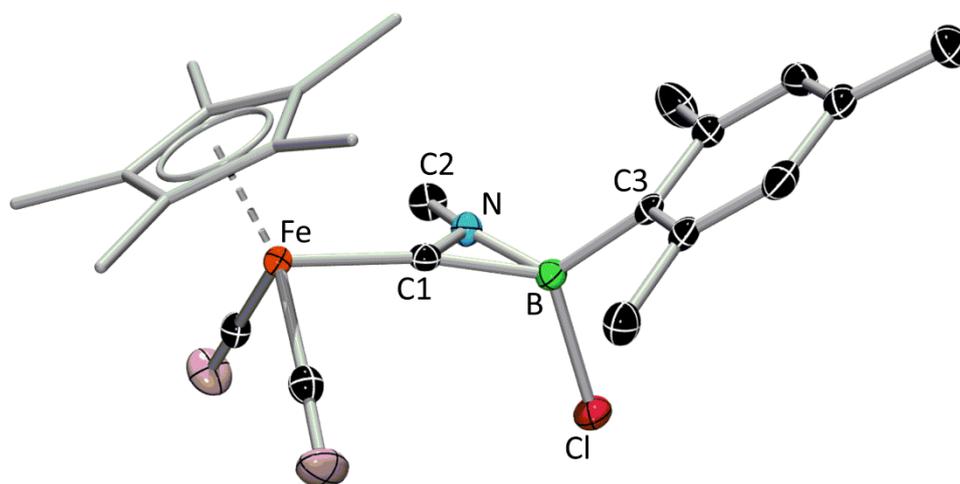


Abbildung 28: Molekülstruktur von **124**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Der Komplex **124** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Im Gegensatz zu den Komplexen **117–119** erfolgt diesmal die Insertion in die Fe–B-Bindung aus einer seitlichen Orientierung. Anhand dieser Struktur kann zudem gezeigt werden, dass die B–C1- und B–C3-Bindungsabstände beinahe identisch sind, so dass die Beschreibung der B–C1-Bindung als Einfachbindung innerhalb dieser Systeme gerechtfertigt erscheint. Die Bindungslängen und -winkel befinden sich in einem vergleichbaren Bereich wie in **117–119** und sind in **Tabelle 5** aufgelistet.

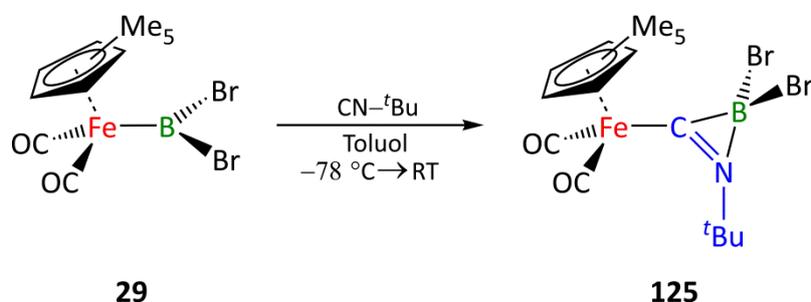
Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Fe–C1	192.4(2)	N–C1–B	63.1(2)
B–C1	158.7(3)	N–B–C1	48.8(1)
B–N	152.3(3)	C1–N–B	68.3(2)
B–Cl	188.3(2)	C1–N–C2	136.3(2)
B–C3	158.8(3)	C2–N–B	153.4(2)
C1–N	128.4(2)		

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **124**.

3.2.3.4 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBBr}_2]$ (**29**) mit CN^tBu

Um den möglichen Einfluss der Halogensubstituenten aufzuklären, wurde die Verbindung **29** mit *tert*-Butylnitril umgesetzt. Das in der Reaktionskontrolle beobachtete $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Signal bei $\delta = -8.2$ ppm (**125**) liegt im erwarteten Bereich für eine Insertionsreaktion und auch die Verschiebung der CO-Streckschwingungen zu höheren Wellenzahlen (1971, 2019 cm^{-1}) spricht für diese Reaktion (**Schema 36**).



Schema 36: Synthese des Komplexes **125**.

Verbindung **125** konnte in Form eines gelben Feststoffs mit einer Ausbeute von 49% isoliert werden. Aus einer Lösung in Hexan konnten bei -35 °C geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Zusammen mit den Daten der Elementaranalyse, wurde der Strukturvorschlag für **125** bestätigt (**Abbildung 29**). Der Komplex **125** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

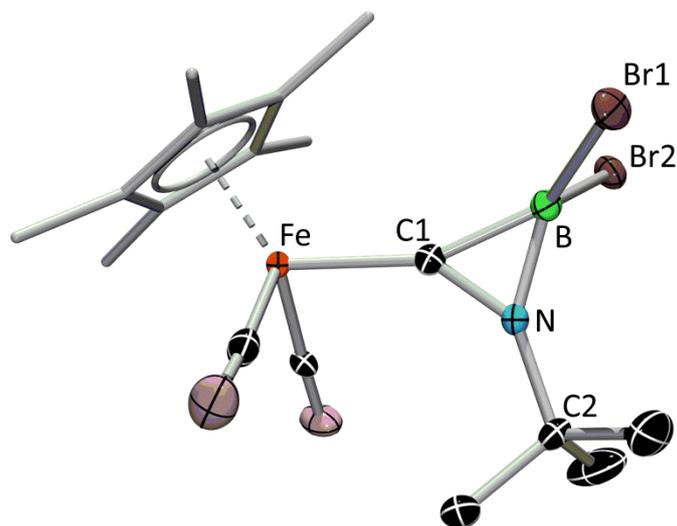


Abbildung 29: Molekülstruktur von **125**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Bezüglich der Bindungslängen von **125** gibt es im Vergleich zum CN^tBu -insertierten Komplex **118** kaum einen Unterschied (**Tabelle 6**). Folglich weist der Brom-substituierte

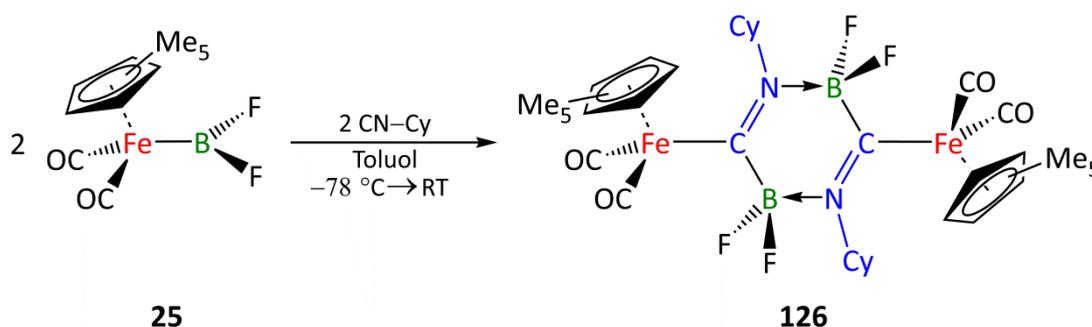
Borylkomplex **29** gegenüber dem Isonitril ein identisches Reaktionsverhalten wie der Chlor-substituierte Borylkomplex **27** auf.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Fe–C1	191.5(2)	N–C1–B	61.1(2)
B–C1	157.1(3)	N–B–C1	50.1(1)
B–N	147.4(3)	C1–N–B	68.9(2)
B–Br1/B–Br2	200.0(2)/201.7(2)	C1–N–C2	144.7(2)
C1–N	129.2(23)	B–N–C1	146.5(2)

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **125**.

3.2.3.5 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBF}_2]$ mit Isonitrilen

Bereits beim Vergleich der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale des Difluoro-Eisenborylkomplexes **25** ($\delta = 48.3$ ppm) und **27** ($\delta = 94.9$ ppm) ist ersichtlich, dass die beiden Fluorsubstituenten einen großen elektronischen Einfluss auf das Boratom besitzen. Die deutliche Hochfeldverschiebung deutet auf einen starken Einfluss des +M-Effekt hin, sodass hier am ehesten eine unterschiedlichen Reaktivität zu erwarten ist. Zunächst wurde wiederum das *tert*-Butylisonitril mit **25** umgesetzt, wobei jedoch im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur eine sehr unselektive Reaktion beobachtet wurde. Daher wurde **25** im Folgenden mit Cyclohexylisonitril umgesetzt, was zu einem selektiven $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 0.6$ ppm (**126**) führt. Diese Verschiebung konnte weder einem Isonitrilkomplex ($\delta = -3$ bis -9 ppm für **117–119**, **124** und **125**) noch einem Lewis-Basenaddukt ($\delta = 10$ bis 23 ppm für **32–34** und **106–108**) zugeordnet werden. Nach Aufklärung der Struktur zeigte sich, dass ein Isonitril-Insertionsprodukt isoliert werden konnte, welches unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Ringsystems dimerisiert (**Schema 37**).



Schema 37: Synthese des dimerisierten Isonitril-Insertionsproduktes **126**.

126 konnte als gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in 72% Ausbeute isoliert werden. Die spektroskopischen Daten und die Elementaranalyse bestätigen die Bildung von **126**. Durch Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Einkristallen aus Diethylether bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Molekülstruktur von **126** erhalten (**Abbildung 30**).

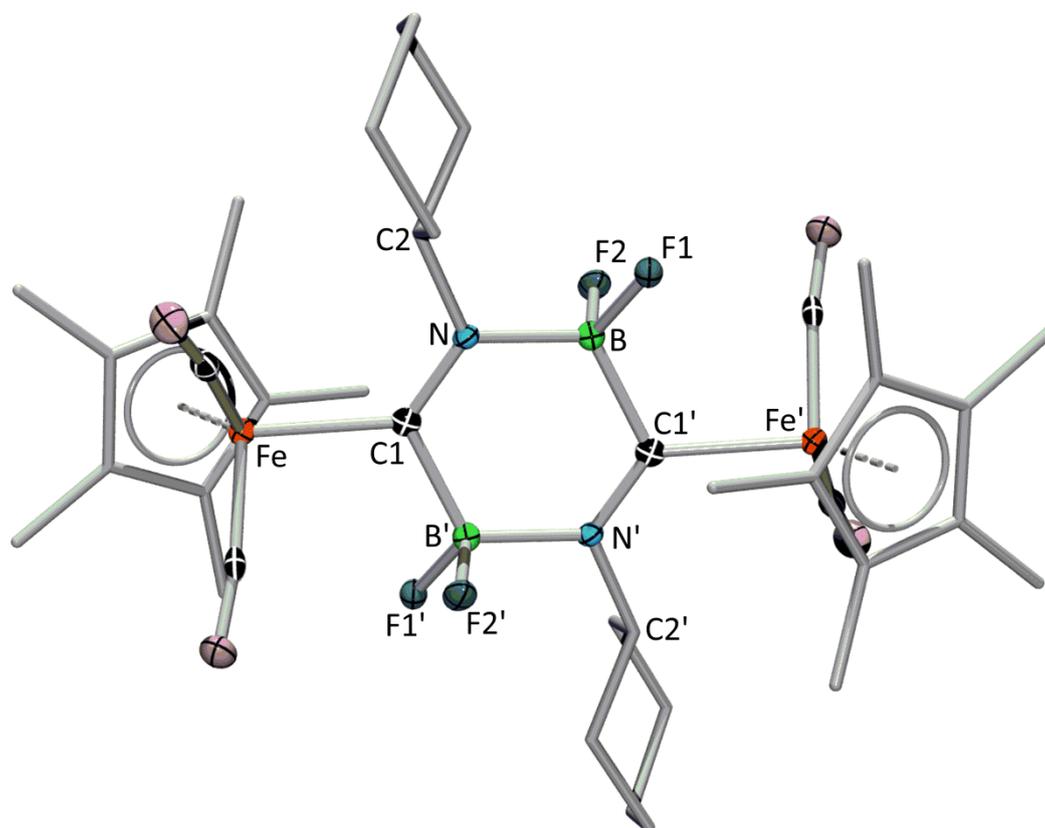


Abbildung 30: Molekülstruktur von **126**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Der Komplex **126** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Kristallstruktur zeigt, dass sich **126** formal als Produkt einer Dimerisierung zweier insertierter Isonitrilkomplexe zu dem abgebildeten sechsgliedrigen Ringsystem beschreiben lässt. In dessen Mitte befindet sich ein Inversionszentrum, weshalb symmetriebedingt nur die Hälfte des Moleküls verfeinert wurde. Die Daten veranschaulichen, dass die Bindungslängen des Ringsystems im Vergleich zu den vorher gezeigten dreigliedrigen Ringsystemen wesentlich verlängert sind. Besonders im direkten Vergleich zur entsprechenden Chlor-substituierten Verbindung **119** mit dreigliedrigem Ringsystem befindet sich der C1–N-Bindungsabstand mit 130.1(3) pm weiterhin im Bereich von C–N-Doppelbindungen, so dass trotz des längeren B–C1-Bindungsabstands (164.1 pm) von einem Einfachbindungscharakter auszugehen ist, obwohl dieser leicht über dem Bereich von B–C-

Einfachbindungen liegt. Der B–N-Bindung in **126** hingegen ist mit 158.3(4) pm eindeutig dativer Charakter zuzuschreiben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 7** dargestellt.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Fe–C1	202.1(3)	N–C1–B	118.4(2)
B–C1 ^c	164.1(4)	N–B–C1	117.5(2)
B–N	158.3(4)	C1–N–B	120.9(2)
B–F1/B–F2	140.0(3)/141.8(3)	C1–N–C2	122.3(2)
C1–N	130.1(3)		

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **126**.

Der Betrachtung einer sehr vereinfachten Struktur von **126** zur Veranschaulichung der Planarität des Ringsystems kann entnommen werden, dass die beiden BF₂-Gruppen trotz der geometrischen Einschränkung der beiden Doppelbindungssysteme aus der Ebene herausgebogen sind und so das Ringsystem eine sesselartige Struktur aufweist (**Abbildung 31**).

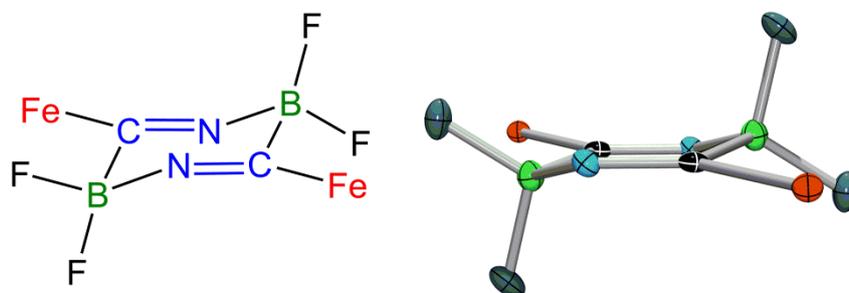


Abbildung 31: Vereinfachte Darstellung der Lewis- und Molekülstruktur von **126** mit Fokus auf die Planarität des Ringsystems.

Der elektronische Einfluss der Fluorsubstituenten am Boratom scheint der entscheidende Unterschied in der vorgestellten Reaktivität zu sein, so dass die Bildung des sechsgliedrigen Ringsystems bevorzugt wird und schwächere B–C- und B–N-Bindungen daraus resultieren. In einer Veröffentlichung von 1998 wurde bislang das einzige Mal von Verbindungen mit einem ähnlichen Sechsringsystem berichtet. Diese wurden jedoch ausgehend von *N*-Methylimidazol-*N*-Boranaddukten synthetisiert, sodass in der C–N-Bindung kein ausgeprägter Doppelbindungscharakter vorhanden war.^[155] Somit stellt der Komplex **126** den

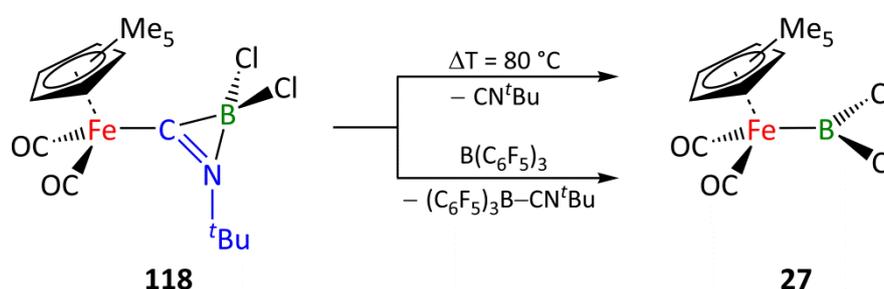
ersten strukturell charakterisierten (C–N–B)₂-Sechsring dar, dessen Reaktivität noch Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen sein wird.

3.2.4 Reaktivität der insertierten Isonitrilkomplexe **118** und **124**

Bei den Untersuchungen zur Reaktivität von insertierten Isonitrilkomplexen wurde versucht, die Verbindungen unter unterschiedlichen Bedingungen zur Reaktion zu bringen. Auf diesem Weg sollten weitere Erkenntnisse bezüglich der elektronischen Situation innerhalb des Dreirings gewonnen werden.

3.2.4.1 Versuche zur Bindungsstabilität innerhalb des dreigliedrigen Rings

118 wurde im *J. Young*-NMR-Röhrchen für 4 Stunden auf 80 °C erhitzt. Eine direkt im Anschluss daran durchgeführte NMR-spektroskopische Messung zeigte ein ¹¹B{¹H}-NMR-Signal bei $\delta = 94.9$ ppm, welches dem Signal für **27** entspricht. Da **27** selbst jedoch thermisch instabil ist, konnte im ¹H-NMR-Spektrum bereits die Bildung des Zersetzungsproduktes Fp₂^{*} beobachtet werden. Dennoch deutet diese Reaktivität darauf hin, dass die Insertion des Isonitrils möglicherweise einen reversiblen Prozess darstellt. Um dies zu beweisen, wurde **118** mit äquimolaren Mengen der sehr starken Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran umgesetzt. Das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum zeigt direkt nach Zugabe eine vollständige und selektive Reaktion zu **27** und dem Lewis-Säure-Base-Addukt (C₆F₅)₃B–CN^tBu^[156] an (Schema 38).

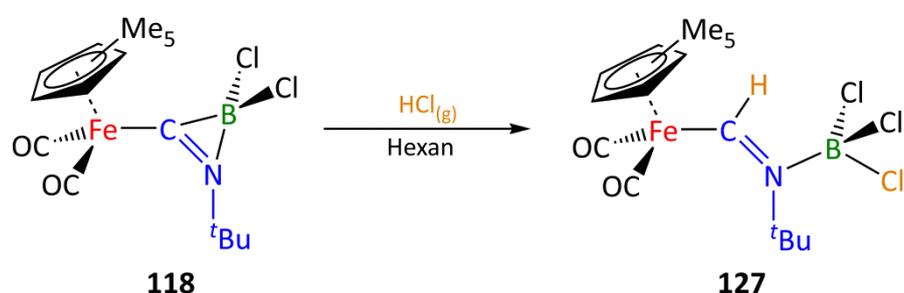


Schema 38: Reversibilität der Isonitrilinsertion in **118**.

Die Umkehrung der Isonitrilinsertion in **27** erfolgt unerwartet leicht, obwohl die Bindungsdissoziationsenergien der B–C- und B–N-Bindungen zusammen größer sein sollten als die Bildung der B←C-Wechselwirkung und der Fe–B-Bindung.^[157–158] Zudem wird bei diesem Vorgang der Komplex **27** zurückgewonnen und die Fe–B-Bindung wieder gebildet,

obwohl die beiden Atome in **118** räumlich und elektronisch vollständig getrennt von einander vorliegen. Die beobachtete Reversibilität spricht für die Bildung schwächerer Wechselwirkungen bei der Insertion des Isonitrils, was allerdings im Widerspruch zu den kurzen Bindungslängen in **118** steht. Eine vergleichbare Reaktivität wurde von der Arbeitsgruppe um Scheschkewitz 2013 mit der Insertion eines Isonitrils in eine Si–Si-Bindung eines Disilens berichtet, bei der es ebenfalls zu einer vollständigen Bindungsspaltung und Bildung eines dreigliedrigen Ringsystems kommt.^[159] Durch Umsetzung des erhaltenen Produktes mit einem Überschuss der starken Lewis-Säure BEt₃ konnte dabei ebenfalls die Rückreaktion zu den Edukten beobachtet werden, jedoch bei Reaktionszeiten über mehrere Tage oder zusätzliches Erhitzen auf 65 °C, was auf ein stabileres System hinzudeuten scheint.^[159]

Zur weiteren Untersuchung der Bindungsstabilität wurde **118** mit HCl umgesetzt. Erste Versuche mit etherischer HCl ließen eine selektive Reaktion im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum zu einem Signal bei $\delta = -8.3$ ppm beobachten. Allerdings zersetzte sich das Reaktionsprodukt innerhalb weniger Stunden. Da Diethylether als polares Lösungsmittel für die Zersetzung verantwortlich sein könnte, wurde **118** in Hexan vorgelegt und mit gasförmiger HCl behandelt, wobei ein gelber Feststoff aus der Reaktionslösung ausfiel. Mit einer Ausbeute von 34% wurde eine Verbindung isoliert, deren ¹¹B{¹H}-NMR-Signal ebenfalls bei $\delta = 9.5$ ppm (**127**) liegt und die im ¹H-NMR-Spektrum ein extrem tieffeldverschobenes und breites Signal bei $\delta = 12.36$ ppm aufweist. Aufgrund dieser Befunde wurde eine HCl-Addition an die B–C-Bindung vermutet. Hierdurch ließe sich das ¹H-NMR-Spektrum erklären und das Stickstoffatom könnte das entstandene BCl₃-Fragment durch eine dative Koordination stabilisieren (**Schema 39**).



Schema 39: Darstellung von **127** via HCl-Addition an die B–C-Bindung.

Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Lösung von **127** in Toluol bei –35 °C erhalten werden. Die

Röntgenstrukturanalyse und die Elementaranalyse bestätigten die Bildung des bereits vermuteten Reaktionsprodukts $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{(\text{CHN}^t\text{Bu})\text{BCl}_3\}]$ (**127**) (**Abbildung 32**).

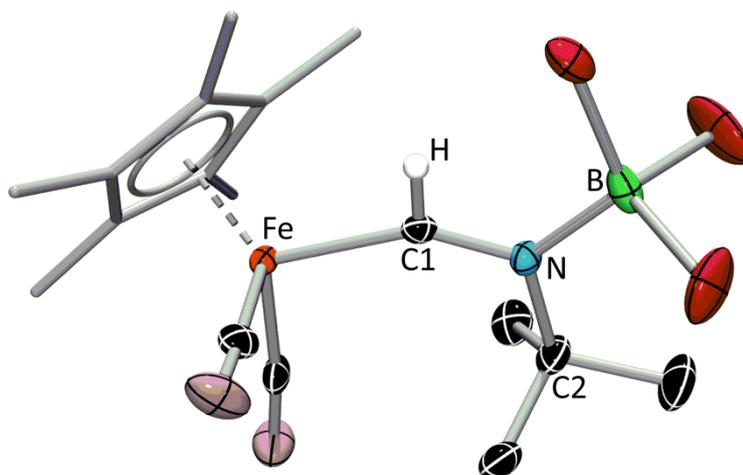


Abbildung 32: Molekülstruktur von **127**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Der Komplex **127** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Spaltung der B–C-Bindung führt nur zu einem unwesentlich verlängerten C1–N-Bindungsabstand, welcher weiterhin Doppelbindungscharakter aufweist, während die B–N-Bindung mit 157.6(3) pm deutlich verlängert und in den typischen Bereich einer dativen Bindung verschoben wurde. Die erhaltenen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse erlauben zudem, dass das Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom C1 verfeinert werden konnte. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 8** aufgelistet.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Fe–C1	196.3(2)	C1–N–B	119.6(2)
B–N	157.6(3)	C1–N–C2	119.5(2)
C1–H	0.90(2)	H–C1–N	108.1(13)
C1–N	131.2(3)	H–C1–Fe	105.6(13)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **127**.

Von Dr. William Ewing durchgeführte quantenchemische Berechnungen auf Basis des B3LYP-Funktional mit 6-311G(d) Basissatzes (ZPE-Korrektur) zeigten, dass die Anlagerung des Protons an das Kohlenstoffatom, verglichen mit der Protonierung am Stickstoffatom, das

um $\Delta E = 16.8$ kcal/mol thermodynamisch stabilere Intermediat ist, weshalb als Reaktionsprodukt **127** erhalten wird.

3.2.4.2 Versuche zur Reduktion der Verbindung **118**

Eine Cyclovoltammetrie-Messung von **118** in THF zeigt, dass zwei irreversible Redoxprozesse vorliegen (**Abbildung 33**).

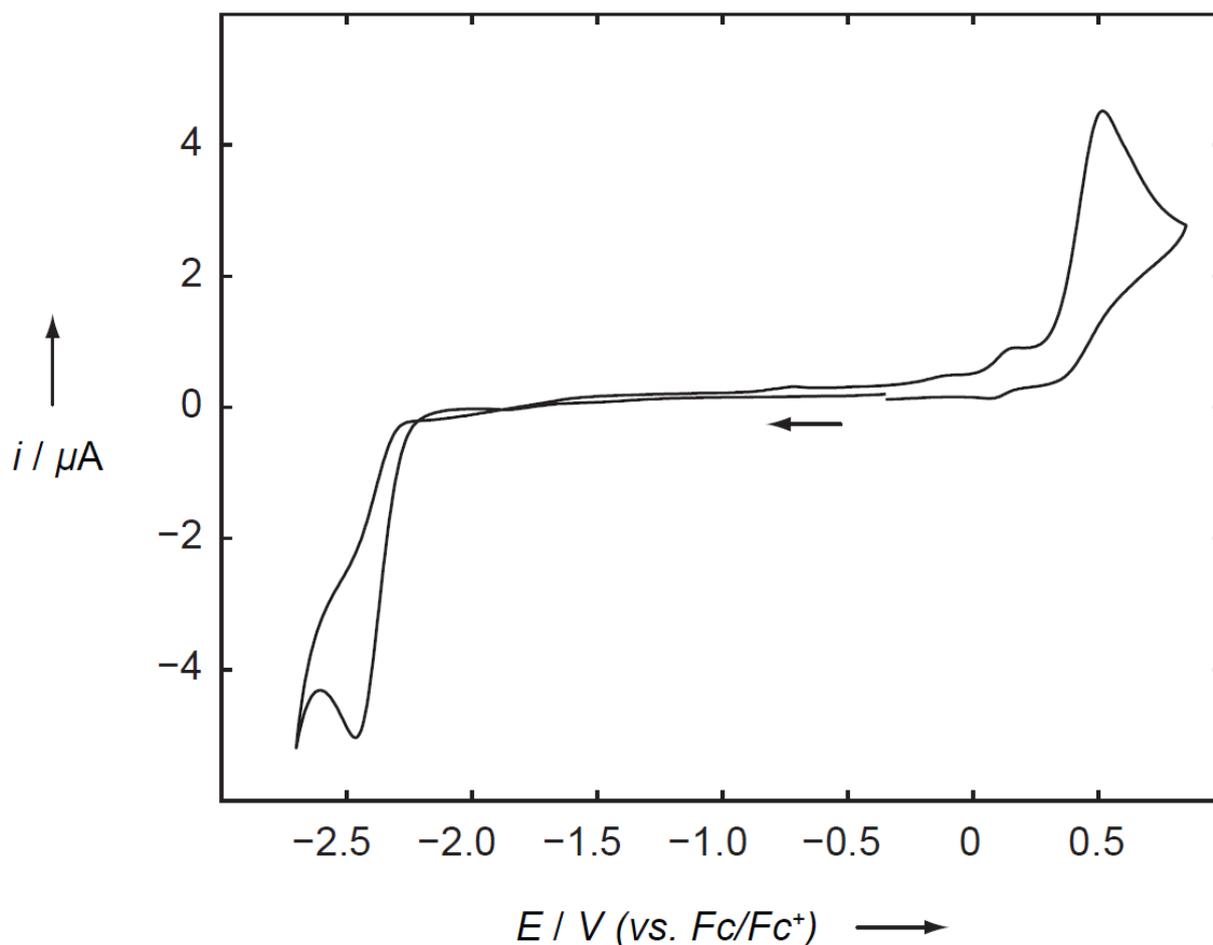


Abbildung 33: Cyclovoltammogramm (250 mV/s) von **27**.

Der Prozess der irreversiblen Oxidation liegt bei +0.55 V und der der irreversiblen Reduktion bei -2.45 V (vs. Fc/Fc^+). Der niedrige Wert für den irreversiblen Oxidationsprozess bedingt den Einsatz starker Reduktionsmittel, um **118** reduzieren zu können. Daher wurde **118** mit den Reduktionsmitteln KC_8 und Lithiumsand in den Lösungsmitteln THF, Diethylether und Benzol, sowie in Gemischen dieser Lösungsmittel umgesetzt. In THF und dem Gemisch THF/Benzol kam es zu einer Entfärbung der Reaktionslösung und es konnte kein NMR-Signal im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mehr detektiert werden, während in den restlichen Lösungsmitteln bzw. -gemischen nur die Eduktsignale von **118** und somit keine Reaktion

beobachtet werden konnte. Daher scheint auch dieses System nicht zur Erzeugung eines borzentrierten Radikals bzw. Anions geeignet zu sein.

3.2.4.3 Versuche zur Halogenidabstraktion an **118**

Eine Umsetzung von **118** mit Halogenidabstraktionsmitteln stellt eine weitere interessante Reaktionsmöglichkeit zur Verfügung. Im Fall einer selektiven Reaktion würde das dreigliedrige System eine kationische Ladung und ein freies p_z -Orbital am Boratom aufweisen und wäre damit isoelektronisch zum Cyclopropenium-Kation, dem kleinsten Hückelaromaten. Hierzu wurden von Dr. William Ewing dichtefunktionaltheoretische Berechnungen mit dem Hybridfunktional B3LYP durchgeführt, und die Struktur von **117** und von der erwarteten Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{(\text{CNMe})\text{BCl}\}]^+$ (**128**) und deren Verschiebungen im ^{11}B -NMR-Spektrum berechnet (**Abbildung 34**).

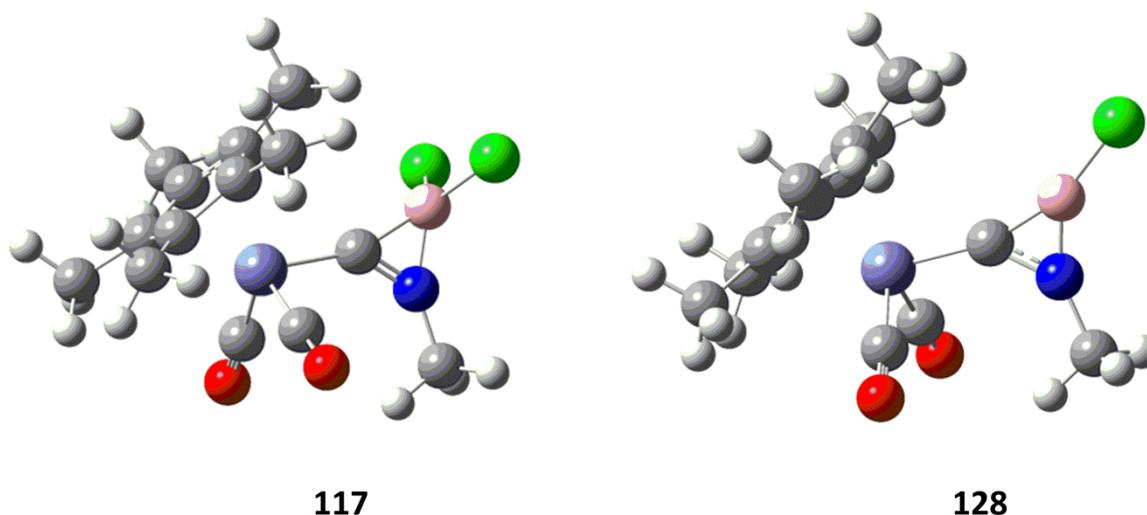


Abbildung 34: Strukturen basierend auf DFT-Rechnungen für **117** (a) und die vorausgesagte Verbindung **128** (b).

Da sowohl die quantenchemisch berechnete Struktur von **117** (a) als auch die daraus resultierende ^{11}B -NMR-Verschiebung von $\delta = -3.7$ ppm sehr gut mit den experimentell erhaltenen Daten von **117** ($\delta = -5.1$ ppm) übereinstimmen, stellen die Vorhersagen zu Struktur und ^{11}B -NMR-Verschiebung ($\delta = 41.1$ ppm) von **128** (b) einen verlässlichen Anhaltspunkt für Halogenidabstraktionsversuche dar.

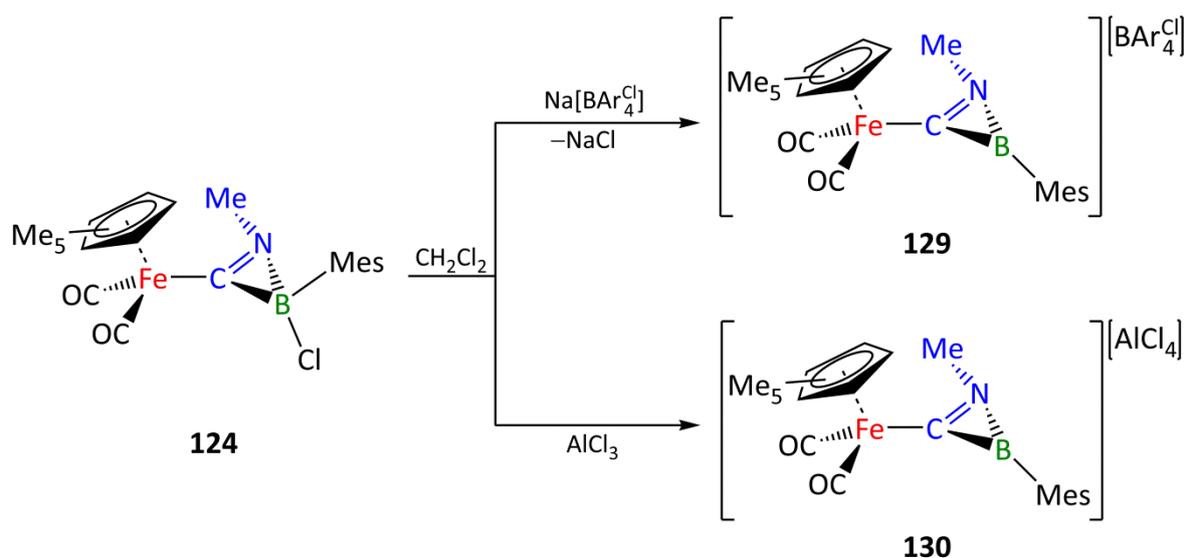
Die stöchiometrische Umsetzung von **118** mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ in CH_2Cl_2 führte jedoch zu einem Produktgemisch, bei dem ein Hauptsignal im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = -1.4$ ppm und ein weiteres Signal bei $\delta = 64.2$ ppm beobachtet wurden. Da die Signale deutlich von der

berechneten Verschiebung abweichen und keines der beiden gebildeten Produkte isoliert werden konnte, ist keine Einschätzung über die Zusammensetzung der Produkte möglich. Die Umsetzung mit Aluminiumtrichlorid (AlCl_3) in CH_2Cl_2 , um einen Chloridsubstituenten zu abstrahieren, führte ebenfalls zu einem Produktgemisch. Wiederum wurden zwei Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 64.2$ ppm und $\delta = 49.3$ ppm beobachtet. Wird der Versuch bei sehr niedrigen Temperaturen (-78 °C) durchgeführt, kann kurzzeitig ein weiteres Signal bei $\delta = 40.3$ ppm detektiert werden, welches nahe am berechneten Wert für das Kation **128 (b)** ($\delta = 41.1$ ppm) liegt. Das Intensitätsverhältnis der Signale zueinander verändert sich jedoch konstant, bis fast ausschließlich das Signal bei $\delta = 64.2$ ppm verbleibt. Dabei kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob der Intensitätsverlust der restlichen Signale auf Umwandlung zu dem Signal bei $\delta = 64.2$ ppm oder Zersetzung beruht. Da hier ebenfalls keine Produkte isoliert werden konnten, bleibt die Konstitution der entstandenen Verbindungen ungeklärt.

3.2.4.4 Versuche zur Halogenidabstraktion an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\{\text{CNMe}\}\text{BCl}\{\text{Mes}\}\}]$ (**124**)

Da in den Umsetzungen von **118** mit Halogenidabstraktionsreagenzien kein stabiles Kation isoliert werden konnte, wurde vermutet, dass eine bessere sterische Abschirmung des Boratoms nötig ist. Mit dem Wechsel zu Verbindung **124**, welche mit dem Mesityl-Liganden einen sterisch anspruchsvollen Substituenten am Boratom trägt, sollte eine geeignete sterische Abschirmung gewährleistet sein.

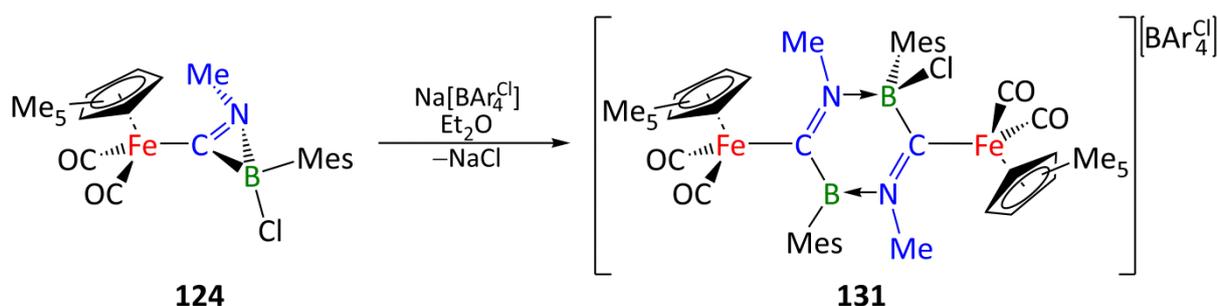
In der Tat führt die Reaktion von **124** mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ in CH_2Cl_2 im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu einer selektiven Umsetzung. Das neue Signal liegt mit $\delta = 39.1$ ppm (**129**) nahe an dem berechneten Wert für **128 (b)** ($\delta = 41.1$ ppm) und kann über mehrere Tage beobachtet werden. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen reagiert **124** auch mit AlCl_3 zu einem selektiven Produkt, dessen Signal bei $\delta = 38.6$ ppm (**130**) im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls mit dem theoretisch berechneten Wert übereinstimmt. Daher wurde vermutet, dass die beiden Produkte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\{\text{CNMe}\}\text{BMes}\}][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (**129**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\{\text{CNMe}\}\text{BMes}\}][\text{AlCl}_4]$ (**130**) erhalten wurden (**Schema 40**).



Schema 40: Synthese der kationischen Verbindungen **129** und **130**.

Da jedoch aus CH_2Cl_2 bislang kein Produkt isoliert werden konnte, muss die vorgeschlagene Reaktivität noch durch abschließende Charakterisierung der Produkte nachgewiesen werden.

Eine Durchführung der Reaktion von **124** mit $\text{Na}[\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]$ in Diethylether führte erneut zur Bildung eines sechsgliedrigen Ringsystems, welches bislang ausschließlich durch die Molekülstruktur bestätigt wurde (**Schema 41**).



Schema 41: Synthese des Komplexes **131**.

Aus der Reaktionslösung konnten rote Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren und die Bildung von **131** aufklären konnten (**Abbildung 35**).

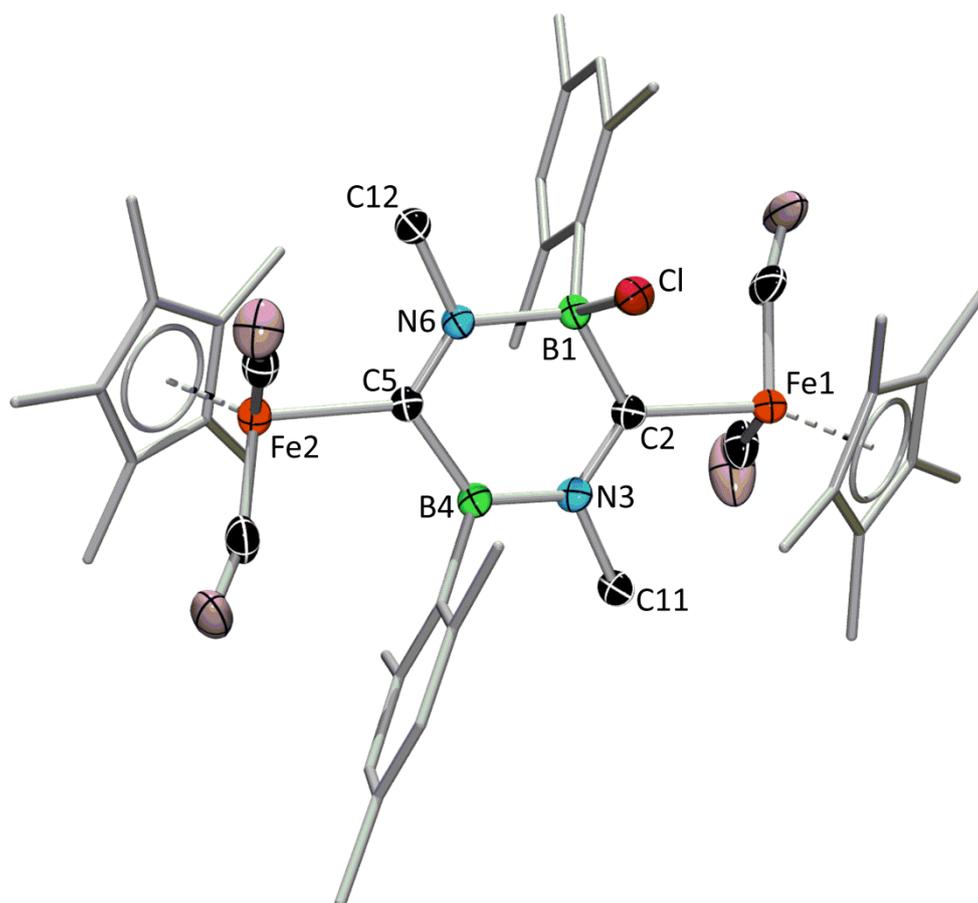


Abbildung 35: Molekülstruktur von **131**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome und das Anion $[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]^-$ nicht dargestellt.

Der Kristallstruktur von **131** kann entnommen werden, dass die Abstraktion eines Chloridsubstituenten vermutlich zur Bildung einer kationischen Verbindung führt, welche anschließend mit einem Äquivalent **124** dimerisiert. Mit der Bildung des Sechsrings ähnelt **131** Verbindung **126**. Auffällig ist besonders die N3–B4-Bindungslänge, die mit 148.6(7) pm, vermutlich aufgrund der stärkeren elektrostatischen Anziehungskräfte des formal kationischen Boratoms B4, deutlich kürzer ist als die N6–B1-Bindungslänge (160.9(7) pm). Etwas schwächer ausgeprägt kann dieser Effekt auch im B4–C5-Bindungsabstand (159.6(8) pm) registriert werden, welcher im Vergleich zum B1–C2-Bindungsabstand (164.7(8) pm) verkürzt ist. Durch die starke N3–B4-Bindung wird zudem der C2–N3-Bindungsabstand auf 135.6(7) pm verlängert, was auf eine Schwächung der Doppelbindung hindeutet, so dass nicht mit letzter Sicherheit geklärt werden kann, ob es sich bei der N3–B4-Bindung um mehr als nur eine dative Bindung handelt. Auch hier bleibt das Ergebnis quantenchemischer Rechnungen abzuwarten. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel können der **Tabelle 9** entnommen werden.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
B1–C2	164.7(8)	N6–B1–C2	105.6(5)
C2–N3	135.6(7)	B1–C2–N3	115.9(4)
N3–B4	148.6(7)	C2–N3–B4	123.2(5)
B4–C5	159.6(8)	N3–B4–C5	121.4(5)
C5–N6	130.2(7)	B4–C5–N6	113.4(4)
N6–B1	160.9(7)	C5–N6–B1	125.5(4)
Fe1–C2	204.0(5)	C2–N3–C11	120.5(4)
Fe2–C5	201.0(6)	C5–N6–C12	122.0(4)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **131**.

Durch das Doppelbindungssystem sollte der Sechsring wieder ein gewisses Maß an Planarität aufweisen, welches durch die seitliche Ansicht einer vereinfachten Struktur von **131** bestätigt werden kann (**Abbildung 36**).

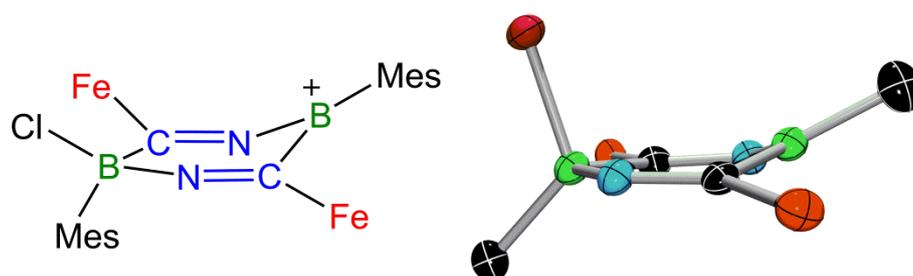


Abbildung 36: Vereinfachte Darstellung der Lewis- und Molekülstruktur von **131** mit Fokus auf die Planarität des Ringsystems.

Anders als erwartet ragt das trigonal-planare Boratom aus der Ringebene heraus, während das tetraedrisch-kordinierte Boratom in der Ebene der beiden Doppelbindungen liegt, wodurch trotz der erheblichen Bindungsverkürzung scheinbar keine zusätzliche elektronische Wechselwirkung in der N3–B4-Bindung induziert wird.

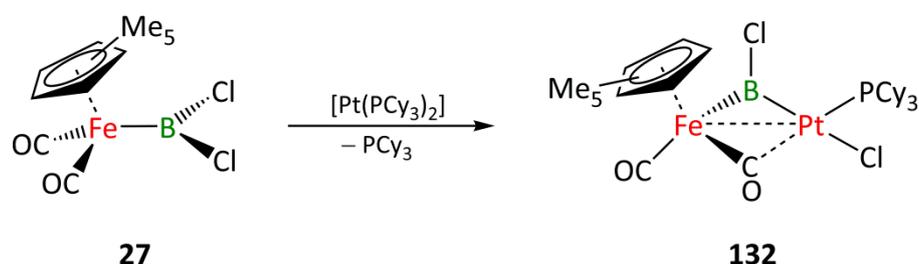
Im Gegensatz zur Reaktionslösung in CH₂Cl₂ weist die Reaktionslösung in Diethylether im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum kein detektierbares Signal auf. Daher wurde versucht, isolierte Kristalle in CH₂Cl₂ zu lösen und zu untersuchen, jedoch war die Konzentration von **131** hierfür anscheinend zu gering, sodass auch hier kein ¹¹B{¹H}-NMR-Signal beobachtet werden konnte. Daher kann nicht abschließend geklärt werden, ob der Komplex **131** auch bei den Umsetzungen in CH₂Cl₂ gebildet wird, oder ob ein lösungsmittel- bzw.

löslichkeitsabhängiger Effekt in diesen Reaktionen eine Rolle spielt. Um dies abschließend beweisen zu können, sind weitere Untersuchungen durchzuführen.

3.2.5 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (**27**) mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, bildet **27** mit dem niedervalenten Palladiumkomplex $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ das ungewöhnliche Strukturmotiv des BCl_2 -verbrückten Dimetallo-Borans **5**.^[27] Im Gegensatz hierzu bewirkt die Umsetzung von **27** mit dem analogen Platinkomplex $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ vermutlich eine oxidative Addition einer B–Cl-Bindung an das Platinzentrum. Dieser Befund konnte zwar durch Folgereaktionen untermauert, jedoch nicht strukturell belegt werden.^[99,109] Deshalb wurde versucht, das Reaktionsprodukt von **27** mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ vollständig zu charakterisieren.

In der Umsetzung von **27** mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ in Benzol zeigen die erhaltenen spektroskopischen Daten die Charakteristika der oxidativen Addition einer B–Cl-Bindung an das Platinzentrum.^[160] Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird eine Tieffeldverschiebung auf $\delta = 107.4$ ppm (**132**) beobachtet, was sich gegensätzlich zur Bildung von **5** ($\delta = 72.2$ ppm) verhält.^[27] Zusätzlich wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 56.55$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{P-Pt}} = 4864$ Hz detektiert, welche im erwarteten Bereich für oxidative Additionen liegt. Des Weiteren werden jedoch auch die bekannten Nebenprodukte $[\text{HPtCl}(\text{PCy}_3)_2]$, $[\text{H}_2\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ und ungebundenes Tricyclohexylphosphan im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefunden, weshalb **132** vermutlich bisher nicht aus der Reaktionslösung isoliert werden konnte (Schema 42).^[161]



Schema 42: Synthese von **132** durch oxidative Addition.

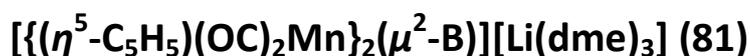
Durch Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und mehrmaliger Extraktion des zurückbleibenden Feststoffs mit Hexan ließen sich sämtliche Nebenprodukte aus dem Produktgemisch entfernen und **132** konnte analysenrein als gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff mit einer Ausbeute von 82% isoliert werden. Durch langsames Einengen einer Lösung von **132** in Benzol konnten geeignete Kristalle für eine

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Fe–Pt	264.6(5)	Fe–B–Pt	84.9(2)
Fe–B	200.9(4)	B–Pt–C1	84.2(2)
Pt–B	191.0(4)	Pt–C1–Fe	76.8(2)
Fe–C1	179.4(4)	C1–Fe–B	99.9(2)
Pt–C1	240.0(3)	Fe–C1–O1	161.6(3)
B–Cl1	177.4(4)	Fe–B–Cl	129.7(2)
Pt–Cl2	247.2(8)	Pt–B–Cl	145.3(2)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **132**.

Durch die vollständige Charakterisierung von Verbindung **132** konnte das auf Basis von spektroskopischen Daten bereits vermutete Produkt der oxidativen Addition einer B–Cl-Bindung an das niedervalente Platinzentrum strukturell bewiesen werden.^[161]

3.3 Reaktivität des anionischen Dimetallo-Boridkomplexes



Im Gegensatz zur mittlerweile etablierten Synthese von Carbenen stellt die Darstellung anionischer Borylkomplexe eine wesentlich größere Herausforderung dar und beschäftigt die Forschung seit mehr als 50 Jahren.^[107] Während Carbene bei der Reduktion von Kohlenstoff–Halogenverbindungen erzeugt werden können, erhält man bei der reduktiven Spaltung von Bor–Halogenverbindungen meist eine Dimerisierungsreaktion zu Diboran(4)verbindungen.^[162–166] Auch Bor-Wasserstoffverbindungen reagieren mit Basen aufgrund des positiv polarisierten Boratoms, nicht wie Kohlenstoffverbindungen unter Deprotonierung, sondern zu Lewis-Säure-Base-Addukten.^[167] *Ab initio* quantenchemische Berechnungen von Wagner *et al.* aus dem Jahr 1995 zeigten zudem, dass in den gewünschten anionischen Borverbindungen weiterhin eine positive Partialladung am Boratom zu erwarten ist.^[168] Somit sollten elektronegative Substituenten mit zusätzlicher Fähigkeit zur π -Wechselwirkung die gewünschten Verbindungen am besten stabilisieren können.

Diese Vorhersage konnte erst im Jahr 2006 von Nozaki *et al.* durch die Isolierung und Charakterisierung eines stabilen Borylanions durch Reduktion von *N,N'*-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-2-bromo-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborol mit Lithiumsand bestätigt werden.^[169] Das gebildete Produkt $[\text{Li-BN}_2(\text{Dipp})_2\text{C}_2\text{H}_2]$ **133** weist hierbei eine B–Li-

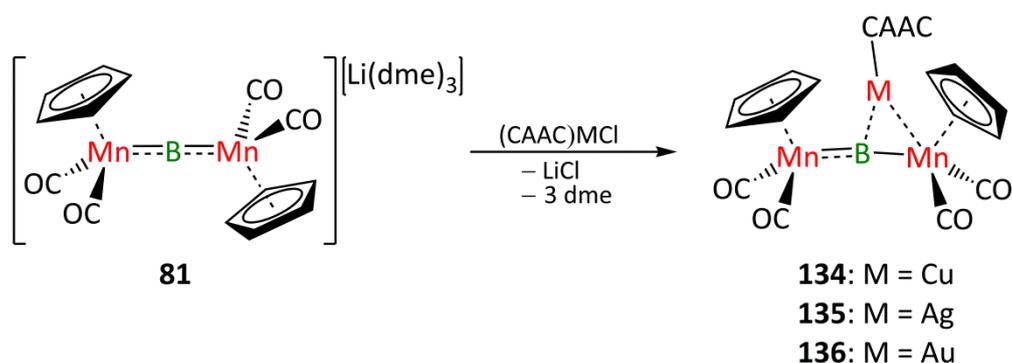
Bindung auf, welche sowohl ionische als auch kovalente Bindungsanteile besitzt. Die von Braunschweig *et al.* veröffentlichten Verbindungen **80** und **81** sind ebenfalls das Produkt einer Reduktion der entsprechenden Chlor-Borylenverbindungen mit Lithiumsand und führen zu einem anionischen Dimetallo-Boridkomplex, in welchem das Boratom ausschließlich durch zwei Manganzentren stabilisiert wird. Anders als in **133** liegt in **80** und **81** keine B–Li-Wechselwirkung vor.^[107–108] Dennoch reagieren sowohl **133** wie auch **80** und **81** mit Lewis-basenstabilisierten Münzmetallhalogeniden unter Ausbildung einer Bor–Metall-Wechselwirkung.^[108,111,170]

3.3.1 Umsetzung von **81** mit Gruppe 11-Verbindungen

In der Arbeitsgruppe um Braunschweig wurde bereits über die Umsetzung von **81** mit den ITol-stabilisierten Münzmetallchloriden berichtet, aus welchen die Trimetallo-Boridkomplexe **87–89** erhalten wurden.^[108,111] Dabei zeigte sich, dass das Münzmetall selbst Einfluss auf die Geometrie der gebildeten Struktur zu haben scheint. In der Molekülstruktur von **87** nimmt das $[\text{Cu}(\text{ITol})]^+$ -Fragment eine symmetrische Position zwischen den beiden Manganzentren ein. Im Gegensatz hierzu weisen die Verbindungen **88** und **89** ein $[\text{M}(\text{ITol})]^+$ -Fragment ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) auf, welches zu einem der Manganzentren hin verschoben ist.^[108,111] Daher sollte überprüft werden, ob auch die Lewis-Basen an den Münzmetallen Einfluss auf die Geometrie der Strukturen nehmen können.

3.3.1.1 Umsetzung von **81** mit CAAC-stabilisierten Münzmetallhalogeniden

Die Reaktion von **81** mit den CAAC-stabilisierten Münzmetallchloriden von Kupfer, Silber und Gold in Toluol führt zu einer intensiven Rotfärbung der Reaktionslösung. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird, analog zu den Komplexen **87–89**,^[108,111] eine leichte Tieffeldverschiebung des Signals von $\delta = 196$ ppm zu $\delta = 213$ ppm (**134**) für die entsprechende Kupferverbindung, $\delta = 211$ ppm (**135**) für die Silberverbindung und $\delta = 212$ ppm (**136**) für die Goldverbindung beobachtet. Zudem finden sich, ebenso wie bei **87–89**, Anzeichen für ein fluktuierendes Verhalten des $[\text{M–LB}]^+$ -Fragments zwischen den B–Mn-Bindungen, weshalb in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nur ein gemittelt Signal für die Cyclopentadienylgruppe detektiert werden konnte (**Schema 43**).



Schema 43: Synthese der Trimetallo-Boridkomplexe **134–136**.

Die Verbindungen konnten in relativ guten Ausbeuten (**134**: 77%, **135**: 85%, **136**: 56%) als gelbe (**134, 134**) bzw. rote (**136**), luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe isoliert werden. Geeignete Einkristalle zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung wurden jeweils durch langsames Einengen von Lösungen in Toluol und anschließendes Kühlen auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die erhaltenen Molekülstrukturen sowie die Elementaranalysen bestätigen das Vorliegen der Verbindungen **134–136** (Abbildung 38).

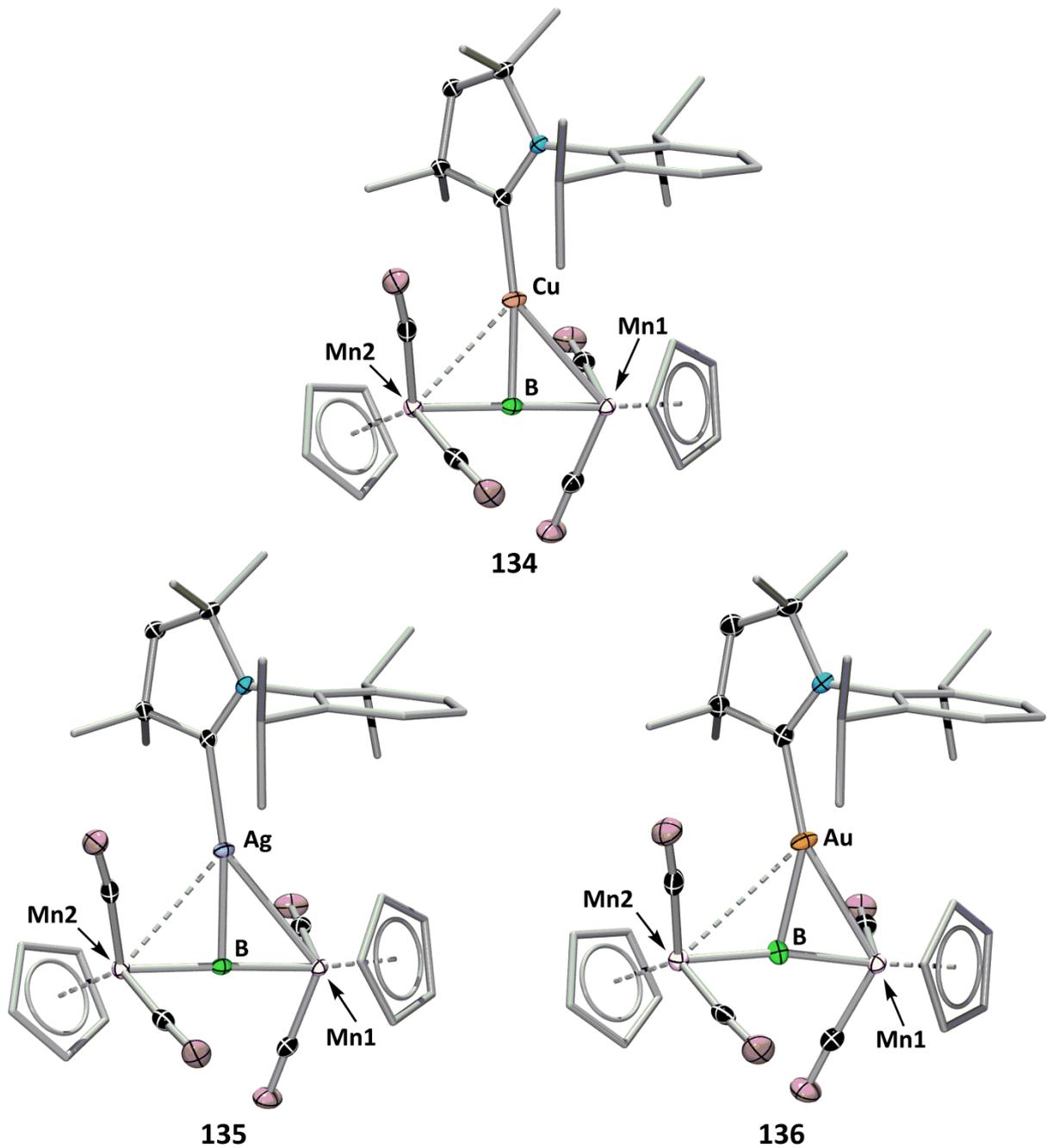


Abbildung 38: Molekülstrukturen von **134–136**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Die Verbindungen **134–136** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstrukturen belegen die Bildung der erwarteten Trimetallo-Boridkomplexe, in welchen sich das Münzmetallfragment in der Koordinationssphäre des Boratoms befindet. Die Verschiebung des Münzmetallatoms in Richtung Mn1 nimmt mit steigender Ordnungszahl des Münzmetalls zu. Während die beiden Mn–B–Cu-Bindungswinkel ($88.7(1)^\circ$ und $92.6(1)^\circ$) in **134** die nahezu symmetrische

Ergebnisse und Diskussion

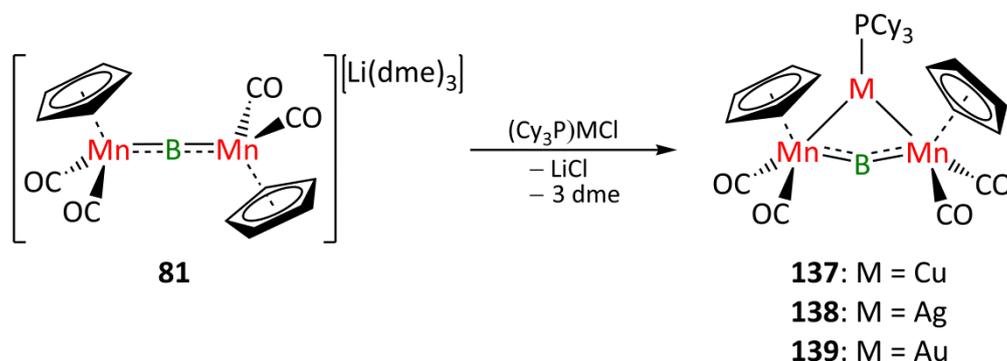
Anordnung des Kupferfragments zwischen den beiden Manganzentren belegen, weisen die Mn–B–Au-Bindungswinkel ($81.2(2)^\circ$ und $109.0(2)^\circ$) in **136** eine erhebliche Abwinkelung des Goldatoms in Richtung Mn1 auf. Dies kann auch anhand der Mn–B-Bindungslängen festgestellt werden, welche in **134** (189.5(2) pm (Mn1–B); 189.1(2) pm (Mn2–B)) fast identisch lang sind, während in **136** (194.7(4) pm (Mn1–B); 188.8(4) pm (Mn2–B)) die Mn1–B-Bindungslänge durch die verbrückende Position des $[\text{Au}(\text{CAAC})]^+$ -Fragments deutlich verlängert wird. Dabei wird auch die π -Bindungskomponente in der Mn1–B-Bindung deutlich geschwächt. Somit zeigen die Molekülstrukturen einen vergleichbaren Trend wie die Molekülstruktur der ITol-stabilisierten Trimetallo-Boridkomplexe **87–89**.^[108,111] Der Trend ist jedoch schwächer ausgeprägt, da in der entsprechenden Silberverbindung **135**, im Gegensatz zu **88**, ein symmetrischer, T-förmiger Komplex gebildet wurde. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel können **Tabelle 11** entnommen werden.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [$^\circ$]		
134	Mn1–B	189.5(2)	Mn1–B–Mn2	178.2(1)
	Mn2–B	189.1(2)	Mn1–B–Cu	88.7(1)
	B–Cu	200.7(2)	Mn2–B–Cu	92.6(1)
	Mn1–Cu	272.7(1)	B–Cu–C	172.0(1)
	Mn2–Cu	281.9(1)	Mn1–Cu–C	144.0(1)
135	Mn1–B	190.5(2)	Mn1–B–Mn2	177.6(2)
	Mn2–B	189.9(2)	Mn1–B–Ag	88.6(1)
	B–Ag	217.5(2)	Mn2–B–Ag	93.5(1)
	Mn1–Ag	285.4(1)	B–Ag–C	170.5(1)
	Mn2–Ag	297.3(1)	Mn1–Ag–C	147.7(1)
136	Mn1–B	194.7(4)	Mn1–B–Mn2	169.6(3)
	Mn2–B	188.8(4)	Mn1–B–Au	81.2(2)
	B–Au	216.2(5)	Mn2–B–Au	109.0(2)
	Mn1–Au	267.9(1)	B–Au–C	154.2(2)
	Mn2–Au	330.2(1)	Mn1–Au–C	159.7(1)

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **134–136**.

3.3.1.2 Umsetzung von **81** mit PCy₃-stabilisierten Münzmetallhalogeniden

Nach der Umsetzung **81** mit den PCy₃-stabilisierten Münzmetallchloriden (Cy₃P)CuCl, (Cy₃P)AgCl und (Cy₃P)AuCl zeigt das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung eine leichte Tieffeldverschiebung des Signals zu $\delta = 213$ ppm (**137**) für die Kupfer-, $\delta = 211$ ppm (**138**) für die Silber- und $\delta = 215$ ppm (**139**) für die Goldverbindung. Wie zuvor wurde, aufgrund des fluktuierenden Verhaltens des Münzmetallfragments, in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren nur ein Signal für die Cyclopentadienylgruppen detektiert, weshalb von der Bildung der Trimetallo-Boridkomplexe **137–139** ausgegangen wurde (Schema 44).



Schema 44: Synthese der Trimetallo-Boridkomplexe **137–139**.

Die Verbindungen **137–139** wurden als gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe mit Ausbeuten von 57% (**137**), 67% (**138**) bzw. 70% (**139**) isoliert. Die Bildung der Trimetallo-Boridkomplexe konnte sowohl durch Elementaranalysen als auch durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden. Geeignete Einkristalle wurden durch langsames Einengen der jeweiligen Lösungen in Toluol und anschließendem Kühlen auf -35 °C erhalten (Abbildung 39).

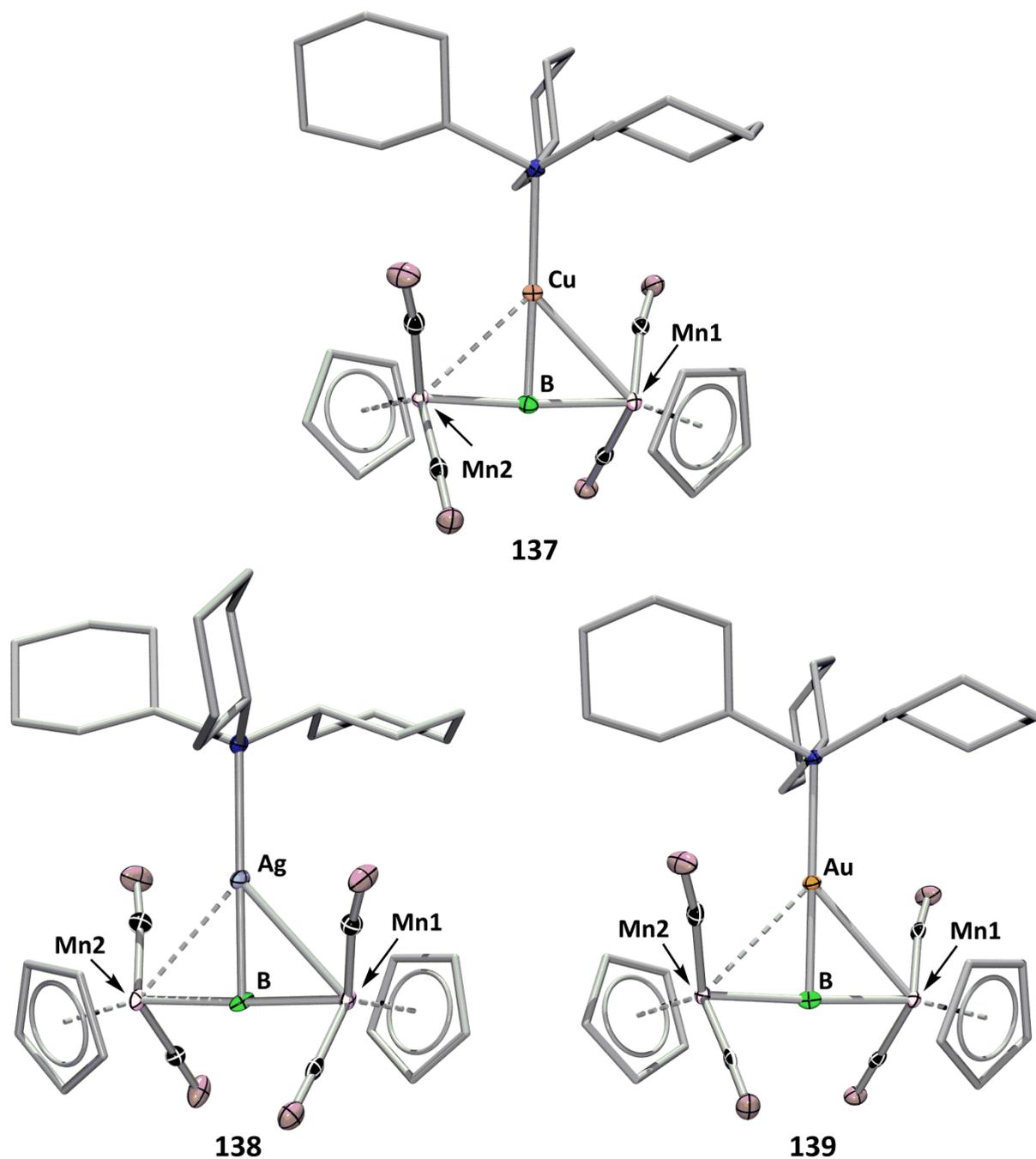


Abbildung 39: Molekülstrukturen von **137–139**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Die Verbindungen **137–139** kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Im Gegensatz zu den Carben-stabilisierten Trimetallo-Boridkomplexen **87–89**^[108,111] und **134–136** weist jeder der Phosphan-stabilisierten Komplexe eine sehr symmetrische Geometrie auf. In den Komplexen **137** und **139** sind die beiden Mn–B-Bindungen beinahe identisch, was vor allem für den Goldkomplex, im Vergleich zu den Carben-stabilisierten Komplexen, einen deutlichen

Ergebnisse und Diskussion

Unterschied darstellt. Dieser Befund zeigt sich auch in den Mn–B–M (M = Cu, Ag, Au) Bindungswinkeln, welche in den Verbindungen **137–139** nur geringfügig von 90° abweichen, sowie an den B–M–P Winkeln die nahe an 180° liegen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind nochmals in **Tabelle 12** aufgeführt.

	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
137	Mn1–B	190.1(2)	Mn1–B–Mn2	175.5(2)
	Mn2–B	190.0(2)	Mn1–B–Cu	86.1(1)
	B–Cu	198.1(2)	Mn2–B–Cu	89.5(1)
	Mn1–Cu	265.1(1)	B–Cu–P	177.8(1)
	Mn2–Cu	273.4(1)	Mn1–Cu–P	135.9(1)
138	Mn1–B	193.0(7)	Mn1–B–Mn2	177.7(4)
	Mn2–B	190.9(7)	Mn1–B–Ag	89.5(3)
	B–Ag	214.9(7)	Mn2–B–Ag	88.2(3)
	Mn1–Ag	283.0(2)	B–Ag–P	178.9(2)
	Mn2–Ag	287.7(2)	Mn1–Ag–P	137.9(1)
139	Mn1–B	192.1(4)	Mn1–B–Mn2	177.1(3)
	Mn2–B	192.1(4)	Mn1–B–Au	87.4(2)
	B–Au	211.2(4)	Mn2–B–Au	89.9(2)
	Mn1–Au	278.9(1)	B–Au–P	179.3(2)
	Mn2–Au	285.3(1)	Mn1–Au–P	137.0(1)

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **137–139**.

Durch den Wechsel von den stärker donierenden Carbenen ITol und CAAC zu dem Phosphan PCy₃ konnte somit gezeigt werden, dass auch die Lewis-Base selbst Einfluss auf die Geometrie des gebildeten Produktes hat.

3.3.1.3 Theoretische Untersuchungen zu den Komplexen **87–89** und **134–139**

Werden die neun Verbindungen nach Münzmetall und stabilisierenden Lewis-Basen geordnet, wird deutlich, dass die drei Verbindungen **88** ([Ag(ITol)]⁺-Fragment), **89** ([Au(ITol)]⁺-Fragment) und **136** ([Au(CAAC)]⁺-Fragment) eine deutliche Abwinkelung des

Ergebnisse und Diskussion

Münzmetallfragments aufweisen, in den restlichen sechs Verbindungen jedoch ein symmetrischer T-förmiger Komplex gebildet wurde (**Abbildung 40**).

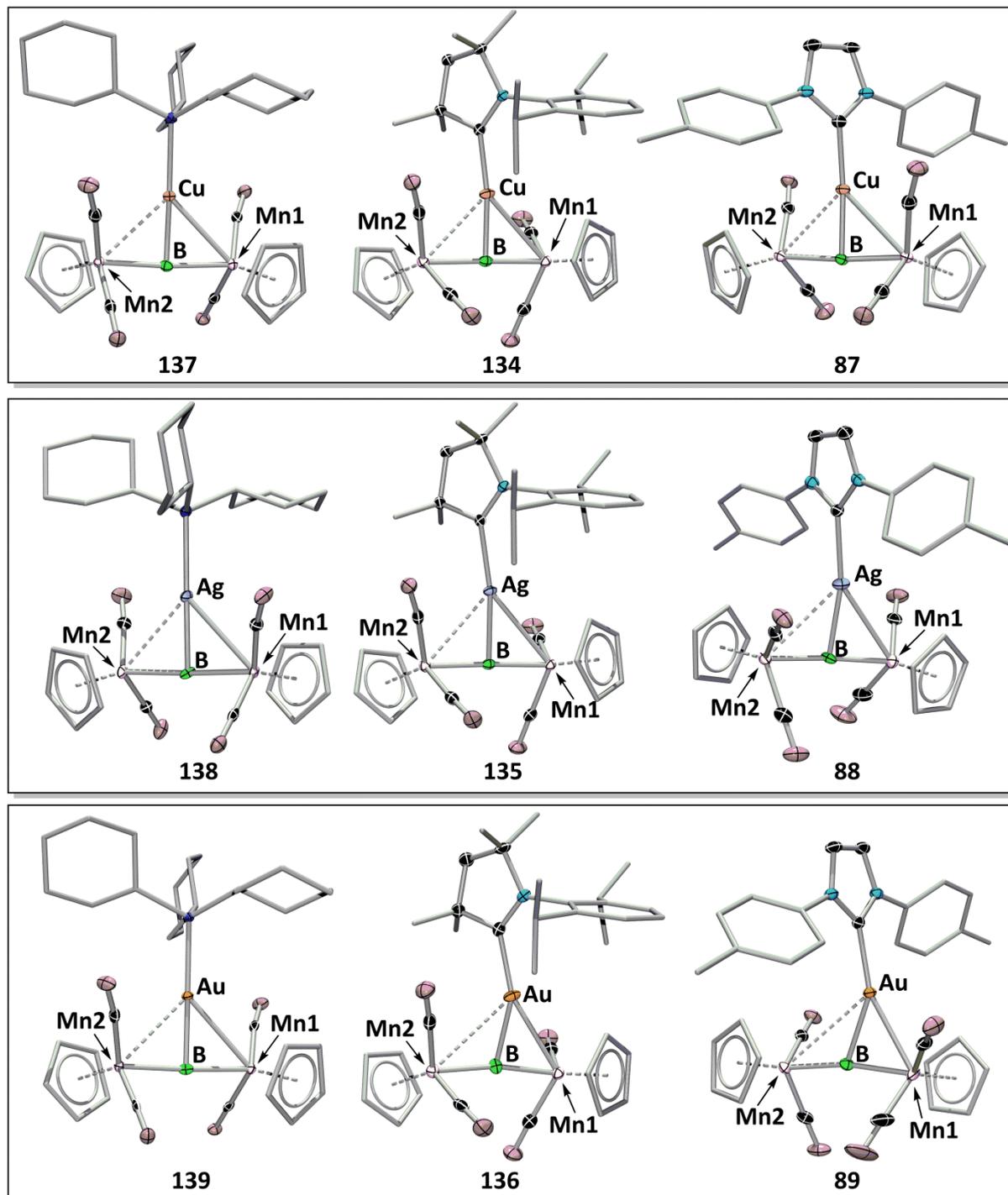


Abbildung 40: Molekülstrukturen von **87–89** und **134–139** zum direkten Vergleich. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Um das Auftreten der zwei verschiedenen Bindungsanordnungen näher zu ergründen, wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Alfredo Vargas, James Mattock und Dr. William Ewing quantenchemische ETS-NOCV (Extended Transition State-Natural Orbitals for Chemical Valence) Berechnungen (OLYP (GGA-Funktional), TZP (Basissatz) und ZORA (Zeroth Order Regular Approximation)) durchgeführt. Mit Ausnahme von Verbindung **139** stimmen die optimierten Geometrien mit den Molekülstrukturen gut überein. Die Deformationsdichten (deformation densities) der wichtigsten NOCV-Paare (**Abbildung 41**) zeigen, dass in der Dreiecksfläche B–Mn–Au für **136** und **89** eine Depopulation entlang der B–Mn-Bindung vorliegt, weshalb auf eine σ -Wechselwirkung zwischen $\pi_{(B-Mn)} \rightarrow Au^+$ geschlossen werden kann, die auch die Verlängerung dieser Mn–B-Bindung erklärt. Zudem zeigt sich eine Depopulation am Kohlenstoffatom der nächstgelegenen Carbonylgruppe, was auf eine zusätzliche Stabilisierung des $[Au(LB)]^+$ -Fragments hindeutet. In den symmetrischen Verbindungen **87**, **134**, **135**, **137** und **138** hingegen fällt auf, dass eine Depopulation von zwei Carbonylkohlenstoffatomen auf beiden Seiten des Moleküls sowie an beiden Manganzentren vorliegt. Am Boratom hingegen selbst ist keine Depopulation zu erkennen. Trotzdem erfolgt der Ladungstransfer von der $[Mn_2B]^-$ -Einheit über das Boratom zum entsprechenden Münzmetallatom (**Abbildung 41**). Die Verbindung **88**, welche hier den unsymmetrischen Verbindungen zugeordnet wird, stellt eine Übergangsform zwischen den beiden vorgestellten Möglichkeiten dar.

Das Silberfragment ist zwar in Richtung von Mn1 verschoben, jedoch wird nur eine Depopulation an Mn1 selbst festgestellt und auch die Form des ETS-NOCV deutet auf das Vorliegen einer Übergangsform hin.

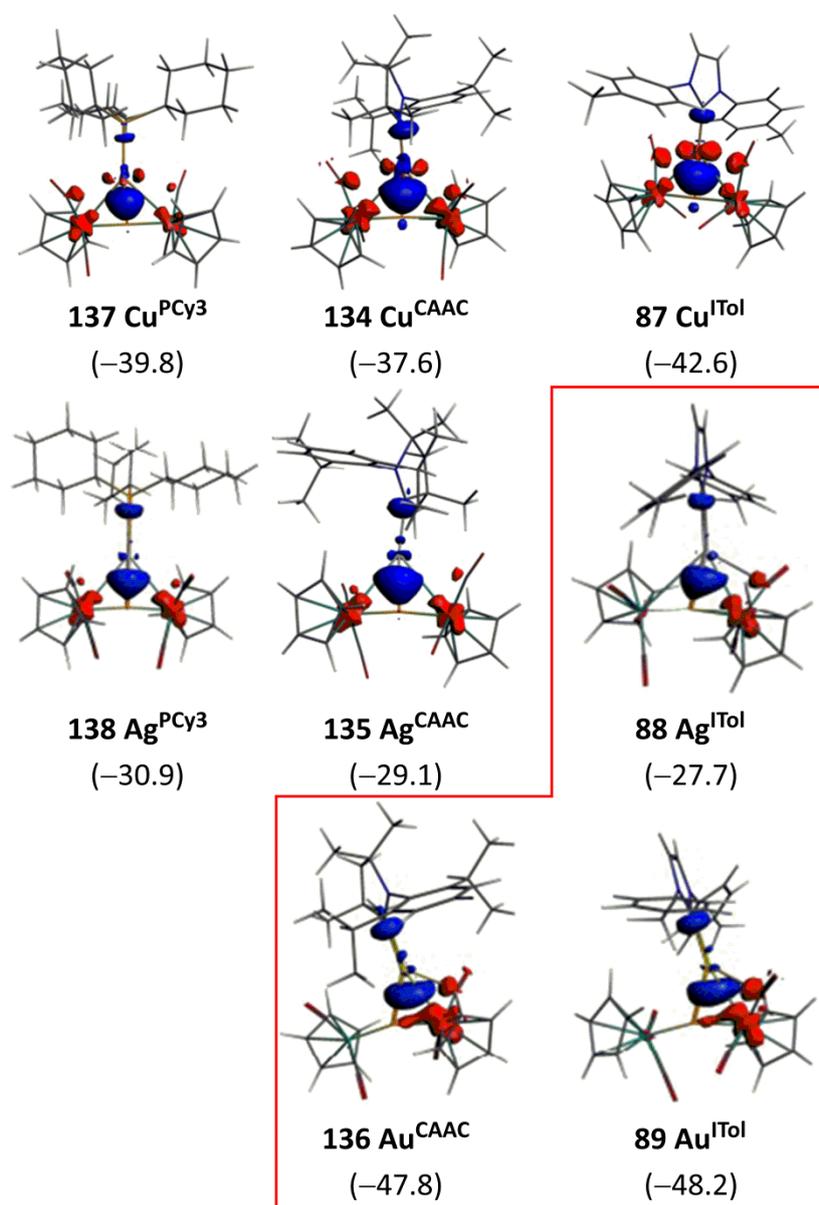


Abbildung 41: Graphische Darstellung der Deformationsdichten (deformation densities) mit Orbitalstabilisierungsenergien (in kcal/mol).

Daher wurden zusätzlich die Deformationsdichten (deformation densities) der energetisch zweitwichtigsten NOCV-Paare untersucht, um weitere Aussagen über die betreffenden Bindungssituationen treffen zu können (**Abbildung 42**).

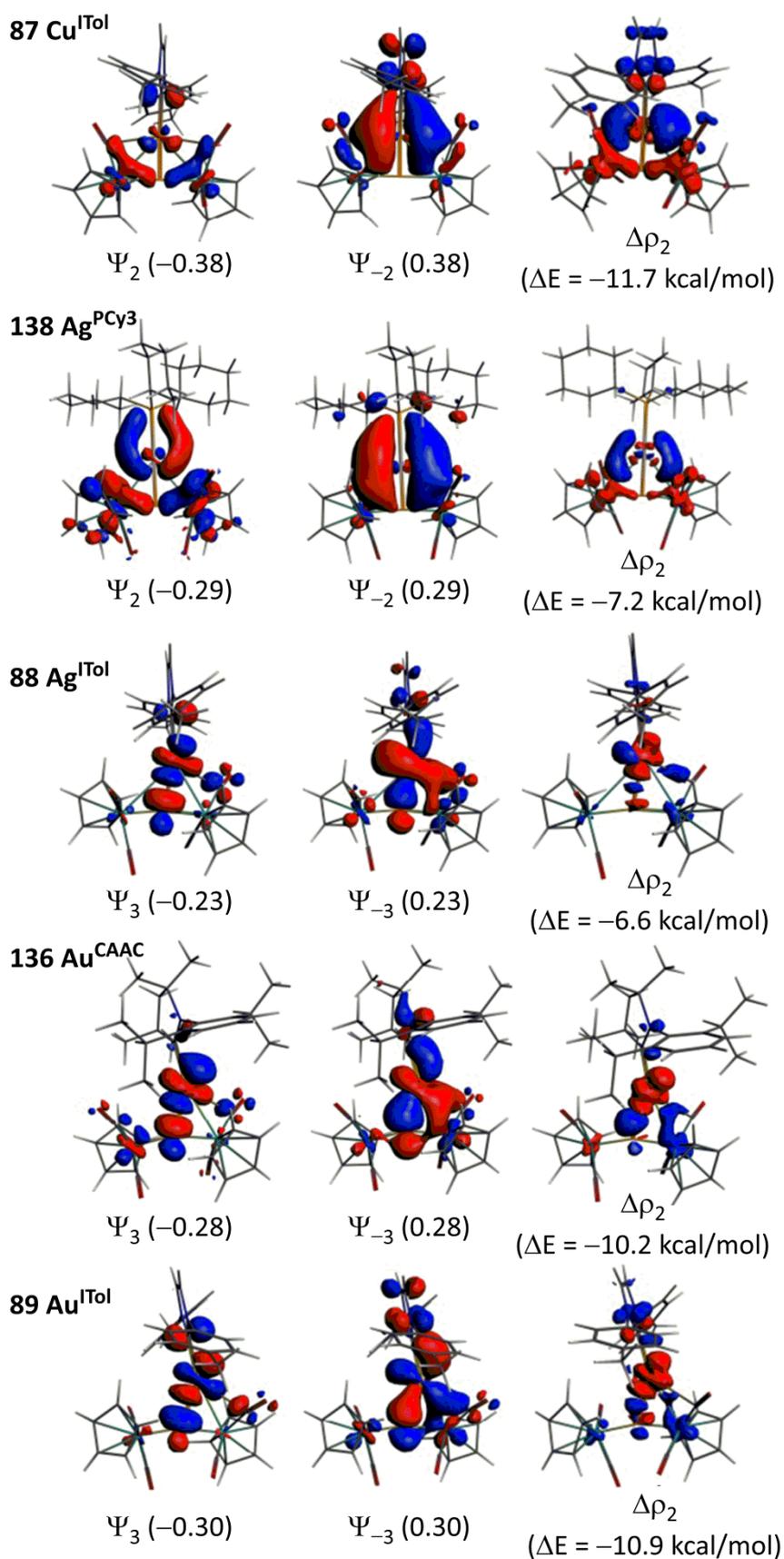


Abbildung 42: Ausgewählte Darstellungen der energetisch zweitwichtigsten NOCV-Paaren mit Eigenwerten und Deformationsdichte-(deformation density)-Darstellungen inkl. Orbitalstabilisierungsenergien (ΔE).

Für die Verbindungen **87**, **134**, **135**, **137** und **138** zeigt sich, dass die wichtigen bindenden Wechselwirkungen zwischen den Mangan- und Münzmetallzentren über zwei Carbonylkohlenstoffatome vorliegen. Für die Verbindung **88** wurde hier jedoch ein mit **136** und **89** vergleichbares Ergebnis erhalten. Die graphische Darstellung der Deformationsdichten zeigt eine Wechselwirkung, welche sich am besten als eine d_{π} -Rückbindung des Ag^+ -Kations in das π^* -Orbital der Mn1-B -Bindung beschreiben lässt, mit zusätzlicher Stabilisierung der Carbonylgruppe.

Basierend auf den ETS-NOCV-Rechnungen konnte somit gezeigt werden, dass der Unterschied der symmetrischen und unsymmetrischen Anordnungen des $[\text{M-LB}]^+$ -Fragments in den neun vorgestellten Trimetallo-Boridkomplexen **87–89** und **134–139** mit der Elektronendichte und der Diffusität der Valenzorbitale am Münzmetall zusammenhängt. So bilden die Kupferverbindungen **87**, **134** und **135**, die Silberverbindungen **137** und **138** sowie die Goldverbindung **139** die symmetrisch T-förmigen Trimetallo-Boridkomplexe, welche eine σ -artige Wechselwirkung des $[\text{Mn}_2\text{B}]^-$ -Fragments über das Boratom mit dem Münzmetall und eine stabilisierende Wechselwirkung des Münzmetallfragments mit zwei Mn-CO -Einheiten bilden. Im Gegensatz hierzu bevorzugen die Verbindungen **136** und **89**, mit den starken Lewis-Basen CAAC und ITol und den elektronenreichen Goldatomen, die unsymmetrisch verknüpften Komplexe und bilden eine $\pi_{(\text{Mn-B})} \rightarrow \text{Au}^+$ σ -Wechselwirkung und eine $d_{[\text{Au}^+]} \rightarrow \pi^*_{(\text{Mn-B})}$ -Rückbindung aus. Das kationische Fragment des Komplexes **88** mit der stark-donierenden Lewis-Base ITol und dem Silberatom ist im Grenzbereich von den beiden möglichen Bindungsmodi und eher letzterem zuzuordnen, so dass hier ebenfalls die Neigung zur $d \rightarrow \pi^*_{(\text{B-Mn})}$ -Rückbindung vorliegt.

Um diese Ergebnisse weiter zu verifizieren, wurde eine Rechnung durchgeführt, in der die ITol-stabilisierte Kupferverbindung **87** auf die Geometrie der entsprechenden Goldverbindung **89** fixiert wurde. Die NOCV-Paare zeigen dabei, dass ausgehend vom Kupferatom unter diesen geometrischen und elektronischen Bedingungen keine π -Rückbindung gebildet wird (**Abbildung 43**). Dies spricht zusätzlich für die Abhängigkeit der Anordnung der $[\text{M-LB}]^+$ -Fragmente von der Elektronendichte und vermutlich der Diffusität der Valenzorbitale des Münzmetallatoms.

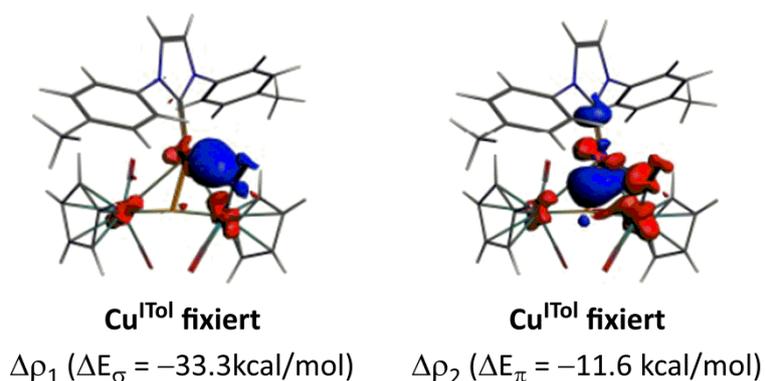
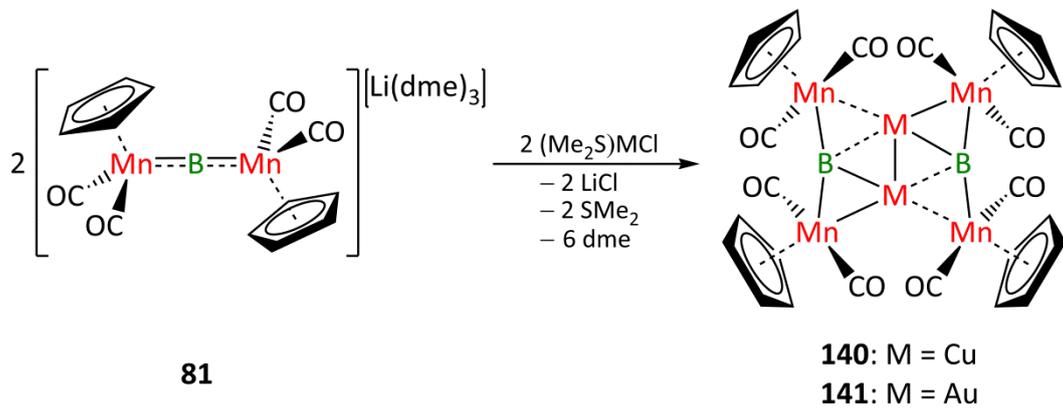


Abbildung 43: Graphische Darstellung der Deformationsdichten ($\Delta\rho$) mit Orbitalstabilisierungsenergien (ΔE) für Verbindung **87** mit dem $[\text{Cu-ITol}]^+$ -Fragment fixiert auf die Geometrie von **89** ($[\text{Au-ITol}]^+$ -Fragment). Der Ladungstransfer in den Deformationsdichten erfolgt von rot nach blau.

3.3.1.4 Umsetzung von **81** mit SMe_2 -stabilisierten Münzmetallhalogeniden

Weitere interessante Ausgangsverbindungen für die Umsetzung mit **81** waren die Verbindungen $(\text{Me}_2\text{S})\text{CuCl}$ und $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$. Ausgehend von den Ergebnissen der vorgestellten quantenchemischen Rechnungen wurde bei Verwendung einer labilen Lewis-Base am Kupfer- bzw. Goldatom die Bildung eines symmetrischen, T-förmigen Komplexes erwartet. Aufgrund der schwachen Koordination der labilen Lewis-Base sollte ein anschließender Austausch gegen eine stärker donierende Lewis-Base direkten Zugang zu den entsprechenden, verschieden substituierten Trimetallo-Boridkomplexen ermöglichen.

Nach den Umsetzungen von **81** mit $(\text{Me}_2\text{S})\text{CuCl}$ und $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ wurden im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 208$ ppm (**140**) und $\delta = 209$ ppm (**141**) detektiert. Ausgehend vom Verschiebungsbereich der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale wurde zunächst die Bildung der entsprechenden Trimetallo-Boridkomplexe erwartet. Nach Aufklärung der Molekülstruktur zeigte sich jedoch, dass hier die Hexametallo-*bis*-Boridkomplexe $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^4\text{-B})\text{Cu}]_2$ (**140**) und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^4\text{-B})\text{Au}]_2$ (**141**) gebildet wurden (Schema 45).



Schema 45: Synthese der Hexametallo-*bis*-Boridkomplexe **140** und **141**.

Die beiden Verbindungen konnten als luft- und feuchtigkeitsempfindliche, orangefarbene Feststoffe mit einer Ausbeute von 46% (**140**) bzw. 17% (**141**) isoliert werden. Deren Zusammensetzung ließ sich sowohl durch Elementaranalyse als auch durch Röntgenstrukturanalyse bestätigen. Geeignete Einkristalle hierfür wurden durch langsames Einengen von entsprechenden Lösungen in Toluol bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten (Abbildung 44).

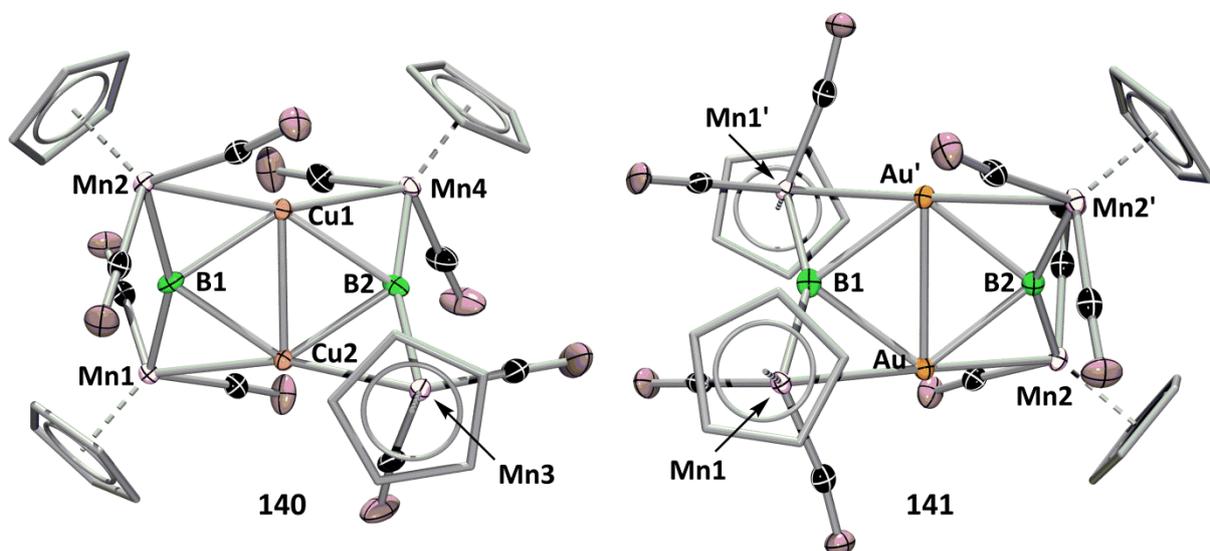


Abbildung 44: Molekülstrukturen von **140** und **141**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit Apostroph (') gekennzeichnet.

140 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und **141** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Durch das Vorliegen einer zweizähligen Drehachse entlang des B1-B2-Vektors in **141** wurde nur eine

Hälfte des Moleküls verfeinert. Die beiden Molekülstrukturen lassen sich als Dimerisationsprodukte jeweils zweier Trimetallo-Boridkomplexe zu einem Hexametallo-*bis*-Boridkomplex beschreiben, wobei SMe_2 aus dem Molekül verdrängt wird. Dass es sich hierbei nicht um ein planares System handelt, zeigt eine Abbildung von **140** und **141** entlang der Cu1–Cu2- bzw. Au–Au'-Bindung (**Abbildung 45**).

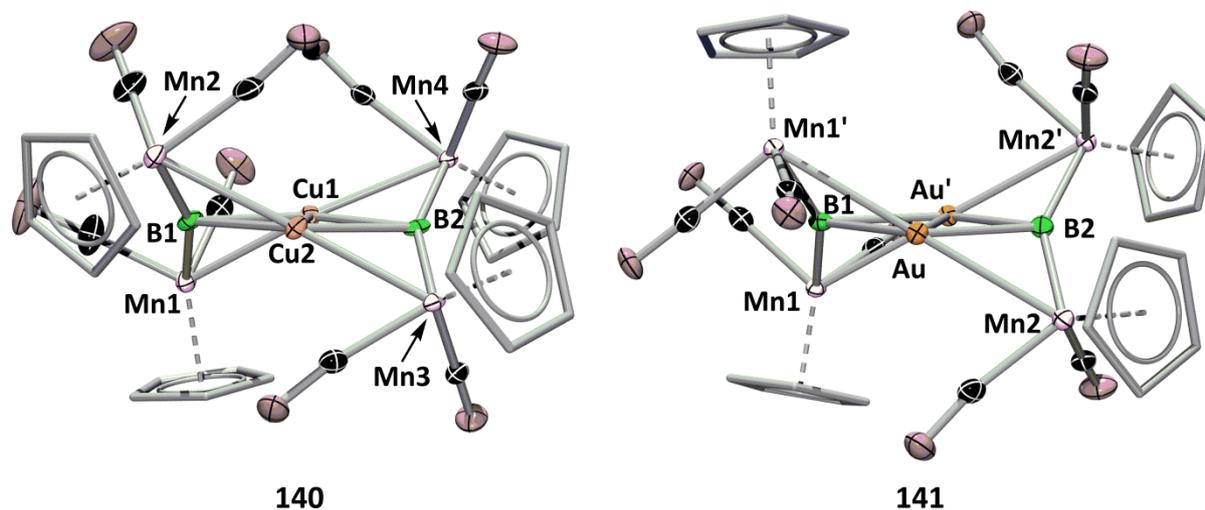


Abbildung 45: Molekülstrukturen von **140** und **141**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieäquivalente Positionen sind mit Apostroph (') gekennzeichnet.

Von diesem Standpunkt aus betrachtet fällt die nahezu planare Anordnung der Cu_2B_2 - bzw. Au_2B_2 -Einheiten auf, bei denen jede B–Cu- bzw. B–Au-Bindung durch eines der Manganfragmente abwechselnd unterhalb bzw. oberhalb der B–M-Bindungen verbrückt wird. Für eine genauere Beschreibung der Bindungssituation bleibt das Ergebnis quantenchemischer Rechnungen abzuwarten.

An den unterschiedlichen B1–Cu1-Bindungslängen (**Tabelle 13**) in **140** erkennt man, dass diese zum einen deutlich länger sind als in den Komplexen **87**, **134** und **137** und zum anderen, dass jedes Boratom jeweils eine kürzere und eine längere B–Cu-Bindung aufweist. Den gleichen Befund erhält man für die B–Au-Bindung in **141**. Bezieht man die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen in die Strukturdiskussion mit ein, scheint das Boratom in ähnlichem Maße wie bei den Trimetallo-Boridkomplexen entschirmt zu sein, obwohl es sich hier formal in der Koordinationssphäre von vier Metallen befindet. Verglichen mit den Trimetallo-Boridkomplexen von Kupfer (**87**, **134**, **137**) bzw. Gold (**89**, **136**, **139**) scheinen hier beide Münzmetallatome von jeweils zwei Mn–B-Bindungen stabilisiert zu werden. Vor allem für das Kupferatom ist dies ein unerwarteter Befund, da eine derartige Koordination auch mit

Ergebnisse und Diskussion

stark donierenden Lewis-Basen bisher nicht beobachtet wurde. Bezüglich der Bildung von **140** und **141** ist davon auszugehen, dass die Lewis-Base Dimethylsulfid so schwach an das Münzmetall koordiniert, dass sie durch eine B–Mn-Doppelbindung eines zweiten Moleküls verdrängt wird und die Dimerisierung zu den Hexametallo-*bis*-Boridkomplexe **140** und **141** erfolgt. Weshalb die spektroskopischen Eigenschaften weiterhin denen für Trimetallo-Boridkomplexe entsprechen, muss durch quantenchemische Berechnungen noch abschließend geklärt werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind abschließend in **Tabelle 13** zusammengefasst.

Bindungslängen [pm]					
140	Mn1–B1	196.0(3)	141	Mn1–B1	199.1(2)
	Mn2–B1	197.0(3)		Mn1'–B1	--- ---
	Mn3–B2	197.5(3)		Mn2–B2	198.3(2)
	Mn4–B2	196.2(3)		Mn2'–B2	--- ---
	B1–Cu1	218.6(3)		B1–Au	225.1(4)
	B1–Cu2	223.8(3)		B1–Au'	--- ---
	B2–Cu1	224.0(3)		B2–Au	232.7(4)
	B2–Cu2	215.6(3)		B2–Au'	--- ---
	Cu1–Cu2	247.3(1)		Au–Au'	280.3(1)
	Mn1–Cu2	244.0(1)		Mn1–Au	261.4(1)
	Mn2–Cu1	245.8(1)		Mn1'–Au'	--- ---
	Mn3–Cu2	246.2(1)		Mn2–Au'	263.1(1)
	Mn4–Cu1	246.4(1)		Mn2'–Au'	--- ---
	Bindungswinkel [°]				
140	Cu1–B1–Cu2	68.0(1)	141	Au'–B1–Au	77.0(2)
	B1–Cu2–B2	112.4(2)		Au–B2–Au'	--- ---
	Cu2–B2–Cu1	68.5(1)		B1–Au–B2	104.5(2)
	B2–Cu1–B1	111.2(2)		B2–Au'–B1	--- ---

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **140** und **141**.

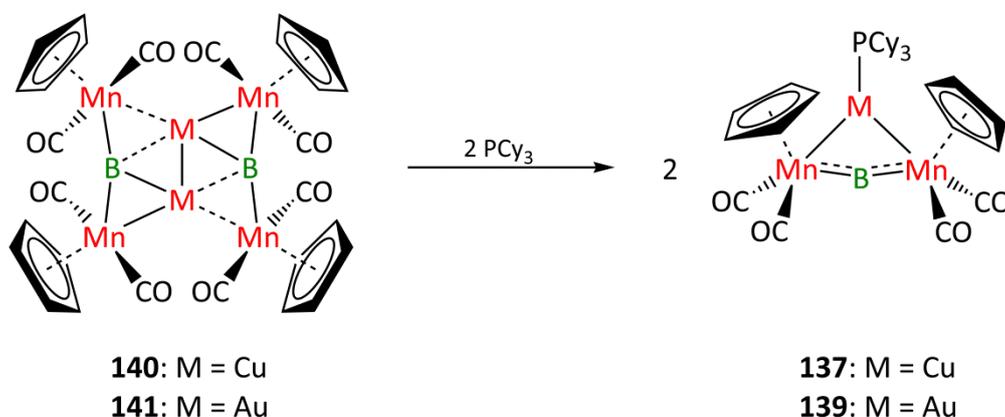
Von Interesse sind zusätzlich die Cu1–Cu2- bzw. die Au–Au'-Bindungsabstände. Im Vergleich mit literaturbeschriebenen Bindungslängen (Cu(I)–Cu(I): 245–273 pm^[171–172]; Au(I)–Au(I): ca. 250–350 pm^[172–173]) sind der Cu1–Cu2-Bindungsabstand mit 247.3(1) pm und der Au–Au'-Bindungsabstand mit 280.3(1) pm als eher kurz zu bezeichnen, so dass hier eine cuprophile bzw. aurophile Wechselwirkung denkbar ist, jedoch ebenfalls noch durch quantenchemische Rechnungen untersucht werden muss.

3.3.2 Reaktivität von 140 und 141

Aufgrund des vermuteten Dimerisierungsprozesses bei der Bildung von **140** und **141** sollte im Folgenden untersucht werden, ob dieser durch Umsetzung mit Lewis-Basen wieder rückgängig gemacht werden kann.

3.3.2.1 Umsetzung von 140 und 141 mit PCy₃

Hierzu wurden die beiden Verbindungen **140** und **141** jeweils in Toluol mit der Lewis-Base PCy₃ umgesetzt, um die Hexametallo-*bis*-Boridkomplexe in die entsprechenden Trimetallo-Boridkomplexe **137** und **139** zu überführen. Die Reaktion von **141** mit PCy₃ läuft bei Raumtemperatur selektiv ab und zeigt im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum eine leichte Tieffeldverschiebung zu $\delta = 215$ ppm, was für die Bildung des Komplexes **139** spricht. Dagegen erfolgt bei Umsetzung von **140** mit PCy₃ bei Raumtemperatur keine Reaktion und erst durch Erhitzen der Reaktionslösung auf 60 °C kann ein ¹¹B{¹H}-NMR-Signal bei $\delta = 211$ ppm beobachtet werden, das auf die Bildung des erwarteten Trimetallo-Boridkomplexes **137** hinweist (Schema 46).



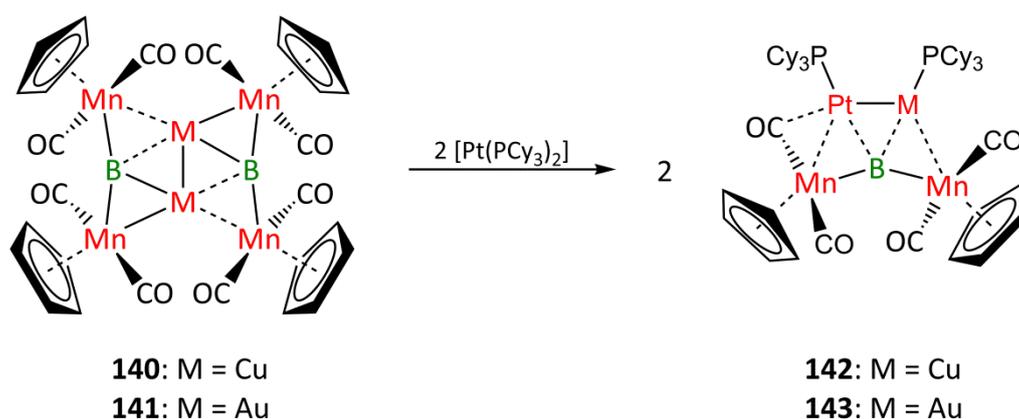
Schema 46: Reaktion der Hexametallo-*bis*-Boridkomplexe zu Trimetallo-Boridkomplexen.

Die Verbindungen **137** und **139** konnten in Form von gelben, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffen mit Ausbeuten von 86% (**137**) bzw. 67% (**139**) isoliert werden. Die daraus erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten weisen eindeutig die Bildung der Trimetallo-Boridkomplexe nach und zeigen somit, dass der Dimerisationsprozess reversibel ist.

3.3.2.2 Umsetzung von **140** und **141** mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

Nachdem gezeigt werden konnte, dass durch die Umsetzung der Hexametallo-*bis*-Boridkomplexe **140** und **141** Trimetallo-Boridkomplexe zurückerhalten werden konnten, sollte untersucht werden, ob die Synthese von quadratisch-planaren Tetrametallo-Boridkomplexen auch ausgehend von Hexametallo-*bis*-Boridkomplexen gelingt.

In der Reaktion von **140** und **141** mit der niedervalenten Platinverbindung $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ in Toluol kann man nach Erhitzen auf 60 °C im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in beiden Fällen ein neues breites Signal bei $\delta = 215$ ppm detektieren. Diese Signale sind jedoch typisch für Trimetallo-Boridkomplexe (**137**: $\delta = 211$ ppm, **139**: $\delta = 215$ ppm) anstatt für quadratisch-planare Tetrametallo-Boridkomplexe (**97**: $\delta = 229$ ppm, **100**: $\delta = 224$ ppm). Allerdings zeigten die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, dass es sich nicht um solche Verbindungen handeln kann. Nach Aufklärung der Molekülstruktur von **142** stellte sich heraus, dass stattdessen ein neuartiges Strukturmotiv für Tetrametallo-Boridkomplexe gebildet wurde (**Schema 47**).



Schema 47: Darstellung der neuartigen Tetrametallo-Boridkomplexe **142** und **143**.

Der Komplex **142** konnte als roter, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff mit einer Ausbeute von 31% isoliert werden. In der Reaktionslösung von **143** wurde allerdings die

Bildung von erheblichen Mengen eines schwarzen Niederschlages beobachtet. Zudem traten im ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mehrere, nicht zum gewünschten Produkt gehörende Signale auf. Daher konnte **143** weder isoliert noch charakterisiert werden. Das Vorliegen von **142** konnte dagegen durch Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Einkristalle wurden durch langsames Einengen einer Lösung von **142** in Toluol bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten (**Abbildung 46**).

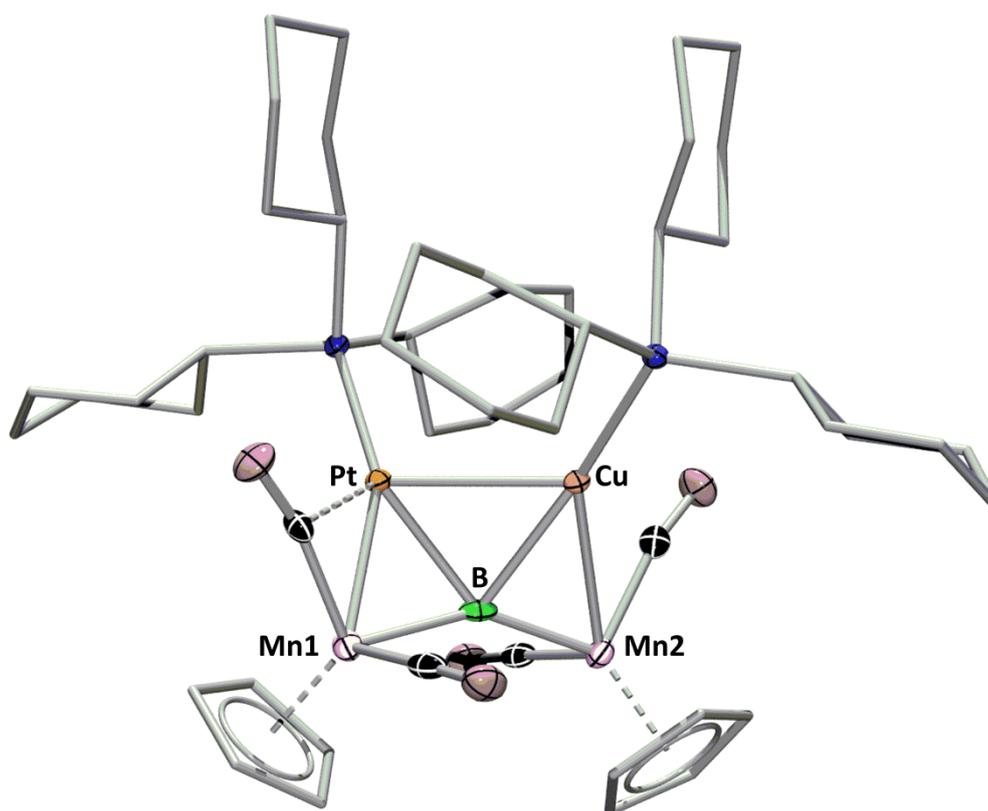


Abbildung 46: Molekülstruktur von **142**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome und die Fehlordnung in der Molekülstruktur nicht dargestellt.

Verbindung **142** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Aufgrund der sehr großen geometrischen Ähnlichkeit des CuPCy_3 -Fragments zum PtPCy_3 -Fragment liegt eine Fehlordnung zwischen diesen beiden Einheiten vor, die keine direkte Bindungslängendiskussion zulässt. Allerdings kann das neuartige Strukturmotiv für Tetrametall-Boridkomplexe durch die erhaltene Molekülstruktur eindeutig nachgewiesen werden. Zur Bildung von **142** wird $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ vollständig in **140** integriert, wobei ein Phosphanfragment auf das Kupferatom übertragen und zusätzlich eine Pt–Cu-Wechselwirkung ausgebildet wird. Diese weist im Vergleich zu den wenigen, literaturbekannten Verbindungen (Pt–Cu: ca. 239–270 pm^[174–175]) mit 266.8(3) pm eine eher

schwache Wechselwirkung auf. Im Gegensatz zu den quadratisch-planaren Tetrametallo-Boridkomplexen **97** und **100** ist in **142** keine planare Koordination am Boratom durch die vier Übergangsmetalle vorhanden (**Abbildung 47**).^[22]

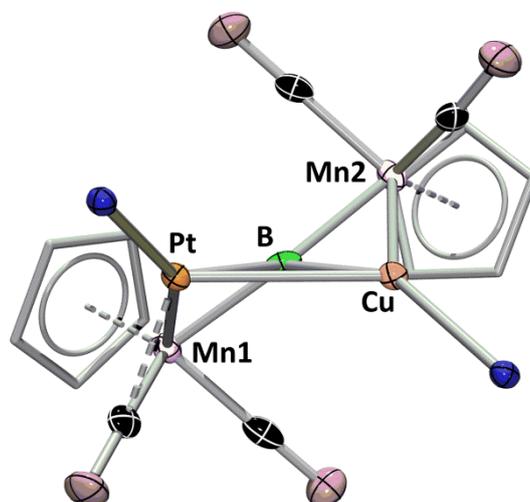


Abbildung 47: Ansicht entlang der Pt–B–Cu-Ebene einer vereinfachten Molekülstruktur von **142**.

Ähnlich wie bei **140** und **141** scheinen in **142** die Manganzentren eine verbrückende Position zwischen den B–Pt- und B–Cu-Bindungen einzunehmen. Daher könnten, neben der Cu–Pt-Wechselwirkung, auch weitere bindende Eigenschaften in diesem System vorliegen, welche durch quantenchemische Berechnungen noch verifiziert werden müssen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 14** aufgeführt, jedoch aufgrund der Fehlordnung nur als grobe Orientierungswerte geeignet.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]		
142	Mn1–B	197.0(6)	Mn1–B–Mn2	149.1(3)
	Mn2–B	197.0(6)	Pt–B–Cu	75.2(2)
	B–Cu	217.6(6)	B–Cu–Pt	52.8(2)
	B–Pt	219.6(5)	Cu–Pt–B	52.1(2)
	Pt–Cu	266.8(3)		
	Mn1–Pt	245.7(2)		
	Mn2–Cu	262.2(3)		

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **142**.

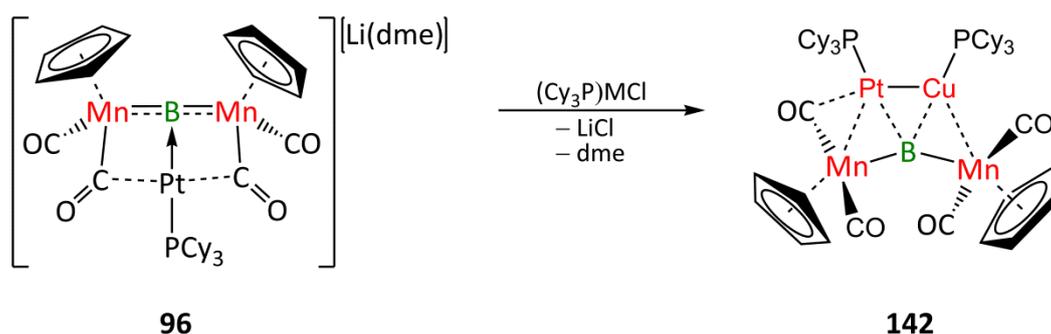
3.4 Reaktivität des anionischen Trimetallo-Boridkomplexes **96**

Durch die Reaktion des Trimetallo-Boridkomplexes **96** mit der ITol-stabilisierten Verbindung (ITol)AuCl konnte der quadratisch-planare Tetrametallo-Boridkomplex **100** erhalten werden.^[22] Im Gegensatz hierzu reagiert der Hexametallo-*bis*-Boridkomplex **140** mit dem niedervalenten Platinkomplex [Pt(PCy₃)₂] zu dem neuartigen Tetrametallo-Boridkomplex **142**. In den folgenden Versuchen sollte geklärt werden, ob die Bildung dieses interessanten Strukturmotives von der Syntheseroute abhängt oder, ob das Münzmetall bzw. dessen stabilisierender Lewis-Base hierfür verantwortlich sind. Daher wurde die Verbindung **96** mit den entsprechenden Kupferverbindungen (Cy₃P)CuCl und (ITol)CuCl umgesetzt.

3.4.1 Umsetzung von **96** mit PCy₃-stabilisiertem Kupferchlorid

In der Reaktion von **96** mit (Cy₃P)CuCl sollte, wie eingehend erwähnt, überprüft werden, ob **142** auch auf dieser Syntheseroute mit dem neuartigen Strukturmotiv synthetisiert werden kann.

Während der Umsetzung färbt sich die Reaktionslösung rot und Lithiumchlorid fällt als weißer Niederschlag aus. Die Reaktionslösung zeigt im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung zu einem Signal bei $\delta = 215$ ppm an, was für die Bildung von **142** spricht (Schema 48).



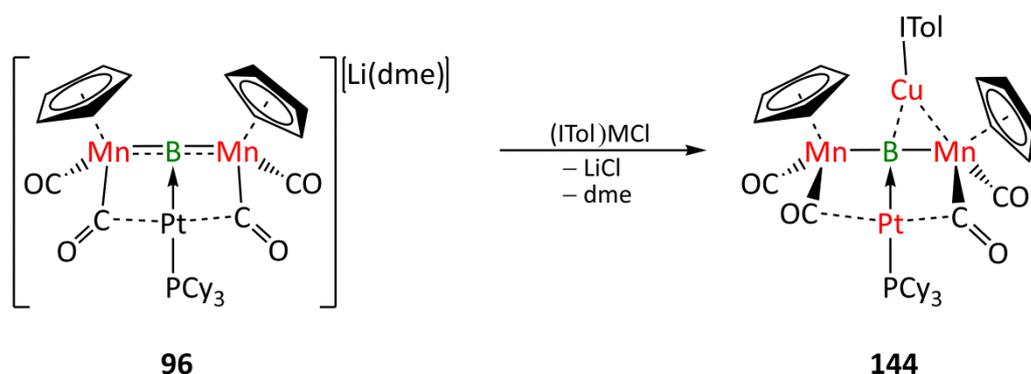
Schema 48: Alternative Darstellung von **142**.

Der Komplex **142** konnte als roter, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff mit einer Ausbeute von 28% isoliert werden und wies die für **142** charakteristischen Signale in den NMR-Spektren sowie die gleiche ¹J_{P-Pt}-Kopplungskonstante im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum auf. Hierdurch wurde die Bildung von **142** zweifelsfrei bestätigt. Somit hat es den Anschein, dass

das hier vorliegende Strukturmotiv, mit Kupfer als Münzmetallatom und Tricyclohexylphosphan als stabilisierender Lewis-Base, bevorzugt gebildet wird.

3.4.2 Umsetzung von **96** mit ITol-stabilisiertem Kupferchlorid

Um den Einfluss der Lewis-Base weiter untersuchen zu können, wurde **96** mit (ITol)CuCl in Toluol umgesetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich wiederum rot und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein breites Signal bei $\delta = 226$ ppm (**144**) detektiert, welches im Vergleich zu **142** ($\delta = 215$ ppm) erkennbar tieffeldverschoben auftritt und im gleichen Verschiebungsbereich wie der quadratisch-planare Komplex **100** ($\delta = 229$ ppm) liegt (Schema 49).



Schema 49: Darstellung des quadratisch-planaren Komplexes **144**.

Als Reaktionsprodukt konnte der Komplex **144** als luft- und feuchtigkeitsempfindlicher, roter Feststoff mit einer guten Ausbeute (61%) isoliert werden. Die Signale in den ^1H -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnten eindeutig zugeordnet werden und die Elementaranalyse stimmt mit der Zusammensetzung von **144** überein. Die Verbindung ist in Lösung nur ca. vier Tage im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu detektieren, weshalb von einer instabilen Bindungsmodifikation auszugehen ist. Dennoch konnten durch Einengen einer Lösung von **144** in Toluol und anschließendem Kühlen dieser Lösung auf -70 °C geeignete Einkristalle erhalten werden, deren Röntgenstrukturanalyse die Bildung eines quadratisch-planaren Tetrametall-Boridkomplexes bestätigte (Abbildung 48).

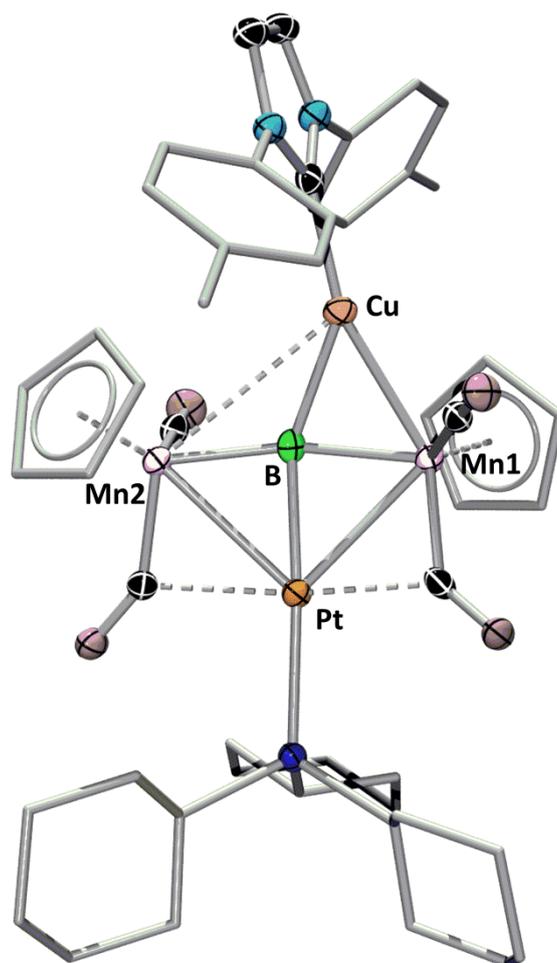


Abbildung 48: Molekülstruktur von **144**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Verbindung **144** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Analog zu Verbindung **100** wurde ein quadratisch-planares System gebildet, in welchem das Kupferatom deutlich in Richtung von Mn1 geneigt ist. Dies unterscheidet sich somit stark von den Trimetallo-Boridkomplexen **87**, **134** und **137**, in welchen das Kupferatom zentral zwischen den beiden Manganzentren koordiniert ist. Die B–Cu-Bindung ist mit 205.5(5) pm deutlich länger als in **87**, **134** und **137**, jedoch kürzer als in **140** und **142**. Ein Vergleich der B–Pt-Bindungslängen in **100** (206.4(8) pm) und **144** (210.6(5) pm) zeigt, dass diese in **144** um ca. 4 pm verlängert ist und ein Hinweis auf dessen geringere Stabilität liefern könnte.

Eine weitere, besonders interessante Eigenschaft dieser Komplexe ist deren Planarität, die für die Komplexe **97** und **100** durch Bestimmung der Winkelsumme (**97**: 362.4°, **100**: 364.6°) um das Boratom quantifiziert wurde.^[22] Die Winkelsumme in Komplex **144** ist mit 360.6° deutlich näher an dem idealen Wert von 360°. Daraus sollte sich eine noch planarere

Geometrie um das Boratom ergeben. Eine weitere Methode zur Quantifizierung der Planarität ist die Ermittlung des Winkels, den die Fe–B–Cr–Pt1- und die Fe–B–Cr–Pt2-Ebene bzw. die Mn1–B–Mn2–Pt- und die Mn1–B–Mn2–Au-Ebene zueinander annehmen (**Abbildung 49**).

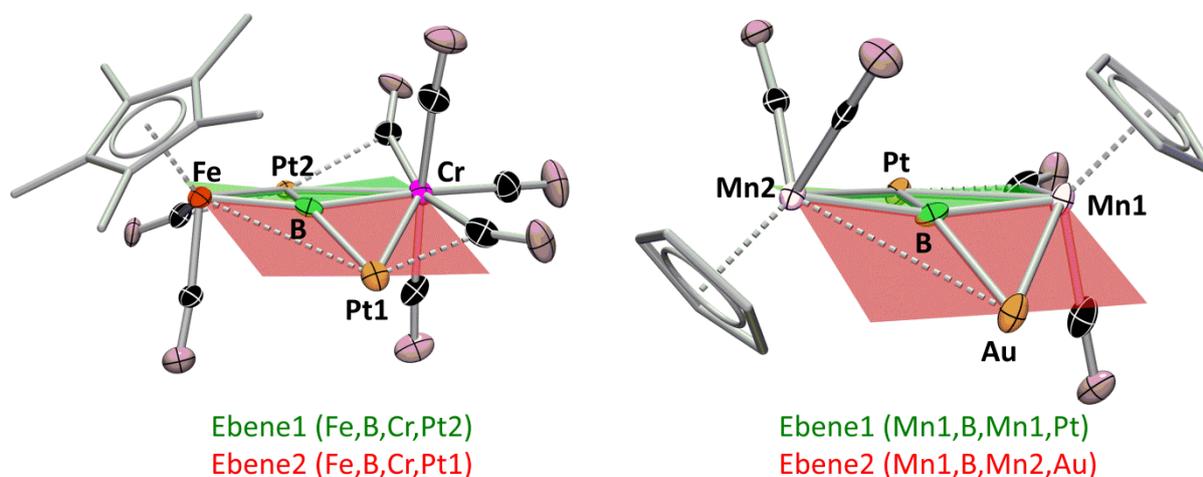


Abbildung 49: Ebenen zur Bestimmung der Planarität in den vereinfachten Molekülstrukturen von **97** und **100**.

In den Verbindungen **97** (mit einem Winkel von 32.3°) und **100** (mit einem Winkel von 38.1°) zeigt sich, dass beide eine relativ starke Abweichung von der Planarität innerhalb des Systems aufweisen, obwohl die Winkelsummen annähernd 360° betragen. Basierend auf der Winkelsumme wäre für Verbindung **144** (360.6°) dennoch eine kleinere Abweichung zu erwarten (**Abbildung 50**).

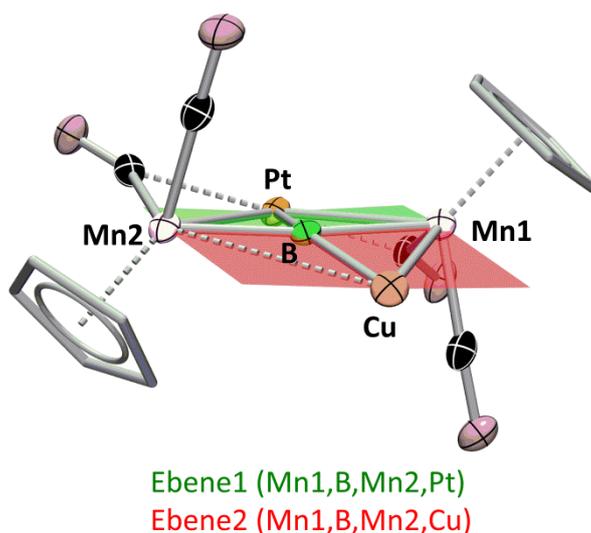


Abbildung 50: Ebenen zur Bestimmung der Planarität in einer vereinfachten Molekülstruktur von **144**.

Tatsächlich beträgt der Winkel zwischen den Ebenen in **144** nur 15.4° , womit die Abweichung von der Planarität im Vergleich zu **97** und **100** deutlich geringer ist als die Werte

für die Winkelsummen vermuten lassen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 15** nochmals enthalten.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]		
144	Mn1–B	197.0(5)	Mn1–B–Mn2	168.2(3)
	Mn2–B	190.7(5)		
	B–Cu	205.5(5)	Mn1–B–Cu	76.6(2)
	B–Pt	210.6(5)	Mn1–B–Pt	83.2(2)
	Mn1–Cu	249.4(1)	Mn2–B–Cu	115.2(2)
	Mn2–Pt	270.7(1)	Mn2–B–Pt	85.6(2)
	Mn2–Pt	273.1(1)	Σ	360.6

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **144**.

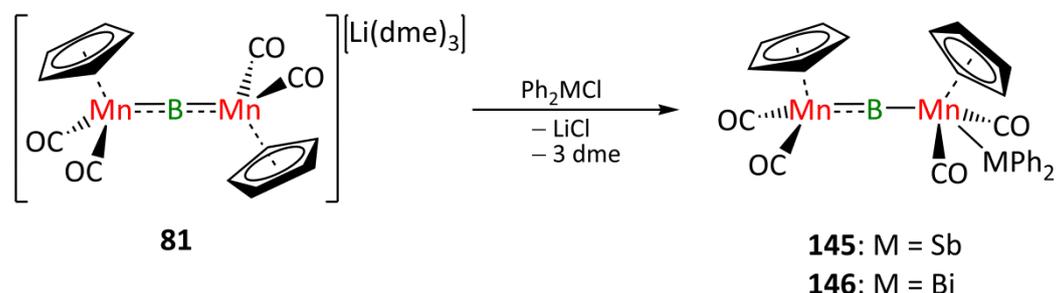
3.5 Reaktivität von **81** gegenüber Gruppe 12- und Gruppe 15- Verbindungen im Periodensystem

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktivität des anionischen Dimetallo-Boridkomplexes **81** gegenüber Gruppe 15 Hauptgruppenelement- und Gruppe 12 Nebengruppenelementverbindungen zu untersuchen. Die Reaktivität von **81** gegenüber den Gruppe-14-Verbindungen Ph_3SnCl und Ph_3PbCl wurde bereits einleitend erwähnt (**Schema 25**).^[108] Im Gegensatz zu den Münzmetallen bilden die Zinn- und Bleiatome keine Wechselwirkung zum Boratom aus, sondern koordinieren an eines der Manganzentren und knüpfen dabei eine Mangan–Metall-Bindung *trans* zum Boratom.^[108] Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Reaktivitätsuntersuchungen zu **81** durchgeführt.

3.5.1 Umsetzung von **81** mit Gruppe 15-Verbindungen

Durch Komproportionierungsreaktionen wurden die beiden Verbindungen Ph_2SbCl ^[176–177] und Ph_2BiCl ^[178] dargestellt und mit **81** in Toluol umgesetzt. In beiden Fällen konnte eine Gelbfärbung der Reaktionslösungen und eine Verschiebung des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals von $\delta = 176$ ppm (**145**) bzw. $\delta = 177$ ppm (**146**) beobachtet werden, welche beinahe exakt mit den Verschiebungen für die Komplexe **91** ($\delta = 177$ ppm) und **92** ($\delta = 177$ ppm) übereinstimmt.^[108] Da auch in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren alle Signale eindeutig zugeordnet werden

konnten, ist davon auszugehen, dass die Verbindungen $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{Ph}_2\text{Sb})\text{Mn}\}(\mu^2\text{-B})\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$ (**145**) und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{Ph}_2\text{Bi})\text{Mn}\}(\mu^2\text{-B})\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$ (**146**) gebildet wurden (**Schema 50**).



Schema 50: Darstellung der Komplexe **145** und **146**.

Die beiden Reaktionsprodukte **145** und **146** konnten jedoch nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, da sämtliche Versuche die Produkte zu isolieren zu deren Zersetzung führten. Dabei verfärbte sich die Lösung grün und es konnte kein $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal mehr detektiert werden. Durch die Messung geeigneter Einkristalle, welche aus der grünen Lösung von **146** erhalten wurden, konnte **147** als ein Zersetzungsprodukt identifiziert werden (**Abbildung 51**).

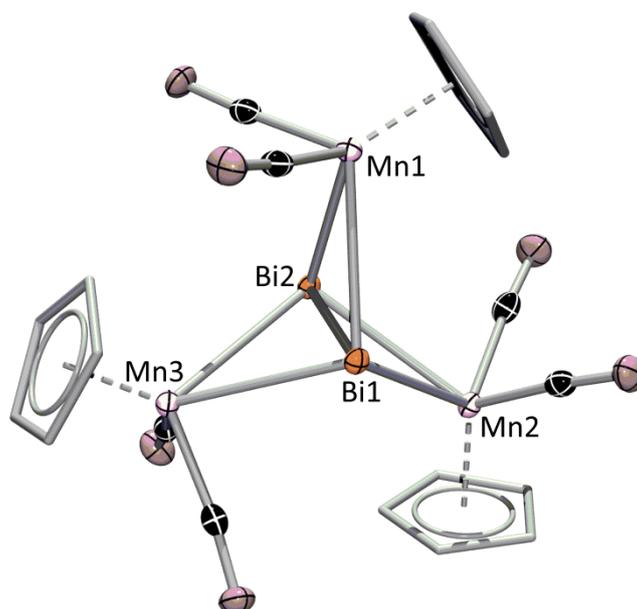


Abbildung 51: Molekülstruktur von **147**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

147 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur zeigt ein Bi_2 -Fragment, welches η^2 an drei Manganfragmente

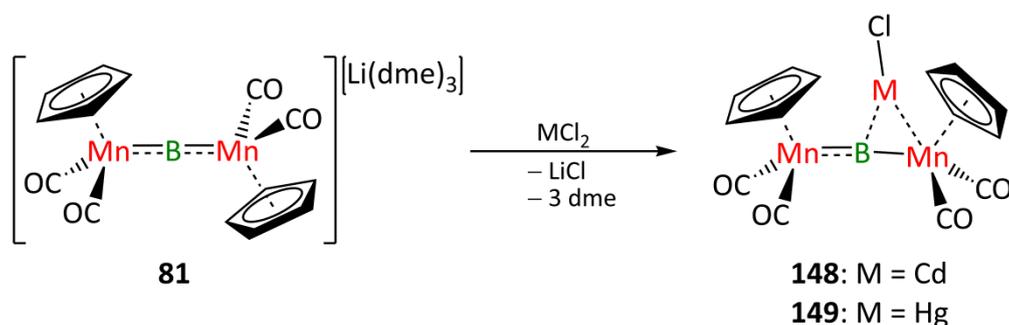
koordiniert ist. Dieselbe Struktur mit einem Cp⁺-Substituenten am Mangan wurde bereits durch Umsetzung von entsprechenden, anionischen Manganverbindungen mit BiCl₃ synthetisiert und die Bi-Bi-Bindung als Dreifachbindung beschrieben.^[179] Da keine borhaltigen Verbindungen mehr nachgewiesen werden konnten und **147** aus Bestandteilen von **146** besteht, und somit als Zersetzungsprodukt zu betrachten ist, konnten die Verbindungen **145** und **146** nicht vollständig charakterisiert werden.

3.5.2 Umsetzung von **81** mit Gruppe 12-Verbindungen

Verbindungen der Zinkgruppe sollten, aufgrund des isoelektronischen Charakters der d¹⁰-M⁺ (M = Cu, Ag, Au) zu den d¹⁰-M²⁺-Kationen (M = Zn, Cd, Hg), ebenfalls geeignete Edukte zur Synthese von Trimetallo-Boridkomplexen sein. Analog zu den Lewis-basenstabilisierten Münzmetallverbindungen weisen die Verbindungen der Gruppe 12 eine lineare Struktur auf. Daher wurde in den Reaktionsprodukten ein ähnliches Strukturmotiv wie in den Trimetallo-Boridkomplexen von **87–89** und **134–139** erwartet.^[22,108,111–112]

3.5.2.1 Umsetzung von **81** mit MCl₂-Verbindungen (M = Zn, Cd, Hg)

Die Umsetzungen von **81** mit den Verbindungen ZnCl₂, CdCl₂ und HgCl₂ wurden zunächst analog zu den Reaktionen mit Münzmetallverbindungen in Toluol durchgeführt, jedoch zeigten Reaktionskontrollen mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie keine erfolgte Umsetzung an. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Metaldichloride wurde deshalb im Folgenden THF als Lösungsmittel gewählt. Die Reaktionslösung mit ZnCl₂ zeigte allerdings ebenfalls weder durch Farbänderung noch im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum Anzeichen einer Reaktion. Bei Reaktionskontrolle der Lösungen von CdCl₂ und HgCl₂ nach 30 min war hingegen ein neues, leicht tieffeldverschobenes Signal im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum bei δ = 209 ppm (**148**) bzw. δ = 210 ppm (**149**) zu erkennen. Basierend auf diesen Befunden wurde von der Bildung der Trimetallo-Boridkomplexe $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{CdCl}\}]$ (**148**) und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{HgCl}\}]$ (**149**) ausgegangen (**Schema 51**).

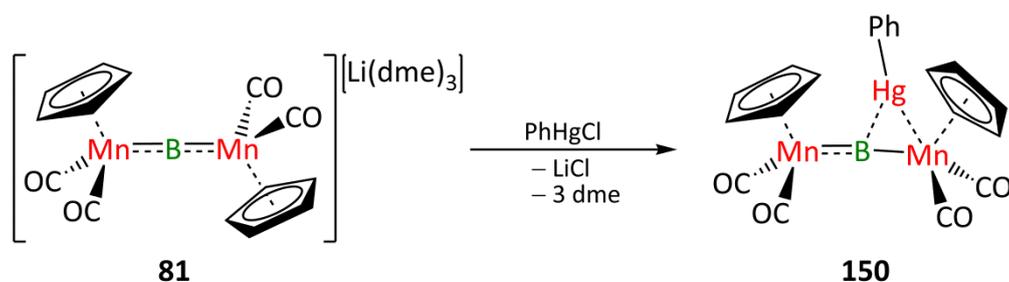


Schema 51: Synthese der Komplexe **148** und **149**.

In beiden Reaktionslösungen wurde jedoch auch die Bildung eines schwarz-grauen Niederschlags beobachtet, der für eine Reduktion zu elementarem Cadmium bzw. Quecksilber spricht. Aus diesem Grund wurde abschließend noch eine Reaktion in Diethylether durchgeführt, welche nach einer Stunde im Ultraschallbad die gleiche $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung aufweist. Da sich auch hier die Produkte innerhalb von wenigen Stunden zersetzen, konnte weder **148** noch **149** isoliert werden. Eine mögliche Ursache hierfür könnte der Chloridsubstituent am Cadmium- bzw. Quecksilberatom sein, der weder sterisch noch elektronisch zu einer Stabilisierung der entstehenden Verbindung beitragen kann.

3.5.2.2 Umsetzung von **81** mit Phenyl-Quecksilberchlorid

Um die Stabilität des erwarteten Trimetallo-Boridkomplexes zu erhöhen wurde daher PhHgCl eingesetzt. Aufgrund der besseren Löslichkeit durch den Phenylsubstituenten am Quecksilberatom wurde die Reaktion in Benzol durchgeführt. Die Reaktionslösung weist eine tiefrote Färbung auf und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein leicht tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 208$ ppm (**150**) detektiert, welches wie bei den vorangegangenen Reaktionen für die Bildung eines Trimetallo-Boridkomplexes spricht (Schema 52).^[180]



Schema 52: Darstellung des quecksilberhaltigen Trimetallo-Boridkomplexes **150**.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann eine vollständige Zersetzung von **150** erst nach zwei Tagen beobachtet werden, weshalb die Isolierung von **150** in Form eines roten, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffes mit einer Ausbeute von 43% möglich war. Im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten alle Signale eindeutig zugeordnet werden und analog zu den Trimetallo-Boridkomplexen der Münzmetalle wird jeweils nur ein Signal für den Cyclopentadienring detektiert, was auf ein fluktuierendes Verhalten des $[\text{HgPh}]$ -Fragments schließen lässt. Dieses kann auch durch Tieftemperaturmessungen bis $-90\text{ }^\circ\text{C}$ nicht aufgelöst werden. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Lösung von **150** in Diethylether erhalten. Die erhaltene Molekülstruktur, wie auch die Elementaranalyse, bestätigen die Bildung des erwarteten quecksilberhaltigen Trimetallo-Boridkomplexes **150** (**Abbildung 52**).^[180]

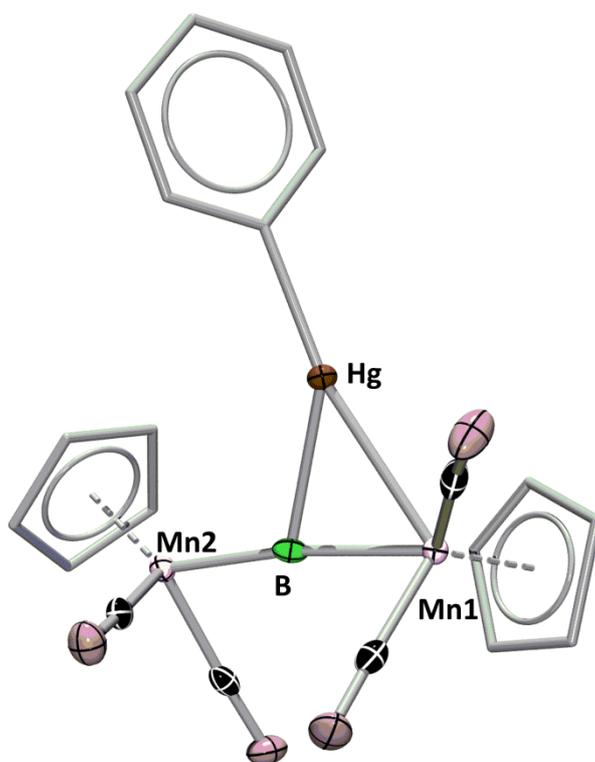


Abbildung 52: Molekülstruktur von **150**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

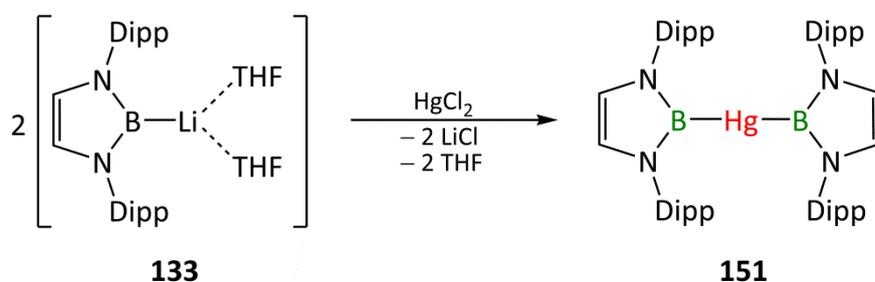
Die Verbindung **150** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. **150** nimmt dabei eine vergleichbare Struktur wie die ITol- und CAAC-stabilisierten Goldkomplexe **89** und **136** ein, in dem es in der Molekülstruktur in Richtung von einem der Manganzentren verschoben ist. Dies kann auch anhand der Mn–B-Bindungen belegt werden, welche in der Ausgangsverbindung **81** mit 188.2(2) pm und

188.1(2) pm nahezu gleich lang sind, wohingegen in **150** der Mn1–B-Bindungsabstand mit 194.9(4) pm deutlich vergrößert und der Mn2–B-Bindungsabstand mit 186.2(4) pm sogar leicht verkürzt ist. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind nochmals in **Tabelle 16** aufgeführt.^[180]

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]		
150	Mn1–B	194.9(4)	Mn1–B–Mn2	175.5(2)
	Mn2–B	186.2(4)	Mn1–B–Hg	78.1(2)
	B–Hg	227.5(3)	Mn2–B–Hg	106.5(2)
	Mn1–Hg	267.2(5)	B–Hg–C	150.8(2)
	Mn2–Hg	332.3(5)	Mn1–Hg–C	163.6(1)

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **150**.

Das Besondere an dieser Struktur ist die Tatsache, dass kovalente B–Hg-Wechselwirkungen bislang ausschließlich in Clusterverbindungen beobachtet werden konnten und hier erstmals ein Molekül mit elektronenpräziser B–Hg-Bindung synthetisiert werden konnte. Zeitgleich berichteten die Arbeitsgruppen um Jones und Aldridge ebenfalls über die Synthese einer Verbindung mit elektronenpräziser B–Hg-Bindung, welche durch die Reaktion von zwei äquivalenten **133** mit HgCl₂ dargestellt wurde (**Schema 53**).^[181]



Schema 53: Darstellung des Bisborylkomplexes **151**.

In **151** sind die B–Hg-Bindungsabstände mit 215.0(3) pm und 215.1(3) pm erheblich kürzer als in dem Trimetall-Boridkomplex **150** (227.5(3) pm) und lassen auf eine direkte kovalente Bindung schließen.^[181] Neben der Kristallstrukturanalyse konnte die B–Hg-Bindung experimentell zusätzlich durch NMR-Experimente belegt werden. Im ¹⁹⁹Hg{¹H}-NMR-Spektrum wurde ein breites Signal bei 83.9 ppm detektiert. Durch die Messung eines ¹¹B-entkoppelten ¹⁹⁹Hg{¹H, ¹¹B}-NMR-Spektrums am 300 MHz Bruker Avance III HD

Spektrometer wurde die Halbwertsbreite des Signals erheblich verkleinert, was die Formulierung einer direkten B–Hg-Wechselwirkung unterstützt (**Abbildung 53**).^[180]

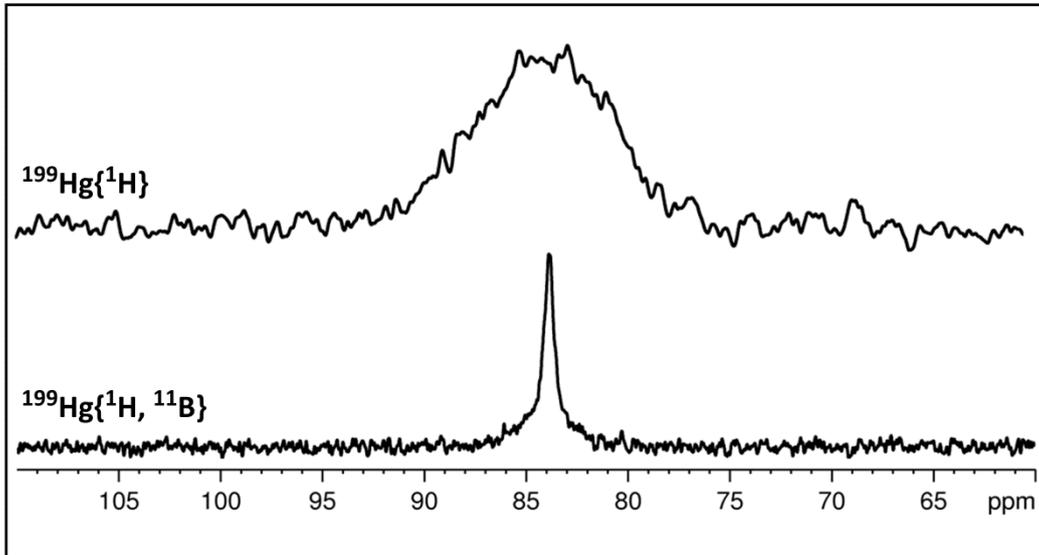


Abbildung 53: Vergleich der $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ - und $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren von **150**.

Durch ein höher aufgelöstes $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (500 MHz Spektrometer) konnte in der Form des Signals ein Quartettmuster erkannt werden, aus welchem mit Hilfe eines simulierten Spektrums eine Kopplungskonstante von $J_{\text{Hg-B}} = 103 \text{ Hz}$ ermittelt wurde (**Abbildung 54**).^[180]

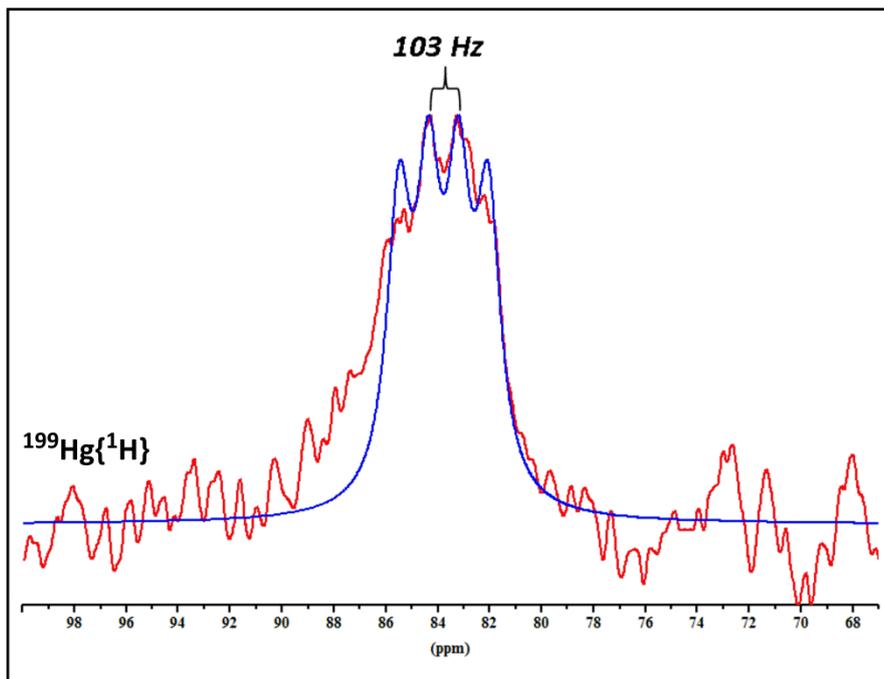


Abbildung 54: Überlapp des gemessenen (—) und des simulierten (—) $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (500 MHz).

Um weitergehende Einblicke in die Bindungssituation in diesem System gewinnen zu können wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Ashwini Phukan, Dr. Alfredo Vargas und Dr. William Ewing quantenchemische Rechnungen durchgeführt.^[182–184] Die optimierte Geometrie aus diesen Rechnungen stimmt mit der erhaltenen Molekülstruktur sehr gut überein (**Abbildung 55**). Die asymmetrische Anordnung des [HgPh]-Fragments zeigt sich auch in den berechneten B–Mn-Bindungslängen (B–Mn1: 193.0 pm, B–Mn2: 182.4 pm) und auch anhand der MBO- (Mayer Bond Order) Werte der B–Mn-Bindungen. Die MBOs der B–Hg- (0.471) und Hg–Mn1- (0.373) Bindungen weisen hiernach ebenfalls auf eine bindende Wechselwirkung hin. Die MBO der Hg–Mn2-Bindung (0.134) ist zwar sehr gering, könnte jedoch das in Lösung fluktuierende Verhalten erklären, weshalb im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils nur ein Signal für die Cyclopentadienylgruppen detektiert werden kann.^[180]

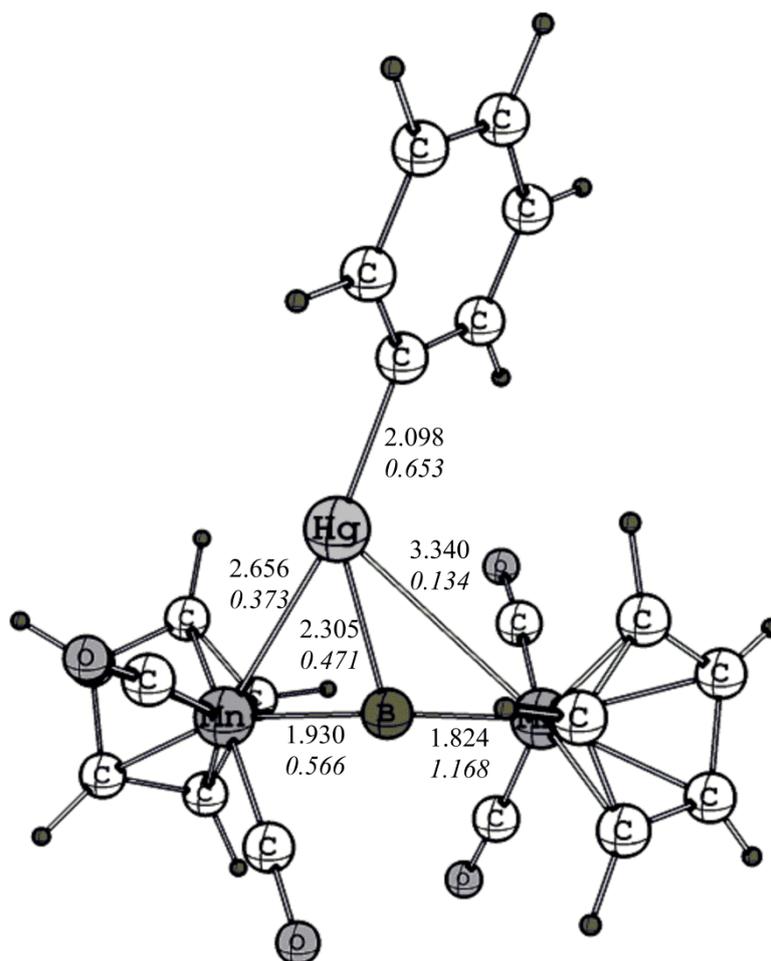


Abbildung 55: Optimierte Geometrie von **150** gerechnet auf OLYP/TZP,QZ4P-Niveau mit relevanten Bindungslängen und MBO-Werten.

Ein weiterer Nachweis für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse durch die optimierte Geometrie, zeigt sich im Vergleich des experimentellen FT/IR-Spektrums in Hexan und dem gerechneten IR-Spektrum (B3LYP/6-311G(d),LANL2DZ). Legt man die beiden Spektren übereinander, sieht man eine optimale Übereinstimmung der beiden Spektren, wobei das Signal im Fingerprintbereich aufgrund der Absorption des Lösungsmittels nicht detektiert wurde (**Abbildung 56**).^[180]

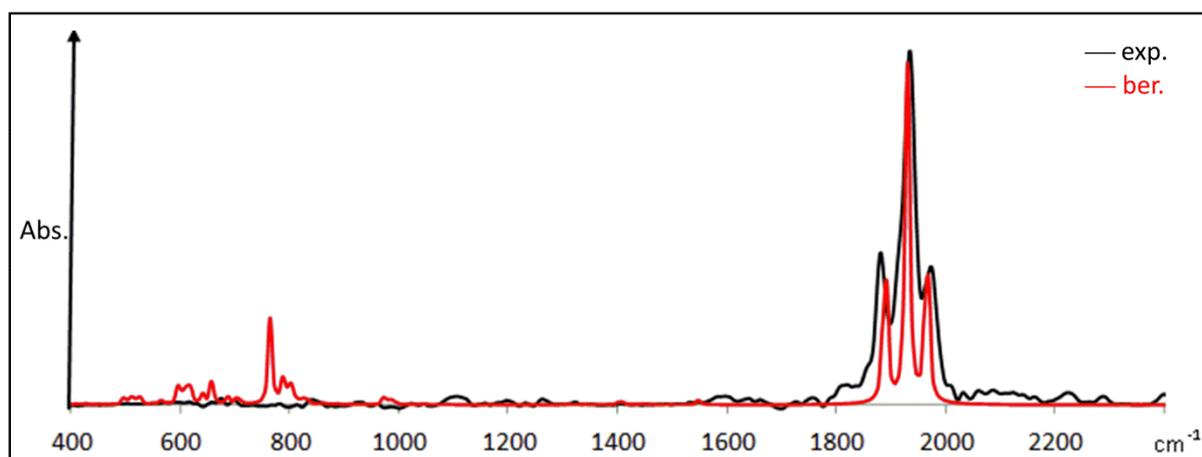


Abbildung 56: Vergleich zwischen gemessenem (—) und berechnetem (—) FT/IR-Spektrum von **150**.

Die basierend auf der optimierten Geometrie durchgeführten QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) Berechnungen stimmen weitestgehend mit denen für die Verbindung **89** überein.^[111] Wie in **89** liegt auch in **150** zwischen B und M (M = Au bzw. Hg) ein bindungskritischer Punkt vor, welcher leicht in Richtung von Mn1 verschoben ist. Zwischen Mn1 und Hg bzw. Mn2 und Hg wird hingegen kein bindungskritischer Punkt gefunden (**Abbildung 57**).^[180]

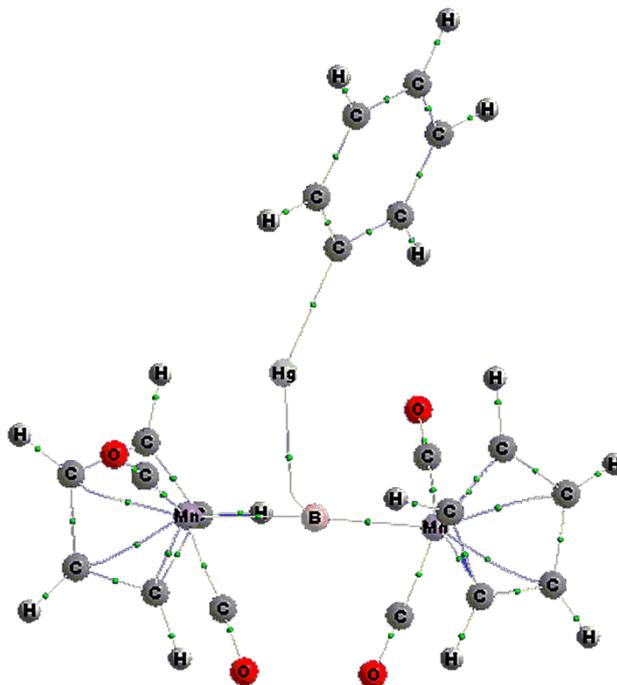


Abbildung 57: QTAIM Molekülstruktur von **150** mit bindungskritischen Punkten (Funktional: B3LYP; Basissätze: 6-311+G* für H, B, C, O und LANL2DZ für Mn und für Hg).

Um genauere Aussagen über das Bindungssystem zu erhalten, wurden ETS-NOCV (Extended Transition State-Natural Orbitals for Chemical Valence) Berechnungen durchgeführt, mit denen Ladungstransfers zwischen Molekülfragmenten identifiziert und quantifiziert werden können. Hierbei wurden zwei komplementäre NOCV-Paare erhalten, die für die Bindungssituation zwischen dem $[\text{HgPh}]^+$ - und dem $[\text{Mn}_2\text{B}]^-$ -Fragment relevant sind (**Abbildung 58**).^[180]

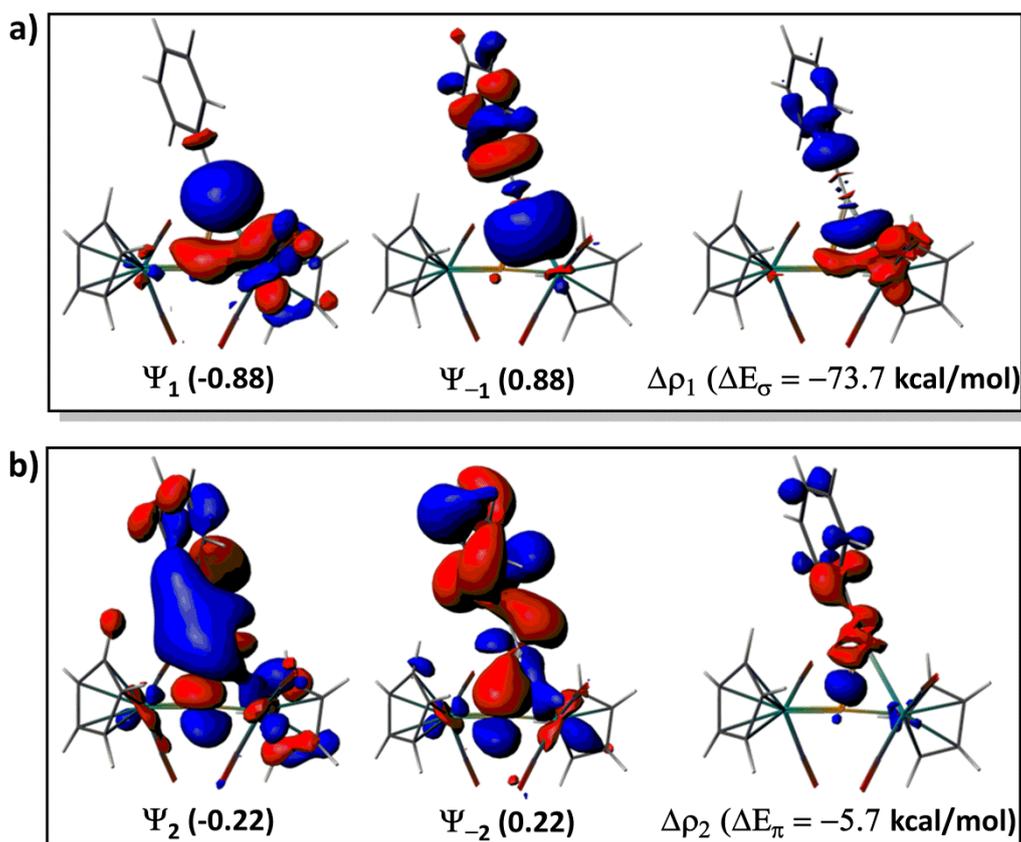


Abbildung 58: Graphische Darstellung der bindungsrelevanten NOCV-Paare für **150** mit dazugehörigen Eigenwerten, den entsprechenden Deformationsdichten ($\Delta\rho$) und den Orbitalstabilisierungsenergien (ΔE) für (a) σ -Wechselwirkung und (b) π -Rückbindung. Positive und negative Eigenwerte gehören zu den jeweiligen bindenden und antibindenden Wechselwirkungen. Der Ladungstransfer in den Deformationsdichten erfolgt von rot nach blau.

Die Bindungssituation lässt sich, analog zu **89** und **136**, am besten durch eine (a) σ -Wechselwirkung vom π -Orbital der Mn1–B-Bindung zum $[\text{HgPh}]^+$ -Fragment und (b) einer π -Rückbindung von den d -Orbitalen des Hg^{2+} -Kations in ein Orbital mit π^* -Symmetrie der Mn1–B-Bindung beschreiben. Durch die Kombination von Ψ_1 und Ψ_{-1} bzw. Ψ_2 und Ψ_{-2} erhält man die Deformationsdichten (deformation densities) $\Delta\rho_1$ und $\Delta\rho_2$, welche die jeweiligen Wechselwirkungen darstellen. Diese können durch die ΔE_σ - (-73.7 kcal/mol) und ΔE_π -Werte (-5.7 kcal/mol) quantifiziert werden und zeigen, dass der Hauptteil der Bindung durch die σ -Wechselwirkung repräsentiert wird. Mithilfe dieser Bindungsbeschreibung lässt sich zum einen die relativ geringe $J_{\text{Hg-B}}$ -Kopplung im $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und zum anderen die Tatsache, dass der bindungskritische Punkt der B–Hg-Bindung in Richtung von Mn1 verschoben ist, erklären. Zum direkten Vergleich dieser Ergebnisse mit den ETS-NOCV-Rechnungen zu **89** sind die entsprechenden NOCV-Paare in **Abbildung 59** dargestellt.^[180]

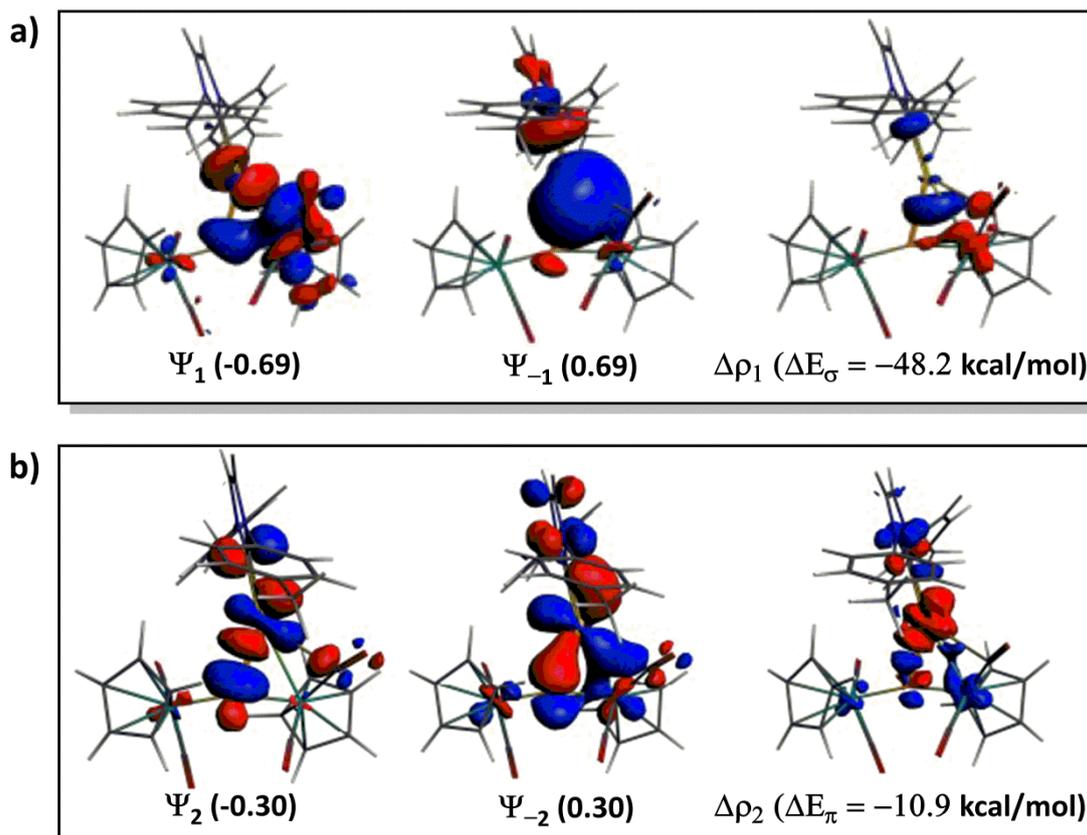


Abbildung 59: Graphische Darstellung der bindingsrelevanten NOCV-Paare von **89** mit dazugehörigen Eigenwerten, den entsprechenden Deformationsdichten ($\Delta\rho$) und den Orbitalstabilisierungsenergien (ΔE) für (a) σ -Wechselwirkung und (b) π -Rückbindung. Positive und negative Eigenwerte gehören zu den jeweiligen bindenden und antibindenden Wechselwirkungen. Der Ladungstransfer in den Deformationsdichten erfolgt von rot nach blau.

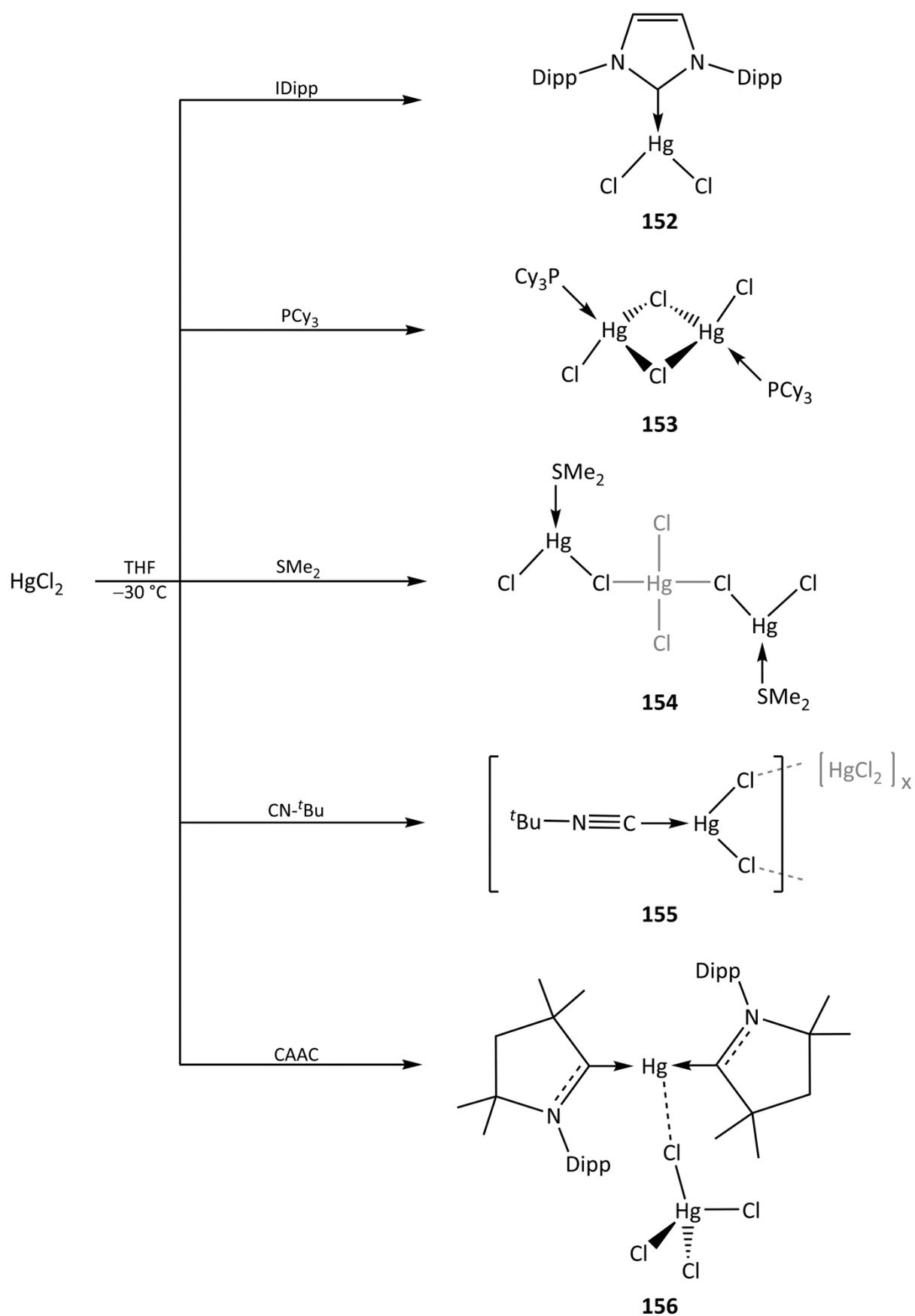
Die ETS-NOCV-Analyse von **89** stimmt mit der von **150** sehr gut überein. Es wurde ebenfalls eine bindende σ -Wechselwirkung und eine d_π -Rückbindung zwischen der [Mn–B]-Bindung und dem [AuITol]⁺-Fragment identifiziert. Betrachtet man die Orbitalstabilisierungsenergien zeigt sich, dass die π -Rückbindung in **89**, verglichen mit der in **150**, zwar einen deutlich größeren Einfluss auf die Bindungssituation innerhalb des Moleküls hat. Dennoch ist es bemerkenswert, dass für das Hg²⁺-Atom überhaupt eine d -Orbitalbeteiligung in einer π -Rückbindung gefunden werden konnte. Eine derartige Wechselwirkung ist in der Literatur bisher nur äußerst selten für Quecksilber in Betracht gezogen worden und wird in diesem Fall von quantenchemische Rechnungen unterstützt. Somit konnte mit **150** einer dieser seltenen Vertreter für eine Quecksilber $d \rightarrow \pi^*$ -Rückbindung beschrieben werden.^[180]

3.6 Synthese von Lewis-basenstabilisiertem Quecksilberdichlorid

Da die Trimetallo-Boridkomplexe **87–89** und **134–139** mit den Lewis-basenstabilisierten Münzmetallfragmenten $[M-LB]^+$ (LB: PCy₃, ITol, CAAC; M: Cu, Ag, Au) Komplexe bilden, die auch in Lösung über mehrere Wochen keine Anzeichen von Zersetzung zeigen, sollte versucht werden, isostrukturelle Verbindungen des Quecksilbers zu synthetisieren. Hierzu wurde zunächst Quecksilberdichlorid mit Lewis-Basen umgesetzt, um die entsprechenden Addukte zu bilden. Anschließend sollten durch eine Halogenidabstraktion die kationischen, isostrukturellen Verbindungen erhalten werden.

3.6.1 Umsetzung von HgCl₂ mit Lewis-Basen

In der Literatur sind bislang lediglich drei trigonal-planar koordinierte Hg(II)X₂ Verbindungen beschrieben worden.^[185–187] Eine dieser Verbindungen ist das Reaktionsprodukt von HgO und Dipp-Imidazoliumsalz.^[187] Daher wurde bei der Umsetzung von HgCl₂ als N-heterocyclisches Carben IDipp verwendet und des weiteren als Phosphan PCy₃,^[188–189] als schwach-koordinierende Lewis-Base SMe₂, als Isonitril CN^tBu und als cyclisches Alkyl(amino)carben CAAC^[190]. Im ¹H-NMR-Spektrum und teilweise auch im ¹⁹⁹Hg-NMR-Spektrum der Reaktionslösungen konnte eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale beobachtet werden. Die vollständig charakterisierten Reaktionsprodukte zeigen je nach Art der Lewis-Base eine unterschiedliche Adduktbildung am Quecksilberatom (**Schema 54**).



Schema 54: Umsetzung von HgCl_2 mit verschiedenen Arten von Lewis-Basen.

Aus jeder der Reaktionslösungen in THF fiel bei -30 °C ein weißer Niederschlag aus, der nach Erwärmen auf Raumtemperatur isoliert werden konnte. Die Reaktionsprodukte **152–156** konnten in sehr guten Ausbeuten von 94% (**152**), 92% (**153**), 89% (**154**), 85% (**155**) und 91% (**156**) erhalten werden. Bei den Reaktionen von HgCl_2 mit IDipp bzw. PCy_3 wurden die literaturbekannten Lewis-Säure-Base-Addukte **152** und **153** gebildet. Die Umsetzung mit Dimethylsulfid bzw. *tert*-Butylisonitril führte zu den Verbindungen $[(\text{Me}_2\text{S})\text{HgCl}_2]_2[\mu\text{-HgCl}_2]$ **154** bzw. $[(\text{tBuNC})\text{HgCl}_2][\mu\text{-HgCl}_2]_x$ **155**. In **154** verbrückt ein HgCl_2 über jeweils ein Chlorid zwei Lewis-Säure-Base-Addukte. Für **155** zeigte jedoch die Kristallstruktur nur eine sehr unstöchiometrische Produktzusammensetzung. Da auch ein Überschuss an Lewis-Base in dieser Reaktion zu demselben Reaktionsprodukt führte, wurde **155** im weiteren Verlauf nicht weiter untersucht. Die Reaktion mit dem cyclischen Alkyl(amino)carben bildete als einzige nicht das erwartete Mono-Addukt, sondern das zweifach basenstabilisiertes Dikation $[(\text{CAAC})_2\text{Hg}]^{2+}$ mit $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ als Gegenion (**156**). Ein Vergleich der $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von den Komplexen **152** ($\delta = -770\text{ ppm}$), **153** ($\delta = -685\text{ ppm}$; $^1J_{\text{Hg-P}} = 6976\text{ Hz}$) und **156** ($\delta = -705\text{ ppm}$, -868 ppm) mit dem von HgCl_2 ($\delta = -1502\text{ ppm}$) zeigte, dass diese bei deutlich höheren Frequenzen auftraten. Das Vorliegen von **152**, **153** und **156** konnte mittels Elementaranalysen bestätigt werden. Da der Quecksilberanteil bei Verbindung **154** zu hoch ist, war es nicht möglich, für diese Verbindung eine Elementaranalyse anzufertigen. Dafür konnten von jedem der Reaktionsprodukte **152–156** aus einer Lösung in Dichlormethan Einkristalle gewonnen werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten (**Abbildung 60**). Verbindung **152** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C1/c$ und **153** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. **156** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Ionenpaar in der asymmetrischen Einheit. Verbindungen **154** und **155** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P-1$, wobei in **154** ein HgCl_2 zwischen zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit verbrückt, während in **155** eine unstöchiometrische Zusammensetzung aus Lewis-Addukten und HgCl_2 -Molekülen vorgefunden wird.

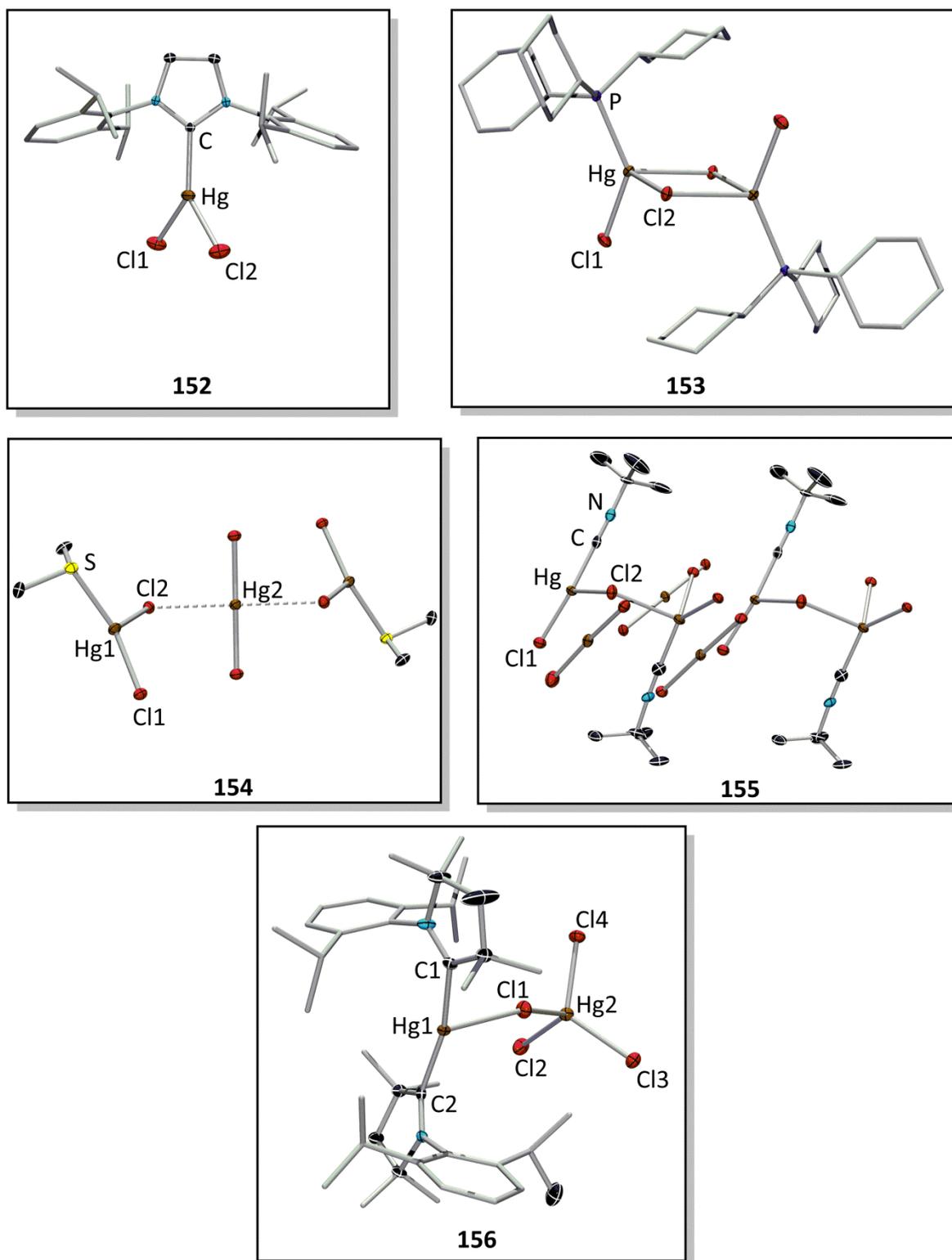


Abbildung 60: Molekülstrukturen der Verbindungen 152–156. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

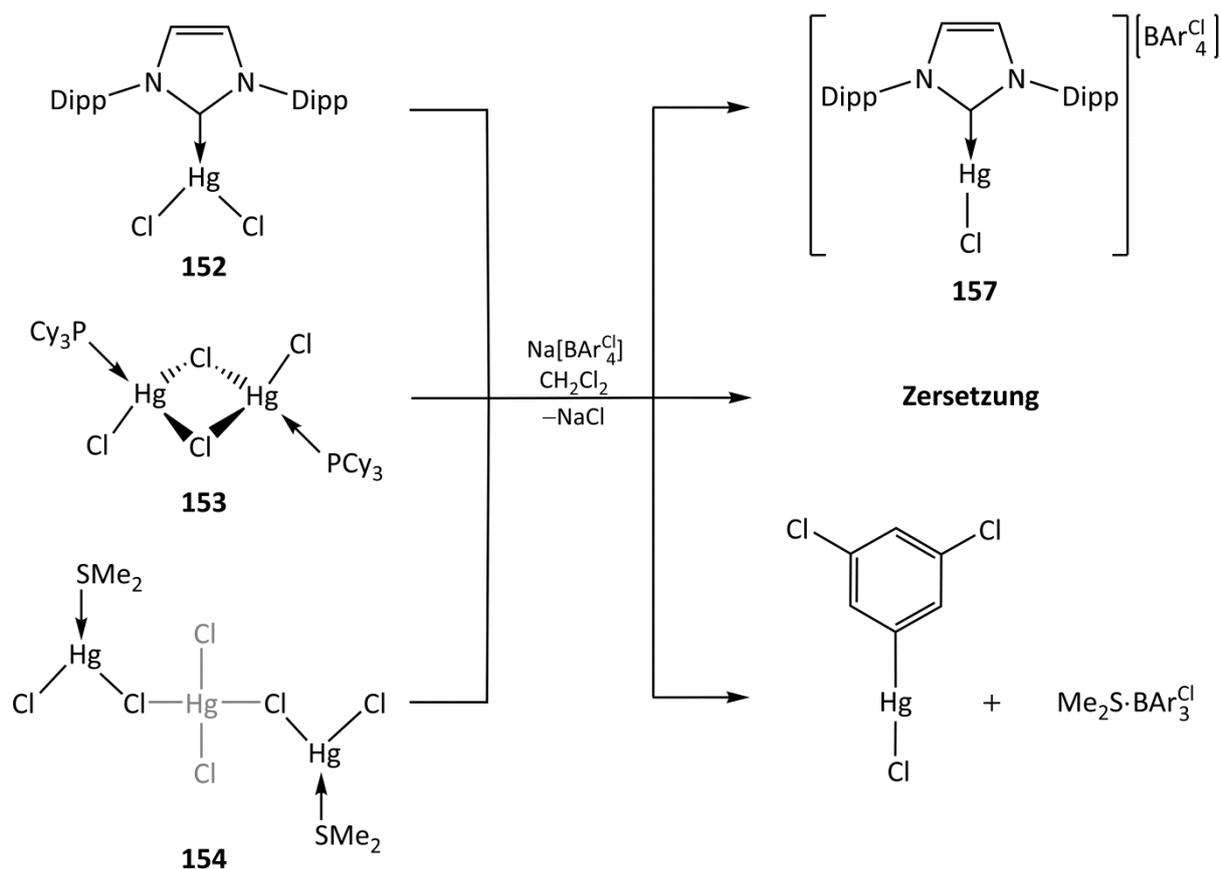
Die relevanten Bindungslängen sind mit Ausnahme derer von Verbindung **155** in **Tabelle 17** aufgeführt.

Bindungslängen [pm]		Bindungslängen [pm]			
152	Hg–Cl1	243.0(1)	154	Hg–Cl1	238.6(2)
	Hg–Cl2	243.0(1)		Hg–Cl2	260.5(2)
	Hg–C	209.1(4)		Hg–S	244.2(2)
153	Hg–Cl1	267.0(1)	156	Hg–C1	209.4(3)
	Hg–Cl2	241.2(1)		Hg–C2	209.6(3)
	Hg–P	240.5(1)		Hg–Cl1	272.3(1)

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen von **152–154** und **156**.

3.6.2 Reaktivität von **152–154** und **156**

Ausgehend von **152–154** wurde versucht, über Halogenidabstraktion zu den gewünschten isostrukturellen Verbindungen des Typs [(LB)MCl] zu gelangen. Hierzu wurden die Komplexe in Dichlormethan mit äquimolaren Mengen Na[BAr₄^{Cl}] umgesetzt. Bei der Reaktion von **152** mit Na[BAr₄^{Cl}] konnte im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum ein Signal für das schwach-koordinierende Gegenion ($\delta = -6.9$ ppm) detektiert werden, sowie im ¹H-NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung der IDipp-Signale. Bei der Umsetzung von **153** zeigte sich im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum ebenfalls ein charakteristisches Signal für das Gegenion, jedoch konnten die Signale im ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum keiner Verbindung eindeutig zugeordnet werden. Die Reaktion von **154** zeigte als einzige nicht das erwartete ¹¹B{¹H}-NMR-Signal für das [BAr₄^{Cl}]⁻-Gegenion, sondern ein Signal bei $\delta = 6.7$ ppm. Durch Röntgendiffraktometrie mehrerer, geeigneter Einkristalle konnten als Reaktionsprodukte Ar^{Cl}HgCl und (Me₂S)·BAr₃^{Cl} identifiziert werden (**Schema 55**).



Schema 55: Umsetzung von **152–154** mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$.

157 konnte in mäßigen Ausbeuten von 34% isoliert werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigten die vermutete Zusammensetzung von **157**. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **157** wurden aus, mit Hexan-überschichtetem, CH_2Cl_2 bei -35 °C erhalten. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit einem Ionenpaar in der asymmetrischen Einheit (**Abbildung 61**).

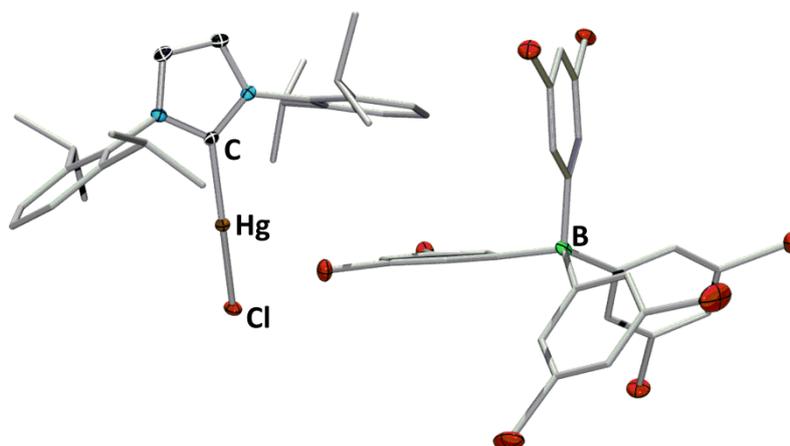


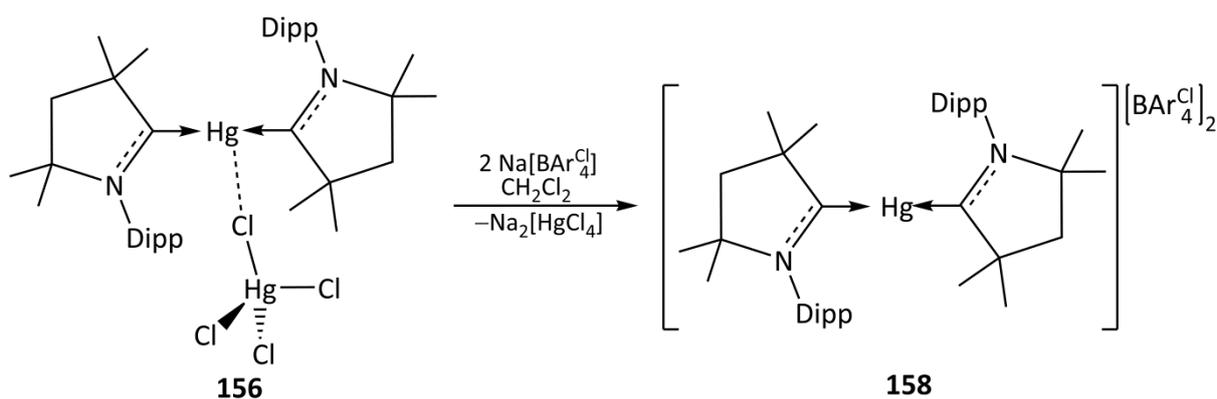
Abbildung 61: Molekülstruktur von **157**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Im Vergleich zu **152** ist die Hg–C-Bindungslänge (206.2(4) pm) in **157** nur wenig verringert, wohingegen die Hg–Cl-Bindungslänge (231.5(1) pm) deutlich verkürzt ist. Der C–Hg–Cl-Winkel ist mit 164.8(1)° im Vergleich zur isostrukturellen Verbindung [(IDipp)AuCl]^[191] (C–Hg–Cl: 180°) erheblich abgewinkelt, was auf eine schwache Koordination durch ein zweites [(IDipp)HgCl]⁺-Fragment zurückzuführen ist. Das angestrebte Strukturmotiv konnte hier also nur unter Verwendung von IDipp als Lewis-Base erhalten werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind abschließend in **Tabelle 18** aufgelistet.

157	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
	Hg–Cl	231.5(1)	C–Hg–Cl	164.8(1)
	Hg–C	206.2(4)		

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **157**.

Durch die Umsetzung von **156** mit zwei Äquivalenten Na[BAr₄^{Cl}] sollte das koordinierende Gegenion HgCl₄ ausgetauscht werden, um durch Reduktion des erhaltenen Komplexes eine zweifach basenstabilisierte Hg(0)-Spezies zu generieren. Bei der Umsetzung in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur wurde die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet und im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum konnte das Signal von [BAr₄^{Cl}][−] bei δ = −7.8 ppm detektiert werden. Außerdem wurde im ¹⁹⁹Hg{¹H}-NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei δ = −690 ppm detektiert, weshalb vom gelungenen Austausch des Anions auszugehen ist (**Schema 56**).



Schema 56: Austausch des Anions gegen [BAr₄^{Cl}][−].

Der Komplex **158** konnte in sehr guten Ausbeuten von 86% isoliert werden. Die Zusammensetzung wurde sowohl durch Elementaranalyse als auch durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse

wurden durch langsames Einengen einer Lösung von **158** in Dichlormethan erhalten (**Abbildung 62**).

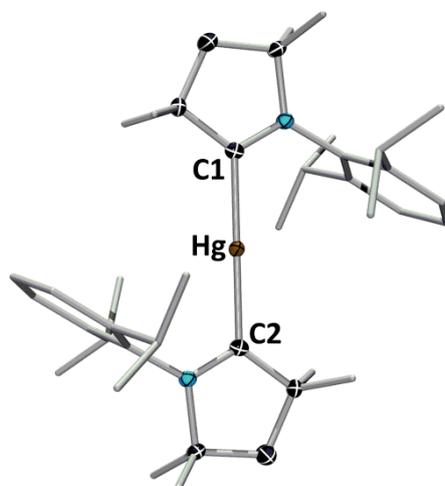


Abbildung 62: Molekülstruktur von **158**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, einige Ellipsoide der Kohlenstoffatome und die beiden Anionen $[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]^-$ nicht dargestellt.

158 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit einem Ionenpaar in der asymmetrischen Einheit. Aufgrund eines Inversionszentrums an der Position des Quecksilberatoms wurde nur eine Hälfte der Struktur verfeinert. Die Hg–C-Bindungslängen sind mit jeweils 208.5(3) pm im Vergleich zu **156** nur unwesentlich kürzer. Der Winkel zwischen den Atomen C1–Hg–C2 in **158** ist aufgrund der nun fehlenden Koordination durch das $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ -Dianions linear (180°), wohingegen in **156** mit $166.1(2)^\circ$ eine deutliche Abwinkelung beobachtet wurde. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind nochmals in **Tabelle 19** aufgelistet.

	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
158	Hg–C1	208.5(3)	C1–Hg–C2	180
	Hg–C2	208.5(3)		

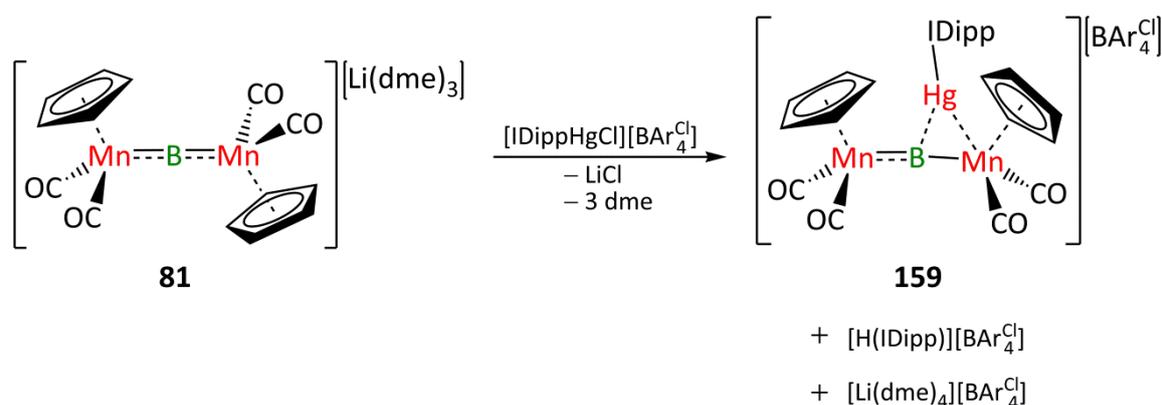
Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **158**.

Da **156** bzw. **158** potentielle Vorstufen zu einer niedervalenten Quecksilberspezies darstellen, wurde versucht unter reduktiven Bedingungen diese zu erhalten. In Umsetzungen mit den Reduktionsmitteln Kaliumgraphit in Diethylether und Benzol, Lithiumsand in DME und Natriumnaphthalid in THF konnte ausschließlich die Bildung eines grauen Feststoffs beobachtet werden, bei dem es sich vermutlich um elementares Quecksilber handelt. Für die

Bildung einer zweifach-basenstabilisierten niedervalenten Quecksilberverbindung bestanden keinerlei Anzeichen, weshalb keine weiteren Versuche hierzu durchgeführt wurden.

3.6.3 Umsetzungen mit dem anionischen Dimetallo-Boridkomplex **81**

Da die Verbindung **157** dem Strukturmotiv der [(NHC)MCl]-Komplexe entspricht, wurde sie abschließend mit dem anionischen Dimetallo-Boridkomplex **81** in Toluol umgesetzt. In der Reaktionslösung konnten im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowohl das Signal für $[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]^-$ bei $\delta = -7.8$ ppm als auch ein weiteres Signal bei $\delta = 207$ ppm detektiert werden. Letzteres Signal stimmt sehr gut mit dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **150** ($\delta = 208$ ppm) überein, weshalb von der Bildung des entsprechenden, kationischen Trimetallo-Boridkomplexes **159** ausgegangen wurde. Im Gegensatz zum Trimetallo-Boridkomplex **89** führt das analoge Strukturmotiv mit Quecksilber nicht zur Bildung eines stabilen Komplexes. Wie **150** unterliegt **159** langsamer Zersetzung und kann im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach ca. zwei Tagen nicht mehr nachgewiesen werden. In Röntgenstrukturuntersuchungen konnten zudem ausschließlich die Nebenprodukte $[\text{Li}(\text{dme})_4][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ und $[\text{H}(\text{IDipp})][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ beobachtet werden. Aufgrund der geringen Stabilität und der Bildung von mindestens zwei Nebenprodukten, war eine Isolierung des in der Reaktionslösung vorhandenen Trimetallo-Boridkomplexes **159** nicht möglich (Schema 57).



Schema 57: Synthese von **159** inklusive identifizierter Nebenprodukte.

Bevor die Reaktionsprodukte der Umsetzung von **154** mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ identifiziert werden konnten, wurde von der Bildung von $[(\text{Me}_2\text{S})\text{HgCl}][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ ausgegangen. Durch die Umsetzung mit **81** sollte daraus ursprünglich ein Hexametallo-*bis*-Boridkomplex erhalten werden. In der Reaktionslösung in Toluol konnte im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 209$ ppm detektiert werden, welches im erwarteten Bereich der Hexametallo-*bis*-

Boridkomplexe **140** ($\delta = 208$ ppm) und **141** ($\delta = 209$ ppm) liegt. Durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle zeigte sich jedoch, dass eine eindimensionale Kettenstruktur als Reaktionsprodukt erhalten wurde (**Abbildung 63**).

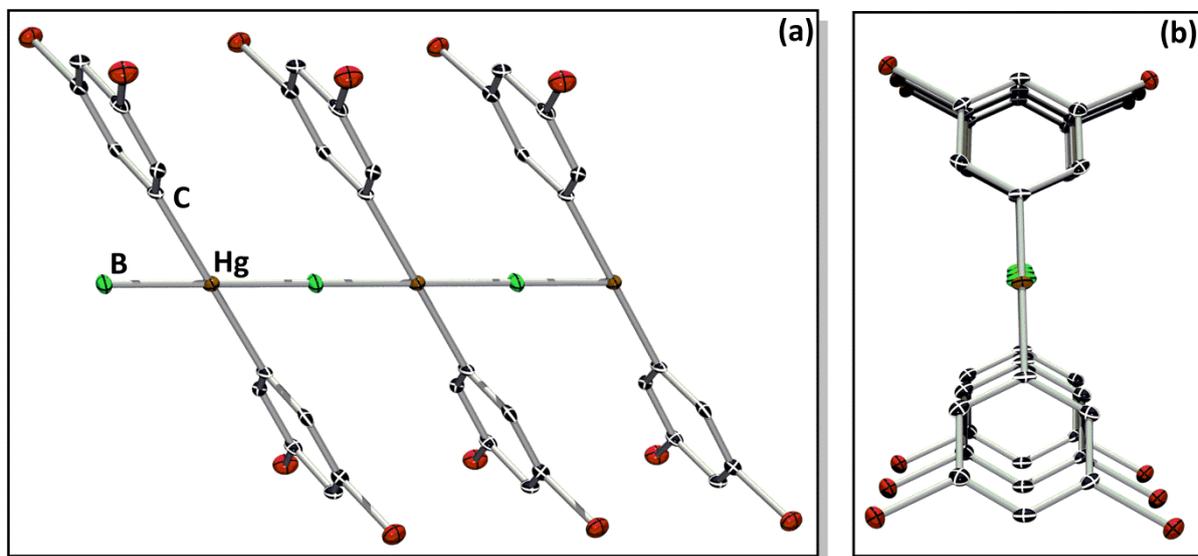


Abbildung 63: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **160**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hier ein Ausschnitt der erhaltenen Struktur dargestellt.

160 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer kettenartigen Molekülstruktur. Die Ausbeute an schwach-gelblichen Kristallen beträgt ca. 9%. Das in **Abbildung 63** gezeigte Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse stellt die kristallographisch am besten geeignete Auswertung dar, welche jedoch chemisch nicht mit letzter Sicherheit nachvollzogen werden konnte. Versetzt man die verbliebene Lösung mit wenig THF, so kann zusätzlich die Verbindung $[\text{THF} \cdot \text{BAr}_3^{\text{Cl}}]$ kristallisiert werden. Dieses Ergebnis und die Identifizierung der Reaktionsprodukte von **154** mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ legen nahe, dass die Reaktionspartner in dieser Reaktion **81** und $\text{Ar}^{\text{Cl}}\text{HgCl}$ sind. Das Signal im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 209$ ppm wäre dann dem intermediär gebildeten Trimetall-Boridkomplex mit einem $[\text{HgAr}^{\text{Cl}}]^+$ -Fragment zuzuschreiben. Möglicherweise führt dessen Zersetzung zur Bildung von **160**. Da in der Literatur keine bekannte Synthese zu $\text{Ar}^{\text{Cl}}\text{HgCl}$ existiert, konnte eine stöchiometrische Umsetzung, die Klarheit über die Herkunft des Boratoms in **160** liefern könnte, noch nicht durchgeführt werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 20** dargestellt.

160	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
	Hg–B	200.6(3)	B'–Hg–B	180.0
	Hg–C	207.9(4)	C'–Hg–C	180.0
	B–C	192.4(4)	C–Hg–B	123.9(2)
			B–Hg–C	56.2(2)

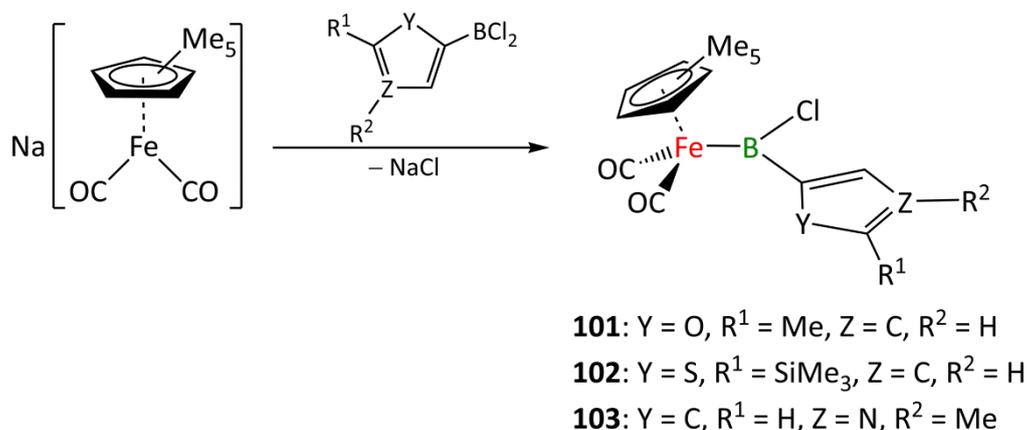
Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **160**.

Die erhaltenen Daten der Röntgenstrukturanalyse für **160** stellt ein bislang unbekanntes Strukturmotiv dar, welches einen äußerst interessanten Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen darstellt. Zudem könnten weitere Erkenntnisse zu Übergangsmetall-Bor-Bindungen durch diesen Koordinationsmodus gewonnen werden.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorgestellten Arbeit wurden neben Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von Eisenhalbsandwich-Borylkomplexen auch Reaktivitätsstudien zu anionischen Boridkomplexen durchgeführt. Auf diesem Wege sollten tiefere Einblicke in die Natur der Übergangsmetall-Bor-Verbindungen erhalten werden.

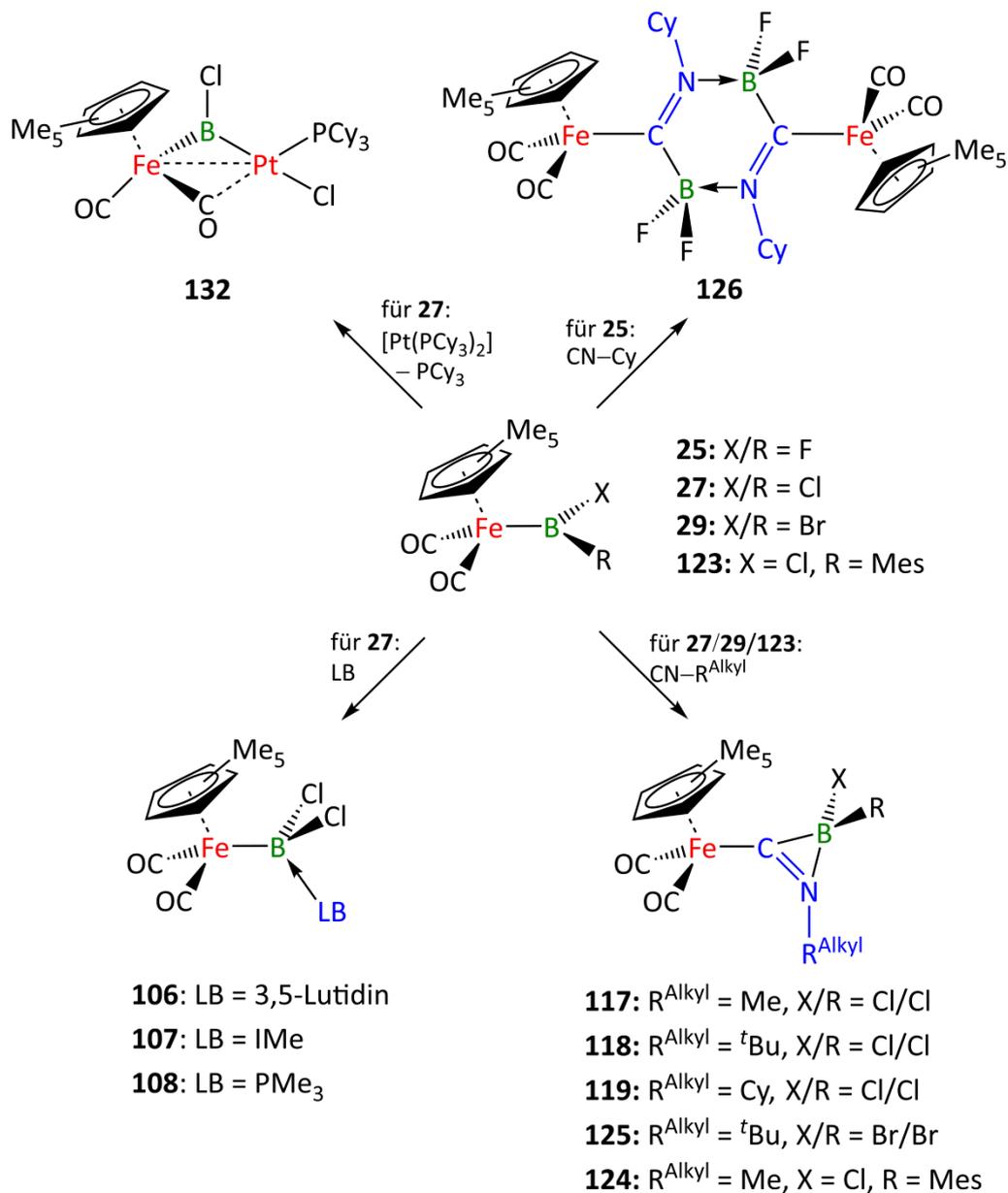
Die Untersuchungen zu den Eisenhalbsandwich-Borylkomplexen beschäftigten sich unter anderem mit der Synthese von unsymmetrischen, heteroaromatisch-substituierten Eisenborylkomplexen. *Via* Salzeliminierungsreaktionen konnten die entsprechenden Furanyl- (**101**), Thiophen- (**102**) und Pyrrol- (**103**) substituierten Borylkomplexe erhalten werden (**Schema 58**).



Schema 58: Synthese der heteroaromatisch-substituierten Halogen-Eisenborylkomplexe **101–103**.

Diese Komplexe erwiesen sich in Halogenidabstraktionsreaktionen, wie auch in Umsetzungen mit Lewis-Basen und Reduktionsmitteln als sehr unreaktiv. Dieses inerte Reaktionsverhalten kann auf die coplanare Ausrichtung des jeweiligen Heteroaromaten zur Fe–B–Cl-Ebene zurückgeführt werden, die eine sehr gute π -Stabilisierung des heteroaromatischen Systems mit dem unbesetzten *p*-Orbital des Boratoms ermöglicht.

Weitere Reaktivitätsuntersuchungen an Dihalogen-Eisenborylkomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBX}_2]$ (**25**: X = F, **27**: X = Cl, **29**: X = Br) sowie des unsymmetrischen Eisenborylkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{Mes})]$ (**123**) gegenüber verschiedenen Arten von Lewis-Basen führten zur Bildung unterschiedlicher Reaktionsprodukte (**Schema 59**).



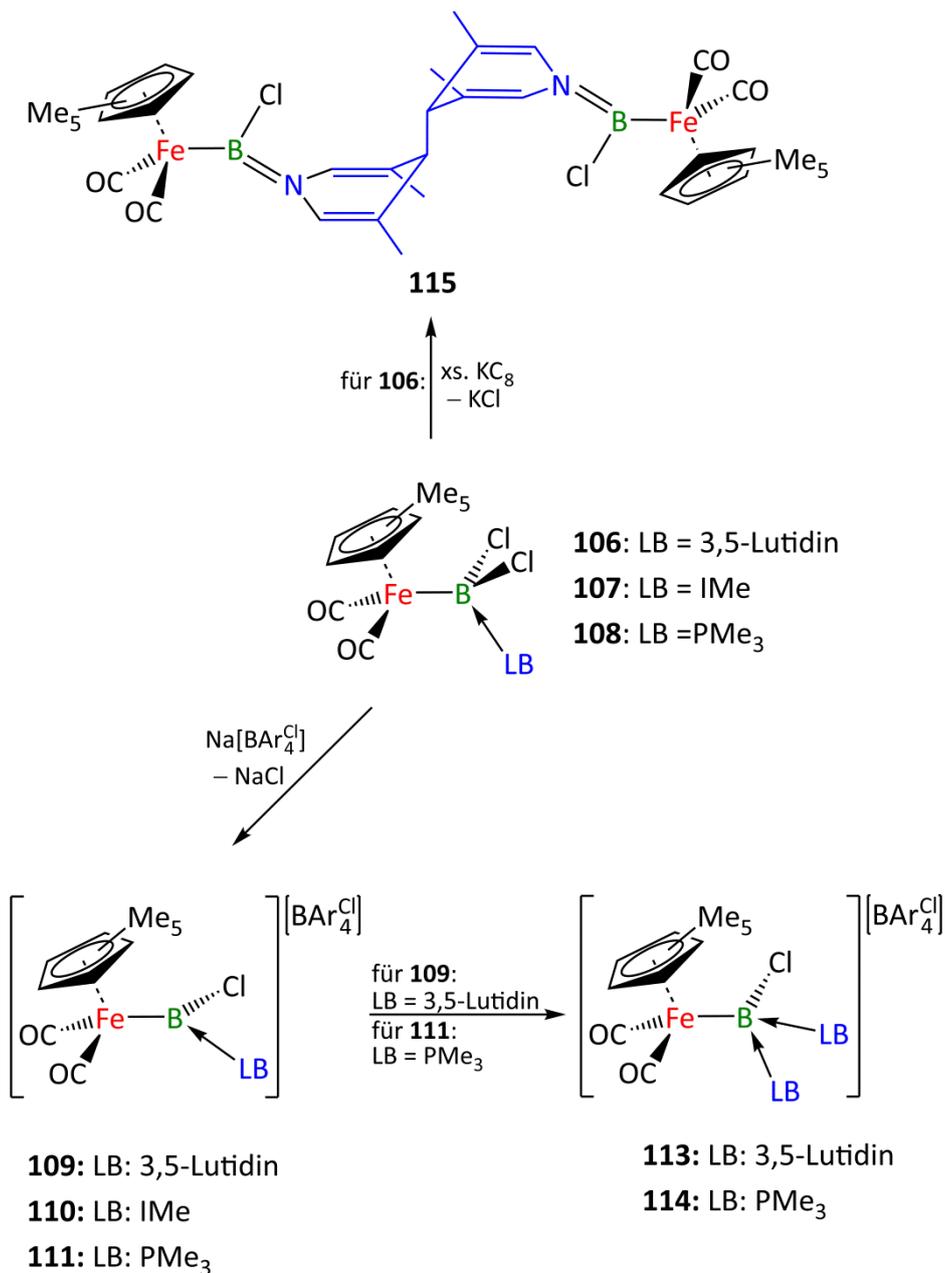
Schema 59: Umsetzung von Eisenborylkomplexen mit verschiedenen Lewis-Basen.

In der Umsetzung des Dichloro-Eisenborylkomplexes **27** mit der Lewis-basischen Übergangsmetallverbindung [Pt(PCy₃)₂] konnte das Reaktionsprodukt einer oxidativen Addition einer B–Cl-Bindung an das niedervalente Platinzentrum und die Bildung des heterodinuklear, verbrückten Borylenkomplexes **132** beobachtet werden. Die Umsetzung von **27** mit den Lewis-Basen 3,5-Lutidin, IMe und PMe₃ hingegen führte zur Bildung der Lewis-basenstabilisierten Borylkomplexe **106–108**, in denen die Lewis-Basen an das Boratom koordinieren. Im Gegensatz hierzu reagieren Alkylisocyanide mit den Halogen-Eisenborylkomplexen **27**, **29** und **123** zu Verbindungen, in denen das Isonitril in die Fe–B-Bindung insertiert, wobei die Borylgruppe anschließend an das Kohlenstoff- und

Stickstoffatom des insertierten Isonitrils gebunden und somit Teil eines dreigliedrigen Ringsystems ist. Diese Insertionsreaktion ist auch bei der Umsetzung des Difluor-Eisenborylkomplexes **25** mit CN–Cy zu beobachten. Aufgrund des stärkeren elektronischen Einflusses der beiden Fluor-Substituenten wurde hier jedoch die Dimerisierung zweier Moleküle beobachtet, wobei die Borylgruppe hier nicht in einem drei-, sondern einem sechsgliedrigen Ringsystem stabilisiert wird. Mit **126** konnte damit erstmals solch ein sechsgliedriges Strukturmotiv strukturell charakterisiert werden.

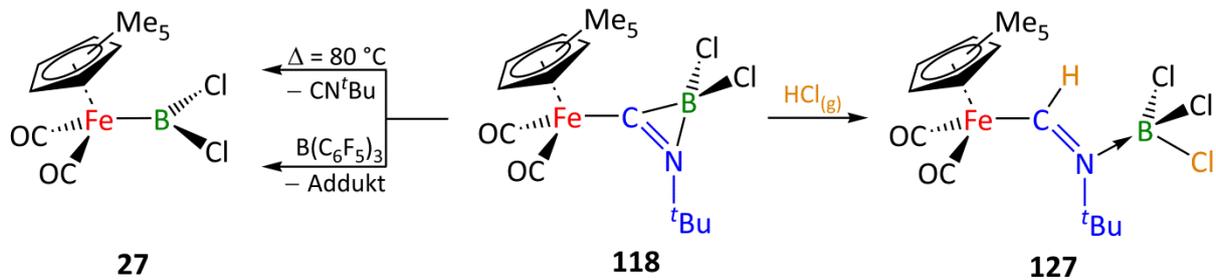
Reaktivitätsuntersuchungen zu den Lewis-basenstabilisierten Borylkomplexen **106–108** zeigten, dass durch Umsetzung mit dem Halogenidabstraktionsmittel $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ die entsprechenden kationischen, basenstabilisierten Chloro-Borylenkomplexe **109–111** entstehen (**Schema 60**). Durch die Umsetzung von **109** mit 3,5-Lutidin bzw. **111** mit PMe_3 wurde durch die Bildung der kationischen, zweifach-basenstabilisierten Chloroborylenkomplexe **113** und **114** zudem gezeigt, dass weitere Möglichkeiten zur Funktionalisierung dieser Verbindungen bestehen.

Reaktionen von **106–108** mit Reduktionsmitteln zeigten ausschließlich im Falle der Umsetzung von **106** mit KC_8 in Diethylether die Bildung eines definierten Produkts (**115**) (**Schema 60**), welches Hinweise für eine intermediär gebildete, radikalische Zwischenstufe lieferte. Diese wird vermutlich am Boratom gebildet und durch Delokalisation über den Lutidinring stabilisiert, um anschließend in *para*-Position mit einem zweiten Molekül zu rekombinieren.



Schema 60: Reaktivitätsuntersuchungen der Lewis-basenstabilisierten Borylkomplexe **106–108**.

In den Untersuchungen zum Isonitril-insertierten Eisenkomplex **118** konnte zum einen die Reversibilität der Isonitrilinsertion bei Wärmezufuhr bzw. bei Umsetzung mit starken Lewis-Säuren bewiesen werden, zum anderen konnte der Eisencarbenkomplex **127** durch HCl -Addition an die C-B -Bindung erhalten werden (**Schema 61**).



Schema 61: Reaktivität von **118**.

Aus den Umsetzungen der Isonitril-insertierten Komplexe mit Halogenidabstraktionsmitteln konnte bislang lediglich das kationische Reaktionsprodukt **131** aus der Umsetzung von **124** mit $\text{Na}[\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]$ via Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden, welches einen sechsgliedrigen Ring statt des erwarteten dreigliedrigen Rings aufweist (**Abbildung 64**).

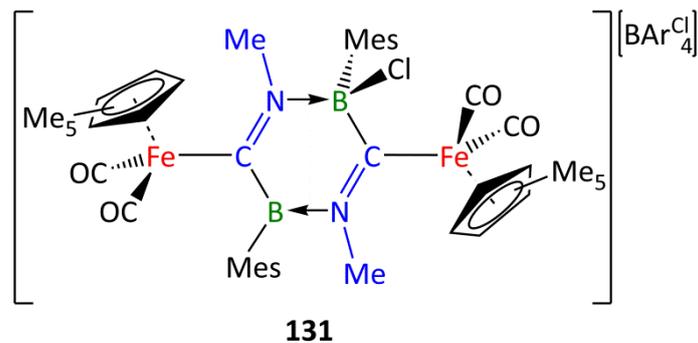


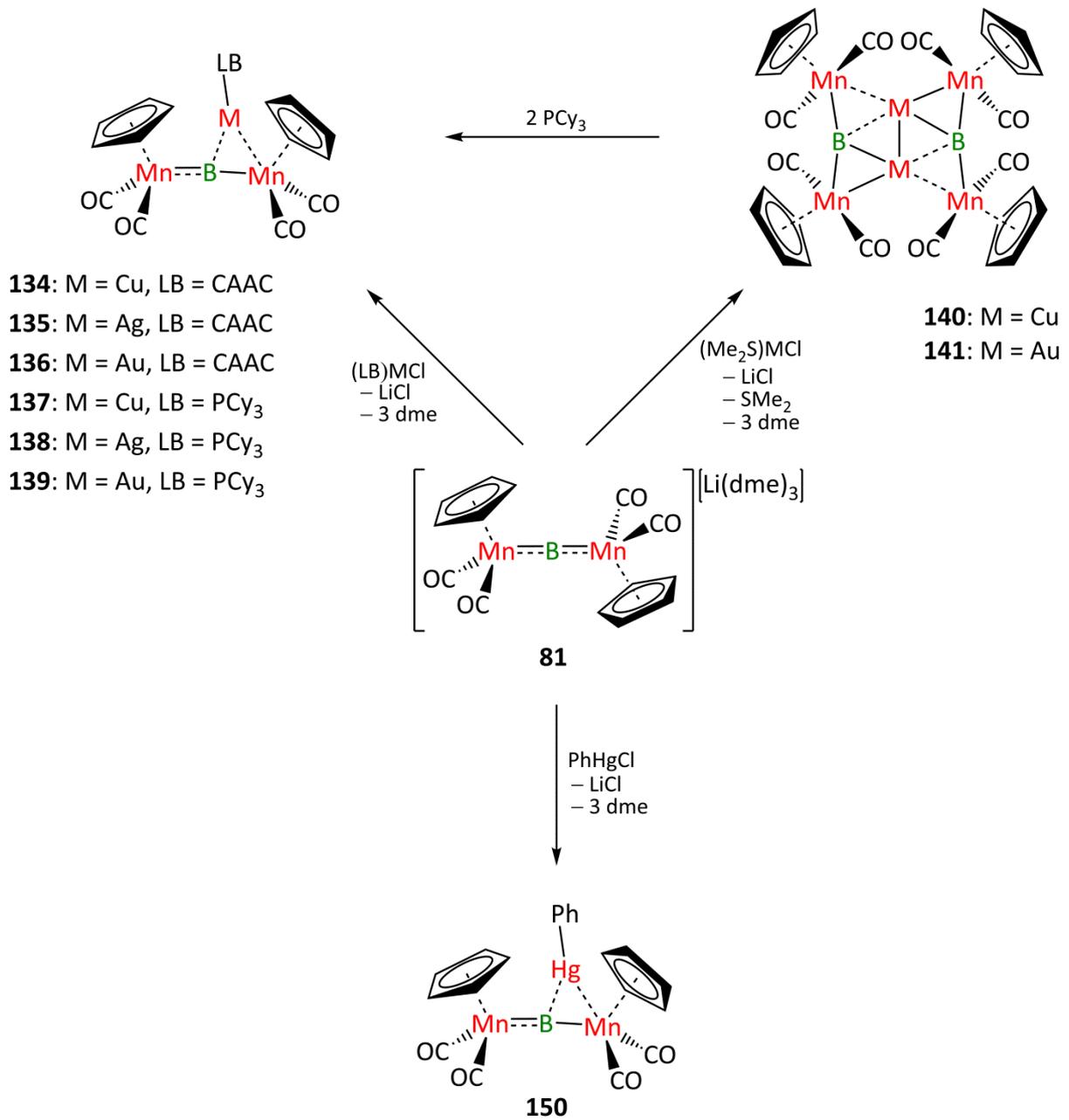
Abbildung 64: Konstitution von **131**.

Ein weiterer wichtiger Teil der vorgestellten Arbeit beschäftigte sich mit Reaktivitätsuntersuchungen zu dem anionischen Dimetallo-Boridkomplex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^2\text{-B})[\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) und dem anionischen Trimetallo-Boridkomplex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})(\mu\text{-CO})_2\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\}[\text{Li}(\text{dme})]$ (**96**).

Aus den Umsetzungen von **81** mit den CAAC- und PCy_3 -stabilisierten Münzmetallchloriden konnten die entsprechenden Trimetallo-Boridkomplexe **134–139** isoliert und charakterisiert werden (**Schema 62**). Diese zeigten ähnliche Eigenschaften wie die bereits bekannten ITol-stabilisierten Borylkomplexe **87–89**. Anhand der unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten, welche sowohl von dem Münzmetall als auch von der stabilisierenden Lewis-Base abhängen, konnten weitere Erkenntnisse bezüglich deren Bindungssituation gewonnen werden.

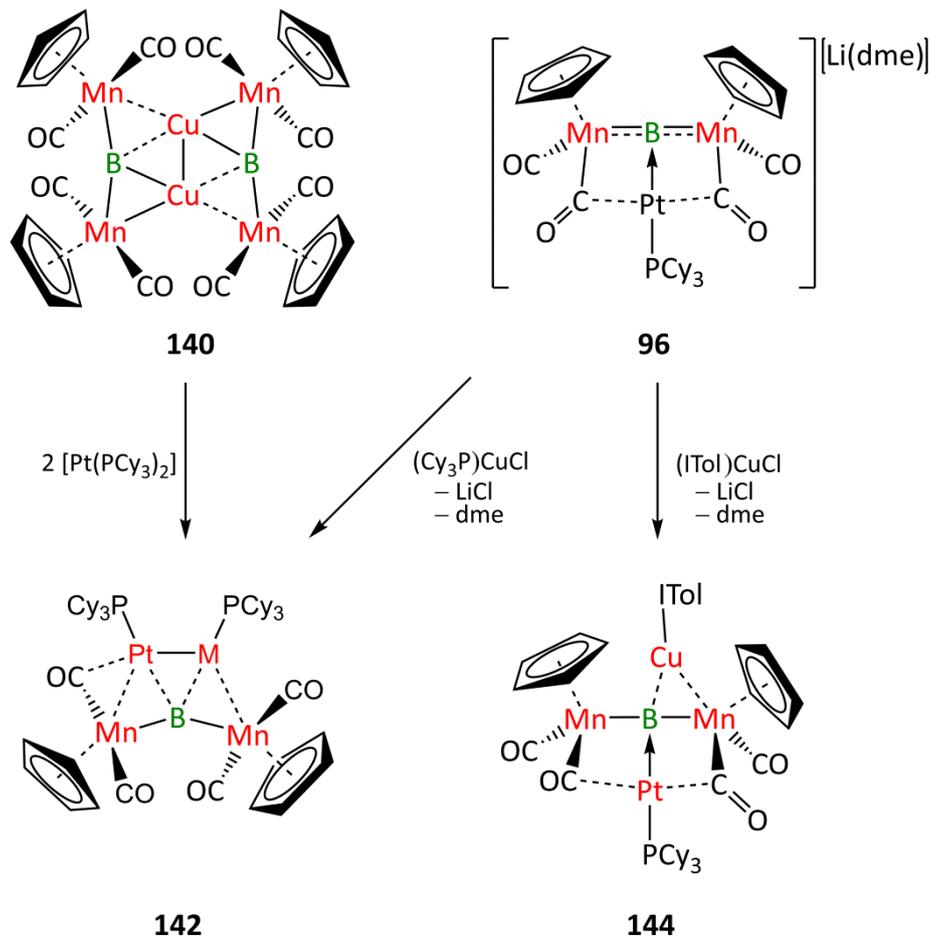
Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen wurden in den Reaktionen von **81** mit SMe_2 -stabilisierten Kupfer- und Goldchlorid-Verbindungen nicht die Trimetallo-Boridkomplexe, sondern die Hexametallo-*bis*-Boridkomplexe **140–141** gebildet (**Schema 62**). Deren Bildung beruht vermutlich auf einer Dimerisierung zweier Trimetallo-Boridkomplexe unter Verlust der schwach koordinierenden Lewis-Base. Hierdurch konnte erstmals das Strukturmotiv für Hexametallo-*bis*-Boridkomplexe nachgewiesen werden.

Zudem konnte die Reaktivität von **81** auf Metallverbindungen der Zink-Gruppe übertragen werden. In der Umsetzung von **81** mit $PhHgCl$ konnte dabei der Trimetallo-Boridkomplex **150** erhalten werden, in welchem erstmals in einem Molekül, das keine Clusterverbindung ist, eine Hg–B-Bindung nachgewiesen wurde (**Schema 62**). Das Quecksilberkation(+II) bildet hierbei, quantenchemischen Berechnungen zufolge, eine $d_{\pi(Hg)}-\pi^*_{(Mn-B)}$ -Rückbindung aus, welche für Quecksilber bisher nur sehr selten berichtet wurde.



Schema 62: Reaktivität des anionischen Dimetallo-Boridkomplexes **81**.

In Reaktivitätsuntersuchungen zu den Hexametallo-*bis*-Boridkomplexen **140–141** konnte gezeigt werden, dass diese durch Umsetzung mit PCy_3 in die entsprechenden Trimetallo-Boridkomplexe **137** und **139** überführt werden können (Schema 62). Setzt man **140** jedoch mit zwei Äquivalenten $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ um, kann die Bildung des Komplexes $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^4\text{-B})\{\text{CuPCy}_3\}\{\text{PtPCy}_3\}]$ (**142**) beobachtet werden, der ein bislang unbekanntes Strukturmotiv für Tetrametallo-Boridkomplexe darstellt (Schema 63).

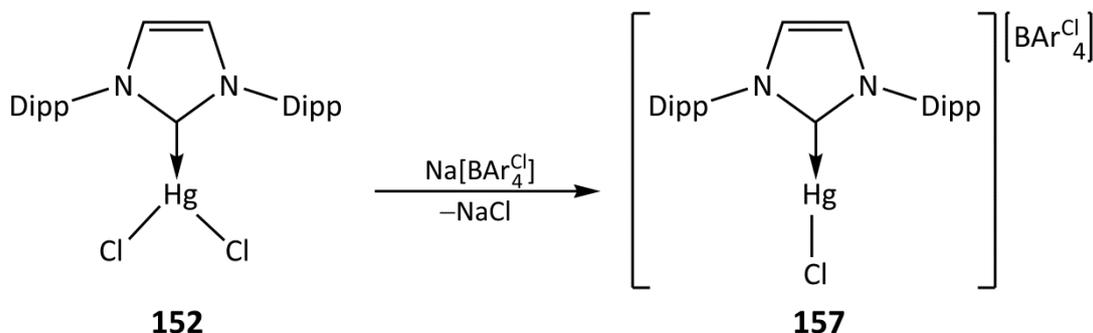


Schema 63: Synthese der Tetrametallo-Boridkomplexe **142** und **144**.

Analog kann **142** auch durch die Umsetzung von **96** mit $(\text{Cy}_3\text{P})\text{CuCl}$ synthetisiert werden, womit gezeigt werden konnte, dass **142** auch bei der alternativen Reaktionsführung das bevorzugte Produkt ist. In der Reaktion von **96** mit $(\text{ITol})\text{CuCl}$ konnte hingegen der quadratisch-planare Tetrametallo-Boridkomplex **144** erhalten werden. So konnte auch hier die Abhängigkeit der Konstitution der gebildeten Boridkomplexe von der Lewis-Base bewiesen werden (Schema 63).

Im abschließenden Teil der vorliegenden Arbeit wurde versucht, isostrukturelle Verbindungen des Quecksilbers zu den Lewis-basenstabilisierten Münzmetallhalogeniden zu synthetisieren.

Hierzu wurde HgCl_2 mit den Lewis-Basen IDipp, PCy_3 , SMe_2 , CN^tBu und CAAC umgesetzt. Allerdings führte nur die Umsetzung mit IDipp zum erwünschten Lewis-Säure-Base-Addukt **152**. Durch die Umsetzung von **152** mit dem Halogenidabstraktionsmittel $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ konnte die isostrukturelle Zielverbindung **157** erhalten werden (Schema 64).



Schema 64: Darstellung von **157**.

Aus der Umsetzung von **157** mit **81** konnte allerdings nicht der erwartete Trimetallo-Boridkomplex isoliert werden. Dafür reagierte **81** äquimolar mit einem Gemisch aus $\text{Ar}^{\text{Cl}}\text{HgCl}$ und $[(\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BAr}_3^{\text{Cl}})]$ zu der Verbindung **160**, deren Zusammensetzung eine kettenartige Struktur aufweist und bisher lediglich auf Basis von Röntgenstrukturanalyse identifiziert konnte (Abbildung 65).

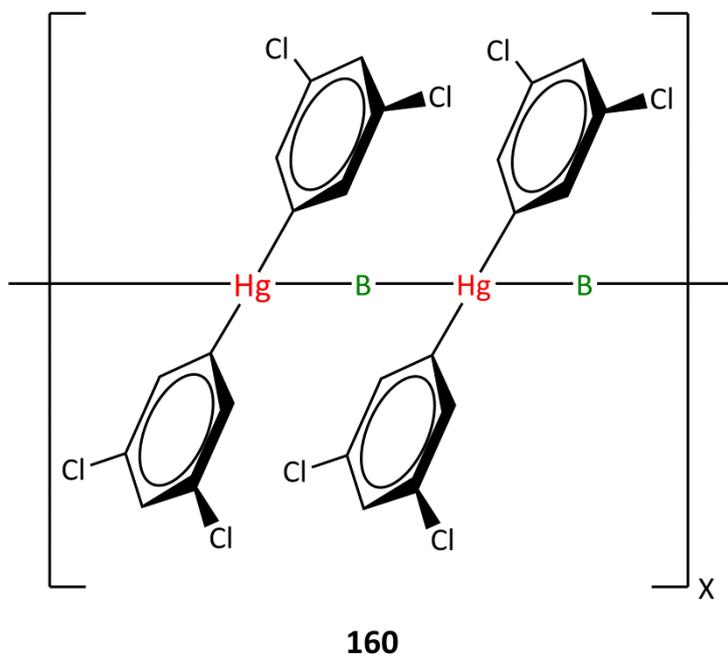
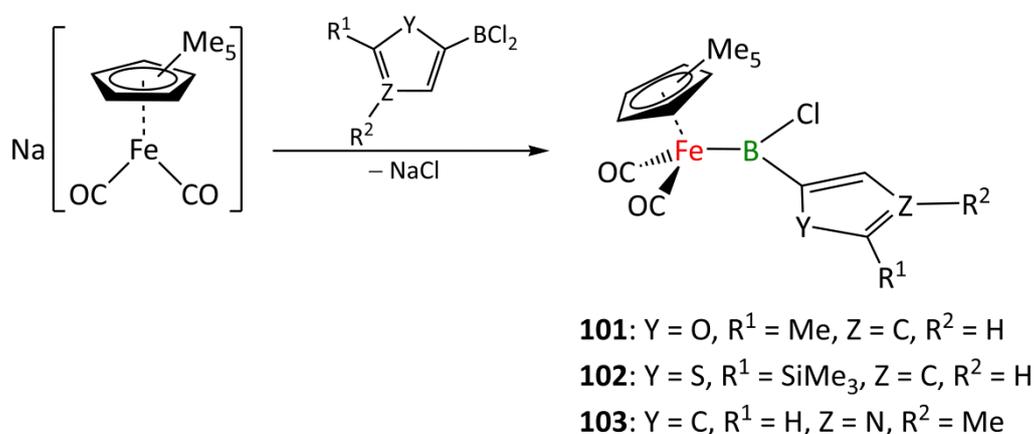


Abbildung 65: Auszug aus der Struktur von **160**.

5 Summary

Within the scope of this work investigations on the synthesis and reactivity of half-sandwich iron boryl complexes, as well as reactivity studies on anionic boride complexes, were performed in order to gain further insights into transition metal-boron bonding.

The first part of this thesis dealt with half-sandwich iron boryl complexes. One section was dedicated to their synthesis and probing the reactivity of unsymmetric, heteroaromatic-stabilized iron boryl complexes. *Via* salt elimination the respective boryl complexes with furanyl- (**101**), thiophenyl- (**102**) and pyrrolyl (**103**) substituents were isolated and characterized (**Scheme 65**).

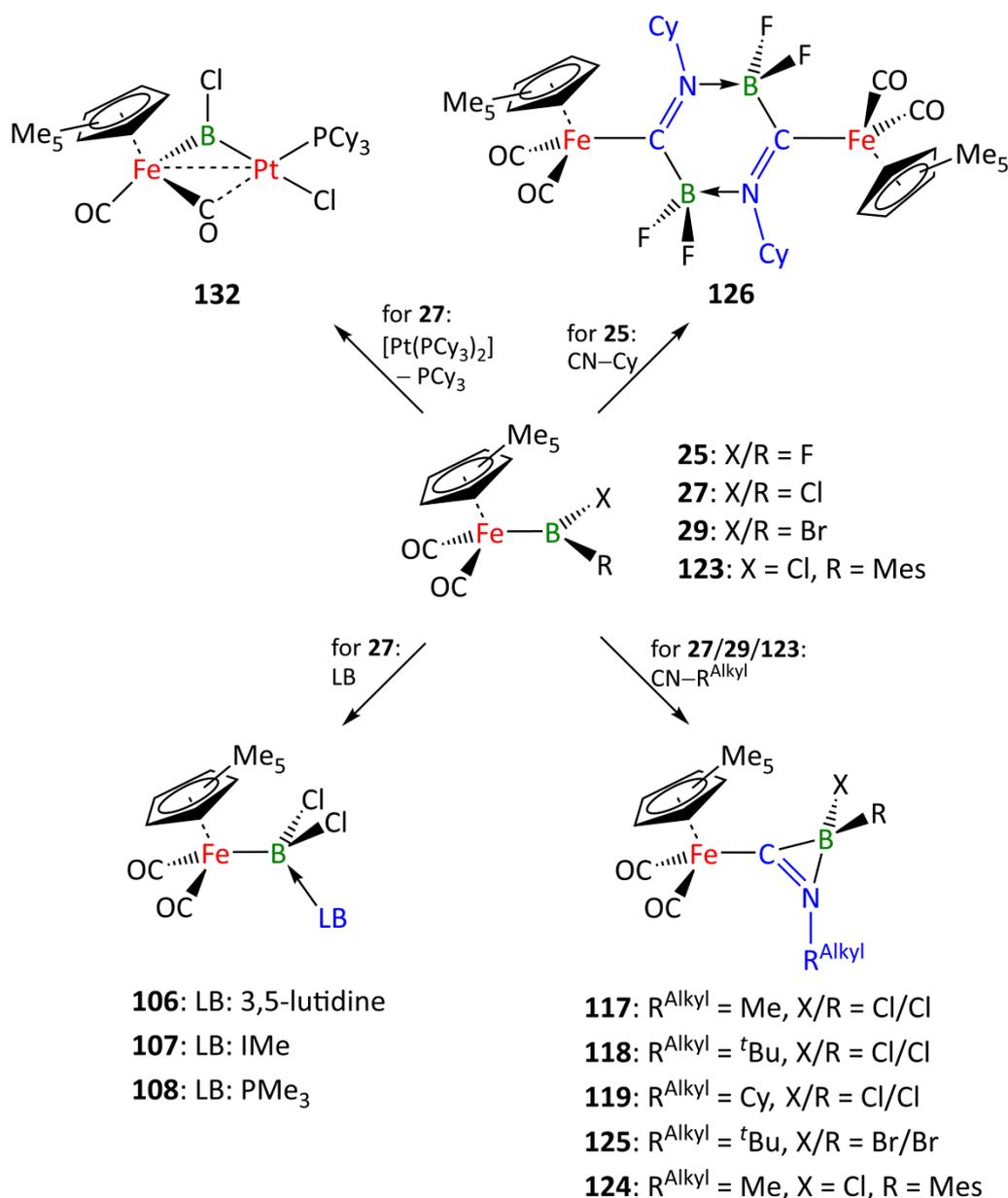


Scheme 65: Synthesis of the heteroaromatic-substituted iron boryl complexes **101–103**.

These complexes turned out to be nearly inert towards addition of Lewis bases as well as reactions with halogenide abstracting or reducing reagents. This is most likely due to the coplanar orientation of the heteroaromatic group to the Fe–B–Cl-plane, which results in strong π -stabilisation from the heteroaromatic system to the empty *p*-orbital of the boron atom.

Additionally, further reactivity studies on dihalogen iron boryl complexes of the type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBX}_2]$ (**25**: X = F, **27**: X = Cl, **29**: X = Br) and on the unsymmetrical iron boryl complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{Mes})]$ (**123**) were performed. In reactions with various kinds of Lewis bases, different reaction products were isolated and characterized (**Scheme 66**).

Summary



Scheme 66: Treatment of iron boryl complexes with various Lewis bases.

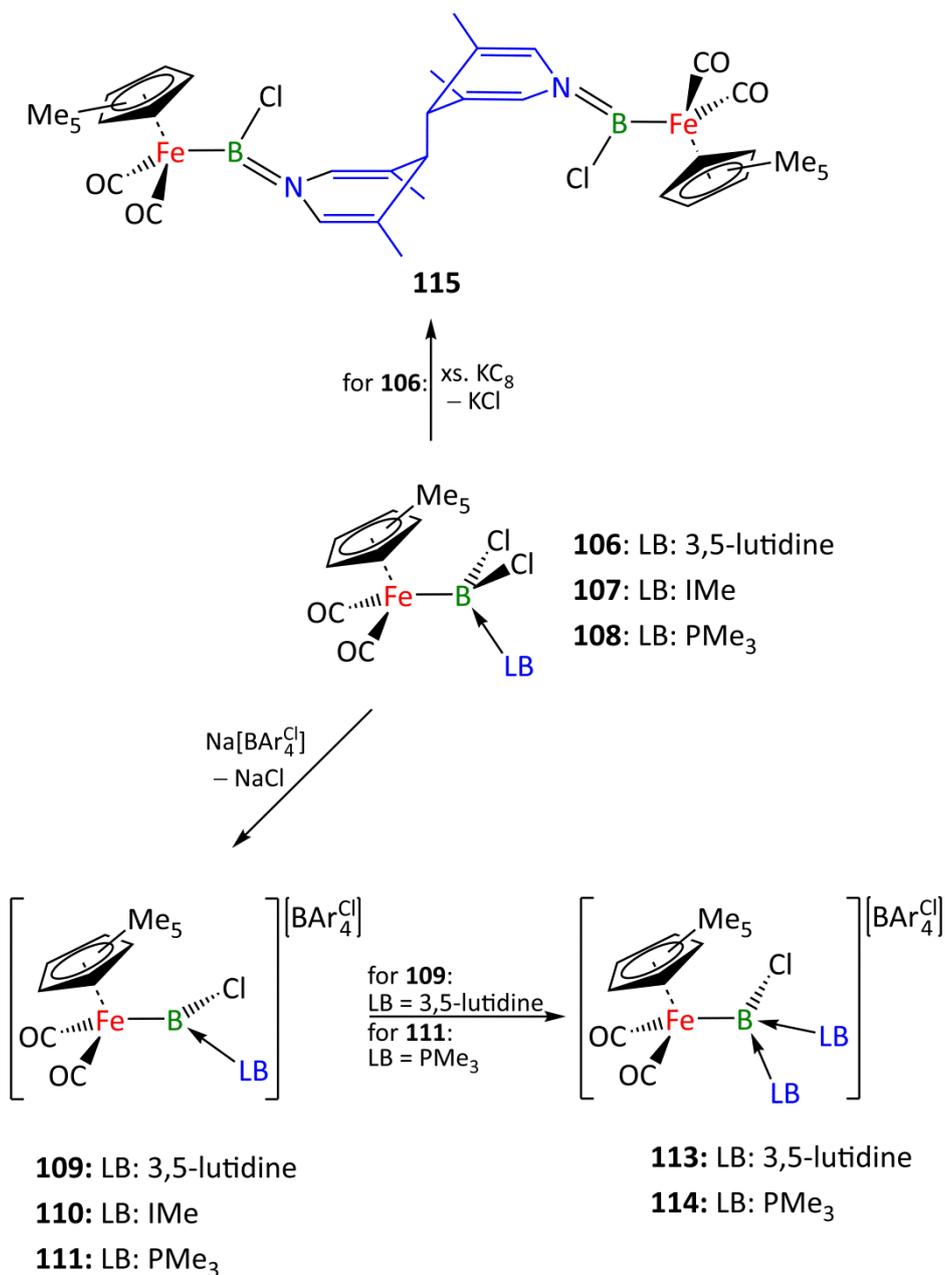
Treatment of the iron dichloroboryl complex **27** with the Lewis-basic transition metal complex $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ yielded the heterodinuclear bridging borylene complex **132**, which is the result of an oxidative addition of a B–Cl bond to the low-valent platinum center (**Scheme 66**). If **27** is treated with the main group Lewis-bases 3,5-lutidine, IMe or PMe₃, formation of the Lewis-base-stabilized boryl complexes **106–108** was observed, in which the nucleophilic center of the Lewis base coordinates to the Lewis-acidic boron atom (**Scheme 66**). In contrast, the reaction products with alkyl isocyanides do not form the expected Lewis adducts, but the isocyanides insert into the Fe–B bond (**Scheme 66**). In these complexes the former boryl unit is coordinated by the carbon and the nitrogen atom of the isocyanide, forming a three-membered

ring. This compound might be best described as a iron carbene complex. Most likely due to the strong +M effect of the fluoro substituents the iron difluoroboryl complex **25** forms a six-membered ring rather than a three-membered one *via* dimerisation of two isonitrile-inserted complexes (**Scheme 66**). At the same time this is the first crystallographically characterized compound with this type of structural motif.

Investigation of the reactivity of the Lewis-base-stabilized boryl complexes **106–108** revealed that *via* halogenide abstraction with $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ the respective cationic, base-stabilized chloroborylene complexes **109–111** could be obtained (**Scheme 67**). Addition of 3,5-lutidine to **109**, and PMe_3 to **111**, led to the cationic, double base-stabilized chloroborylene complexes, which seems to allow further functionalization at the boron atom (**Scheme 67**).

Complexes **106–108** were also treated with different reducing agents, but only from the reaction of **106** with KC_8 in diethylether an isolable product was formed, which indicates formation of a radical species as an intermediate. Most likely the radical is at first located at the boron atom that is mesomerically stabilized over the lutidine ring to finally recombine in *para*-position (**Scheme 67**).

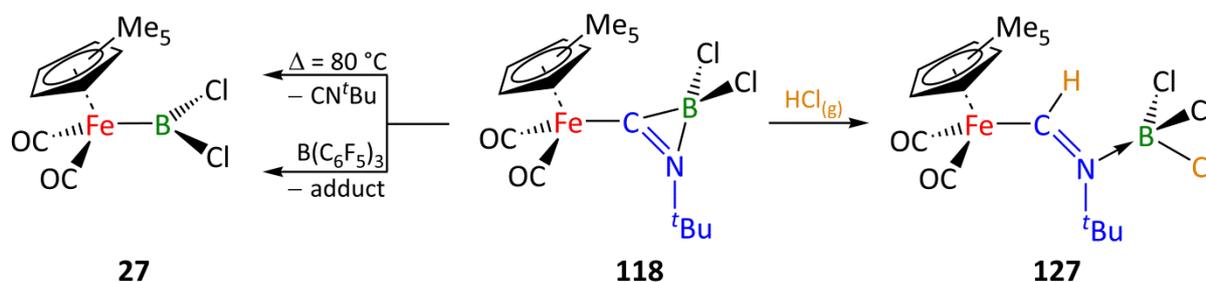
Summary



Scheme 67: Reactivity of the Lewis-base stabilized boryl complexes **106–108**.

As we were interested in the nature of the bonding within the three-membered ring of the isonitrile-inserted iron boryl complex **118**, further investigations revealed its reversibility when heated to 80 °C or treated with strong Lewis acids. Furthermore the possibility to selectively add HCl to the B–C bond without decomposition of the compound allowed the characterization of **127** (**Scheme 68**).

Summary



Scheme 68: Reactivity of **118**.

Unfortunately from reactions of the isonitrile-inserted complexes with halide abstracting reagents, only the structure of **131** could be confirmed, which was isolated *via* treatment of **124** with Na[BAr₄^{Cl}] in diethyl ether (Figure 66), a result that requires further investigations.

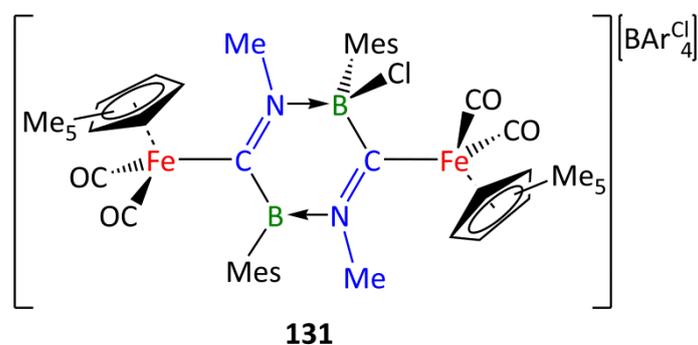


Figure 66: Lewis formula of **131**.

The second part of this work dealt with further reactivity studies on the anionic dimetallo boride complex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^2\text{-B})][\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) and the anionic trimetallo boride complex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})(\mu\text{-CO})_2\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}][\text{Li}(\text{dme})]$ (**96**).

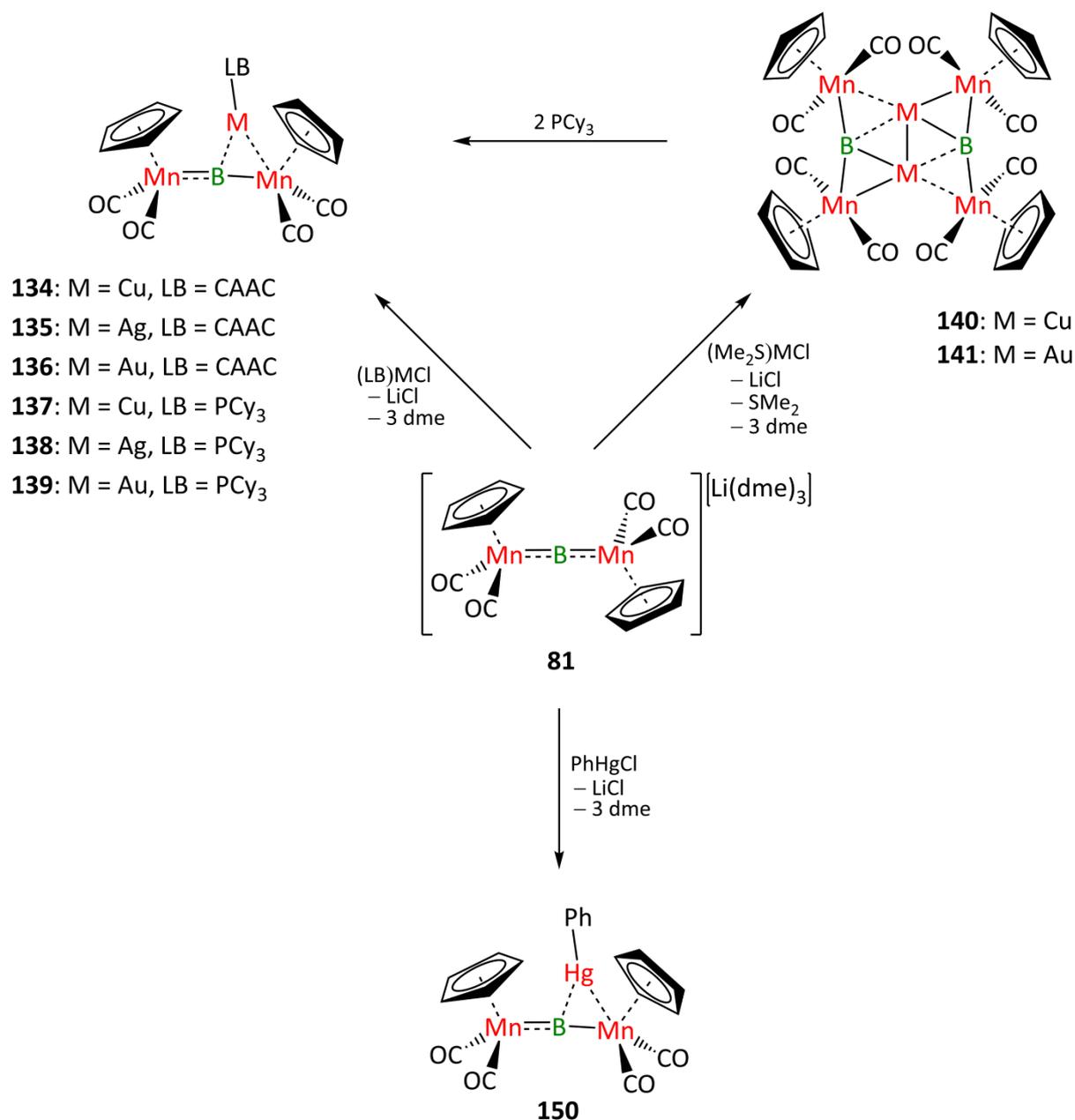
From previous investigations on **81** its reactivity with ITol-stabilized coinage metal chlorides was reported. Symmetrical (Cu(I)) and unsymmetrical (Ag(I), Au(I)) T-shaped trimetalloboride complexes were formed. To gain more insight into the bonding situation of these compounds, **81** was treated with CAAC- and PCy₃-stabilized coinage metal chlorides, yielding the trimetalloboride complexes **134–139** (Scheme 69). Comparing the different coordination modes of the [M-LB]⁺ fragments on top of the [Mn₂B]⁻ unit, it could be concluded that the coinage metal itself, as well as the Lewis base, have influence on the final product geometry.

Contrary to these results, treatment of **81** with copper or gold chloride stabilized by the weakly coordinating Lewis base SMe₂ led not to the corresponding trimetalloboride complexes, but the hexametallo-*bis*-boride complexes **140–141** (Scheme 69). These

Summary

compounds seem to be the result of a dimerisation of two trimetalloboride complexes *via* loss of the labile Lewis base. The structural motif of these hexametallo-*bis*-boride complexes is unknown in transition metal boron chemistry.

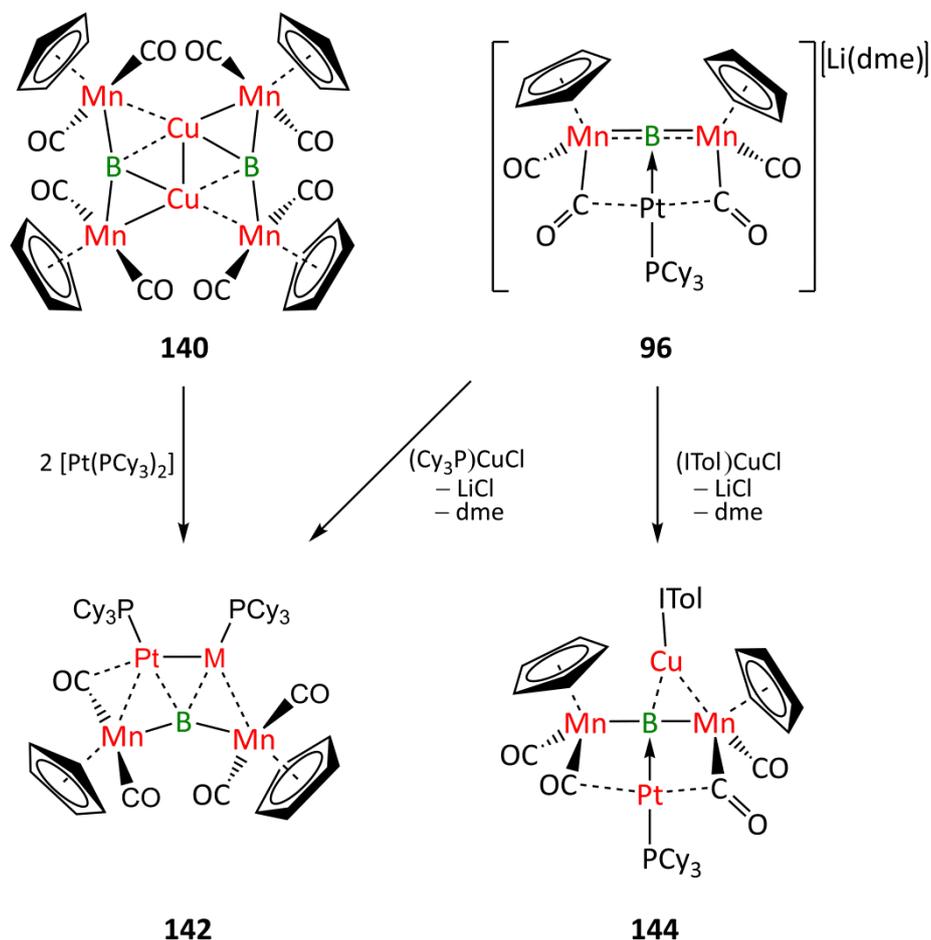
Outside of the coinage metals it was possible to transfer the reactivity of **81** to mercury. *Via* treatment with PhHgCl the trimetalloboride complex **150** was isolated and characterized (**Scheme 69**). This was also the first example of a Hg–B bond in a non-cluster compound. The fact that a $d_{\pi(\text{Hg})} - \pi^*_{(\text{Mn}-\text{B})}$ backdonation is present in this system makes it a very rare example in literature.



Scheme 69: Reactivity of the dimetalloboride complex **81**.

Summary

The reactivity of the hexametallo-*bis*-boride complexes **140** and **141** showed upon treatment with two equivalents of PCy_3 the reverse reaction to the corresponding trimetalloboride complexes **137** and **139** (Scheme 69), and with two equivalents of $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$, formation of the tetrametalloboride complex **142** with a heretofore unknown structural motif (Scheme 70).



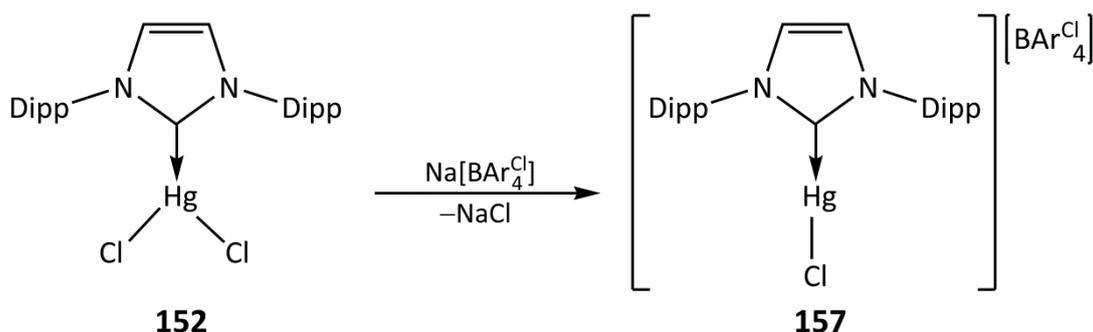
Scheme 70: Synthesis of the tetrametallo boride complexes **142** and **144**.

Another synthetic route to **142** was to treat the anionic trimetalloboride complex **96** with $(\text{Cy}_3\text{P})\text{CuCl}$. This reaction suggested that the constitution of the product depends on the $[\text{Cy}_3\text{P}-\text{Cu}]^+$ unit and not on the reaction pathway. To be able to ascertain the role of the Lewis base coordinated to the copper atom, **96** was treated with $(\text{ITol})\text{CuCl}$. Given that the square-planar tetrametalloboride complex **144** was obtained, it could be demonstrated that the Lewis base itself has a significant influence on the structural motif of the product (Scheme 70).

The final part of this work dealt with the attempts to synthesise a mercury complex analogous to the Lewis-base-stabilized coinage metal complexes. For this purpose HgCl_2 was treated with the Lewis bases IDipp , PCy_3 , SMe_2 , CN^tBu and CAAC to obtain access to the corresponding Lewis-base-adducts. *Via* reaction with the halide abstracting reagent

Summary

$\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$, the cationic, isostructural compound should have been obtained. Unfortunately only in the case of the N-heterocyclic carbene IDipp the expected adduct $[(\text{IDipp})\text{HgCl}_2]$ (**152**) and the target compound $[(\text{IDipp})\text{HgCl}][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (**157**) were formed (**Scheme 71**).



Scheme 71: Synthesis of **157**.

Unfortunately it was not possible to isolate the trimetalloboride complex from the reaction of **157** with **81**. Surprisingly, the non-stoichiometric treatment of **81** with $\text{Ar}^{\text{Cl}}\text{HgCl}$ led first to a $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal at $\delta = 209$ ppm, but only crystals of **160** were isolated, which has the structural motif of a Hg–B chain. Apparently due to decomposition in solution **160** could only be identified *via* crystallography and requires further investigation concerning its formation and bonding situation (**Figure 67**).

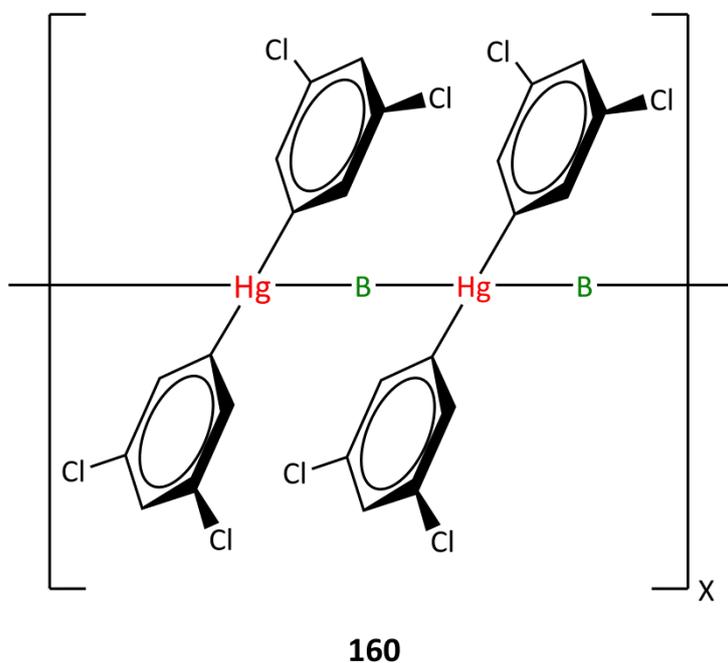


Figure 67: Partial presentation of the **160**.

6 Experimentaltteil

6.1 Allgemeine Ausführungen

6.1.1 Arbeitstechnik

Sämtliche Synthesen wurden aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der meisten Verbindungen unter einer Argonatmosphäre (Argon 5.0) mit trockenen und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei wurden übliche Schlenk- und Kanülentechniken angewandt bzw. in Gloveboxen der Firmen MBraun und Innovative Technology gearbeitet. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert: 1,2-Dimethoxyethan (Natrium); Toluol und Benzol (Kalium); Pentan, Hexan, Tetrahydrofuran und Diethylether (Natrium-Kalium-Legierung); Aceton und Dichlormethan (Phosphorpentoxid). Alle Lösungsmittel wurden entgast und über Molekularsieb geeigneter Größe (4 Å bzw. 3 Å für Aceton) unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Die deuterierten Lösungsmittel d_6 -Benzol und d_2 -Dichlormethan wurden durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast und über Molekularsieb getrocknet. Das deuterierte Lösungsmittel d_{10} -Et₂O wurde ohne zusätzliche Trocknungsverfahren verwendet.

6.1.2 Analytik

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung wurde auf folgenden Geräten durchgeführt:

Bruker DRX 300: $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$: 53.8 MHz.

Bruker Avance 400: ^1H : 400.1 MHz, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: 128.4 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 100.6 MHz, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$: 376.5 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 162.0 MHz.

Bruker Avance 500: ^1H : 500.1 MHz, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: 160.5 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 125.8 MHz, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: 99.4 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 202.5 MHz, $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$: 89.6 MHz.

Die Messtemperatur betrug 296 K bzw. 206 K bei Tieftemperaturmessungen. Als Standard der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Messungen wurde das Restprotonensignal des Lösungsmittels (^1H) bzw. das Lösungsmittel selbst (^{13}C) verwendet. Die Angabe der chemischen Verschiebungen (δ) erfolgt in ppm und bezieht sich auf die externen Standards SiMe₄ für ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -, [Et₂O·BF₃] für $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, Cl₃CF für $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -, 85% H₃PO₄ für $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und Hg(SiMe₃)₂ für $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ -Messungen.

IR-Spektren wurden an einem Bruker Vektor 22 FT/IR bzw. an einem JASCO FT/IR-6200 Spektrometer aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden an einem Vario MICRO Cube Elementaranalysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt bzw. für Verbindungen mit einem Halogengehalt von mehr als 25%, alle fluorhaltigen Verbindungen und Verbindungen mit einem Quecksilbergehalt von weniger als 35% an einem EuroEA3000 Elementaranalysator der Firma EuroVector.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden unter Argonatmosphäre in einer Glovebox der Firma Innovative Technology mit einem Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat durchgeführt. Für die Messungen wurden eine Platin-Arbeits Elektrode, eine Platindraht-Gegenelektrode und ein Silberdraht als Referenzelektrode verwendet. Als Leitsalz diente standardmäßig eine 0.1 M Lösung aus [ⁿBu₄N][PF₆].

6.1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften dargestellt:

Na[(η^5 -C₅Me₅)Fe(CO)₂],^[50] [(η^5 -C₅Me₅)(OC)₂FeBF₂] (**25**),^[65] [(η^5 -C₅Me₅)(OC)₂FeBCl₂] (**27**),^[65] [(η^5 -C₅Me₅)(OC)₂FeBBr₂] (**29**),^[65] [(η^5 -C₅Me₅)(OC)₂FeBCl(Mes)] (**123**),^[88,123] Na[BAr₄^{Cl}],^[192] IMe,^[193] [Pt(PCy₃)₂],^[194] [{(η^5 -C₅H₅)(OC)₂Mn}₂(μ^2 -B)][Li(dme₃)] (**81**),^[107] [(Cy₃P)CuCl],^[195] [(Cy₃P)AgCl],^[195] [(Cy₃P)AuCl],^[196] [(CAAC)AuCl],^[197] [(Me₂S)AuCl],^[198] Ph₂SbCl^[176-177] und Ph₂BiCl.^[178]

Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben und durch Sublimation bzw. Trocknung im Hochvakuum gereinigt:

Aluminium(III)chlorid, Zink(II)chlorid, Cadmium(II)chlorid, Quecksilber(II)chlorid, Silber(I)chlorid

Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben und wie erhalten eingesetzt:

3,5-Lutidin, 2,6-Lutidin, PPh₃, CNMe, CN^tBu, CNCy, HCl_(g) und PhHgCl.

Folgende Verbindungen wurden freundlicherweise von Arbeitskreismitgliedern zur Verfügung gestellt:

Dichlor-(5-methyl-furan-2-yl)boran, Dichlor(5-trimethylsilyl-thiophen-2-yl)boran und Dichlor(1-methyl-pyrrol-3-yl)boran (Dr. C. Hörl),^[199] [(η^5 -C₅Me₅)Fe(CO)₂]₂, IDipp,^[200]

CAAC^[190] und Li-Sand (K. Hammond), Na[BAr₄^F] (Dr. P. Brenner),^[201] K₂C₈,^[202] [^{Mes}NacNacMg]₂^[125] und [(Me₂S)CuCl]^[203] (Dr. P. Bissinger), Ti^{III}-Reagenz (Dr. J. Mies),^[124] CNMes, CNDipp und [(ITol)CuCl]^[204] (C. Werner), PMe₃, PⁱPr₃ und PCy₃.

6.2 Synthesen und Charakterisierungen

6.2.1 Heteroaromatische Eisenborylverbindungen

6.2.1.1 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{Fur})]$ (**101**)

Der anionische Eisenkomplex Na $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (130 mg, 0.48 mmol) wurde in Toluol suspendiert und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Lösung von Dichlor-(5-methyl-furan-2-yl)boran (78 mg, 0.48 mmol) in Toluol (2 mL) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde ca. 30 min in der Kälte und ca. eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei stellte sich eine Rotfärbung der Reaktionslösung ein und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte ein Signal bei $\delta = 96.5\text{ ppm}$ beobachtet werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und Extraktion des Rückstands mit Hexan wurde die erhaltene Lösung durch Zentrifugieren und Kanülieren von unlöslichen Bestandteilen getrennt. Durch Konzentration der Lösung und Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte **101** als roter Feststoff isoliert werden. Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Lagerung einer konzentrierten Lösung von **101** in Toluol bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Ausbeute: 130 mg (0.35 mmol, 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.56$ (s, 15H, C₅Me₅), 2.06 (s, 3H, OC₄H₂-5-Me), 5.87 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 3.29\text{ Hz}$, 1H, OC₄H₂-5-Me), 7.35 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 3.29\text{ Hz}$, 1H, OC₄H₂-5-Me) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 96.5\text{ ppm}$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 9.60$ (C₅Me₅), 13.92 (OC₄H₂-5-Me), 95.51 (C₅Me₅), 108.55 (OC₃H-3-CH), 123.05 (OC₃H-4-CH), 160.20 (OC₃H-5-CMe), 216.41 (CO) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2024, 1997, 1913\text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse [%]: berechnet für C₁₇H₂₀BO₃ClFe: C: 54.53, H: 5.38; gemessen: C: 54.25, H: 5.42.

6.2.1.2 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{Thio})]$ (**102**)

Der anionische Eisenkomplex $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (120 mg, 0.44 mmol) wurde in Toluol suspendiert und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Lösung von Dichlor(5-trimethylsilyl-thiophen-2-yl)boran (71 mg, 0.44 mmol) in Toluol (2 mL) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde ca. 30 min in der Kälte und ca. eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei stellte sich eine Rotfärbung der Reaktionslösung ein und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte ein Signal bei $\delta = 100.9$ ppm beobachtet werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und Extraktion des Rückstands mit Hexan wurde die erhaltene Lösung durch Zentrifugieren und Kanülieren von unlöslichen Bestandteilen getrennt. Durch Konzentration der Lösung und Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte **102** als oranger Feststoff isoliert werden. Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Lagerung einer konzentrierten Lösung von **102** in Toluol bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Ausbeute: 140 mg (0.39 mmol, 88%).

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.26$ (s, 9H, SiMe₃), 1.51 (s, 15H, C₅Me₅), 7.34 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 3.31$ Hz, 1H, SC₄H-3-H), 8.13 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.31$ Hz, 1H, SC₄H-4-H) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 100.9$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.15$ (SiMe₃), 9.63 (C₅Me₅), 95.83 (C₅Me₅), 135.90 (SC₃H-3-CH), 140.71 (SC₃H-4-CH), 151.31 (SC₃H-2-CSi), 216.62 (CO) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.35$ ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2025, 1998, 1914\text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{SBO}_2\text{SiClFe}$: C: 50.86, H: 5.84, S: 7.15; gemessen: C: 51.09, H: 6.09, S: 7.17.

6.2.1.3 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{Pyrr})]$ (**103**)

Der anionische Eisenkomplex $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (130 mg, 0.48 mmol) wurde in Toluol suspendiert und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Lösung von Dichlor(1-methyl-pyrrol-3-yl)boran (77 mg, 0.48 mmol) in Toluol (2 mL) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde ca. 30 min in der Kälte und ca. eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei stellte sich eine Rotfärbung der Reaktionslösung ein und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte ein Signal bei $\delta = 99.3$ ppm beobachtet werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum

und Extraktion mit Hexan wurde die Lösung durch Zentrifugieren und Kanülieren von unlöslichen Bestandteilen getrennt. Durch Konzentration der Lösung und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte **103** als roter Feststoff isoliert werden. Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Lagerung einer konzentrierten Lösung von **103** in Toluol bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Ausbeute: 100 mg (0.27 mmol, 56%).

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.63$ (s, 15H, C_5Me_5), 2.74 (s, 1H, $\text{NC}_4\text{H}_3\text{-1-Me}$), 6.31 (m, 1H, $\text{NC}_4\text{H}_3\text{-1-Me}$), 7.07 (m, 1H, $\text{NC}_4\text{H}_3\text{-1-Me}$), 7.23 (m, 1H, $\text{NC}_4\text{H}_3\text{-1-Me}$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 99.3$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.81$ (C_5Me_5), 35.21 (N-Me), 95.45 (C_5Me_5), 117.33 ($\text{NC}_3\text{H-4-CH}$), 123.10 ($\text{NC}_3\text{H-5-CH}$), 130.84 ($\text{NC}_3\text{H-2-CH}$), 217.44 (CO) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2025, 1992, 1922\text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NBO}_2\text{ClFe}$: C: 54.67, H: 5.67, N: 3.75; gemessen: C: 53.88, H: 5.70, N: 3.30.

6.2.1.4 Umsetzungen von **101** und **103** mit Reduktionsmitteln

Die Reaktionen von **101** und **103** wurden im *J. Young*-NMR-Rohr in ca. 1 mL der angegebenen Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen können **Tabelle 21** entnommen werden.

Experimentarteil

	101			103		
	Temp. [°C]	¹¹ B{ ¹ H} [ppm]	Äquivalente/ Beobachtung	Temp. [°C]	¹¹ B{ ¹ H} [ppm]	Äquivalente/ Beobachtung
Li (Benzol)	25	96.5	10:1/—	25	99.3	10:1/—
KC₈ (Benzol)	25	96.5	5:1/—	25	99.3	5:1/—
KC₈ (C ₅ H ₅ F)	25	96.5	5:1/—	25	99.3	5:1/—
KC₈ (Et ₂ O)	25	96.5	6:1/—	25	99.3	6:1/—
Ti^{III} (Toluol)	25	96.5	1:1/—	nicht durchgeführt		
Mg^IMg^I (Hexan)	25	96.5	0.5:1/—	nicht durchgeführt		
Li (DME)	-30	----	5:1/ Entfärbung	-30	----	3:1/ Entfärbung
KC₈ (THF)	-70	----	1:1/ Entfärbung	-70	----	1:1/ Entfärbung
Na[C₁₀H₈] (THF)	25	----	1:1/ Entfärbung	25	----	1:1/ Entfärbung

Tabelle 21: Übersicht zur Umsetzung von **101** und **103** mit Reduktionsmitteln.

Alle Umsetzungen in den weniger polaren Lösungsmitteln wie Hexan, Benzol, Fluorbenzol, Toluol, und Diethylether ließen keine Reaktion erkennen und im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum kann nur das jeweilige Eduktsignal beobachtet werden. Die Reaktionslösungen der Umsetzungen in den polaren Lösungsmitteln DME und THF entfärben sich nach Zugabe und im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum kann kein Signal detektiert werden. Die dabei entstandenen Feststoffe konnten in den gängigen Lösungsmitteln nicht mehr aufgenommen werden, so dass keine Zersetzungsprodukte ermittelt werden konnten.

6.2.1.5 Umsetzungen von **101** und **103** mit Halogenidabstraktionsmitteln

Die Reaktionen von **101** und **103** wurden im *J. Young*-NMR-Rohr in ca. 1 mL der angegebenen Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen können **Tabelle 22** entnommen werden.

Experimentalteil

	101			103		
	Temp. [°C]	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	Äquivalente/ Beobachtung	Temp. [°C]	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	Äquivalente/ Beobachtung
Na[BAr₄^F] (CH ₂ Cl ₂)	25	96.5	1:1/—	25	99.3	1:1/—
Na[BAr₄^F] (C ₅ H ₅ F)	25	96.5	3:1/—	25	99.3	3:1/—
Na[BAr₄^{Cl}] (CH ₂ Cl ₂)	25	96.5	1:1/—	25	99.3	1:1/—
Na[BAr₄^{Cl}] (C ₅ H ₅ F)	25	96.5	3:1/—	25	99.3	3:1/—
AlCl₃ (CH ₂ Cl ₂)	25	96.5	1:1/—	25	99.3	1:1/—
AlCl₃ (C ₅ H ₅ F)	25	96.5	3:1/—	25	99.3	3:1/—

Tabelle 22: Übersicht zur Umsetzung von **101** und **103** mit Halogenidabstraktionmitteln.

In allen Umsetzungen konnten im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils nur die Signale für die eingesetzten Edukte beobachtet und keine Farbänderung wahrgenommen werden. Eine Veränderung der Stöchiometrie zeigte ebenfalls keine Reaktion an.

6.2.1.6 Umsetzungen von **101** und **103** mit verschiedenen Lewis-Basen

Die Reaktionen von **101** und **103** wurden im Schlenkrohr in Toluol durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen können **Tabelle 23** entnommen werden.

Experimentaltteil

	101			103		
	Temp. [°C]	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	Äquivalente/ Beobachtung	Temp. [°C]	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	Äquivalente/ Beobachtung
3,5-Lutidin	-30	96.5	1:1/—	-30	99.3	1:1/—
IMe	-30	96.5	1:1/—	-30	99.3	1:1/—
PMe₃	-30	96.5	1:1/—	-30	99.3	1:1/—

Tabelle 23: Übersicht zur Umsetzung von **101** und **103** mit Lewis-Basen.

In keiner der Umsetzungen konnte eine Reaktion beobachtet werden, da im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur das Signal für das jeweilige Edukt detektiert und keine Farbänderung wahrgenommen wurde.

6.2.2 Lewis-Basen-Addukte des Dichloro-Eisenborylkomplexes **27** und deren Reaktivität

6.2.2.1 Übersicht zu Umsetzungen von **27** mit Lewis-Basen

Zu einer Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (**27**) (30 mg, 0.09 mmol) in 3 mL Toluol wurde bei 0 °C eine Lösung der entsprechenden Lewis-Base in 1 mL Toluol zugetropft (**Tabelle 24**). Nur bei den Umsetzungen mit 3,5-Lutidin, IMe und PMe₃ wurde eine Reaktion beobachtet.

Experimentaltteil

Lewis-Base	Ansatzgröße	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ [ppm]
3,5-Lutidin	0.1 mL, 0.09 mmol	20.6
2,6-Lutidin	0.1 mL, 0.09 mmol	94.9
IMe	8.8 mg, 0.09 mmol	11.3
<i>i</i> Bu	16.2 mg, 0.09 mmol	94.9
IMes	27.4 mg, 0.09 mmol	94.9
IDipp	35 mg, 0.09 mmol	94.9
PMe_3	85.3 mg, 0.09 mmol	12.7
P^iPr_3	14.4 mg, 0.09 mmol	94.9
PPh_3	23.6 mg, 0.09 mmol	94.9
PCy_3	25.2 mg, 0.09 mmol	94.9

Tabelle 24: Übersicht der Umsetzungen von **27** mit verschiedenen Lewis-Basen.

6.2.2.2 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2(\text{Lut})]$ (**106**)

Zu einer Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (**27**) (300 mg, 0.91 mmol) in 10 mL Toluol wurde bei 0 °C eine Lösung von 3,5-Lutidin (1.02 mL, 0.91 mmol) in 3 mL Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung wurde danach 20 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Niederschlag gebildet wird. Durch Abdekantieren des Lösungsmittels und Trocknung des Niederschlages im Hochvakuum konnte **106** als analysenreiner, gelber Feststoff isoliert werden. Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Einengen einer Lösung von **106** in Benzol bei Raumtemperatur in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 320 mg (0.73 mmol, 80%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.57$ (s, 6H, Lut- CH_3), 1.90 (s, 15H, CCH_3), 6.17 (s, 1H, Lut-4-*H*), 9.23 (s, 2H, Lut-2,6-*H*) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.6$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.11$ (CCH_3), 17.91 (Lut- CH_3), 97.04 (CCH_3), 133.99 (s, Lut-3,5-*C_q*), 140.99 (s, Lut-4-*C*), 142.09 (s, Lut-2,6-*C*), 221.46 (s, CO) ppm.

IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 1961, 1899$ ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $C_{19}H_{24}NBO_2Cl_2Fe$: C: 52.34, H: 5.55, N: 3.21; gemessen: C: 52.46, H: 5.63, N: 3.09.

6.2.2.3 Darstellung von $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)_2FeBCl_2(IME)]$ (**107**)

Zu einer Lösung von $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)_2FeBCl_2]$ (**27**) (380 mg, 1.16 mmol) in 10 mL Toluol wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von IMe (112 mg, 1.16 mmol) in 10 mL Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung wurde anschließend 20 min bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin auf ca. 5 mL eingengt. Nach Lagerung über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte **107** als gelber Feststoff isoliert werden. Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Einengen einer Lösung von **107** in Benzol bei Raumtemperatur in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 300 mg (0.71 mmol, 61%).

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.92$ (s, 15H, CCH_3), 3.72 (s, 6H, NCH_3), 5.46 (s, 2H, $NCHCHN$) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.3$ (s) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.18$ (CCH_3), 40.71 (NCH_3), 97.11 (CCH_3), 121.55 ($NCHCHN$), 222.05 (s, CO) ppm.

IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 1955, 1893$ ($\nu(CO)$) ($\nu(CO)$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $C_{17}H_{23}N_2BO_2Cl_2Fe$: C: 48.05, H: 5.46, N: 6.59; gemessen: C: 47.68, H: 5.96, N: 6.88.

6.2.2.4 Darstellung von $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)_2FeBCl_2(PMe_3)]$ (**108**)

Zu einer Lösung von $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)_2FeBCl_2]$ (**27**) (58.6 mg, 0.18 mmol) in 7 mL Toluol wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von PMe_3 (58.4 mg, 0.18 mmol) in 2 mL Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung wurde anschließend 20 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei diese sich gelb verfärbte. Danach wurde die Lösung auf ca. 3 mL eingengt. Nach Lagerung über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte **108** als gelber Feststoff isoliert werden. Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung von **108** in Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 260 mg (0.64 mmol, 85%).

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.05$ (d, 9H, PCH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 11.05$ Hz), 1.81 (s, 15H, CCH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.7$ (d, $^1J_{\text{B-P}} = 93.39$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.85$ (d, $^1J_{\text{C-P}} = 39.07$ Hz), 9.88 (CCH_3), 97.22 (CCH_3), 221.85 (s, CO) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.32$ (br) ppm.

IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 1972, 1901$ ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BO}_2\text{PCl}_2\text{Fe}$: C: 44.50, H: 5.97; gemessen: C: 43.93, H: 6.22.

6.2.2.5 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{Lut})][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (**109**)

106 (50 mg, 0.12 mmol) wurde in der Glovebox in 2 mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (71 mg, 0.12 mmol) umgesetzt. Nach gutem Durchmischen für ca. 5 min wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und die Lösung mit wenig Hexan überschichtet. Durch Lagerung dieser Mischung bei -35 °C über Nacht konnten gelbe Kristalle von **109** erhalten werden.

Ausbeute: 60 mg (0.06 mmol, 50%).

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.92$ (s, 15H, CCH_3), 2.53 (s, 6H, Lut- CH_3), 6.97 (m, 4H, BAr_4^{Cl} -4- H), 7.03 (s, 1H, Lut-4- H), 7.03 (m, 8H, BAr_4^{Cl} -2,6- H), 8.31 (s, 2H, Lut-2,6- H) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -7.9$ (s, BAr_4^{Cl}), 95.9 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 10.17$ (s, CCH_3), 18.99 (s, Lut- CH_3), 100.10 (s, CCH_3), 123.40 (s, BAr_4^{Cl} -4- C), 128.66 (s, Lut-3,5- C), 133.26 (m, BAr_4^{Cl} -3,5- C), 133.43 (m, BAr_4^{Cl} -2,6- C), 165.10 (q, BAr_4^{Cl} -1- C , $^1J_{\text{C-B}} = 49.58$ Hz), 212.46 (s, CO) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2011, 1965$ ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{NB}_2\text{O}_2\text{Cl}_9\text{Fe}$: C: 51.89, H: 3.65, N: 1.41; gemessen: C: 51.63, H: 3.61, N: 1.32

6.2.2.6 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{IMe})][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (**110**)

107 (40 mg, 0.09 mmol) wurde in der Glovebox in 2 mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (57 mg, 0.09 mmol) umgesetzt. Nach gutem Durchmischen für ca. 5 min wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und die Lösung mit wenig Hexan überschichtet. Durch Lagerung dieser Mischung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht konnten gelbe Kristalle von **110** erhalten werden.

Ausbeute: 30 mg (0.03 mmol, 32%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.91$ (s, 15H, CCH_3), 3.65 (s, 6H, NCH_3), 6.99 (m, 4H, BAr_4^{Cl}), 7.02 (s, 2H, NCHCHN), 7.04 (m, 8H, BAr_4^{Cl}) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -7.9$ (s, BAr_4^{Cl}), 107.8 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 10.15$ (s, CCH_3), 36.44 (s, NCH_3), 100.78 (s, CCH_3), 123.37 (s, $\text{BAr}_4^{\text{Cl}}\text{-4-C}$), 123.63 (s, NCHCHN), 133.27 (m, $\text{BAr}_4^{\text{Cl}}\text{-3,5-C}$), 133.43 (m, $\text{BAr}_4^{\text{Cl}}\text{-2,6-C}$), 165.03 (q, $\text{BAr}_4^{\text{Cl}}\text{-1-C}$, $^1J_{\text{C-B}} = 49.52$ Hz), 212.95 (s, CO) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2006, 1959$ ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{B}_2\text{O}_2\text{Cl}_9\text{Fe}$: C: 50.03, H: 3.58, N: 2.85; gemessen: C: 49.95, H: 3.57, N: 2.79.

6.2.2.7 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{PMe}_3)][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (**111**)

108 (30 mg, 0.07 mmol) wurde in der Glovebox in 2 mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (46 mg, 0.07 mmol) umgesetzt. Nach gutem Durchmischen für ca. 5 min wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und die Lösung mit wenig Hexan überschichtet. Durch Lagerung dieser Mischung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht konnten gelbe Kristalle von **111** erhalten werden.

Ausbeute: 30 mg (0.03 mmol, 44%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.72$ (d, 9H, PCH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 11.95$ Hz), 1.88 (s, 15H, CCH_3), 7.01 (m, 4H, $\text{BAr}_4^{\text{Cl}}\text{-4-H}$), 7.04 (m, 8H, $\text{BAr}_4^{\text{Cl}}\text{-2,6-H}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -7.9$ (s, BAr_4^{Cl}), 110.0 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.82$ (d, PCH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 42.01$ Hz), 10.16 (s, CCH_3), 101.77 (s, CCH_3), 123.49 (s, $\text{BAr}^{\text{Cl}}_4\text{-4-C}$), 133.33 (m, $\text{BAr}^{\text{Cl}}_4\text{-3,5-C}$), 133.51 (m, $\text{BAr}^{\text{Cl}}_4\text{ 2,6 C}$), 165.09 (q, $\text{BAr}^{\text{Cl}}_4\text{-1-C}$, $^1J_{\text{C-B}} = 49.61$ Hz), 213.38 (s, CO) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -14.48$ (br) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1965, 1913$ ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{O}_2\text{PCL}_9\text{Fe}$: C: 48.58, H: 3.76; gemessen: C: 49.11, H: 3.74.

6.2.2.8 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCLut}_2][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (**113**)

Im *J. Young*-NMR-Rohr wurde eine Lösung von **109** (20 mg, 0.02 mmol) in 1 mL Dichlormethan mit 3,5-Lutidin (2.30 μL , 0.02 mmol) versetzt. Aus dieser Lösung konnten einmalig gelbe Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse durch langsames Einengen der Lösung bei -35 °C erhalten werden. Die Verbindung konnte nicht vollständig charakterisiert werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.28 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = -7.9$ (s, BAr_4^{Cl}), $\delta = 23.6$ (s).

6.2.2.9 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCL}(\text{PMe}_3)_2][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (**114**)

Im *J. Young*-NMR-Rohr wurde eine Lösung von **111** (20 mg, 0.02 mmol) in 1 mL Dichlormethan mit PMe_3 (6.5 mg, 0.02 mmol) versetzt. Aus dieser Lösung konnten gelbe Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse durch Überschichten mit wenig Hexan und Lagerung bei -35 °C erhalten werden. Aufgrund von Nebenprodukten konnte die Verbindung nicht vollständig charakterisiert werden.

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.82$ (s), 1.83(s), 1.86(s), 1.87(s), 1.91(s), 1.93(s), 5.33 (s), 7.02 (t), 7.06 (m) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -7.01$ (s, BAr_4^{Cl}), $\delta = 12.8$ (d).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -4.68$ (br), 27.82 (s), 28.33 (s) ppm.

6.2.2.10 Umsetzungen von **108** mit KC_8

Eine Lösung von **108** (20 mg, 0.049 mmol) in 1 mL THF wurde mit KC_8 (6.6 mg, 0.049 mmol) bei Raumtemperatur in der Glovebox versetzt. Nach Filtration konnte eine Entfärbung der gelben Reaktionslösung beobachtet werden. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum konnte kein Signal detektiert werden und der dabei entstandene Feststoff konnte in den gängigen Lösungsmitteln nicht mehr aufgenommen werden, so dass keine Zersetzungsprodukte identifiziert werden konnten.

6.2.2.11 Umsetzungen von **108** mit $\text{Mg}^{\text{I}}\text{Mg}^{\text{I}}$

Eine Lösung von **108** (20 mg, 0.049 mmol) in 1 mL Et_2O wurde mit $\text{Mg}^{\text{I}}\text{Mg}^{\text{I}}$ (6.6 mg, 0.025 mmol) bei Raumtemperatur im *J. Young*-NMR Rohr umgesetzt. Nach Filtration konnte eine Entfärbung der gelben Reaktionslösung beobachtet werden. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum konnte kein Signal detektiert werden und keine Zersetzungsprodukte identifiziert werden.

6.2.2.12 Umsetzungen von **107** mit KC_8

Eine Lösung von **107** (20 mg, 0.047 mmol) in 1 mL THF wurde mit KC_8 (6.4 mg, 0.047 mmol) bei Raumtemperatur in der Glovebox versetzt. Die gelbe Reaktionslösung entfärbte sich und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum konnte kein Signal beobachtet werden. Der dabei entstandene Feststoff konnte in den gängigen Lösungsmitteln nicht mehr aufgenommen werden, so dass keine Zersetzungsprodukte identifiziert werden konnten.

6.2.2.13 Umsetzungen von **107** mit $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$

Eine Lösung von **107** (20 mg, 0.047 mmol) in 1 mL THF wurde mit 0.14 mL einer 0.33 M-Lösung $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ (0.047 mmol) bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Nach Filtration der Reaktionslösung konnte im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum kein Signal detektiert werden. Aufgrund von Zersetzung wurde der Ansatz verworfen.

6.2.2.14 Umsetzungen von **107** mit KC_8

Eine Lösung von **107** (20 mg, 0.047 mmol) in 1 mL Et_2O wurde mit KC_8 (6.4 mg, 0.047 mmol) bei Raumtemperatur in der Glovebox versetzt. Die gelbe Farbe der Reaktionslösung blieb erhalten und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum konnte nur das Signal von **107** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 11.3$ (s) ppm.

6.2.2.15 Umsetzungen von **107** mit $\text{Mg}^{\text{I}}\text{Mg}^{\text{I}}$

Eine Lösung von **107** (20 mg, 0.047 mmol) in 1 mL Benzol wurde mit $\text{Mg}^{\text{I}}\text{Mg}^{\text{I}}$ (16.8 mg, 0.024 mmol) bei Raumtemperatur im *J. Young*-NMR-Rohr versetzt. Die gelbe Reaktionslösung blieb erhalten und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum konnte nur das Signal von **107** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 11.3$ (s) ppm.

6.2.2.16 Umsetzungen von **107** mit Ti^{III}

Eine Lösung von **107** (20 mg, 0.047 mmol) in 1 mL Toluol wurde mit Ti^{III} (27 mg, 0.047 mmol) bei Raumtemperatur im *J. Young*-NMR-Rohr versetzt. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum konnte nur das Signal von **107** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 11.3$ (s) ppm

6.2.2.17 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{NC}_5\text{H}_3\text{-3,5-Me})\}]_2$ (**115**)

Eine Lösung von **106** (60 mg, 0.14 mmol) in 10 mL Et_2O wurde mit KC_8 (200 mg, 1.48 mmol) bei Raumtemperatur in der Glovebox umgesetzt und 20 min gerührt. Die gelbe Reaktionslösung färbte sich dabei orange und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum konnte ein Signal bei $\delta = 66$ ppm beobachtet werden. Nach Filtration der Reaktionslösung und Entfernen des Lösungsmittels wurde **115** als oranger Feststoff isoliert. Geeignete Kristalle zur

Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Lösung von **115** in Et₂O bei -35 °C in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 39.7 mg (0.049 mmol, 69%).

¹H-NMR (500.1 MHz, *d*₁₀-Et₂O): δ = 1.67 (s, 6H, C^{3,5}CH₃), 1.73 (s, 6H, C^{3,5}CH₃), 1.83 (s, 30H, Cp-CCH₃), 3.14 (s, 2H, C⁴H), 6.73 (s, 2H, C^{2,6}H), 7.10 (s, 2H, C^{2,6}H) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, *d*₁₀-Et₂O): δ = 66 ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, *d*₁₀-Et₂O): δ = 10.13 (Cp-CCH₃), 20.77 (C^{3,5}CH₃), 21.48 (C^{3,5}CH₃), 47.44 (C⁴), 96.09 (C^{3,5}), 96.14 (C^{3,5}), 98.23 (Cp-CCH₃), 128.79 (C^{2,6}), 129.58 (C^{2,6}), 216.0 (CO) ppm.

IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ = 1998 (br), 1934 (br), 1901 (br), 1759 (br) (ν(CO)) cm⁻¹.

Elementaranalyse [%]: berechnet für C₃₈H₄₈N₂B₂O₄Cl₂Fe₂: C: 56.98, H: 6.04, N: 3.50; gemessen: C: 56.66, H: 5.83, N: 3.48.

6.2.3 Isonitril-insertierte-Eisenborylkomplexen und deren Reaktivität

6.2.3.1 Darstellung von [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂Fe{(CNMe)BCl₂}] (**117**)

Im Schlenkrohr wurde [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂FeBCl₂] (**27**) (200 mg, 0.88 mmol) in 10 mL Toluol auf -78 °C gekühlt und eine ebenfalls auf -78 °C gekühlte Lösung von Methylisonitril (36.2 mg, 0.88 mmol) in 5 mL Toluol unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über eine Stunde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die ehemals orange Lösung gelb färbt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration abgetrennt und die Lösung im Hochvakuum auf ca. 3 mL eingeeengt. Nach Lagerung bei -30 °C über Nacht konnte **117** als gelber Feststoff bei tiefen Temperaturen isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **117** in Hexan bei -35 °C in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 115 mg (0.31 mmol, 35%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.47 (s, 15H, CCH₃), 2.99 (s, 3H, CNCH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = -5.1 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.73$ (CCH_3), 36.97 (CNCH_3), 100.40 (CCH_3), 214.51 (CO) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2019$ (br), 1971 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} und 1940 ($\nu(\text{CN})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NBO}_2\text{Cl}_2\text{Fe}$: C: 45.46, H: 4.91, N: 3.79; gemessen: C: 46.44, H: 4.91, N: 3.86.

6.2.3.2 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\{\text{CN}^t\text{Bu}\}\text{BCl}_2\}]$ (**118**)

Im Schlenkrohr wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (**27**) (307 mg, 0.93 mmol) in 10 mL Toluol auf -78°C gekühlt und eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von *tert*-Butylisocyanid (77.6 mg, 0.93 mmol) in 5 mL Toluol unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über eine Stunde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die ehemals orange Lösung gelb färbt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration abgetrennt und die Lösung im Hochvakuum auf ca. 3 mL eingedunstet. Nach Lagerung bei -30°C über Nacht konnte **118** als gelber Feststoff bei tiefen Temperaturen isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **118** in Toluol bei -35°C in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 271 mg (0.66 mmol, 71%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.44$ (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1.51 (s, 15H, CCH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.3$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.76$ (CCH_3), 28.48 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 61.29 (NCCH_3), 100.67 (CCH_3), 216.68 (CO), 221.73 ($\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2017$ (br), 1969 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} und 1938 ($\nu(\text{CN})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NBO}_2\text{Cl}_2\text{Fe}$: C: 49.57, H: 5.87, N: 3.40; gemessen: C: 49.81, H: 6.06, N: 3.35.

6.2.3.3 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\{\text{CNCy}\}\}\text{BCl}_2\}]$ (**119**)

Im Schlenkrohr wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (**27**) (333 mg, 1.01 mmol) in 10 mL Toluol auf -78°C gekühlt und eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von Cyclohexylisocyanid (111 mg, 1.01 mmol) in 5 mL Toluol unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde

über eine Stunde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die ehemals orange Lösung gelb färbte. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration abgetrennt und die Lösung im Hochvakuum auf ca. 3 mL eingengt. Nach Lagerung bei -30 °C über Nacht konnte **119** als gelber Feststoff bei tiefen Temperaturen isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **119** in Hexan bei -35 °C in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 268 mg (0.62 mmol, 61%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.22\text{--}1.91$ (s, 10H, NCy) 1.50 (s, 15H, CCH_3), 3.72 (s, 1H, NCy) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.3$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.77$ (CCH), 24.23 (NCy), 25.52 (NCy), 31.45 (NCy), 64.12 (NCy), 100.40 (CCH_3), 215.32 (CO) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2015$ (br), 1967 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} und 1934 ($\nu(\text{CN})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{NBO}_2\text{Cl}_2\text{Fe}$: C: 52.10, H: 5.98, N: 3.20; gemessen: C: 52.53, H: 6.13, N: 3.34.

6.2.3.4 Umsetzungen von **27** mit CNMes zu **122**

Im Schlenkrohr wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (**27**) (172 mg, 0.52 mmol) in 5 mL Toluol auf -78 °C gekühlt und eine ebenfalls auf -78 °C gekühlte Lösung von Mesitylisonitril (75.7 mg, 0.52 mmol) in 3 mL Toluol unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über eine Stunde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die orange Lösung kaum verfärbt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration abgetrennt und die Lösung im Hochvakuum auf ca. 3 mL eingengt. Nach Lagerung bei -30 °C über Nacht konnte **119** als gelber Feststoff bei tiefen Temperaturen isoliert werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan, Benzol und Toluol, sowie deren Lösungsmittelgemischen wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}]\{(\text{CO})(\text{BCl}_2)(\text{CyNC})\}\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}$ (**122**) erhalten.

Ausbeute: 151 mg (0.33 mmol, 63%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.48$ (s, 15H, CCH_3), 2.11 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{para}}$), 2.34 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{ortho}}$), 6.70 (s, 2H, $(\text{CH})_{\text{meta}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.4$ ppm.

6.2.3.5 Übersicht zu Umsetzungen von **123** mit Isonitrilen

In einem *J. Young*-NMR-Rohr wurde **123** (10 mg, 0.02 mmol) in ca. 0.6 mL Toluol gelöst und mit verschiedenen Isonitrilen umgesetzt. Nur für die Reaktion mit Methylisonitril konnte eine Umsetzung beobachtet werden (**Tabelle 25**).

Isonitril	Ansatzgröße	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ [ppm]
CNMe	1 mg, 0.02 mmol	-6.4
CN ^t Bu	2 mg, 0.02 mmol	112
CNCy	2.6 mg, 0.02 mmol	112
CNMe _s	3.5 mg, 0.02 mmol	112
CNDipp	4.54 mg, 0.02 mmol	112

Tabelle 25: Übersicht zur Umsetzung von **123** mit Isonitrilen.

6.2.3.6 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\{\text{CNMe}\}\text{BCl}(\text{Mes})\}]$ (**124**)

Im Schlenkrohr wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{Mes})]$ (**123**) (200 mg, 0.49 mmol) in 10 mL Toluol auf -78 °C gekühlt und eine ebenfalls auf -78 °C gekühlte Lösung von Methylisonitril (19.9 mg, 0.49 mmol) in 4 mL Toluol unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über eine Stunde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die orange Lösung gelb färbte. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. **124** konnte als gelber Feststoff isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **124** in Diethylether bei -35 °C in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 144 mg (0.39 mmol, 80%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.33$ (s, 15H, CCH_3), 2.28 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{para}}$), 2.84 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_{\text{ortho}}$), 3.42 (s, 3H, NCH_3), 6.94 (br, 2H, $\text{C}(\text{CH})_{\text{meta}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.4$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.61$ (CCH), 21.36 (C(CH₃)_{para}), 23.49 (C(CH₃)_{ortho}), 39.44 (NCH₃), 97.60 (CCH₃), 127.96 (C(C)_{meta}), 128.18 (C(C)_{ortho}), 135.28 (C(C)_{para}), 140.33 (C_{ipso}), 214.70 (CO), 215.28 (CO) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2017$ (br), 1967 (br) (v(CO)) cm^{-1} und 1930 (v(CN)) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NBO}_2\text{Cl}_2\text{Fe}$: C: 60.90, H: 6.44, N: 3.09; gemessen: C: 61.21, H: 6.44, N: 3.52.

6.2.3.7 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\{\text{CN}^t\text{Bu}\}\text{BBr}_2\}]$ (**125**)

Im Schlenkrohr wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBBr}_2]$ (**29**) (186 mg, 0.45 mmol) in 5 mL Toluol auf -78°C gekühlt und eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von *tert*-Butylisonitril (37.2 mg, 0.45 mmol) in 2 mL Toluol unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über eine Stunde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die ehemals rote Lösung gelb färbte. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration abgetrennt und die Lösung im Hochvakuum auf ca. 3 mL eingengt. Nach Lagerung bei -30°C über Nacht konnte **125** als gelber Feststoff bei tiefen Temperaturen isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **125** in Hexan bei -35°C in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 110 mg (0.22 mmol, 49%).

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.44$ (s, 9H, NC(CH 1.52 (s, 15H, CCH₃) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -16.1$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.92$ (CCH₃), 28.30 (NC(CH₃)₃), 61.75 (NCCH), 100.81 (CCH₃), 216.45 (CO) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2019$ (br), 1971 (br) (v(CO)) cm^{-1} und 1919 (v(CN)) cm^{-1} .

6.2.3.8 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\{\text{CNCy}\}\text{BF}_2\}]_2$ (**126**)

Im Schlenkrohr wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBF}_2]$ (**25**) (309.1 mg, 1.04 mmol) in 10 mL Toluol auf -78°C gekühlt und eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von Cyclohexylisonitril (115.2 mg, 1.04 mmol) in 5 mL Toluol unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über eine Stunde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die ehemals rote Lösung

gelb färbte. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration abgetrennt und die Lösung im Hochvakuum auf ca. 3 mL eingengt. Nach Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht wurde das Lösungsmittel vollständig im Hochvakuum entfernt und die zurückbleibende Substanz mit Hexan versetzt. Nach dem Entfernen des Hexans im Hochvakuum wurde der Rückstand mit Dichlormethan gelöst und filtriert. Zum Filtrat wurde anschließend Diethylether zugegeben, wobei ein gelber Feststoff aus der Reaktionslösung ausfällt. Nach Abdekantieren der Lösung und Trocknung im Hochvakuum konnte **125** als gelber Feststoff isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **125** in dem Lösungsmittelgemisch Toluol/Diethylether bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 140 mg (0.17 mmol, 33%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.34$ (br, 2H, NCy), 1.50 (s, 15H, CCH_3), 1.52 (m, 6H, NCy), 1.93 (m, 6H, NCy), 2.20 (m, 2H, NCy), 2.82 (m, 2H, NCy), 3.33 (m, 2H, NCy), 4.11 (s, 2H, NCy) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.6$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.73$ (CCH), 26.03 (NCy), 26.40 (NCy), 31.55 (NCy), 32.24 (NCy), 78.35 (NCy), 97.40 (CCH_3), 215.76 (NCy), 215.92 (NCy), 217.42 (CO) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2009$ (br), 1950 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} und 1930 ($\nu(\text{CN})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{B}_2\text{O}_4\text{F}_4\text{Fe}_2$: C: 56.34, H: 6.47, N: 3.46; gemessen: C: 56.40, H: 6.38, N: 3.35.

6.2.3.9 Reversibilität der Reaktion von **27** zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\{\text{CN}^t\text{Bu}\}\text{BCl}_2\}]$ (**118**)

Im *J. Young*-NMR-Rohr wurde **118** für vier Stunden auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Direkt im Anschluss daran gemessene NMR-Spektren zeigten die Dissoziation der Verbindung zu **27** und dem freien Isonitril CN^tBu , sowie Zersetzung von **27** zu Fp_2^* .

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.88$ (t, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1.43 (s, 15H, CCH_3), 1.61 (s, Fp_2^*) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 94.9$ ppm.

Zu einer Lösung von **118** (20 mg, 0.05 mmol) in Benzol wurde Tris(pentafluorphenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_5\text{F}_5)_3$) (24.9 mg, 0.05 mmol) gegeben. Im ^1H - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten die Verbindungen **27** und $(\text{C}_5\text{F}_5)_3\text{B}-\text{CN}^t\text{Bu}$ identifiziert werden.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.70$ (t, 9H, CN^tBu), 1.43 (s, 15H, CCH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -21.8$ (s, $(\text{C}_5\text{F}_5)_3\text{B}-\text{CN}^t\text{Bu}$), 94.9 (s, Fp^*-BCl_2) ppm.

6.2.3.10 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{(\text{CHN}^t\text{Bu})\text{BCl}_3\}]$ (**127**)

Im Schlenk Kolben wurde **118** (50 mg, 0.12 mmol) in ca. 50 mL Hexan gelöst und unter Rühren wurde gasförmige HCl in die Lösung eingeleitet. Aus der gelben Reaktionslösung fiel ein gelber Feststoff aus, wodurch diese deutlich klarer wurde. Nach Abdekantieren des restlichen Hexans konnte **127** als gelber Feststoff isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Einengen einer gesättigten Lösung von **127** in Toluol bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 31 mg (0.07 mmol, 59%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.20$ (s, 15H, CCH_3), 1.97 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 12.36 (s, 1H, CHN) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.5$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.73$ (CCH), 32.51 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 64.39 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 99.37 (CCH_3), 127.96 ($\text{C}(\text{C})_{\text{meta}}$), 128.18 ($\text{C}(\text{C})_{\text{ortho}}$), 135.28 ($\text{C}(\text{C})_{\text{para}}$), 140.33 (C_{ipso}), 214.34 (CO), 234.6 (CHN) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2025$ (br), 1968 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} und 1948 ($\nu(\text{CN})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NBO}_2\text{Cl}_2\text{Fe}$: C: 45.54, H: 5.62, N: 3.12; gemessen: C: 46.21, H: 6.00, N: 3.05.

6.2.3.11 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{(\text{CN}^t\text{Bu})\text{BCl}_2\}]$ (**118**) mit $\text{Na}[\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]$

In einem J. Young-NMR-Rohr wurde **118** (10 mg, 0.024 mmol) in 0.5 mL Dichlormethan gelöst und mit $\text{Na}[\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]$ (15 mg, 0.024 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei rot. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = -7.70$ (s, BAr_4^{Cl}), -1.41 (s), 64.2 (s) ppm.

6.2.3.12 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{(\text{CN}^t\text{Bu})\text{BCl}_2\}]$ (**118**) mit AlCl_3

In einem *J. Young*-NMR-Rohr wurde **118** (10 mg, 0.024 mmol) in 0.5 mL Fluorbenzol gelöst und mit AlCl_3 (3.2 mg, 0.024 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei rot. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$): $\delta = 0.76$ (s), 64.1 (s), 94.9 (s) ppm.

Im Schlenkrohr wurde **118** (30 mg, 0.07 mmol) in 5 mL Dichlormethan gelöst und mit AlCl_3 (9.7 mg, 0.07 mmol) bei -78° versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei rot. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 40.3$ (s), 49.3 (s), 64.2 (s) ppm.

6.2.3.13 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{(\text{CNMe})\text{BCl}(\text{Mes})\}]$ (**124**) mit AlCl_3

In einem *J. Young*-NMR-Rohr wurde **124** (10 mg, 0.027 mmol) in 0.5 mL Dichlormethan gelöst und mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (16.7 mg, 0.027 mmol) versetzt, wobei eine Farbänderung von rot nach gelb beobachtet wurde. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = -7.62$ (s), 39.1 (s) ppm.

6.2.3.14 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{(\text{CNMe})\text{BCl}(\text{Mes})\}]$ (**124**) mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$

In einem *J. Young*-NMR-Rohr wurde **124** (10 mg, 0.027 mmol) in 0.5 mL Dichlormethan gelöst und mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (16.7 mg, 0.027 mmol) versetzt, wobei eine Farbänderung von rot nach gelb beobachtet wurde. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 38.6$ (s) ppm.

Die identische Reaktion in Et_2O zeigt keine Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Durch Lagerung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ in der Glovebox konnten rote Kristalle von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}[(\text{CNMe})\text{BMes}]]\{[(\text{Mes})\text{ClB}(\text{MeNC})]\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}\}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]\text{ } \mathbf{131}$ geeignet zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden

6.2.4 Oxidatives Additionsprodukt von **27** und $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

6.2.4.1 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BCl})\text{Pt}(\text{Cl})(\text{PCy}_3)]$ (**132**)

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$ (**27**) (50 mg, 0.11 mmol) wurde in 2 mL Benzol gelöst und mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (86.9 mg, 0.11 mmol) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde für fünf Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Durch dreimaliges Extrahieren mit je 3 mL Hexan wurden Nebenprodukte entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mit 2 mL Benzol wieder aufgenommen. Durch langsames Einengen konnten aus dieser Lösung gelbe Kristalle von **132** erhalten werden.

Ausbeute: 72.4 mg (0.09 mmol, 82%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.14\text{--}2.12$ (30H, PCy_3), 1.66 (s, 15H, CCH_3), 2.92 (m, 3H, PCH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 107.4$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.1$ (CCH), 27.0 (PCy_3), 27.8 (PCy_3), 30.6 (PCy_3), 34.4 (PCy_3), 98.1 (CCH_3), 167.6 ($\mu\text{-CO}$), 205.9 (CO) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 56.55$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 4864$ Hz) ppm.

IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 1978$ (br), 1913 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{BO}_2\text{PCl}_2\text{FePt}(\text{+C}_6\text{H}_6)$: C: 49.00, H: 6.16; gemessen: C: 50.08 H: 6.20.

6.2.5 Reaktivität anionischer Boridkomplexe gegenüber Münzmetallverbindungen

6.2.5.1 Darstellung von (CAAC)CuCl

Kupferchlorid (150 mg, 1.51 mmol) wurde in 5 mL THF bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde CAAC (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) (432.5 mg, 1.51 mmol) in 10 mL THF langsam zugetropft. Aus der Reaktionslösung fiel (CAAC)CuCl als weißer Feststoff aus. Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer benzolischen Lösung durch langsames Einengen bei Raumtemperatur erhalten werden.

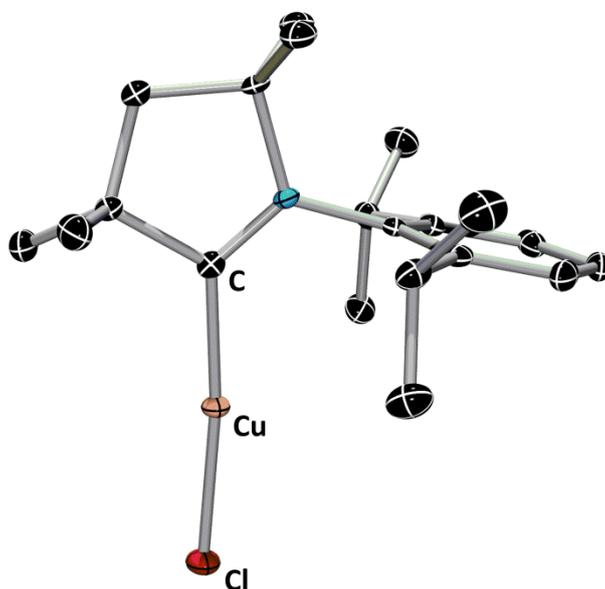


Abbildung 68: Molekülstruktur von (CAAC)CuCl. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Ausbeute: 518.3 mg (1.45 mmol, 96%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.78 (s, 6H, CH_3), 1.06 (d, 6H, CH_3), 1.18 (s, 6H, CH_3), 1.34 (s, 2H, CH_2), 1.39 (d, 6H, CH_3), 2.65 (m, 2H, CH), 6.98 (s, 2H, CH_{Dipp}), 7.11 (s, 1H, CH_{Dipp}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 22.4 (CCH_3)₂, 27.2 (CCH_3)₂, 28.6 (CCH_3)₂, 28.3 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)$)₂, 29.3 (CCH_3)₂, 49.1 (CH_2), 53.9 ($\text{CC}(\text{CH}_3)$)₂, 80.9 ($\text{NC}(\text{CH}_3)$)₂, 124.9 (C_{meta}), 130.1 (C_{para}), 134.4 (C_{ipso}), 145.3 ppm (C_{ortho}), 249.6 (CCu) ppm.

6.2.5.2 Darstellung von (CAAC)AgCl

Silberchlorid (150 mg, 1.05 mmol) wurde in 5 mL THF bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lichtgeschützt vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde CAAC (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) (298.8 mg, 1.05 mmol) in 10 mL THF langsam zugetropft. Aus der Reaktionslösung fiel (CAAC)AgCl als weißer Feststoff aus. Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer benzolischen Lösung durch langsames Einengen bei Raumtemperatur erhalten werden.

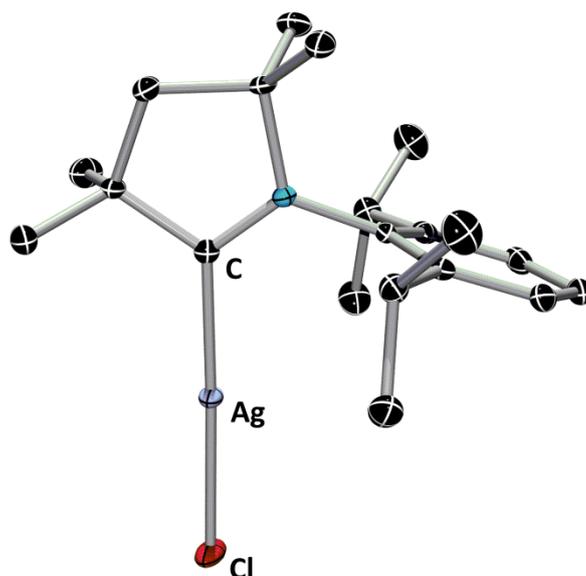


Abbildung 69: Molekülstruktur von (CAAC)AgCl. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Ausbeute: 428.8 mg (1.00 mmol, 95%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.74$ (s, 6H, CH_3), 0.98 (s, 6H, CH_3), 1.02 (d, 6H, CH_3), , 1.27 (s, 2H, CH_2), 1.31 (d, 6H, CH_3), 2.56 (m, 2H, CH), 6.93 (s, 2H, CH_{Dipp}), 7.07 (s, 1H, CH_{Dipp}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.5$ (CCH_3)₂, 27.2 (CCH_3)₂, 27.9 (CCH_3)₂, 28.7 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 29.2 (CCH_3)₂, 54.1 (CH_2), 61.6 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 82.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 125.1 (C_{meta}), 130.2 (C_{para}), 134.5 (C_{ipso}), 145.2 ppm (C_{ortho}), 257.2 (CAg) ppm.

6.2.5.3 Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{CuCAAC}\}]$ (**134**)

Zu einer Suspension von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^2\text{-B})][\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) (30 mg, 0.047mmol) in 1 mL Toluol wurde (CAAC)CuCl (18 mg, 0.047 mmol) gegeben und für 30 min gut

durchmischt. Die Reaktionslösung färbte sich intensiv gelb und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 213$ ppm beobachtet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung eingengt und bei -35 °C in der Glovebox gelagert. Nach zwölf Stunden wurde **134** in Form von gelben Kristallen erhalten.

Ausbeute: 25.4 mg (0.036 mmol, 77%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.96$ (s, 6H, CH_3), 1.13 (d, 6H, CH_3), 1.45 (d, 6H, CH_3), 1.52 (s, 2H, CH_2), 1.66 (s, 6H, CH_3), 3.03 (m, 2H, CH), 4.37 (s, 10H, C_5H_5), 6.98 (s, 2H, CH_{Dipp}), 7.03 (s, 1H, CH_{Dipp}) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 213$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.5$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 30.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 50.1 (CH_2), 56.5 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 81.4 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 82.1 (s, C_5H_5), 125.4 (C_{meta}), 129.9 (C_{para}), 136.1 (C_{ipso}), 146.1 ppm (C_{ortho}), 229.6 (s, CO) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1958$ (br), 1928 (br), 1863 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NBO}_4\text{Mn}_2\text{Cu}$: C: 57.36, H: 5.80, N: 1.87; gemessen: C: 57.69, H: 5.89, N: 1.87.

6.2.5.4 Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{AgCAAC}\}]$ (**135**)

Zu einer Suspension von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^2\text{-B})][\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) (30 mg, 0.047 mmol) in 1 mL Toluol wurde $(\text{CAAC})\text{AgCl}$ (18 mg, 0.047 mmol) gegeben und für 30 min gut durchmischt. Die Reaktionslösung färbte sich intensiv gelb und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 211$ ppm beobachtet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung eingengt und bei -35 °C in der Glovebox gelagert. Nach zwölf Stunden wurde **135** in Form von gelben Kristallen erhalten.

Ausbeute: 29.8 mg (0.040 mmol, 85%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.88$ (s, 6H, CH_3), 1.09 (d, 6H, CH_3), 1.39 (d, 6H, CH_3), 1.45 (s, 2H, CH_2), 1.49 (s, 6H, CH_3), 2.81 (m, 2H, CH), 4.42 (s, 10H, C_5H_5), 6.97 (s, 2H, CH_{Dipp}), 7.05 (s, 1H, CH_{Dipp}) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 211$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.0$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 49.3 (CH_2), 55.8 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 81.4 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 83.1 (s, C_5H_5), 125.3 (C_{meta}), 130.1 (C_{para}), 135.4 (C_{ipso}), 145.5 ppm (C_{ortho}); 229.2 (s, CO) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1915$ (br), 1875 (br), 1862 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NBO}_4\text{Mn}_2\text{Ag}$: C: 53.99, H: 5.46, N: 1.85; gemessen: C: 54.66, H: 5.41, N: 2.08.

6.2.5.5 Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^3\text{-B})\{\text{AuCAAC}\}$ (**136**)

Zu einer Suspension von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^2\text{-B})\}[\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) (30 mg, 0.047 mmol) in 1 mL Toluol wurde $(\text{CAAC})\text{AuCl}$ (30 mg, 0.047 mmol) gegeben und für 30 min gut durchmischt. Die Reaktionslösung färbte sich intensiv rot und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 216$ ppm beobachtet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung eingengt und bei -35°C in der Glovebox gelagert. Nach zwölf Stunden wurde **136** in Form von gelben Kristallen erhalten.

Ausbeute: 22.0 mg (0.026 mmol, 46%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.88$ (s, 6H, CH_3), 1.11 (d, 6H, CH_3), 1.45 (d, 6H, CH_3), 1.50 (s, 2H, CH_2), 1.61 (s, 6H, CH_3), 2.78 (m, 2H, CH), 4.51 (s, 10H, C_5H_5), 7.00 (s, 2H, CH_{Dipp}), 7.11 (s, 1H, CH_{Dipp}) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 216$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.2$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 ($\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$), 29.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 50.1 (CH_2), 54.8 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 81.0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 82.5 (s, C_5H_5), 125.3 (C_{meta}), 130.0 (C_{para}), 134.6 (C_{ipso}), 145.4 ppm (C_{ortho}), 229.3 (s, CO) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1947$ (br), 1915 (br), 1899 (br), 1862 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NBO}_4\text{Mn}_2\text{Au}$: C: 48.31, H: 4.89, N: 1.66; gemessen: C: 48.39, H: 4.94, N: 1.56.

6.2.5.6 Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^3\text{-B})\{\text{CuPCy}_3\}$ (**137**)

Zu einer Suspension von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^2\text{-B})\}[\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) (30 mg, 0.047 mmol) in 1 mL Toluol wurde $(\text{Cy}_3\text{P})\text{CuCl}$ (17.8 mg, 0.047 mmol) gegeben und für 30 min gut

durchmischt. Die Reaktionslösung färbte sich intensiv gelb und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 213$ ppm beobachtet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung eingeeengt und bei -35 °C in der Glovebox gelagert. Nach zwölf Stunden wurde **137** in Form von gelben Kristallen erhalten.

Ausbeute: 18.7 mg (0.027 mmol, 57%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.19$ (br, 12H, PCy_3), 1.43 (br, 6H, PCy_3), 1.63 (br, 6H, PCy_3), 1.93 (br, 6H, PCy_3), 2.11 (br, 3H, PCH), 4.51 (s, 10H, C_5H_5) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 213$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.4$ (PCy_3), 27.6 (d, PCy_3 , $^2J_{\text{C-P}} = 11.4$ Hz), 30.6, (d, PCy_3 , $^3J_{\text{C-P}} = 1.8$ Hz), 32.5 (d, PCy_3 , $^1J_{\text{C-P}} = 16.1$ Hz), 81.9 (s, C_5H_5), 228.6 (s, CO) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.3$ (s, CuPCy_3) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1919$ (br), 1869 (br), 1836 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{BO}_4\text{PMn}_2\text{Cu}$: C: 54.37, H: 6.13; gemessen: C: 54.18, H: 6.05.

6.2.5.7 Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{AgPCy}_3\}]$ (**138**)

Zu einer Suspension von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^2\text{-B})][\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) (30 mg, 0.047 mmol) in 1 mL Toluol wurde $(\text{Cy}_3\text{P})\text{AgCl}$ (20.0 mg, 0.047 mmol) gegeben und für 30 min gut durchmischt. Die Reaktionslösung färbte sich intensiv gelb und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 211$ ppm beobachtet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung eingeeengt und bei -35 °C in der Glovebox gelagert. Nach zwölf Stunden wurde **138** in Form von gelben Kristallen erhalten.

Ausbeute: 23.3 mg (0.031 mmol, 67%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.13$ (br, 12H, PCy_3), 1.36 (br, 6H, PCy_3), 1.57 (br, 6H, PCy_3), 1.66 (br, 3H, PCH), 1.86 (br, 6H, PCy_3), 4.56 (s, 10H, C_5H_5) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 211$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.2$ (PCy_3), 27.4 (d, PCy_3 , $^2J_{\text{C-P}} = 11.3$ Hz), 31.3, (d, PCy_3 , $^3J_{\text{C-P}} = 4.0$ Hz), 32.3 (d, PCy_3 , $^1J_{\text{C-P}} = 13.8$ Hz), 81.2 (s, C_5H_5), 228.9 (s, CO) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 38.78$ (dd, AgPCy_3 , $^1J_{\text{P-Ag}(107)} = 491.0$ Hz, $^1J_{\text{P-Ag}(109)} = 35.2$ Hz) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1936$ (br), 1919 (br), 1874 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{BO}_4\text{PMn}_2\text{Ag}$: C: 51.16, H: 5.77; gemessen: C: 50.98, H: 5.72.

6.2.5.8 Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^3\text{-B})\{\text{AuPCy}_3\}\}$ (**139**)

Zu einer Suspension von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^2\text{-B})\}[\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) (30 mg, 0.047 mmol) in 1 mL Toluol wurde $(\text{Cy}_3\text{P})\text{AuCl}$ (24.0 mg, 0.047 mmol) gegeben und für 30 min gut durchmischt. Die Reaktionslösung färbte sich intensiv gelb und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 216$ ppm beobachtet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung eingengt und bei -35 °C in der Glovebox gelagert. Nach zwölf Stunden wurde **139** in Form von gelben Kristallen erhalten.

Ausbeute: 27.3 mg (0.031 mmol, 70%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.12$ (br, 12H, PCy_3), 1.46 (br, 6H, PCy_3), 1.56 (br, 3H, PCH), 1.70 (br, 6H, PCy_3), 1.95 (br, 6H, PCy_3), 4.61 (s, 10H, C_5H_5) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 216$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.3$ (d, PCy_3 , $^4J_{\text{C-P}} = 1.1$ Hz), 27.4 (d, PCy_3 , $^2J_{\text{C-P}} = 11.7$ Hz), 30.8, (d, PCy_3 , $^3J_{\text{C-P}} = 1.3$ Hz), 34.3 (d, PCy_3 , $^1J_{\text{C-P}} = 23.2$ Hz), 82.2 (s, C_5H_5), 229.2 (s, CO) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 68.10$ (s, AuPCy_3) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1946$ (br), 1919 (br), 1878 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{BO}_4\text{PMn}_2\text{Au}$: C: 45.74, H: 5.16; gemessen: C: 46.47, H: 5.43.

6.2.5.9 Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^4\text{-B})\text{Cu}\}_2$ (**140**)

$\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^2\text{-B})\}[\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) (20 mg, 0.031 mmol) wurde in 1 mL Toluol mit $(\text{Me}_2\text{S})\text{CuCl}$ (5.0 mg, 0.031 mmol) umgesetzt und bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Dabei färbte sich die Lösung rot und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein

tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 208$ ppm beobachtet. Nach Filtration der Reaktionslösung wurde diese bei -35 °C gelagert. Durch sehr langsames Einengen der Lösung von **140** in Toluol bei -35 °C in der Glovebox konnten für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 12.1 mg (0.015 mmol, 46%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.58$ (s, 20H, C_5H_5) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 208$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 84.3$ (s, C_5H_5), 225.7 (s, CO) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1957$ (br), 1942 (br), 1907 (br), 1878 (br), 1863 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{O}_8\text{Mn}_4\text{Cu}_2$: C: 39.43, H: 2.36; gemessen: C: 40.22, H: 2.80.

6.2.5.10 Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^4\text{-B})\text{Au}\}_2$ (**141**)

$\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^2\text{-B})\}[\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) (10 mg, 0.016 mmol) wurde in 1 mL Toluol mit $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ (4.6 mg, 0.016 mmol) umgesetzt und bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Dabei färbte sich die Lösung rot und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 209$ ppm beobachtet. Nach Filtration der Reaktionslösung wurde diese bei -35 °C gelagert. Durch langsames Einengen der Lösung von **141** in Toluol und Lagerung bei -35 °C in der Glovebox konnten für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 3.2 mg (0.003 mmol, 17%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.85$ (s, 20H, C_5H_5) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 209$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 83.9$ (s, C_5H_5), 232.2 (s, CO) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1986$ (br), 1945 (br), 1927 (br), 1913 (br), 1878 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{O}_8\text{Mn}_4\text{Au}_2$: C: 30.03, H: 1.80; gemessen: C: 31.05, H: 1.75.

6.2.5.11 Alternative Syntheseroute zu $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^3\text{-B})\{\text{CuPCy}_3\}\}$ (**137**)

Im *J. Young*-NMR-Rohr wurde PCy_3 (7.9 mg, 0.028 mmol) zu einer Lösung von **140** (12 mg, 0.014 mmol) in 0.6 mL Toluol gegeben und danach wurde die Reaktionslösung für vier Stunden bei 60 °C im Heizblock erhitzt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei von rot nach gelb und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein leicht tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 213$ ppm beobachtet. Nach Einengen der Reaktionslösung und Lagerung bei -35 °C in der Glovebox konnte **137** in Form von gelben Kristallen isoliert werden.

Ausbeute: 17.0 mg (0.024 mmol, 86%).

6.2.5.12 Alternative Syntheseroute zu $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^3\text{-B})\{\text{AuPCy}_3\}\}$ (**139**)

Im *J. Young* -NMR-Rohr wurde PCy_3 (5 mg, 0.018 mmol) zu einer Lösung von **141** (10 mg, 0.009 mmol) in 0.6 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung färbte sich dabei bei Raumtemperatur sofort von rot zu gelb und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein leicht tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 216$ ppm beobachtet. Nach Einengen der Reaktionslösung und Lagerung bei -35 °C in der Glovebox konnte **139** in Form von gelben Kristallen isoliert werden.

Ausbeute: 10.0 mg (0.012 mmol, 67%).

6.2.5.13 Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^4\text{-B})\{\text{CuPCy}_3\}\{\text{PtPCy}_3\}\}$ (**142**)

Im *J. Young* -NMR-Rohr wurde $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (21.3 mg, 0.028 mmol) zu einer Lösung von **140** (12 mg, 0.014 mmol) in 0.6 mL Toluol gegeben und über Nacht im Heizblock auf 80 °C temperiert. Die rote Farbe der Reaktionslösung veränderte sich nicht, aber im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein leicht tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 215$ ppm beobachtet. Nach Filtration des entstandenen Niederschlags wurde die Reaktionslösung langsam bei -35 °C in der Glovebox eingengt. **142** konnte in Form von orangen Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 10.2 mg (0.009 mmol, 31%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.23\text{--}2.41$ (br, 66H, PCy_3), 4.85 (s, 10H, C_5H_5) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 215$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.0\text{--}34.9$ (PCy_3), 82.3 (s, C_5H_5), 236.9 (s, CO) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 63.9$ (s, PtPCy_3 , $^1J_{\text{P-Pt}} = 4421$ Hz), 13.4 (s, CuPCy_3) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1946$ (br), 1913 (br), 1873 (br), 1849 (br), 1793 (br), 1768 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{50}\text{H}_{76}\text{BO}_4\text{P}_2\text{Mn}_2\text{CuPt}$: C: 50.79, H: 6.47; gemessen: C: 21.06, H: 6.75.

6.2.5.14 Umsetzung von **141** mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

Im *J. Young* -NMR-Rohr wurde $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (2.9 mg, 0.008 mmol) zu einer Lösung von **141** (5.0 mg, 0.004 mmol) in 0.6 mL Toluol gegeben und über Nacht im Heizblock auf 80 °C temperiert. Die rote Farbe der Reaktionslösung veränderte sich nicht, aber es wurde sowohl die Bildung eines schwarzen Niederschlages als auch ein neues $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 215$ ppm beobachtet. Das vermutlich gebildete Produkt **143** konnte nicht isoliert werden.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, Toluol): $\delta = 215$ ppm.

6.2.5.15 Alternative Synthese von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^4\text{-B})\{\text{CuPCy}_3\}\{\text{PtPCy}_3\}]$ (**142**)

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})(\mu\text{-CO})_2\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}][\text{Li}(\text{dme})]$ (**96**) (10 mg, 0.010 mmol) wurde in 2 mL Toluol vorgelegt, mit $(\text{Cy}_3\text{P})\text{CuCl}$ (4.1 mg, 0.010 mmol) versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich rot und ein weißer Niederschlag wurde gebildet. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein Signal bei $\delta = 215$ ppm beobachtet. Nach Filtration der Reaktionslösung wurden durch langsames Einengen bei -35 °C in der Glovebox orange Kristalle von **142** erhalten.

Ausbeute: 3.3 mg (0.003 mmol, 28%).

6.2.5.16 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mn}]_2\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\text{Cu}(\text{Tol})\}(\mu^4\text{-B})$ (**144**)

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^3\text{-B})(\mu\text{-CO})_2\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}[\text{Li}(\text{dme})]$ (**96**) (10 mg, 0.010 mmol) wurde in 2 mL Toluol vorgelegt, mit $(\text{ITol})\text{CuCl}$ (3.7 mg, 0.010 mmol) versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich rot und ein weißer Niederschlag wurde gebildet. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein Signal bei $\delta = 226$ ppm beobachtet. Nach Filtration der Reaktionslösung wurden durch langsames Einengen bei -35 °C in der Glovebox orange Kristalle von **144** erhalten.

Ausbeute: 7.4 mg (0.006 mmol, 61%).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.20$ (m, 6H, PCy_3), 1.36 (m, 6H, PCy_3), 1.63 (m, 6H, PCy_3), 1.77 (m, 6H, PCy_3), 1.96, (s, 6H, CCH_3), 2.18 (m, 6H, PCy_3), 2.74 (m, 3H, PCH), 4.38 (s, 10H, C_5H_5), 6.47 (s, 2H, NCH), 7.03 (t, 4H, CH_{meta}), 7.65 (d, 4H, CH_{ortho}) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 226$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.9$ (ITol), 27.2–34.3 (PCy_3), 82.0 (s, C_5H_5), 121.5–139.4 (ITol), 214.3 (s, CO) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 55.3$ (s, PtPCy_3 , $^1J_{\text{P-Pt}} = 4269$ Hz) ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1948$ (br), 1909 (br), 1859 (br), 1766 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{49}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{BO}_4\text{PMn}_2\text{CuPt}$: C: 54.14, H: 5.44, N: 2.25; gemessen: C: 54.29, H: 5.53, N: 2.13.

6.2.6 Reaktivität von **81** gegenüber Gruppe 15-Verbindungen

6.2.6.1 Umsetzung von **81** mit Ph_2SbCl

Im *J. Young*-NMR-Rohr wurde Ph_2SbCl (14.6 mg, 0.047 mmol) zu einer Suspension von **81** (30 mg, 0.047 mmol) in 0.6 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort gelb und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war ein Signal bei $\delta = 176$ zu beobachten. Alle Versuche zur Isolierung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{Ph}_3\text{Sb})\text{Mn}](\mu^2\text{-B})\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}$ (**145**) führten zu einem Farbwechsel nach grün und zur Zersetzung von **145**.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 176$ ppm.

6.2.6.2 Umsetzung von **81** mit Ph₂BiCl

Im *J. Young* -NMR-Rohr wurde Ph₂BiCl (18.7 mg, 0.047 mmol) zu einer Suspension von **81** (30 mg, 0.047 mmol) in 0.6 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort gelb und im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum war ein Signal bei $\delta = 176$ zu beobachten. Alle Versuche zur Isolierung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{Ph}_3\text{Bi})\text{Mn}\}(\mu^2\text{-B})\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$ (**146**) führten zu einem Farbwechsel nach grün, zur Zersetzung von **146** und zur Bildung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-Bi}_2)]$ (**147**).

Daten für **146**:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 4.23$ (s, 5H, C₅H₅), 4.40 (s, 5H, C₅H₅), 7.14 (t, 2H, CH_{para}), 7.27 (t, 4H, CH_{meta}), 7.87 (m, 4H, CH_{ortho}) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 177$ ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 82.6$ (s, C₅H₅), 86.5 (s, C₅H₅), 128.2 (s, Ph), 130.8 (s, Ph), 138.8 (s, Ph) ppm.

6.2.7 Reaktivität von **81** gegenüber Verbindungen der Zink-Gruppe

6.2.7.1 Übersicht zur Umsetzung von **81** mit MCl₂

In einem *J. Young* -NMR-Rohr wurde **81** (10 mg, 0.016 mmol) in ca. 0.6 mL Toluol gelöst und jeweils mit den Verbindungen ZnCl₂, CdCl₂ und HgCl₂ in verschiedenen Lösungsmitteln umgesetzt. In den Reaktionen mit Cadmium und Quecksilber in THF und Et₂O konnte eine Reaktion beobachtet, jedoch kein Produkt isoliert werden (**Tabelle 26**).

Experimentaltteil

MCl ₂	Ansatzgröße	¹¹ B{ ¹ H} [ppm]	Lösungsmittel/ Beobachtung
ZnCl ₂	2.2 mg, 0.016 mmol	196	Toluol/—
CdCl ₂	2.9 mg, 0.016 mmol	196	Toluol/—
HgCl ₂	4.3 mg, 0.016 mmol	196	Toluol/—
ZnCl ₂	2.2 mg, 0.016 mmol	196	Toluol/—
CdCl ₂	2.9 mg, 0.016 mmol	208	THF/gelbe Lösung
HgCl ₂	4.3 mg, 0.016 mmol	210	THF/rote Lösung
CdCl ₂	2.9 mg, 0.016 mmol	208	Et ₂ O/gelbe Lösung
HgCl ₂	4.3 mg, 0.016 mmol	210	Et ₂ O/rote Lösung

Tabelle 26: Übersicht zur Umsetzung von **81** mit MCl₂.

6.2.7.2 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^3\text{-B})\{\text{HgPh}\}$ (**150**)

Zu einer Suspension von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu^2\text{-B})[\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) (14 mg, 0.022 mmol) in 1 mL Toluol wurde PhHgCl (6.8 mg, 0.022 mmol) gegeben und für 30 min gut durchmischt. Die Reaktionslösung färbte sich im Verlauf der Reaktion tiefrot und im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum war ein Signal bei $\delta = 208$ ppm zu beobachten. Nach Filtration, Einengen der Lösung und Lagerung bei -35 °C in der Glovebox wurde **150** als roter Feststoff isoliert. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Lösung von **150** in Diethylether bei -35 °C in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 6.0 mg (0.009 mmol, 43%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 4.17$ (s, 10H, C₅H₅), 7.19 (t, 1H, CH_{para}), 7.42 (t, 2H, CH_{meta}, ⁴J_{H-Hg} = 38 Hz), 7.77 (d, 2H, CH_{ortho}, ³J_{H-Hg} = 143 Hz) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 208$ ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 82.6$ (s, C₅H₅), 128.7 (s, C_{para}), 129.8 (s, C_{meta}), 136.9 (s, C_{ortho}), 177.2 (s, C_{ipso}), 226.0 (s, CO) ppm.

¹⁹⁹Hg{¹H}-NMR (53.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 83.9$ ppm.

¹⁹⁹Hg{¹H}-NMR (89.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 83.9$ ppm.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1975$ (br), 1934 (br), 1882 (br) ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BO}_4\text{Mn}_2\text{Hg}$: C: 37.50, H: 2.36; gemessen: C: 36.80, H: 2.26.

6.2.8 Lewis-basenstabilisiertes HgCl_2 und dessen Reaktivität

6.2.8.1 Darstellung von $[(\text{IDipp})\text{HgCl}_2]$ (**152**)

Zu einer Reaktionslösung von HgCl_2 (500 mg, 1.84 mmol) in 20 mL THF wurde bei 0 °C eine Lösung von IDipp (714 mg, 1.84 mmol) in 10 mL THF zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich **152** als weißer Niederschlag, der durch Zentrifugieren und Abdekantieren isoliert werden konnte. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung von **152** in Dichlormethan bei -35 °C in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 1.14 g (1.73 mmol, 94%).

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.21$ (d, 12H, CH_3), 1.36 (d, 12H, CH_3), 2.48 (m, 4H, CH), 7.40 (d, 4H, CH_{meta}), 7.50 (d, 2H, CH_{vinyl}), 7.61 (t, 2H, CH_{para}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 23.7$ (CH_3), 25.1 (CH_3), 29.4 (CH), 125.3 (CH_{meta}), 126.3 (CH_{vinyl}), 132.3 (CH_{para}), 146.0 (CH_{ortho}), 182.4 (CH_{ipso}) ppm.

$^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -770.2$ ppm.

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Hg}$: C: 49.13, H: 5.50, N: 4.24; gemessen: C: 50.54, H: 5.57, N: 4.72.

6.2.8.2 Darstellung von $\{[(\text{Cy}_3\text{P})\text{HgCl}]_2(\mu\text{-Cl})_2\}$ (**153**)

Zu einer Reaktionslösung von HgCl_2 (200 mg, 0.74 mmol) in 10 mL THF wurde bei 0 °C eine Lösung von PCy_3 (206.5 mg, 0.74 mmol) in 4 mL THF zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich **153** als weißer Niederschlag, der durch Zentrifugieren und Abdekantieren isoliert werden konnte. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung von **153** in Dichlormethan bei -35 °C in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 375.7 mg (1.73 mmol, 92%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 61.72$ ($^1J_{\text{Hg-P}} = 6967$ Hz) ppm.

$^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -685.2$ ($^1J_{\text{P-Hg}} = 6976$ Hz) ppm.

6.2.8.3 Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{S})\text{HgCl}_2]_2[\mu\text{-HgCl}_2]$ (**154**)

Dimethylsulfid (68.7 mg, 1.10 mmol) wurde zu einer Lösung von HgCl_2 (300 mg, 1.10 mmol) in 10 mL THF bei 0 °C gegeben. Während die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur gelangte, fiel **154** als weißer Niederschlag aus und konnte isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung von **154** aus Dichlormethan bei -35 °C in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 465 mg (0.79 mmol, 89%).

^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.17$ (s, 12H, SCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.5$ (SCH_3) ppm.

$^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.8 MHz, CD_2Cl_2): Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **154** war kein Signal detektierbar.

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{S}_2\text{Cl}_6\text{Hg}_3$: C: 5.12, H: 1.29, S: 6.83; gemessen: Aufgrund des sehr hohen Hg-Gehalts (64.10%) von **154** war eine Elementaranalyse nicht möglich.

6.2.8.4 Umsetzung von HgCl_2 und CN^tBu zu **155**

Eine Lösung von HgCl_2 (200 mg, 0.74 mmol) wurde in 10 mL THF bei 0 °C vorgelegt und mit CN^tBu (61.2 mg, 0.74 mmol) in 4 mL THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich **155** als weißer Niederschlag und wurde isoliert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung von **155** aus Dichlormethan bei -35 °C in der Glovebox erhalten. Aufgrund des unstöchiometrischen Reaktionsproduktes wurde keine weitere Analytik angefertigt.

Ausbeute: 180 mg.

6.2.8.5 Darstellung von [(CAAC)₂Hg][HgCl₄] (**156**)

Zu einer Reaktionslösung von HgCl₂ (400 mg, 1.47 mmol) in 15 mL THF wurde bei –30 °C eine Lösung von CAAC (420.5 mg, 1.47 mmol) in 5 mL THF zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich **156** als weißer Niederschlag, der durch Zentrifugieren und Abdekantieren isoliert werden konnte. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung von **156** in Dichlormethan bei –35 °C in der Glovebox erhalten.

Ausbeute: 746.7 mg (1.34 mmol, 91%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.05 (d, 12H, CH₃), 1.26 (d, 12H, CH₃), 1.45 (d, 24H, CH₃), 2.14 (s, 4H, CH₂), 2.84 (m, 4H, CH), 7.33 (m, 4H, CH_{meta}), 7.49 (t, 2H, CH_{para}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 24.5 (CH₃), 28.2 (CH₃), 28.7 (CH), 29.2 (CH₃), 29.3 (CH₃), 29.5 (CH₃), 51.0 (CH₂), 55.7 (CCH₃), 86.3 (CCH₃), 126.6 (CH_{meta}), 131.5 (CH_{para}), 145.9 (CH_{ortho}), 246.3 (CH_{ipso}) ppm.

¹⁹⁹Hg{¹H}-NMR (53.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = –794.7 (CHgC), –867.6 (HgCl₄) ppm.

Elementaranalyse [%]: berechnet für C₄₀H₆₂N₂Cl₄Hg₂+C₄H₈O: C: 44.56, H: 5.95, N: 2.36; gemessen: C: 44.17, H: 5.78, N: 2.32.

6.2.8.6 Darstellung von [(IDipp)HgCl][BAr₄^{Cl}] (**157**)

Zu einer Lösung von **152** (30 mg, 0.04 mmol) in 2 mL Dichlormethan wurde Na[BAr₄^{Cl}] (28.1 mg, 0.04 mmol) gegeben und für 5 min gut durchmischt. Nach Filtration wurde die Lösung bei –35 °C in der Glovebox langsam eingengt. **157** konnte über Nacht in Form von farblosen Kristallen isoliert werden.

Ausbeute: 16.6 g (0.013 mmol, 34%).

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.28 (t, 24H, ³J_{H-H} = 12.88 Hz, CH₃), 2.36 (m, 4H, CH), 6.97 (m, 4H, BAr^{Cl}_{para}), 7.02 (m, 8H, BAr^{Cl}_{meta}), 7.46 (d, 4H, CH_{meta}), 7.67 (d, 2H, CH_{vinyl}), 7.69 (t, 2H, CH_{para}) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = –6.9 (s, BAr^{Cl}₄) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 24.8$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.4 ($\text{BAr}^{\text{Cl}}_{\text{para}}$), 126.4 (CH_{meta}), 128.2 (CH_{vinyl}), 130.6 ($\text{C}(\text{iPr})_{\text{ortho}}$), 133.3 ($\text{BAr}^{\text{Cl}}_{\text{ortho}}$), 133.5 (CH_{para}), 133.9 ($\text{BAr}^{\text{Cl}}_{\text{meta}}$), 165.1 ($\text{BAr}^{\text{Cl}}_{\text{ipso}}$), 170.6 (HgC) ppm.

$^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.8 MHz, CD_2Cl_2): Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **157** war kein Signal detektierbar.

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{51}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{BCl}_9\text{Hg}$: C: 50.23, H: 3.97, N: 2.30; gemessen: C: 49.78, H: 3.84, N: 2.53.

6.2.8.7 Umsetzung von **153** mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$

Zu einer Lösung von **153** (30 mg, 0.027 mmol) in 2 mL Dichlormethan wurde $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (33.6 mg, 0.054 mmol) gegeben und für 5 min gut durchmischt. Nach Filtration wurde die Lösung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ in der Glovebox langsam eingengt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 73.41$ ($J = 665$ Hz) ppm.

6.2.8.8 Umsetzung von **154** mit $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$

Zu einer Lösung von **154** (20 mg, 0.021 mmol) in 2 mL Dichlormethan wurde $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ (26.3 mg, 0.042 mmol) gegeben und für 5 min gut durchmischt. Nach Filtration wurde die Lösung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ in der Glovebox langsam eingengt und ein weißer Feststoff erhalten. Durch Kristallisation in Benzol bei Raumtemperatur konnte $\text{Ar}^{\text{Cl}}\text{HgCl}$ und durch Kristallisation in THF bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{THF}\cdot\text{BAr}_3^{\text{Cl}}$ durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden.

Ausbeute: 30 mg

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.7$ ppm.

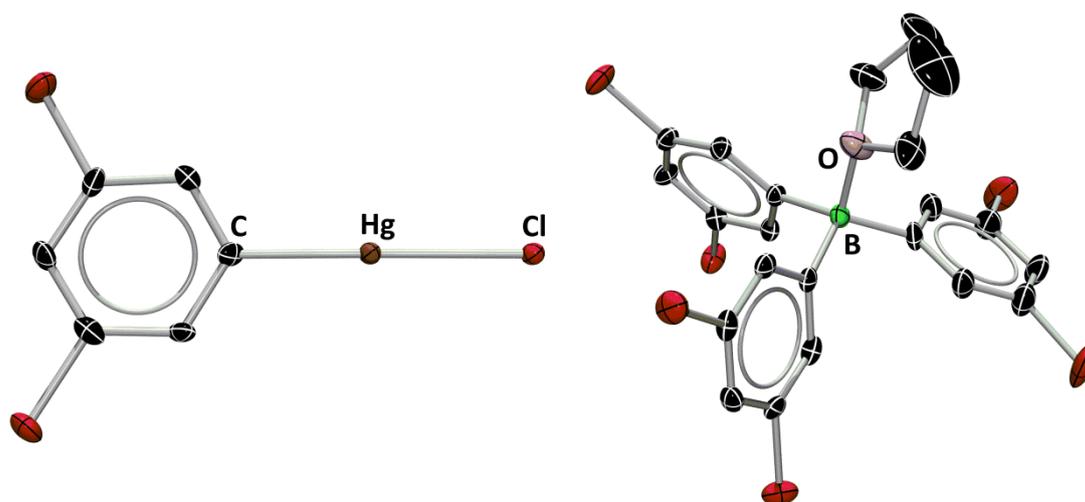


Abbildung 70: Molekülstrukturen von $\text{Ar}^{\text{Cl}}\text{HgCl}$ und $\text{THF}\cdot\text{BAR}_3^{\text{Cl}}$. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

6.2.8.9 Darstellung von $[(\text{CAAC})_2\text{Hg}][\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]_2$ (**158**)

Zu einer Lösung von **156** (30 mg, 0.027 mmol) in 2 mL Dichlormethan wurde $\text{Na}[\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]$ (33.3 mg, 0.054 mmol) gegeben und für 5 min gut durchmischt. Nach Filtration wurde die Lösung bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ in der Glovebox langsam eingengt. **158** konnte über Nacht in Form von farblosen Kristallen isoliert werden.

Ausbeute: 46.4 g (0.023 mmol, 86%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.22\text{--}1.67$ (48H, CH_3), 2.12 (s, 4H, CH_2), 2.28 (s, 4H, CH_2), 2.63 (m, 4H, CH), 2.72 (m, 4H, CH), 7.00 (m, BAR^{Cl}), 7.04 (m, BAR^{Cl}), 7.37 (m, 4H, CH_{meta}), 7.55 (m, 2H, CH_{para}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 23.6\text{--}29.6$ (CH_3), 49.9 (CH_2), 50.3 (CH_2), 54.8 (CCH_3), 86.3 (CCH_3), 87.3 (CCH_3), 123.4 (BAR^{Cl}), 126.6 (CAAC), 126.8 (CAAC), 128.5 (CAAC), 129.3 (CAAC), 131.9 (CAAC), 132.2 (CAAC), 133.3 (BAR^{Cl}), 133.5 (BAR^{Cl}), 145.0 (CAAC), 145.7 (CAAC), 165.1 (q, BAR^{Cl}), 237.1 (CAAC), 246.8 (CAAC) ppm.

$^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (53.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -689$ (CHgC) ppm.

Elementaranalyse [%]: berechnet für $\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{BCl}_8\text{Hg}$: C: 56.26, H: 3.97, N: 2.30; gemessen: C: 55.82, H: 5.48, N: 2.82.

6.2.8.10 Umsetzungen von **158** mit KC_8

In Diethylether bzw. Benzol wurde **158** (20 mg, 0.010 mmol) mit KC_8 (6.89 mg, 0.050 mmol) umgesetzt. Beide Ansätze wurden verworfen, da ein unlöslicher grauer Niederschlag gebildet wurde.

6.2.8.11 Umsetzungen von **158** mit Li

In Dimethylglyoxim wurde **158** (20 mg, 0.010 mmol) mit Li (2.0 mg, 0.29 mmol) umgesetzt. Aufgrund der Bildung eines unlöslichen grauen Niederschlags wurde der Ansatz verworfen.

6.2.8.12 Umsetzungen von **158** mit Natriumnaphthalid

In THF wurde **158** (20 mg, 0.010 mmol) mit $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ (0.03 mL, 0.33 M) umgesetzt. Aufgrund der Bildung eines unlöslichen grauen Niederschlags wurde der Ansatz verworfen.

6.2.8.13 Umsetzung von **81** mit **157**

Zu einer Suspension von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^2\text{-B})][\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) (20 mg, 0.031 mmol) in 1 mL Toluol wurde **157** (37.0 mg, 0.031 mmol) gegeben und für 30 min gut durchmischt. Die Reaktionslösung färbte sich im Verlauf der Reaktion rot und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum war ein Signal bei $\delta = 208$ ppm zu beobachten. Nach Filtration, Einengen der Lösung und Lagerung bei -35 °C in der Glovebox wurden jedoch ausschließlich Nebenprodukte kristallisiert.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 208$ ppm.

6.2.8.14 Umsetzung von **81** mit einem Gemisch von $\text{Ar}^{\text{Cl}}\text{HgCl}$ und $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BAr}_3^{\text{Cl}}$

Zu einer Suspension von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^2\text{-B})][\text{Li}(\text{dme})_3]$ (**81**) (20 mg, 0.031 mmol) in 1 mL Toluol wurde **157** (27.9 mg, 0.031 mmol) gegeben und für 30 min gut durchmischt. Die Reaktionslösung färbte sich im Verlauf der Reaktion rot und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum

Experimentalteil

war ein Signal bei $\delta = 208$ ppm zu beobachten. Nach Filtration, Einengen der Lösung und Lagerung bei -35 °C in der Glovebox wurden farblose Kristalle von **160** erhalten.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 208$ ppm.

7 Anhang

7.1 Kristallstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Bruker X8-APEX 2 Diffraktometer mit NONIUS FR-591 Drehanodengenerator, APEX 2 CCD-Flächenzähler und $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung über einen Multischichtspiegel bzw. an einem Bruker SmartApex Diffraktometer mit einem CCD-Flächenzähler und Graphit-monochromatisierter $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung erhalten. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden (ShelXS) bzw. intrinsischer Phasenmethode (ShelXT) gelöst, durch Fourier-Expansion erweitert und mit dem SHELX-Softwarepaket verfeinert.^[205] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, und die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Zusätzliche Informationen bezüglich der Verfeinerung können den CIF-Dateien entnommen werden (`_refine_special_details`). Für die meisten Verfeinerungsschritte mit ShelXL wurde in der graphischen Oberfläche des ShelXLe GUI gearbeitet.^[206] Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden durch das POV-RAY Programm erstellt.^[207] Verbindungen mit CCDC-Nummern sind in der Cambridge Datenbank (The Cambridge Crystallographic Data Centre) hinterlegt und abrufbar unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Anhang

Verbindung	101	103
CCDC-Nummer	1037424	1037425
Empirische Formel	$C_{17}H_{20}BClFeO_3$	$C_{17}H_{21}BClFeNO_2$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	374.44	373.46
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P-1$
a [\AA]	7.578(8)	7.5571(4)
b [\AA]	14.719(15)	8.5345(5)
c [\AA]	15.415(15)	15.0614(9)
α [$^\circ$]	90	93.376(3)
β [$^\circ$]	97.71(2)	98.979(2)
γ [$^\circ$]	90	114.711(2)
Volumen [\AA^3]	1704(3)	863.25(9)
Z	4	2
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.460	1.437
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.052	1.035
$F(000)$	776	388
Beugungsbereich	$1.921 \leq \theta \leq 26.847^\circ$	$1.38 \leq \theta \leq 26.77^\circ$
Gemessene Reflexe	42638	21299
Unabhängige Reflexe	3663	3627
Min./Max. Transmission	0.6264/0.7454	0.6472/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	3663 / 214 / 0	3627 / 214 / 0
Goodness of fit (GOF) von F^2	1.054	1.040
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0324$ $wR^2 = 0.0726$	$R_1 = 0.0282$ $wR^2 = 0.0666$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0441$ $wR^2 = 0.0763$	$R_1 = 0.0369$ $wR^2 = 0.0708$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.391 / -0.278	0.367 / -0.315
Max./Min.		

Anhang

Verbindung	106	107	108
CCDC-Nummer	944808	944810	944809
Empirische Formel	$C_{19}H_{24}BCl_2FeNO_2$	$C_{17}H_{23}BCl_2FeN_2O_2$	$C_{15}H_{24}BCl_2FeO_2P$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	435.95	424.93	404.87
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P-1$	$P2_12_12_1$
a [\AA]	8.3645(7)	8.353(2)	10.3344(4)
b [\AA]	8.0837(6)	15.538(4)	12.3073(5)
c [\AA]	29.883(3)	15.964(4)	14.7292(6)
α [$^\circ$]	90.00	108.947(9)	90.00
β [$^\circ$]	94.508(4)	98.353(10)	90.00
γ [$^\circ$]	90.00	90.230(10)	90.00
Volumen [\AA^3]	2014.3(3)	1935.9(9)	1873.39(13)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.438	1.458	1.435
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.027	1.068	1.178
$F(000)$	904	880	840
Beugungsbereich	$1.37 \leq \theta \leq 26.06^\circ$	$1.37 \leq \theta \leq 26.83^\circ$	$2.16 \leq \theta \leq 26.75^\circ$
Gemessene Reflexe	66601	8127	17063
Unabhängige Reflexe	3973	8127	3989
Min./Max. Transmission	0.6668/0.7453	0.491437/0.745434	0.6532/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	3973 / 242 / 0	8127 / 466 / 0	3989 / 207 / 0
GOF von F^2	1.064	0.978	1.033
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0257$ $wR^2 = 0.0629$	$R_1 = 0.0596$ $wR^2 = 0.1133$	$R_1 = 0.0194$ $wR^2 = 0.0499$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0345$ $wR^2 = 0.0675$	$R_1 = 0.0979$ $wR^2 = 0.1272$	$R_1 = 0.0205$ $wR^2 = 0.0504$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.366 / -0.333	0.994 / -0.669	0.338 / -0.260
Max./Min.			

Anhang

Verbindung	109	110	111
CCDC-Nummer	944811	944813	944812
Empirische Formel	$C_{43}H_{36}B_2Cl_9FeNO_2$	$C_{41}H_{35}B_2Cl_9FeN_2O_2$	$C_{39}H_{36}B_2Cl_9FeO_2P$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	995.25	984.23	964.17
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P-1$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a [\AA]	15.3852(12)	8.6156(8)	12.643(3)
b [\AA]	23.0130(17)	33.365(3)	14.779(3)
c [\AA]	26.672(2)	15.7352(15)	23.144(6)
α [$^\circ$]	88.909(4)	90.00	90.00
β [$^\circ$]	77.271(4)	100.113(2)	96.872(6)
γ [$^\circ$]	72.506(4)	90.00	90.00
Volumen [\AA^3]	8774.2(12)	4453.0(7)	4293.6(17)
Z	8	4	4
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.507	1.468	1.492
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.931	0.916	0.983
$F(000)$	4048	2000	1960
Beugungsbereich	$0.78 \leq \theta \leq 26.89^\circ$	$1.45 \leq \theta \leq 26.43^\circ$	$1.62 \leq \theta \leq 26.92^\circ$
Gemessene Reflexe	168511	51971	91048
Unabhängige Reflexe	37539	9146	9156
Min./Max. Transmission	0.5486/0.7454	0.5742/0.7454	0.6024/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	37539 / 2116 / 0	9146 / 521 / 0	9156 / 495 / 0
GOF von F^2	1.029	1.050	1.064
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0507$ $wR^2 = 0.1074$	$R_1 = 0.0489$ $wR^2 = 0.1174$	$R_1 = 0.0588$ $wR^2 = 0.1242$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0883$ $wR^2 = 0.1219$	$R_1 = 0.0673$ $wR^2 = 0.1271$	$R_1 = 0.0983$ $wR^2 = 0.1388$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.852 / -1.044	0.757 / -0.440	1.823 / -0.841
Max./Min.			

Anhang

Verbindung	113	114	115
CCDC-Nummer			971551
Empirische Formel	$C_{50}H_{45}B_2Cl_9FeN_2O_2$	$C_{43}H_{47}B_2Cl_{11}FeO_2P_2$	$C_{38}H_{48}B_2Cl_2Fe_2N_2O_4$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	1102.40	1125.17	801.00
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P-1$	$P2_1/c$	$P-1$
a [\AA]	12.016(2)	11.5494(9)	6.8588(5)
b [\AA]	14.716(3)	27.322(2)	8.5384(5)
c [\AA]	19.486(4)	15.7126(13)	17.7515(12)
α [$^\circ$]	111.900(3)	90.00	86.094(3)
β [$^\circ$]	90.084(3)	98.102(3)	89.612(4)
γ [$^\circ$]	100.613(3)	90.00	68.163(3)
Volumen [\AA^3]	3133.2(10)	4908.7(7)	962.55(11)
Z	2	4	1
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.169	1.523	1.382
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.658	1.008	0.933
$F(000)$	1128	2296	418
Beugungsbereich	$1.13 \leq \theta \leq 26.02^\circ$	$1.49 \leq \theta \leq 26.41^\circ$	$1.15 \leq \theta \leq 26.74^\circ$
Gemessene Reflexe	35912	179309	20741
Unabhängige Reflexe	12335	9894	4055
Min./Max. Transmission	0.5891/0.7454	0.6597/0.7454	0.6421/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	12335 / 605 / 0	9894 / 561 / 0	4055 / 226 / 0
GOF von F^2	1.124	1.023	1.153
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0557$ $wR^2 = 0.1598$	$R_1 = 0.0351$ $wR^2 = 0.0840$	$R_1 = 0.0477$ $wR^2 = 0.1143$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0683$ $wR^2 = 0.1673$	$R_1 = 0.0517$ $wR^2 = 0.0917$	$R_1 = 0.0627$ $wR^2 = 0.1197$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]			
Max./Min.	1.217 / -0.797	0.618 / -0.628	0.792 / -0.418

Anhang

Verbindung	117	118	119
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{14}H_{18}BCl_2FeNO_2$	$C_{41}H_{56}B_2Cl_4Fe_2N_2O_4$	$C_{19}H_{26}BCl_2FeNO_2$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	369.85	916.00	437.97
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P-1$	$P2_1/c$	$P2/c$
a [\AA]	8.0704(12)	9.156(5)	14.041(6)
b [\AA]	8.6146(12)	10.840(6)	30.635(12)
c [\AA]	13.2929(19)	22.940(12)	19.902(7)
α [$^\circ$]	106.356(5)	90.00	90.00
β [$^\circ$]	93.902(5)	100.259(15)	97.372(13)
γ [$^\circ$]	110.655(5)	90.00	90.00
Volumen [\AA^3]	815.2(2)	2240(2)	8490(6)
Z	2	2	16
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.507	1.358	1.371
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.254	0.927	0.975
$F(000)$	380	956	3648
Beugungsbereich	$1.63 \leq \theta \leq 26.37^\circ$	$2.08 \leq \theta \leq 26.37^\circ$	$1.23 \leq \theta \leq 26.37^\circ$
Gemessene Reflexe	7786	23423	45308
Unabhängige Reflexe	3319	4585	17306
Min./Max. Transmission	0.6860/0.7454	0.6932/0.7454	0.3617/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	3319 / 196 / 0	4585 / 290 / 0	17306 / 957 / 0
GOF von F^2	1.033	1.033	1.050
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0354$ $wR^2 = 0.0702$	$R_1 = 0.0231$ $wR^2 = 0.0571$	$R_1 = 0.0696$ $wR^2 = 0.1545$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0507,$ $wR^2 = 0.0779$	$R_1 = 0.0265,$ $wR^2 = 0.0592$	$R_1 = 0.1206,$ $wR^2 = 0.1757$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]			
Max./Min.	0.454 / -0.329	0.312 / -0.179	1.273 / -0.916

Anhang

Verbindung	122	124	125
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{42}H_{49}BCl_2Fe_2NO_5$	$C_{23}H_{29}BClFeNO_2$	$C_{17}H_{24}BBr_2FeNO_2$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	841.23	453.58	500.85
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	103(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a [\AA]	24.588(2)	15.3877(6)	8.1416(4)
b [\AA]	12.3629(10)	10.7703(5)	14.8553(7)
c [\AA]	17.808(3)	15.5388(7)	17.0521(9)
α [$^\circ$]	90	90.00	90.00
β [$^\circ$]	130.938(2)	116.8940(10)	91.485(2)
γ [$^\circ$]	90	90.00	90.00
Volumen [\AA^3]	4089.5(7)	2296.72(17)	2061.69(18)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.366	1.312	1.614
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.884	0.791	4.616
$F(000)$	1756	952	1000
Beugungsbereich	$1.979 \leq \theta \leq 26.778^\circ$	$1.48 \leq \theta \leq 26.78^\circ$	$1.82 \leq \theta \leq 26.37^\circ$
Gemessene Reflexe	33174	44070	17365
Unabhängige Reflexe	4366	4898	4213
Min./Max. Transmission	0.5990/0.7454	0.6565/0.7454	0.4272/0.5326
Daten/Parameter/Restraints	4366 / 283 / 99	4898 / 271 / 0	4213 / 238 / 48
GOF von F^2	1.176	1.033	1.014
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0627$ $wR^2 = 0.1465$	$R_1 = 0.0313$ $wR^2 = 0.0721$	$R_1 = 0.0228$ $wR^2 = 0.0563$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0691,$ $wR^2 = 0.1490$	$R_1 = 0.0429,$ $wR^2 = 0.0766$	$R_1 = 0.0277,$ $wR^2 = 0.0582$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]			
Max./Min.	1.727 / -0.874	0.385 / -0.272	0.553 / -0.350

Anhang

Verbindung	126	127	131
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{46}H_{68}B_2F_4Fe_2N_2O_6$	$C_{17}H_{25}BCl_3FeNO_2$	$C_{70}H_{70}B_3Cl_9Fe_2N_2O_4$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	954.34	448.39	1466.46
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$	$P-1$
a [\AA]	13.9512(12)	7.9865(9)	12.4617(6)
b [\AA]	18.8128(16)	14.9915(17)	16.0293(8)
c [\AA]	9.1535(8)	17.637(2)	17.9516(9)
α [$^\circ$]	90	90.00	99.746(2)
β [$^\circ$]	107.278(3)	90.00	98.560(2)
γ [$^\circ$]	90	90.00	99.138(2)
Volumen [\AA^3]	2294.0(3)	2111.6(4)	3431.9(3)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.382	1.410	1.419
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.698	1.104	0.823
$F(000)$	1008	928	1512
Beugungsbereich	$1.529 \leq \theta \leq 26.772^\circ$	$1.78 \leq \theta \leq 26.37^\circ$	$1.17 \leq \theta \leq 26.78^\circ$
Gemessene Reflexe	28038	28291	48659
Unabhängige Reflexe	4865	4307	14625
Min./Max. Transmission	0.6302/0.7454	0.6763/0.7454	0.6143/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	4865 / 285 / 0	4307 / 238 / 0	14625 / 1081 / 891
GOF von F^2	1.018	1.038	1.031
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0447$ $wR^2 = 0.0878$	$R_1 = 0.0263$ $wR^2 = 0.0574$	$R_1 = 0.0702$ $wR^2 = 0.1784$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0748,$ $wR^2 = 0.0988$	$R_1 = 0.0306,$ $wR^2 = 0.0591$	$R_1 = 0.1105,$ $wR^2 = 0.1986$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]			
Max./Min.	0.774 / -0.663	0.283 / -0.225	1.782 / -0.910

Anhang

Verbindung	132	(CAAC)CuCl	(CAAC)AgCl
CCDC-Nummer	1030674		
Empirische Formel	$C_{36}H_{54}BCl_2FeO_2PPt$	$C_{20}H_{31}ClCuN$	$C_{20}H_{31}AgClN$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	882.41	384.45	428.78
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P21/n$	$P-1$
a [\AA]	9.4578(2)	10.676(8)	10.264(3)
b [\AA]	12.6902(3)	10.021(8)	10.577(4)
c [\AA]	30.5130(9)	18.857(14)	10.811(3)
α [$^\circ$]	90.00	90	61.045(19)
β [$^\circ$]	96.3340(10)	90.01(3)	88.676(16)
γ [$^\circ$]	90.00	90	85.05(3)
Volumen [\AA^3]	3639.86(16)	2017(3)	1022.8(6)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.610	1.266	1.392
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	4.459	1.215	1.116
$F(000)$	1776	816	444
Beugungsbereich	$1.34 \leq \theta \leq 28.70^\circ$	$2.160 \leq \theta \leq 26.801^\circ$	$1.992 \leq \theta \leq 26.741^\circ$
Gemessene Reflexe	57360	31783	9173
Unabhängige Reflexe	9098	4317	4341
Min./Max. Transmission	0.3741/0.4314	0.5538/0.7454	0.6795/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	9098 / 402 / 0	4317 / 216 / 0	4341 / 216 / 0
GOF von F^2	0.995	1.039	1.033
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0362$ $wR^2 = 0.0544$	$R_1 = 0.0327$ $wR^2 = 0.0830$	$R_1 = 0.0216$ $wR^2 = 0.0474$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0593$ $wR^2 = 0.0585$	$R_1 = 0.0404$ $wR^2 = 0.0868$	$R_1 = 0.0242$ $wR^2 = 0.0486$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]			
Max./Min.	1.005 / -0.783	0.793 / -0.508	0.641 / -0.367

Anhang

Verbindung	134	135	136
CCDC-Nummer	1044907	1044908	1044909
Empirische Formel	$C_{34}H_{41}BCuMn_2NO_4$	$C_{34}H_{41}AgBMn_2NO_4$	$C_{34}H_{41}AuBMn_2NO_4$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	711.91	756.24	845.33
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [\AA]	9.5152(8)	9.5337(5)	9.6305(10)
b [\AA]	16.2468(14)	16.1668(9)	16.0881(17)
c [\AA]	21.2320(18)	21.6523(12)	21.482(2)
α [$^\circ$]	90.00	90.00	90.00
β [$^\circ$]	101.623(3)	101.036(2)	98.778(4)
γ [$^\circ$]	90.00	90.00	90.00
Volumen [\AA^3]	3215.0(5)	3275.5(3)	3289.4(6)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.471	1.534	1.707
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.467	1.389	5.243
$F(000)$	1472	1544	1672
Beugungsbereich	$1.59 \leq \theta \leq 26.37^\circ$	$1.58 \leq \theta \leq 26.37^\circ$	$1.59 \leq \theta \leq 26.37^\circ$
Gemessene Reflexe	42800	61501	32768
Unabhängige Reflexe	6576	6697	6725
Min./Max. Transmission	0.6983/0.7454	0.6286/0.7454	0.2804/0.4243
Daten/Parameter/Restraints	6576 / 396 / 0	6697 / 396 / 0	6725 / 396 / 0
GOF von F^2	1.038	1.038	1.054
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0234$ $wR^2 = 0.0570$	$R_1 = 0.0239$ $wR^2 = 0.0542$	$R_1 = 0.0294$ $wR^2 = 0.0621$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0277$ $wR^2 = 0.0591$	$R_1 = 0.0282$ $wR^2 = 0.0561$	$R_1 = 0.0364$ $wR^2 = 0.0649$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.517 / -0.452	0.484 / -0.272	2.767 / -2.551
Max./Min.			

Anhang

Verbindung	137	138	139
CCDC-Nummer	1044904	1044905	1044906
Empirische Formel	$C_{39}H_{51}BCuMn_2O_4P$	$C_{38}H_{57}AgBMn_2O_4P$	$C_{39}H_{51}AuBMn_2O_4P$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	799.00	837.37	932.42
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [\AA]	9.0339(5)	9.149(2)	9.0893(5)
b [\AA]	25.9889(15)	26.906(6)	26.3654(14)
c [\AA]	15.5707(9)	15.559(4)	15.6377(8)
α [$^\circ$]	90.00	90.00	90.00
β [$^\circ$]	91.515(2)	91.176(8)	91.577(2)
γ [$^\circ$]	90.00	90.00	90.00
Volumen [\AA^3]	3654.4(4)	3829.3(15)	3746.0(3)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.452	1.452	1.653
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.341	1.235	4.652
$F(000)$	1664	1736	1864
Beugungsbereich	$2.04 \leq \theta \leq 26.82^\circ$	$1.51 \leq \theta \leq 26.02^\circ$	$1.51 \leq \theta \leq 26.37^\circ$
Gemessene Reflexe	49199	20535	69243
Unabhängige Reflexe	7801	7494	7667
Min./Max. Transmission	0.6155/0.7454	0.4748/0.7454	0.6278/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	7801 / 433 / 0	7494 / 412 / 18	7667 / 427 / 84
GOF von F^2	1.025	1.042	1.031
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0323$ $wR^2 = 0.0721$	$R_1 = 0.0615$ $wR^2 = 0.1197$	$R_1 = 0.0286$ $wR^2 = 0.0507$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0459$ $wR^2 = 0.0774$	$R_1 = 0.1124$ $wR^2 = 0.1361$	$R_1 = 0.0438$ $wR^2 = 0.0547$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.453 / -0.298	1.080 / -1.607	0.893 / -0.871
Max./Min.			

Anhang

Verbindung	140	141
CCDC-Nummer		
Empirische Formel	$C_{28}H_{20}B_2Cu_2Mn_4O_8$	$C_{28}H_{20}Au_2B_2Mn_4O_8$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	852.90	1119.75
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$
a [\AA]	12.6570(12)	17.4662(13)
b [\AA]	17.3227(16)	12.1607(9)
c [\AA]	13.6878(13)	15.4013(18)
α [$^\circ$]	90.00	90.00
β [$^\circ$]	91.065(4)	119.822(2)
γ [$^\circ$]	90.00	90.00
Volumen [\AA^3]	3000.6(5)	2838.1(4)
Z	4	4
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.888	2.621
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.072	12.077
$F(000)$	1680	2080
Beugungsbereich	$1.61 \leq \theta \leq 26.37^\circ$	$2.15 \leq \theta \leq 26.76^\circ$
Gemessene Reflexe	36896	16897
Unabhängige Reflexe	6139	3023
Min./Max. Transmission	0.5351/0.6558	0.5046/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	6139 / 397 / 24	3023 / 200 / 0
Goodness of fit (GOF) von F^2	1.033	1.039
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0308$ $wR^2 = 0.0743$	$R_1 = 0.0167$ $wR^2 = 0.0400$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0396$ $wR^2 = 0.0780$	$R_1 = 0.0195$ $wR^2 = 0.0409$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.232 / -0.357	0.949 / -0.745
Max./Min.		

Anhang

Verbindung	142	144
CCDC-Nummer		
Empirische Formel	$C_{50}H_{76}BCuMn_2O_4P_2Pt$	$C_{70}H_{83}BCuMn_2N_2O_4PPt$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	1182.37	1426.67
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P-1$	$P-1$
a [\AA]	11.1740(8)	12.516(2)
b [\AA]	11.1760(8)	13.405(3)
c [\AA]	19.8602(14)	19.099(4)
α [$^\circ$]	83.931(2)	100.262(5)
β [$^\circ$]	83.831(2)	97.963(5)
γ [$^\circ$]	75.995(2)	95.107(5)
Volumen [\AA^3]	2384.3(3)	3101.3(10)
Z	2	2
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.647	1.528
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.993	3.061
$F(000)$	1200	1452
Beugungsbereich	$2.07 \leq \theta \leq 26.37^\circ$	$1.55 \leq \theta \leq 26.93^\circ$
Gemessene Reflexe	31908	33414
Unabhängige Reflexe	9725	13026
Min./Max. Transmission	0.5210/0.6029	0.4979/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	9725 / 491 / 456	13026 / 753 / 60
Goodness of fit (GOF) von F^2	0.992	1.117
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0428$ $wR^2 = 0.0869$	$R_1 = 0.0410$ $wR^2 = 0.0839$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0680$ $wR^2 = 0.0966$	$R_1 = 0.0642$ $wR^2 = 0.0913$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.529 / -0.818	2.653 / -1.473
Max./Min.		

Anhang

Verbindung	147	150
CCDC-Nummer		975393
Empirische Formel	$C_{21}H_{15}Bi_2Mn_3O_6$	$C_{20}H_{15}BHgMn_2O_4$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	946.11	640.60
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triclinic
Raumgruppe	$P-1$	$P-1$
a [\AA]	10.3174(8)	11.7014(9)
b [\AA]	11.1050(16)	11.8444(10)
c [\AA]	11.1481(9)	14.6285(12)
α [$^\circ$]	106.050(3)	87.903(3)
β [$^\circ$]	109.472(2)	80.315(3)
γ [$^\circ$]	101.230(3)	74.374(2)
Volumen [\AA^3]	1097.7(2)	1924.6(3)
Z	2	4
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	2.862	2.211
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	17.692	9.273
$F(000)$	860	1208
Beugungsbereich	$2.012 \leq \theta \leq 26.781^\circ$	$1.41 \leq \theta \leq 26.02^\circ$
Gemessene Reflexe	40559	35305
Unabhängige Reflexe	4649	7603
Min./Max. Transmission	0.4895/0.7454	0.5203/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	4649 / 289 / 0	7603 / 551 / 158
Goodness of fit (GOF) von F^2	1.047	1.034
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0129$ $wR^2 = 0.0299$	$R_1 = 0.0190$ $wR^2 = 0.0396$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0155$ $wR^2 = 0.0309$	$R_1 = 0.0237$ $wR^2 = 0.0410$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.199 / -0.524	0.658 / -0.633
Max./Min.		

Anhang

Verbindung	152	153	154
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{27}H_{36}Cl_2HgN_2$	$C_{38}H_{70}Cl_8Hg_2P_2$	$C_4H_{12}Cl_6Hg_3S_2$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	660.07	1273.66	938.73
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$	$P-1$
a [\AA]	16.994(5)	9.9540(7)	7.2420(7)
b [\AA]	9.023(3)	19.3573(13)	7.5215(7)
c [\AA]	17.154(5)	12.2472(8)	8.7735(8)
α [$^\circ$]	90.00	90.00	66.007(3)
β [$^\circ$]	90.597(9)	101.924(2)	86.105(3)
γ [$^\circ$]	90.00	90.00	75.779(4)
Volumen [\AA^3]	2630.2(13)	2308.9(3)	422.95(7)
Z	4	2	1
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.667	1.832	3.686
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	6.072	7.200	28.321
$F(000)$	1304	1248	410
Beugungsbereich	$2.37 \leq \theta \leq 26.37^\circ$	$2.00 \leq \theta \leq 26.75^\circ$	$2.54 \leq \theta \leq 26.75^\circ$
Gemessene Reflexe	16591	33644	2801
Unabhängige Reflexe	2675	4911	1761
Min./Max. Transmission	0.3308/0.4243	0.2887/0.4243	0.0199/0.0548
Daten/Parameter/Restraints	2675 / 150 / 0	4911 / 226 / 0	1761 / 72 / 0
GOF von F^2	1.130	1.013	1.071
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0203$ $wR^2 = 0.0513$	$R_1 = 0.0208$ $wR^2 = 0.0446$	$R_1 = 0.0341$ $wR^2 = 0.0801$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0231$ $wR^2 = 0.0524$	$R_1 = 0.0260$ $wR^2 = 0.0465$	$R_1 = 0.0374$ $wR^2 = 0.0819$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]			
Max./Min.	0.782 / -0.429	1.056 / -0.576	2.191 / -2.253

Anhang

Verbindung	155	156
CCDC-Nummer		
Empirische Formel	$C_{20}H_{36}Cl_{18}Hg_9N_4$	$C_{41}H_{64}Cl_6Hg_2N_2$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	2775.94	1198.82
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P-1$	$P2_1/n$
a [\AA]	7.098(2)	10.901(2)
b [\AA]	11.816(3)	18.597(4)
c [\AA]	16.648(5)	22.702(4)
α [$^\circ$]	87.648(9)	90.00
β [$^\circ$]	82.893(17)	92.821(6)
γ [$^\circ$]	88.264(9)	90.00
Volumen [\AA^3]	1383.9(8)	4596.7(15)
Z	1	4
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	3.331	1.732
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	25.749	7.050
$F(000)$	1210	2344
Beugungsbereich	$1.233 \leq \theta \leq 26.371^\circ$	$1.42 \leq \theta \leq 26.37^\circ$
Gemessene Reflexe	11063	52797
Unabhängige Reflexe	5648	9395
Min./Max. Transmission	0.3449/0.7454	0.3845/0.5254
Daten/Parameter/Restraints	5648 / 238 / 0	9395 / 476 / 0
Goodness of fit (GOF) von F^2	1.028	1.018
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0464$ $wR^2 = 0.1054$	$R_1 = 0.0249$ $wR^2 = 0.0463$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0613$ $wR^2 = 0.1133$	$R_1 = 0.0350$ $wR^2 = 0.0491$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]		
Max./Min.	3.514 / -3.371	0.672 / -1.056

Anhang

Verbindung	157	158	160
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	$C_{104}H_{100}B_2Cl_{22}Hg_2N_4$	$C_{88}H_{86}B_2Cl_{16}HgN_2$	$C_{12}H_6BCl_4Hg$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	2608.58	1961.00	503.37
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P-1$	$P-1$	$P2_1/c$
a [\AA]	11.6526(10)	12.2882(9)	10.8670(14)
b [\AA]	14.1908(11)	13.4333(10)	4.0102(6)
c [\AA]	17.5705(14)	14.9727(10)	14.8417(19)
α [$^\circ$]	91.399(3)	100.564(2)	90
β [$^\circ$]	93.329(3)	102.604(2)	105.525(4)
γ [$^\circ$]	112.831(3)	97.326(2)	90
Volumen [\AA^3]	2669.8(4)	2334.7(3)	623.19(15)
Z	1	1	2
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.622	1.395	2.683
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.471	2.149	13.178
$F(000)$	1296	990	462
Beugungsbereich	$1.16 \leq \theta \leq 26.37^\circ$	$1.43 \leq \theta \leq 26.37^\circ$	$2.849 \leq \theta \leq 26.741^\circ$
Gemessene Reflexe	24402	21812	5620
Unabhängige Reflexe	10769	9558	1316
Min./Max. Transmission	0.3681/0.5864	0.4860/0.6651	0.5226/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	10769 / 612 / 0	9558 / 501 / 0	1316 / 85 / 0
GOF von F^2	1.049	1.061	1.109
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0381$ $wR^2 = 0.0862$	$R_1 = 0.0369$ $wR^2 = 0.0727$	$R_1 = 0.0194$ $wR^2 = 0.0511$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0436$ $wR^2 = 0.0891$	$R_1 = 0.0423$ $wR^2 = 0.0747$	$R_1 = 0.0216$ $wR^2 = 0.0524$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]			
Max./Min.	3.067 / -1.676	0.834 / -0.654	1.502 / -1.844

Anhang

Verbindung	Ar ^{Cl} HgCl	THF·BAr ₃ ^{Cl}
CCDC-Nummer		
Empirische Formel	C ₁₂ H ₆ Cl ₈ Hg ₃	C ₂₂ H ₁₇ BCl ₆ O
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	1035.54	520.86
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	3.99(2)	8.1617(7)
<i>b</i> [Å]	15.45(13)	19.1368(17)
<i>c</i> [Å]	17.3(3)	20.3621(17)
α [°]	81.7(10)	90
β [°]	87.3(9)	90.510(3)
γ [°]	88.6(7)	90
Volumen [Å ³]	1052(19)	3180.2(5)
<i>Z</i>	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	3.268	1.088
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	22.835	0.550
<i>F</i> (000)	908	1056
Beugungsbereich	1.192 to 26.735°	1.460 to 27.033°
Gemessene Reflexe	11298	60167
Unabhängige Reflexe	4164	6885
Min./Max. Transmission	0.3460/0.7454	0.6387/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	4164 / 208 / 0	6885 / 271 / 0
Goodness of fit (GOF) von <i>F</i> ²	0.977	1.050
R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0258 wR ² = 0.0592	R ₁ = 0.0799 wR ² = 0.2253
R-Werte [alle Daten]	R ₁ = 0.0400 wR ² = 0.0653	R ₁ = 0.1001 wR ² = 0.2362
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.625 / -1.409	1.415 / -0.691
Max./Min.		

7.2 Quantenchemische Berechnungen

Die Berechnungen zu der radikalischen Zwischenstufe bei der Synthese des dinuklearen Amino(chlor)-Borylkomplexes **115** wurden von *Dr. Ashwini K. Phukan* auf einem Linux-basierenden Cluster mit Hilfe des Programmpakets Gaussian09^[208] unter Verwendung des BP86-Dichtefunktional^[144–145] durchgeführt. Die Strukturoptimierung der hypothetischen, radikalischen Zwischenstufe erfolgte unter Verwendung der Def2-SVP^[209]- und Def2-TZVP^[209]-Basissätze für H, B, C, N, O, Cl und Fe.

Weitere Angaben zu den Berechnungen sowie kartesische Koordinaten wurden in folgender Publikation berichtet:

A short survey of the chemical reduction behaviour of the base-stabilized iron dichloroboryl complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2(\text{LB})]$

H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, *Organometallics* **2014**, *33*, 604–606.

Die DFT-Untersuchungen zu den insertierten Isonitrilverbindungen **117** und **127** sowie zu der hypothetischen kationischen Verbindung **128** wurden von *Dr. William Ewing* durchgeführt. Die Geometrieoptimierung wurde unter Verwendung des Gaussian09-Programmpakets^[208] mit Hilfe des B3LYP-Hybridfunktional^[145] und dem Basissatz 6-311G(d)^[210] (ZPE-Korrektur - Zero Point Energy correction) angefertigt.

Die Untersuchungen zu den Verbindungen **134–139** wurden von *Dr. Alfredo Vargas* und *James Mattock* mit dem Gaussian09^[208]- und dem ADF-Programmpaket^[211–212] durchgeführt. Zur Visualisierung wurde das Programm Jmol sowie die ADF GUI verwendet. Die Strukturoptimierung und ETS--NOCV-Berechnungen^[213] erfolgten mittels OLYP-(GGA)-Funktional^[214], TZP-Basissatz^[209] und ZORA (Zeroth Order Regular Approximation).

Weitere Angaben zu den Berechnungen sowie kartesische Koordinaten wurden in folgender Publikation berichtet:

An Inorganic Probe for the Electronics of Base-Stabilized Group II Metal Cations

H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kramer, J. Mattock, A. Vargas, C. Werner, *submitted* **2015**.

Die Berechnungen bezüglich des quecksilberhaltigen Trimetallo-Boridkomplexes **150** wurden von *Dr. William Ewing*, *Dr. Alfredo Vargas* und *Dr. Ashwini K. Phukan* mit dem Gaussian09^[208]- und ADF-Programmpaket^[211–212] angefertigt. Die Strukturoptimierung für die Berechnung des simulierten FT/IR-Spektrums wurde auf Basis des B3LYP-Dichtefunktionals^[145] mit 6-311G(d)-Basissatz^[210] mit LANL2DZ^[215–217]-Pseudopotential für Mn und Hg und für die QTAIM-Darstellung mit bindungskritischen Punkten auf Basis des B3LYP-Funktional^[145] mit 6-311+G*^[218–219]- für H, B, C, O und SDD-Basissatz^[220–222] für Mn und Hg durchgeführt. Die Strukturoptimierung für MBO^[223]- und ETS-NOCV-Berechnungen^[213] erfolgte mit dem OLYP-Funktional^[214] mit TZP,QZ4P-Basissatz.^[209] Zur Visualisierung wurde das Programm Jmol sowie die ADF GUI verwendet.

Weitere Angaben zu den Berechnungen sowie kartesische Koordinaten wurden in folgender Publikation berichtet:

Synthesis and characterization of a mercury-containing trimetalloboride

H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kramer, A. K. Phukan, A. Vargas, C. Werner, *Chem. Comm.* **2014**, 50, 5729–5732.

7.3 Verzeichnis nummerierter Verbindungen

- 1 [Ru{B(mt)₃}(CO)(PPh₃)]
- 2 [Pt₂(PPh₃)(μ-dppm)₂(BCat)(μ-BCat)]
- 3 [Pt₂(κ¹-dppm)(μ-dppm)₂(BCat)(μ-BCat)]
- 4 [(μ-BCat)(μ-H){Rh(dippe)}{Rh(dippe)(H)}]
- 5 [{(η⁵-C₅H₅)Fe}(μ-BCl₂)(μ-CO)₂{Pd(PCy₃)₂}]
- 6 [{(η⁵-C₅H₄Me)Mn}(μ-BCl)(μ-CO)₂{Pd(PCy₃)₂}]
- 7 [{(η⁵-C₅H₄Me)Mn}(μ-B^tBu)(μ-CO)₂{Pd(PCy₃)₂}]
- 8 [Rh(PPh₃)₂(BCat)₂(Cl)]
- 9 [Pt(PPh₃)₂(BCat)(Bdmab)]
- 10 [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂Fe(BCat)]
- 11 [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂Fe(BCat)]
- 12 [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂Fe{BCl(NMe₂)}]
- 13 [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂Fe{BCl(NMe₂)}]
- 14 [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂Fe{BBr(Mes)}]
- 15 [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂Fe{BCl(OMes)}]
- 16 [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂Fe{BCl(OMes)}]
- 17 [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂Fe{BCl(Si(SiMe₃)₃)}]
- 18 [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂Fe{BCl(Ge(SiMe₃)₃)}]
- 19 [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂Fe{BCl(Fc)}]
- 20 [Pt(BF₂)(PPh₃)₂]
- 21 [Ir(BF₂)₃(CO)(PPh₃)₂]
- 22 [(OC)₅MnBCl₂]
- 23 [(OC)₅MnBBr₂]
- 24 [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂FeBF₂]
- 25 [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂FeBF₂]
- 26 [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂FeBCl₂]
- 27 [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂FeBCl₂]
- 28 [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂FeBBr₂]
- 29 [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂FeBBr₂]
- 30 [(η⁵-C₅H₄Me)(OC)₂RuBCl₂]
- 31 [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂Fe{BH₂(PMe₃)}]
- 32 [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂Fe{BCl₂(4-Picolin)}]
- 33 [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂Fe{BCl₂(4-Picolin)}]

- 34 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BBr}_2(4\text{-Picolin})\}]$
35 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BBr}(4\text{-Picolin})_2\}]\text{Br}$
36 $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{Pt}(\text{B}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2))(\text{Br})]$
37 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{N-SiMe}_3)(\text{Br})]$
38 $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{Pt}(\text{BO}(\text{SiMe}_3))(\text{Br})]$
39 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{B}\equiv\text{O})(\text{Br})]$
40 $[(\text{OC})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$
41 $[(\text{OC})_5\text{WBN}(\text{SiMe}_3)_2]$
42 $[(\text{OC})_5\text{MoBN}(\text{SiMe}_3)_2]$
43 $[(\text{OC})_3(\text{PMe}_3)\text{FeBDur}]$
44 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}^t\text{Bu}]$
45 $[(\text{OC})_5\text{CrBSi}(\text{SiMe}_3)_3]$
46 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{VBN}(\text{SiMe}_3)_2]$
47 $\{[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{BN}\{\text{SiMe}_3\}_2)\}]\}$
48 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBBr}(\text{Mes})]$
49 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBBr}(\text{NMe}_2)]$
50 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBMes}][\text{BAR}_4^F]$
51 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBNMe}_2][\text{BAR}_4^F]$
52 $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{H})\text{RuBMes}]$
53 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeBNCy}_2][\text{BAR}_4^F]$
54 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BNCy}_2(4\text{-Picolin})\}][\text{BAR}_4^F]$
55 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}^t\text{Bu}(\text{Lut})]$
56 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}^t\text{Bu}(\text{IMe})]$
57 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}^i\text{Bu}(\text{IMe})]$
58 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-B}^t\text{Bu})\}$
59 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BMes})\}$
60 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BNMe}_2)\}$
61 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BCl})\}$
62 $\{[(\text{OC})_5\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BCl})\}$
63 $\{[(\text{OC})_5\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BBr})\}$
64 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-BCl})\}$
65 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})\text{Co}\}_2(\mu\text{-BN}\{\text{SiMe}_3\})\}$
66 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Ni}\}_2(\mu\text{-BN}\{\text{SiMe}_3\})\}$
67 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\}$
68 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}\{\mu\text{-B}^t\text{Bu}\}\{\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\}\}$

- 69 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mn}\{\mu\text{-B}^t\text{Bu}\}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{PdPCy}_3\}]$
- 70 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Fe}\{\mu\text{-B}^f\text{C}\}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\text{Br})\}]$
- 71 $[(\text{OC})_3\text{Co}\}_2\{\mu\text{-BH}(\text{PMe}_3)\}\{\mu\text{-CO}\}]$
- 72 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\mu^2\text{-B}\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$
- 73 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\mu^2\text{-B}\}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}]$
- 74 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\mu^2\text{-B}\}\{\text{Ir}(\text{CO})\}]$
- 75 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\mu^2\text{-B}\}\{\text{Rh}(\text{CO})\}]$
- 76 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\mu^2\text{-B}\}\{\text{MoH}(\text{CO})_2\}]$
- 77 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\mu^2\text{-B}\}\{\text{WH}(\text{CO})_2\}]$
- 78 $[(\text{OC})_5\text{Mn}\}_2\{\mu^2\text{-B}\}][\text{BAr}_4^F]$
- 79 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2\{\mu^2\text{-B}\}][\text{BAr}_4^F]$
- 80 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2\{\mu^2\text{-B}\}][\text{Li}(\text{dme})_3]$
- 81 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2\{\mu^2\text{-B}\}][\text{Li}(\text{dme})_3]$
- 82 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Fe}\{\mu\text{-BBr}\}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{Br})\}]$
- 83 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Fe}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Br})\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{Br})\}\{\mu^3\text{-B}\}]$
- 84 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Fe}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Br})\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\text{Br})\}\{\mu^3\text{-B}\}]$
- 85 $[(\text{OC})_5\text{Mn}\}_2\{\mu^3\text{-B}\}\{\mu\text{-CO}\}_2\{\text{Co}(\text{CO})_3\}]$
- 86 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Co}\}_2\{\mu^3\text{-B}\}\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}]$
- 87 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2\{\mu^3\text{-B}\}\{\text{CuITol}\}]$
- 88 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2\{\mu^3\text{-B}\}\{\text{AgITol}\}]$
- 89 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2\{\mu^3\text{-B}\}\{\text{AuITol}\}]$
- 90 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2\{\mu^3\text{-B}\}\{\text{AuPPh}_3\}]$
- 91 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{Ph}_3\text{Sn})\text{Mn}\}\{\mu^2\text{-B}\}\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$
- 92 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{Ph}_3\text{Pb})\text{Mn}\}\{\mu^2\text{-B}\}\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$
- 93 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\mu^3\text{-B}\}]$
- 94 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\mu\text{-H}\}\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}\{\mu^3\text{-B}\}]$
- 95 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\mu\text{-H}\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\mu^3\text{-B}\}]$
- 96 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mn}\}_2\{\mu^3\text{-B}\}\{\mu\text{-CO}\}_2\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}][\text{Li}(\text{dme})]$
- 97 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}_2\{\mu\text{-CO}\}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\mu^4\text{-B}\}]$
- 98 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}\}\{\mu\text{-CO}\}_2\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}_2\{\mu\text{-CO}\}\{\mu\text{-H}\}\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}\{\mu^4\text{-B}\}]$
- 99 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}\}\{\mu\text{-CO}\}_2\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}_2\{\mu\text{-CO}\}\{\mu\text{-H}\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\mu^4\text{-B}\}]$
- 100 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mn}\}_2\{\mu\text{-CO}\}_2\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\text{AuITol}\}\{\mu^4\text{-B}\}]$
- 101 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeB}(\text{Fur})]$
- 102 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeB}(\text{Thio})]$
- 103 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeB}(\text{Pyrr})]$

- 104 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{Ph})]$
- 105 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}(\text{Mes})]$
- 106 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}_2(\text{Lut})\}]$
- 107 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}_2(\text{IMe})\}]$
- 108 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}_2(\text{PMe}_3)\}]$
- 109 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{Lut})\}][\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]$
- 110 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{IMe})\}][\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]$
- 111 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{PMe}_3)\}][\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]$
- 112 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{B}\{\text{OCHPh}_2\}\{\text{N}(\text{iPr})(\text{CMe}_2)\})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$
- 113 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{Lut})_2\}][\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]$
- 114 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{PMe}_3)_2\}][\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]$
- 115 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{NC}_5\text{H}_3\text{-3,5-Me})\}]_2$
- 116 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{CN}^t\text{Bu}\}\text{B}^t\text{Bu}(\text{IMe})]$
- 117 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{CNMe}\}\text{BCl}_2]$
- 118 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{CN}^t\text{Bu}\}\text{BCl}_2]$
- 119 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{CNCy}\}\text{BCl}_2]$
- 120 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{IMe})][\text{BF}_4]$
- 121 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H}_2\text{C})(\text{CyNC})\text{C}\{\text{CNCy}(\text{BPh}^f)_2\}]$
- 122 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{CO}\}\text{BCl}_2(\text{CyNC})\}\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}]$
- 123 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BCl}(\text{Mes})\}]$
- 124 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{CNMe}\}\text{BCIMes}]$
- 125 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{CN}^t\text{Bu}\}\text{BBr}_2]$
- 126 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{CNCy}\}\text{BF}_2]_2$
- 127 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{CHN}^t\text{Bu}\}\text{BCl}_3]$
- 128 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{CNMe}\}\text{BCl}]^+$
- 129 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{CNMe}\}\text{BMes}][\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]$
- 130 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{CNMe}\}\text{BMes}][\text{AlCl}_4]$
- 131 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{CNMe}\}\text{BMes}\}\{[(\text{Mes})\text{ClB}(\text{MeNC})]\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}][\text{BAR}_4^{\text{Cl}}]$
- 132 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BCl})\text{Pt}(\text{Cl})(\text{PCy}_3)]$
- 133 $[\text{Li-BN}_2(\text{Dipp})_2\text{C}_2\text{H}_2] \cdot \text{dme}/\text{thf}$
- 134 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{CuCAAC}\}]$
- 135 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{AgCAAC}\}]$
- 136 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{AuCAAC}\}]$
- 137 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{CuPCy}_3\}]$
- 138 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{AgPCy}_3\}]$

- 139 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{AuPCy}_3\}]$
- 140 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^4\text{-B})\text{Cu}]_2$
- 141 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^4\text{-B})\text{Au}]_2$
- 142 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^4\text{-B})\{\text{CuPCy}_3\}\{\text{PtPCy}_3\}]$
- 143 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^4\text{-B})\{\text{AuPCy}_3\}\{\text{PtPCy}_3\}]$
- 144 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mn}\}_2\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\text{CuITol}\}(\mu^4\text{-B})]$
- 145 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{Ph}_3\text{Sb})\text{Mn}\}(\mu^2\text{-B})\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$
- 146 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{Ph}_3\text{Bi})\text{Mn}\}(\mu^2\text{-B})\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$
- 147 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_3(\mu^3\text{-Bi}_2)]$
- 148 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{CdCl}\}]$
- 149 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{HgCl}\}]$
- 150 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{HgPh}\}]$
- 151 $[(\text{H}_2\text{C}_2(\text{Dipp})_2\text{N}_2\text{B})_2\text{Hg}]$
- 152 $[(\text{IDipp})\text{HgCl}_2]$
- 153 $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{HgCl}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$
- 154 $[(\text{Me}_2\text{S})\text{HgCl}_2]_2[(\mu\text{-HgCl}_2)]$
- 155 $[(^t\text{BuNC})\text{HgCl}_2][(\mu\text{-HgCl}_2)]_x$
- 156 $[(\text{CAAC})_2\text{Hg}][\text{HgCl}_4]$
- 157 $[(\text{IDipp})\text{HgCl}][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$
- 158 $[(\text{CAAC})_2\text{Hg}][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]_2$
- 159 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{HgIDipp}\}][\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$
- 160 $[\text{Ar}_2^{\text{Cl}}\text{HgB}]_x$

8 Literaturverzeichnis

- [1] G. N. Lewis, *The Chemical Catalog Co.* **1923**, 141–142.
- [2] G. N. Lewis, *J. Franklin Inst.* **1938**, 226, 293.
- [3] N. V. Sidgwick, *Clarendon Press* **1927**.
- [4] I. Krossing, R. Steudel, Y. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle: Von Struktur und Bindung zur Anwendung, Vol. 3. Auflage*, de Gruyter, **2008**.
- [5] *Compendium of Chemical Terminology (Goldbook)*, Vol. 2.3, International Union of Pure and Applied Chemistry, **2011**.
- [6] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 581–586.
- [7] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 643–648.
- [8] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 93–98.
- [9] D. F. Shriver, *Accounts Chem. Res.* **1970**, 3, 231–238.
- [10] H. Werner, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 177–188.
- [11] K. B. Gilbert, S. K. Boocock, S. G. Shore, *In Comprehensive Organometallic Chemistry*.
- [12] E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, *Pergamon: Oxford* **1982**, 6, 880–886.
- [13] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1613–1614.
- [14] H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 1618–1620.
- [15] H. Braunschweig, C. Kollann, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 839–842.
- [16] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 549–558.
- [17] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9399–9400.
- [18] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, 9, 3008–3010.
- [19] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1786–1801.
- [20] H. Braunschweig, M. Colling, *Coordin. Chem. Rev.* **2001**, 223, 1–51.
- [21] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3924–3957.
- [22] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, S. Östreicher, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2183–2186.
- [23] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5254–5274.
- [24] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2759–2761.
- [25] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc. Dalton* **1999**, 1687–1694.
- [26] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Y. Lin, *Polyhedron* **2004**, 23, 2665–2677.
- [27] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1192–1194.
- [28] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4352–4355.
- [29] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1875–1879.
- [30] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1179–1191.
- [31] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, 53, 4957–5026.
- [32] H. Wadepohl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2441–2444.
- [33] Y. Yamamoto, R. Fujikawa, T. Umemoto, N. Miyaura, *Tetrahedron* **2004**, 60, 10695–10700.
- [34] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, 5, 63–73.
- [35] S. Trudeau, J. B. Morgan, M. Shrestha, J. P. Morken, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9538–9544.

- [36] H. E. Burks, J. P. Morken, *Chem. Commun.* **2007**, 4717–4725.
- [37] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, 277, 211–213.
- [38] H. Y. Chen, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3391–3393.
- [39] T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 3–11.
- [40] H. Y. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, 287, 1995–1997.
- [41] J. Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Science* **2002**, 295, 305–308.
- [42] L. Dang, Z. Y. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987–3995.
- [43] J. Cid, J. J. Carbo, E. Fernandez, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 12794–12802.
- [44] A. M. Carroll, T. P. O'Sullivan, P. J. Guiry, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 609–631.
- [45] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zollner, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 8605–8609.
- [46] S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coordin. Chem. Rev.* **2004**, 248, 535–559.
- [47] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4623–4624.
- [48] C. Borner, C. Kleeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2486–2489.
- [49] J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4908–4909.
- [50] K. M. Waltz, C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1999**, 18, 3383–3393.
- [51] A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, 21, 1146–1157.
- [52] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [53] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton* **2002**, 3851–3858.
- [54] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 356–360.
- [55] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, 856–857.
- [56] D. L. Kays, A. Rossin, J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2006**, 399–410.
- [57] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton* **2002**, 2289–2296.
- [58] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, 23, 5545–5549.
- [59] N. Deluca, A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 359–378.
- [60] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, 15, 1188–1194.
- [61] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H. W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 584–603.
- [62] A. Kerr, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Chem. Commun.* **1998**, 319–320.
- [63] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc. Dalton* **2000**, 4032–4037.
- [64] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, 23, 4178–4180.
- [65] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, 25, 4605–4610.
- [66] J. D. Basil, A. A. Aradi, N. K. Bhattacharyya, N. P. Rath, C. Eigenbrot, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1260–1270.
- [67] Y. Kawano, T. Yasue, M. Shimoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11744–11750.
- [68] T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi, *Chem. Lett.* **2000**, 58–59.
- [69] T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1727–1730.
- [70] J. Brand, H. Braunschweig, F. Hupp, A. K. Phukan, K. Radacki, S. S. Sen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2240–2244.

- [71] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 162–165.
- [72] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345–347.
- [73] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208.
- [74] F. M. Bickelhaupt, U. Radius, A. W. Ehlers, R. Hoffmann, E. J. Baerends, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1–3.
- [75] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [76] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [77] B. Anand, H. Noth, H. Schwenk-Kircher, A. Troll, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3186–3199.
- [78] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701–2703.
- [79] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787.
- [80] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.
- [81] H. Braunschweig, M. Colling, C. H. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [82] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214.
- [83] S. Bertsch, R. Bertermann, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. K. Phukan, C. Saalfrank, A. Vargas, B. Wennemann, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4240–4243.
- [84] S. Bertsch, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, C. Saalfrank, B. Wennemann, Q. Ye, *Organometallics* **2014**, *33*, 3649–3651.
- [85] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [86] H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981–5983.
- [87] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [88] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [89] S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118–6122.
- [90] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523–1529.
- [91] G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12878–12879.
- [92] E. Siedler, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2014**.
- [93] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2327–2334.
- [94] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825–826.
- [95] H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber. Recl.* **1997**, *130*, 1295–1298.
- [96] P. Bissinger, H. Braunschweig, F. Seeler, *Organometallics* **2007**, *26*, 4700–4701.
- [97] H. Braunschweig, B. Christ, M. Colling-Hendelkens, M. Forster, K. Gotz, M. Kaupp, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7150–7155.
- [98] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Kramer, E. Siedler, *Organometallics* **2014**, *33*, 3877–3881.

- [99] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [100] M. Shimoi, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223.
- [101] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1660.
- [102] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218.
- [103] K. Kraft, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2011**.
- [104] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9900–9902.
- [105] J. Bauer, S. Bertsch, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, C. Hörl, K. Kraft, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17608–17612.
- [106] H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933.
- [107] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653.
- [108] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, S. Ostreicher, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2313–2320.
- [109] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [110] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5837–5840.
- [111] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Müller, S. Östreicher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9735–9738.
- [112] H. Braunschweig, K. Kraft, S. Ostreicher, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10635–10637.
- [113] Z. Q. Liu, Q. Fang, D. Wang, G. Xue, W. T. Yu, Z. S. Shao, M. H. Jiang, *Chem. Commun.* **2002**, 2900–2901.
- [114] A. Sundararaman, R. Varughese, H. Y. Li, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Organometallics* **2007**, *26*, 6126–6131.
- [115] L. Weber, D. Eickhoff, T. B. Marder, M. A. Fox, P. J. Low, A. D. Dwyer, D. J. Tozer, S. Schwedler, A. Brockhinke, H. G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1369–1382.
- [116] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailänder, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20169–20177.
- [117] H. Braunschweig, V. Dyakonov, B. Engels, Z. Falk, C. Hörl, J. H. Klein, T. Kramer, H. Kraus, I. Krummenacher, C. Lambert, C. Walter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12852–12855.
- [118] F. E. Appoh, S. L. Wheaton, C. M. Vogels, F. J. Baerlocher, A. Decken, S. A. Westcott, *Heteroatom. Chem.* **2009**, *20*, 56–63.
- [119] C. Kleeberg, L. Dang, Z. Y. Lin, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5350–5354.
- [120] L. Weber, V. Werner, M. A. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H. G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 1339–1351.
- [121] L. Weber, D. Eickhoff, J. Kahlert, L. Bohling, A. Brockhinke, H. G. Stammler, B. Neumann, M. A. Fox, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10328–10346.
- [122] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.
- [123] D. L. Coombs, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 4213–4217.

- [124] J. C. Peters, A. R. Johnson, A. L. Odom, P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10175–10188.
- [125] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [126] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, K. Kraft, T. Kramer, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13402–13407.
- [127] D. L. Kays, J. K. Day, S. Aldridge, R. W. Harrington, W. Clegg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3513–3516.
- [128] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 870–871.
- [129] A. Berndt, H. Klusik, K. Schluter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, C25–C27.
- [130] W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 615–616.
- [131] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236.
- [132] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.
- [133] W. Kaim, N. S. Hosmane, S. Zalis, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5082–5091.
- [134] J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacote, M. Malacria, Q. L. Chu, S. H. Ueng, A. Solovyeu, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358.
- [135] J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacote, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312–10321.
- [136] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [137] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030.
- [138] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115–121.
- [139] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, *Organometallics* **2014**, *33*, 604–606.
- [140] E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2013**, *32*, 6712–6717.
- [141] W. L. Huang, S. I. Khan, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10410–10413.
- [142] T. R. Dugan, E. Bill, K. C. MacLeod, G. J. Christian, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, S. F. Ye, F. Neese, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20352–20364.
- [143] F. Jaroschik, F. Nief, X. F. Le Goff, L. Ricard, *Organometallics* **2007**, *26*, 3552–3558.
- [144] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [145] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [146] H. Braunschweig, T. Herbst, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1702–1704.
- [147] L. Mercks, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics* **2006**, *25*, 5648–5656.
- [148] J. Knizek, H. Noth, M. Warchhold, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 1079–1093.
- [149] K. S. Cook, W. E. Piers, P. G. Hayes, M. Parvez, *Organometallics* **2002**, *21*, 2422–2425.
- [150] Z. M. Heiden, M. Schedler, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1470–1479.
- [151] M. Hejda, A. Lycka, R. Jambor, A. Ruzicka, L. Dostal, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6417–6428.
- [152] J. W. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Organometallics* **2013**, *32*, 5843–5851.
- [153] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079.
- [154] X. C. Xie, M. F. Haddow, S. M. Mansell, N. C. Norman, C. A. Russell, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2140–2147.
- [155] I. I. Padilla-Martinez, F. J. Martinez-Martinez, A. Lopez-Sandoval, K. I. Giron-Castillo, M. A. Brito, R. Contreras, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1547–1553.

- [156] H. Jacobsen, H. Berke, S. Doring, G. Kehr, G. Erker, R. Frohlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [157] P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8350–8360.
- [158] O. Mo, M. Yanez, M. Eckert-Maksic, Z. B. Maksic, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4359–4365.
- [159] M. Majumdar, V. Huch, I. Bejan, A. Meltzer, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3516–3520.
- [160] N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1897–1907.
- [161] H. Braunschweig, T. Kramer, *Acta Crystallographica Section E* **2014**, *70*, 421–423.
- [162] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. ed., Academic Press, New York, **1971**.
- [163] M. J. R. A. Moss Jr., *Carbenes Vol. I*, Wiley, New York, **1973**.
- [164] M. J. R. A. Moss Jr., *Carbenes Vol. II*, Wiley, New York, **1975**.
- [165] C. Wentrup, *Reactive Molecules*, Wiley, New York, **1984**.
- [166] M. Dekker, *Carbene Chemistry*, New York, **2005**.
- [167] M. Yamashita, *B. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 983–999.
- [168] M. Wagner, N. J. R. V. Hommes, H. Noth, P. V. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 607–614.
- [169] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [170] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713.
- [171] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187–2189.
- [172] S. Sculfort, P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2741–2760.
- [173] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370–412.
- [174] M. E. Moret, *Top. Organometal. Chem.* **2011**, *35*, 157–184.
- [175] J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10030–10033.
- [176] M. Wieber, D. Wirth, I. Fetzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *505*, 134–137.
- [177] G. Becker, O. Mundt, M. Sachs, H. J. Breunig, E. Lork, J. Probst, A. Silvestru, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 699–714.
- [178] D. H. R. Barton, N. Y. Bhatnagar, J. P. Finet, W. B. Motherwell, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3111–3122.
- [179] K. Plossl, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 446–447.
- [180] R. Bertermann, H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kramer, A. K. Phukan, A. Vargas, C. Werner, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5729–5732.
- [181] A. V. Protchenko, D. Dange, A. D. Schwarz, C. Y. Tang, N. Phillips, P. Mountford, C. Jones, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3841–3844.
- [182] *ADF 2013*; SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam (The Netherlands), **2003**
- [183] R. F. Nalewajski, J. Mrozek, A. Michalak, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 589–601.
- [184] A. Michalak, R. L. DeKock, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7256–7263.
- [185] D. Gudat, M. Nieger, M. Schrott, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1476–1481.
- [186] C. J. Lee, C. H. Huang, H. H. Wei, Y. H. Liu, G. H. Lee, Y. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton* **1998**, 171–176.
- [187] S. Pelz, F. Mohr, *Organometallics* **2011**, *30*, 383–385.
- [188] N. A. Bell, T. D. Dee, M. Goldstein, I. W. Nowell, *Inorg. Chim.* **1983**, *70*, 215–221.
- [189] L. H. Liu, Q. F. Zhang, W. H. Leung, *Acta Crystallographica E* **2004**, *60*, M394–M395.
- [190] V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [191] P. de Fremont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411–2418.

- [192] R. Anulewicz-Ostrowska, T. Klis, D. Krajewski, B. Lewandowski, J. Serwatowski, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7329–7331.
- [193] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196–4206.
- [194] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5850–5858.
- [195] M. Halim, R. D. Kennedy, M. Suzuki, S. I. Khan, P. L. Diaconescu, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6841–6851.
- [196] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Munoz, S. Lopez, E. Jimenez-Nuner, C. Nevado, E. Herrero-Gomez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1677–1693.
- [197] G. D. Frey, R. D. Dewhurst, S. Kousar, B. Donnadiu, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1674–1682.
- [198] T. N. Hooper, C. P. Butts, M. Green, M. F. Haddow, J. E. McGrady, C. A. Russell, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12196–12200.
- [199] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber. Recl.* **1976**, *109*, 1075–1088.
- [200] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [201] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [202] D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umanironchi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5344–5348.
- [203] I. H. Park, M. S. So, K. H. Park, *B Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 1515–1518.
- [204] L. A. Goj, E. D. Blue, S. A. Delp, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, A. W. Pierpont, J. L. Petersen, P. D. Boyle, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9032–9045.
- [205] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica A* **2008**, *64*, 112–122.
- [206] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [207] C. Cason, *Persistence of Vision Pty. Ltd.* **2009**, <http://www.povray.org/download/>.
- [208] G. W. Trucks, M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2010**.
- [209] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [210] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- [211] GUI 2013; SCM Amsterdam; <http://www.scm.com>, **2013**.
- [212] E. van Lenthe, A. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943–8953.
- [213] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [214] W. M. Hoe, A. J. Cohen, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 319–328.
- [215] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298.
- [216] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- [217] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [218] A. J. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036.
- [219] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377–4384.

- [220] D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141.
- [221] W. Kuchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1991**, 74, 1245–1263.
- [222] U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, P. Schwerdtfeger, R. M. Pitzer, *Mol. Phys.* **1993**, 78, 1211–1224.
- [223] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, 26, 151–154.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation mit dem Titel

Übergangsmetall-Bor-Wechselwirkungen

in

Boryl- und Boridkomplexen

selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Zudem wurde bei Abbildungen aus Journalen das Copyright von den Verlagen eingeholt

Würzburg, den 10.03.2015

Thomas Kramer