

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG

KOORDINATION UND FUNKTIONALISIERUNG VON DIHYDROBORANEN
AN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

-

DARSTELLUNG NEUER CARBODIPHOSPHORANE UND DEREN
KOORDINATION AN AUSGEWÄHLTE SUBSTRATE



Dissertation zur Erlangung des
Naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Carsten Lenczyk

Würzburg, 2019

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG

KOORDINATION UND FUNKTIONALISIERUNG VON DIHYDROBORANEN
AN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

-

DARSTELLUNG NEUER CARBODIPHOSPHORANE UND DEREN
KOORDINATION AN AUSGEWÄHLTE SUBSTRATE



Dissertation zur Erlangung des
Naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Carsten Lenczyk

Würzburg, 2019

Eingereicht am:

An der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. *Gutachter*: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. *Gutachter*: Prof. Dr. Udo Radius

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. *Prüfer*: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. *Prüfer*: Prof. Dr. Udo Radius

3. *Prüfer*:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Allen Menschen, durch deren Unterstützung und Fürsorge diese Arbeit möglich geworden ist, gebührt an dieser Stelle mein Dank.

*„Seit frühester Kindheit, wo man froh lacht,
verfolgt mich dieser Ausspruch magisch:
Man nehme ernst nur das, was froh macht,
das Ernste aber niemals tragisch!“*

Heinz Erhardt

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juni 2015 bis Dezember 2018 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- **New Outcomes of Beryllium Chemistry: Lewis Base Adducts for Salt Elimination Reactions**

J. K. Schuster, D. K. Roy, C. Lenczyk, J. Mies, H. Braunschweig

Inorg. Chem. **2019**, 58, 4, 2652-2658.

- **First Bis(σ)-Borane Complexes of Group 6 Transition Metals: Experimental and Theoretical Studies**

C. Lenczyk, D. K. Roy, B. Ghosh, J. Schwarzmann., A. K. Phukan, H. Braunschweig

Chem.Eur. J. **2019**, eingereicht.

- **Steric Effects dictate the Formation of terminal Arylborylene Complexes of Ruthenium**

C. Lenczyk, D. K. Roy, J. Nitsch, T. B. Marder, H. Braunschweig, in Vorbereitung.

- **Ruthenium-Templated Construction of an Arylated B₄ Chain by Dihydroborane Dehydrocoupling**

C. Lenczyk, D. K. Roy, K. Oberdorf, J. Nitsch, R. D. Dewhurst, T. B. Marder, H. Braunschweig, in Vorbereitung.

Der Nachdruck von Texten/Tabellen/Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlages. Das Copyright liegt weiterhin bei dem entsprechenden Verlag.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström	Dur	Duryl
Anil	<i>N,N</i> ,3,5-Tetramethylanilin	EN	Elektronegativität
BAr ^F	Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat	Et	Ethyl
BCP	bond critical point	Et ₂ O	Diethylether
B-H	Bor-Wasserstoff-Bindung	ggf.	gegebenenfalls
bspw.	beispielsweise	h	Stunde
°C	Grad Celsius	H ₂	Diwasserstoff
CDP	Carbodiphosphoran	HOMO	Höchstbesetztes Molekülorbital
CF ₃	Trifluormethyl	HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
Chpt	Cycloheptatrien	Hz	Hertz
CO	Kohlenstoffmonooxid	ⁱ Bu	<i>Isobutyl</i>
COD	Cyclooctadien	IMes	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol-2-yliden
COE	Cyclooctaen	IMes ^c	<i>ortho</i> -metalliertes IMes
Cp	Cyclopentadienyl	INS	Inelastische Neutronenstreuung
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	ⁱ Pr	<i>Isopropyl</i>
Cp [‡]	1,2,4-Tri(<i>tert</i> butyl)cyclopentadienyl	IR	Infrarot-Spektroskopie
Cy	Cyclohexyl	kcal	Kilocalorien
d ^x	d-Elektronenkonfiguration	KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
D	Deuterium	kJ	Kilojoule
dcpe	Dicyclohexylphosphinoethan	M	Übergangsmetall
dcpm	Dicyclohexylphosphinomethan	m	Multipllett
dipe	<i>Diisopropyl</i> phosphinoethan	^m FXyl	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl
dipm	<i>Diisopropyl</i> phosphinomethan	Mes	Mesityl
dmpm	Dimethylphosphinomethan	MBO	Mayer-Bindungs-Ordnung
dppm	Diphenylphosphinomethan	MO	Molekülorbital

^m Xyl	<i>meta</i> -Xylol	RE	Reduktive Eliminierung
nbd	Norbornadien	NBO	Natural Bond Order
nbe	Norbornen	s	Singulett
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	<i>T</i> ₁	longitudinale Relaxation
NMR	Kernspinresonanz	^t Bu	<i>Tert</i> butyl
Nr.	Nummer	Terph	Terphenyl
nv	nicht verfügbar	THF	Tetrahydrofuran
OA	Oxidative Addition	TMSCl	Trimethylchlorsilan
^o FXyl	1-3-bis(trifluormethyl)phenyl	TMSH	Trimethylsilan
PA	Protonenaffinität	TOF	Wechselzahl
^p CF ₃	4-(Trifluormethyl)phenyl	VE	Valenzelektronen
PCy ₃	Tricyclohexylphosphan	VT	variable Temperatur
Pf	Pentafluorphenyl	WBI	Wiberg-Bindungs-Index
P ⁱ Pr ₃	Triisopropylphosphan	WW	Wechselwirkung
Ph	Phenyl	ΔH	Enthalpie
PMe ₃	Trimethylphosphan	VE	Valenzelektronen
PPh ₃	Triphenylphosphan	°	Grad Winkel
ppm	Parts per million	η ^x	Hapto: x Haptizität
PR ₃	Allgemeiner Phosphan-Ligand	κ	Kappa-Koordinationsmodus
q	Quartett	∇ ² ρ	Laplace-Operator für die Elektronendichte
QTAIM	quantum theory of atoms in molecules	ρ	Elektronendichte
r	Kernabstand	σ	Sigma-Koordinationsmodus
R	Allgemeiner organischer Substituent	σ-CAM	sigma complex assisted mechanism
R ₂ BH	Hydroboran	δ	Chemische Verschiebung im NMR-Spektrum [ppm]
RBH ₂	Dihydroboran	∑α	Winkelsumme
RCP	ring critical point		

2c2e	zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung	4c4e	vier-Zentren-vier-Elektronen-Bindung
3c2e	drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung	5c4e	fünf-Zentren-vier-Elektronen-Bindung

Verzeichnis nummerierter Verbindungen:

DurBH ₂	1
TerphBH ₂	2
PfBH ₂ ·THF	3
Pf ₂ BH·THF	4
Li[PfBH ₃]	5
Li[^m FXylBH ₃]	6
Li[^o FXylBH ₃]	7
Li[^m XylBH ₃]	8
Li[AnilBH ₃]	9
Li[DurBH ₃]	10
TMS ₂ NBH ₂	11
ⁱ Pr ₂ NBH ₂	12
PCy ₃	13
P ⁱ Pr ₃	14
PCy ₃ →BH ₂ Anil	15
PCy ₃ →BH ₂ ^m FXyl	16
PCy ₃ →BH ₂ Dur	17
PCy ₃ →BH ₂ ^m Xyl	18
PCy ₃ →BH ₂ Pf	19
PCy ₃ →BH ₂ ^o FXyl	20
[Rh(PCy ₃) ₂ H ₂ Cl]	21
[Rh(P ⁱ Pr ₃) ₂ H ₂ Cl]	22
Na[BAr ^F]	23
[Ir(PCy ₃) ₂ HCl ₂]	24
[Ir(PCy ₃) ₂ H ₅]	25

[Ir(PCy ₃) ₂ H ₂ (κ ² -H ₃ BDur)]	26
[Ir(PCy ₃) ₂ H ₂ (κ ² -H ₂ BH ₂)]	27
[Rh(PCy ₃) ₂ Cl] ₂	28
[Rh(P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂ Cl] ₂	29
[Rh{Rh(PCy ₃) ₃ (μ ² -Cl ₂)(η ³ -BN ^{<i>i</i>} Pr ₂)]	30
[Rh(IMes)(IMes ['])Cl]	31
[Ir(IMes)(IMes ['])Cl]	32
[Rh(PCy ₃) ₂ (η ³ -CH ₂ Ph)]	33
[Rh{P(CH ₂ Cy) ₃ } ₂ (η ³ -CH ₂ Ph)]	34
[Rh{P(CH ₂ Cy) ₃ } ₂ {κ ² -H ₂ B(Dur)(C ₇ H ₇)}]	35
[Cp [*] Rh(H) ₂ (SiMe ₃) ₂]	36
[CpRh(P ^{<i>i</i>} Pr ₃)HCl]	37
[Cr(PCy ₃) ₂ (CO) ₃]	38
[Mo(PCy ₃) ₂ (CO) ₃]	39
[W(PCy ₃) ₂ (CO) ₃]	40
[Cr(PCy ₃) ₂ (CO) ₄]	41
[Mo(PCy ₃) ₂ (CO) ₄]	42
[W(PCy ₃) ₂ (CO) ₄]	43
[Cr(PCy ₃)(CO) ₃ (σ ² -H ₂ BDur)]	44
[W(PCy ₃)(CO) ₃ (σ ² -H ₂ BDur)]	45
[Mo(CO) ₃ (η ⁶ -Dur)BH ₂ ·PCy ₃]	46
[Cr(PCy ₃)(CO) ₃ (σ ² -H ₂ BNTMS ₂)]	47
[W(PCy ₃)(CO) ₃ (σ ² -H ₂ BNTMS ₂)]	48
[Mo(PCy ₃)(CO) ₃ (σ ² -H ₂ BNTMS ₂)]	49
[Mo(PCy ₃) ₂ (CO) ₂ (σ ² -H ₂ BNTMS ₂)]	50

[Mo(IMes)(PCy ₃)(CO) ₄]	51
[W(IMes)(PCy ₃)(CO) ₄]	52
[Cr(IMes)(CO) ₃ (σ ² -H ₂ BNTMS ₂)]	53
[W(IMes)(CO) ₃ (σ ² -H ₂ BNTMS ₂)]	54
[Ru(PCy ₃) ₂ (H ₂)HCl]	55
[Ru(PCy ₃) ₂ (H) ₂ (σ ² -H ₂ BAnil)]	56
[Ru(PCy ₃) ₂ (H) ₂ (σ ² -H ₂ BDur)]	57
[Ru(PCy ₃) ₂ (H) ₂ (σ ² -H ₂ B ^m Xyl)]	58
[Ru(PCy ₃) ₂ (H) ₂ (σ ² -H ₂ B ^o FXyl)]	59
[Ru(PCy ₃) ₂ (H) ₂ (σ ² -H ₂ B ^m FXyl)]	60
[Ru(PCy ₃) ₂ (H) ₂ (σ ² -H ₂ BNTMS ₂)]	61
[Ru(PCy ₃) ₂ HCl(σ ² -H ₂ BNTMS ₂)]	62
[Ru(PCy ₃) ₂ HCl(σ ² -H ₂ BN ⁱ Pr ₂)]	63
[Ru(PCy ₃) ₂ HCl(BAnil)]	64
[Ru(PCy ₃) ₂ HCl(BDur)]	65
[Ru(PCy ₃) ₂ HCl(B ^o FXyl)]	66
[Ru(PCy ₃) ₂ HCl(σ ² -H ₂ B ^m Xyl)]	67
[Ru(PCy ₃) ₂ H{κ ² -H ₂ B(^m FXyl) ₂ }]	68
[Pt ₂ (dppm) ₃]	69
[Pt ₂ (dmpm) ₃]	70
[(^p CF ₃) ₂ PCH ₂ P(^p CF ₃) ₂]	71
dmpm	72
[(CyCH ₂) ₂ PCH ₂ P(CH ₂ Cy) ₂]	73
dipm	74
dcpm	75
[Pt ₂ (R ₂ PCPR ₂) ₃] R = ^p CF ₃	76
[Pt ₂ (R ₂ PCPR ₂) ₃] R = CH ₂ Cy	77

[Pt ₂ (dipm) ₂]	78
[Pt ₂ (dcpm) ₂]	79
[Cp*Ru(μ-H) ₄ RuCp*]	80
<i>nido</i> -1,2-[(Cp*Ru) ₂ (μ-H)B ₄ H ₉]	81
[(Cp*Ru) ₄ H ₆]	82
[Cp*Ru(κ ³ -H ₃ BDur)]	83
[Cp*Ru(κ ³ -H ₃ BNTMS ₂)]	84
[Cp [†] Ru(μ-H) ₄ RuCp [†]]	85
[Cp [†] Ru(κ ³ -H ₃ BDur)]	86
[Cp [†] Ru(η ⁶ -C ₆ H ₆)]Br	87
[(Cp*Ru) ₂ (κ ³ -H ₃ BDur)]	88
[{Cp*Ru(μ-H)} ₂ (μ-BDur)]	89
[{Cp*Ru(μ-H)} ₂ (μ-BNTMS ₂)]	90
[{Cp*Ru(CO)} ₂ (μ-CO)(μ-BNTMS ₂)]	91
<i>nido</i> -1,2-[(Cp*Ru) ₂ (μ ₂ -H ₃ B{C ₆ F ₄ }BH ₂ (Pf))]	92
<i>nido</i> -1,2-[(Cp*Ru) ₂ (μ ₂ -H ₃ B{(1,3-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₂ }BH ₂ (^m FXyl)))]	93
[Li(THF) ₄][(Cp*Ru) ₂ (B ^m Fxyl) ₄ H ₅]	94
[(Cp*Ru) ₂ {μ-η ² :η ² -B ₂ H ₂ (3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₂ } ₂]	95
[(Cp*Ru) ₂ (B ^m Fxyl) ₄ H ₅]	96
[{Ph ₃ P} ₂ (C)]	97
[Me(^p CF ₃) ₂ PCH ₂ P(^p CF ₃) ₂ Me]I ₂	98
[Me(Me) ₂ PCHP(Me) ₂ Me]I ₂	99
[Me(CyCH ₂) ₂ PCH ₂ P(CH ₂ Cy) ₂ Me]I ₂	100
[Me(Cy) ₂ PCH ₂ P(Cy) ₂ Me]I ₂	101
[Me(^p CF ₃) ₂ PCH ₂ P(^p CF ₃) ₂ Me]Br	102
[{Me(^p CF ₃) ₂ P} ₂ C]	103
[{Me(Me) ₂ P} ₂ C]	104

[{Me(CyCH ₂) ₂ P} ₂ C]	105
[{Me(Cy) ₂ P} ₂ C]	106
[{Me(Ph) ₂ P} ₂ C]	107
[{(Me(^p CF ₃) ₂ P) ₂ C}CuCl]	108
[{(Me(Cy) ₂ P) ₂ C}CuCl]	109
[{(Me(Ph) ₂ P) ₂ C}CuCl]	110
B ₂ Br ₄ (NMe ₂) ₂	111
[{(Ph ₃ P) ₂ C}B(NMe ₂)B(Br)(NMe ₂)]Br	112
[{(Me(Cy) ₂ P) ₂ C}BeCl ₂]	113
[{(Me(Ph) ₂ P) ₂ C}BeCl ₂]	114

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplung	1
1.2 B-B-Bindungsknüpfung durch Dehydrokupplung von Boranen.....	2
1.3 Koordinationsmodi von Boranen und B-B-Bindungsknüpfung durch Borylene	4
1.4 Diwasserstoffkomplexe	6
1.5 Sigma-Komplexe (σ).....	10
1.5.1 σ -Borat- und σ -Komplexe mit Boran-Addukten	11
1.5.2 σ -Komplexe von dreifach koordinierten Boranen.....	11
1.6 Multimetallkatalysatoren.....	13
2 Ergebnisse und Diskussion	16
2.1 Dihydroborane und metallorganische Borhydride	16
2.1.1 Methoden zur Darstellung von Dihydroboranen und metallorganischen Borhydriden.....	16
2.1.2 Struktur und Eigenschaften monosubstituierter Borane	18
2.1.3 Synthese neuartiger Dihydroborane	19
2.1.4 Darstellung von Phosphan-Dihydroboran-Addukten	24
2.2 Reaktivität von Dihydroboranen gegenüber Rh- und Ir-Komplexen	26
2.3 Koordination von Hydroboranen an Gruppe 6 Übergangsmetallkomplexe	39
2.3.1 Koordination von Dihydroboranen an Vorstufen Kubas-artiger Diwasserstoffkomplexe ...	41
2.3.2 Koordination von Carben-Liganden an Kubas-artige Komplexe	48
2.7.1.3 Umsetzung von 11 mit <i>in situ</i> dargestellten Komplexen $[M(\text{IMes})(\text{PCy}_3)(\text{CO})_3]$	50
2.4 Umwandlung von Dihydroboranen zu Borylenkomplexen.....	54
2.5 Reaktivität von Dihydroboranen gegenüber Ru-Komplexen	59
2.5.1 Darstellung von Ru-Dihydrid-bis(σ)-Borankomplexen	61
2.5.2 Darstellung von Ru-Borylenkomplexen.....	64
2.6 Umsetzung von Dihydroboranen mit dinuklearen Pt-Komplexen	72
2.6.1 dinukleare Pt-Phosphankomplexe	72
2.6.2 Synthese neuartiger dinuklearer Platin-Phosphankomplexe	74
2.6.3 Umsetzung dinuklearer Pt-Phosphankomplexe mit Dihydroboranen	78
2.7 Umsetzung von Dihydroboranen mit dinuklearen Polyhydridkomplexen	79
2.7.1 Umsetzung von elektronenreicheren Dihydroboranen mit (80).....	83
2.7.2 Umsetzung von elektronenärmeren Dihydroboranen mit (80).....	92
2.8 Carbodiphosphorane und deren Koordination an ausgewählte Substrate	99
2.8.1 Synthese neuartiger Carbodiphosphorane	103
2.8.2 Koordination neuartiger Carbodiphosphorane an Kupfer(I)-Chlorid.....	106

2.8.3	Reaktivität ausgewählter Carbodiphosphorane gegenüber borhaltigen Substraten.....	107
2.8.4	Umsetzung von Carbodiphosphoranen mit BeCl ₂	109
3	Zusammenfassung	112
4	Summary	117
5	Experimenteller Teil	122
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	122
5.1	Analytische Methoden.....	122
5.3	Ausgangsverbindungen	123
5.4	Synthese und Charakterisierung	125
5.4.1	Dihydroborane und metallorganische Borhydride	125
5.4.2	Phosphan→Boran-Addukte.....	130
5.4.4	Darstellung von Rh- und Ir-Komplexen.....	133
5.4.4	Darstellung von Gruppe 6 Komplexen.....	136
5.4.5	Darstellung von Ru-Komplexen.....	140
5.4.6	Darstellung neuer Methylen-verbrückter Diphosphane	149
5.4.7	Darstellung dinuklearer Pt-Komplexe [Pt ₂ (μ ₂ -PCP) ₃].....	151
5.4.8	Darstellung von borhaltigen Ru-Komplexen ausgehend von (80)	153
5.4.9	Darstellung von Bisphosphoniumsalzen [Me(R ₂)PCH ₂ P(R ₂)Me]I ₂	158
5.4.10	Darstellung von mononuklearen Carbodiphosphoran-CuCl-Komplexen	162
5.4.11	Umsetzung freier Carbodiphosphorane mit borhaltigen Substraten.....	163
5.4.12	Darstellung von mononuklearen Carbodiphosphoran-BeCl ₂ -Komplexen	164
6	Quantenmechanische Rechnungen	166
7	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	167
8	Literaturverzeichnis	188

1 Einleitung

Die Erwartung an Chemiker, stetig „grünere“ und nachhaltigere chemische Prozesse zu entwerfen,^[1] wurde unter anderem durch die von ANASTAS und WARNER vorgestellten 12 Punkte zum Prinzip der „Grünen Chemie“ (engl. green chemistry)^[2] begründet. In den letzten Jahren erhielt dieses Konzept sowohl in der Industrie als auch Gesellschaft erhöhtes Interesse.^[1b, 3] Unter Berücksichtigung der Punkte erfahren Atomeffizienz und -ökonomie genauso viel Beachtung wie die Reaktionsbedingungen, verwendete Ausgangsstoffe und Lösungsmittel, die zur umweltfreundlichen Bildung des gewünschten Produktes benötigt werden.^[4] Dabei wird die Katalyse als eine der möglichen Schlüsseltechnologien angesehen, um nachhaltige Chemie zu betreiben.^[1b, 5]

1.1 Übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplung

Als eine der fundamentalsten Reaktionen kann die gezielte Bildung von Element-Element-Bindungen angesehen werden.^[5a] Für diesen Prozess bietet sich die übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplung als besonders vielseitige und effiziente Route an,^[6] da neben der Bildung von Element-Element-Bindungen nur Diwasserstoff (H_2) als Nebenprodukt anfällt. Dadurch gilt sie als interessante Alternative zu herkömmlichen Synthesemethoden wie die Wurtz-Kupplung.^[5a, 7] Dabei können bei der Dehydrokupplung Bindungen zwischen gleichen (Homodehydrokupplung) oder verschiedenen Elementen (Heterodehydrokupplung) geknüpft werden.^[8] Die Notwendigkeit, Dehydrokupplungsreaktionen durch ein Übergangsmetall zu katalysieren, basiert vor allem auf der Annahme, dass die spontane homologe Kupplung von Hauptgruppenelement-Wasserstoff-Verbindungen mit der Freisetzung von Diwasserstoff (H_2) in den meisten Fällen einen symmetrieverbotenen Prozess darstellt.^[9] Zudem zeigen diverse Funktionalisierungsreaktionen wie die Hydroborierung^[10] oder die Hydrosilylierung,^[11] dass durch oxidative Addition (OA) von Element-H-Substraten an elektronenreiche Metallzentren, eine katalytische Anwendung von Element-H-Verbindungen möglich ist.

Die Polymerisation von Silanen zeigt, dass das Konzept der homogen-katalysierten Dehydrokupplung zur Herstellung von Di- und Polysilanen genutzt werden kann.^[5a, 12] Unter Verwendung von frühen oder späten Übergangsmetallkatalysatoren ist dabei ein klarer Unterschied im Verlauf dieser Reaktion festzustellen.^[13] Verschiedene Mechanismen wurden vorgeschlagen, wobei TILLEY ET AL. für frühe Übergangsmetallkatalysatoren^[14] eine σ -

Bindungsmetathese zu Grunde legt (siehe Abbildung 1 links), welche am besten mit den bisherigen experimentellen Befunden übereinstimmt. Unter Verwendung von späten Übergangsmetallen sollten Prozesse wie oxidative Addition (OA) und reduktive Eliminierung (RE) entgegen der σ -Bindungsmetathese angenommen werden (siehe Abbildung 1 rechts).^[9, 15] Dabei sei auf Arbeiten von OJIMA ET AL.,^[16] CURTIS ET AL. und EPSTEIN ET AL.^[17] verwiesen, wobei die vorgeschlagenen Mechanismen noch nicht vollständig geklärt sind.^[6] Bei ausgewählten Platin-^[18] oder Rhodiumkomplexen^[15, 19] konnte durch Umsetzung mit Silanen unter oxidativer Addition einer Si-H-Bindung bereits die Bildung von Silylkomplexen beobachtet werden. In weiteren Prozessen kann nach Eliminierung von H₂ die oxidative Addition eines weiteren Silans erfolgen. Im Anschluss wird eine Si-Si-Bindung als Disilan durch eine RE abgespalten und dabei der Katalysator regeneriert. Die Knüpfung einer Si-Si-Bindung konnte bereits bei isolierten Platinkomplexen durch Dehydrodimerisierung von Silanen beobachtet werden.^[18]

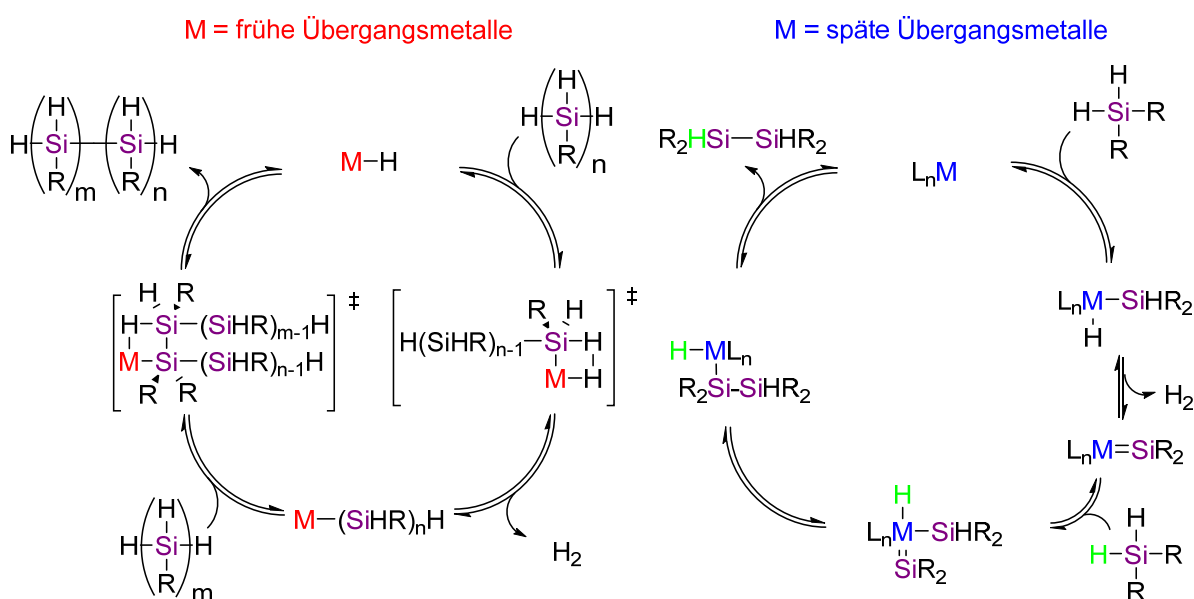
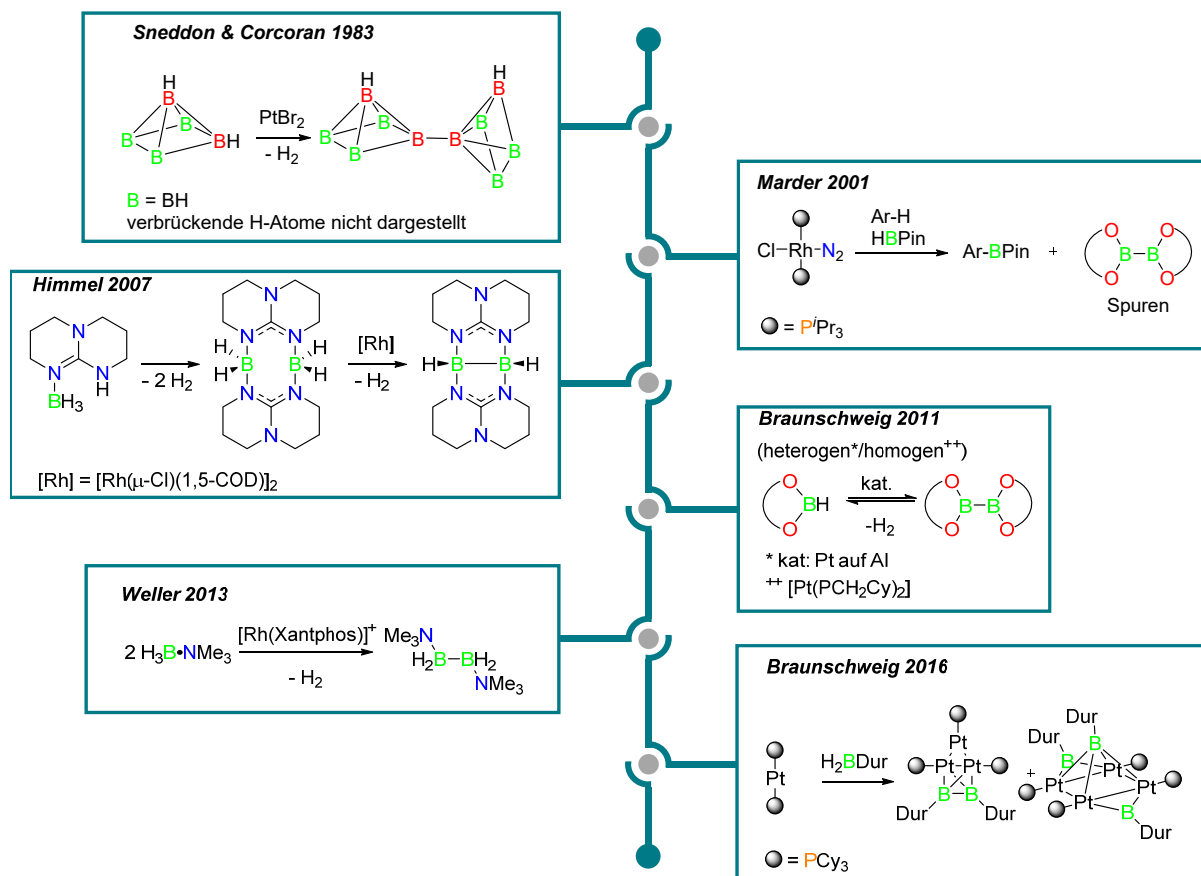


Abbildung 1: Vorgeschlagene Mechanismen zur Dehydrokupplung von Silanen mit frühen (links) und späten Übergangsmetall-Katalysatoren (rechts).

1.2 B-B-Bindungsknüpfung durch Dehydrokupplung von Boranen

Nach der Entdeckung von Tetrachlordiboran (B_2Cl_4) durch STOCK ET AL.^[20] und dessen gezielte Synthese durch SCHLESINGER ET AL.,^[21] wurde diese Verbindungsklasse eingehend erforscht, wobei der Fokus auf der Darstellung weiterer Diboran(4)-Verbindungen lag.^[22] Trotz der hohen Einfachbindungs-Enthalpie der B-B-Bindung ($\Delta\text{H} = 293 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), die mit der des

Kohlenstoffs ($\Delta H = 345 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) vergleichbar ist, gilt die gezielte Bindungsknüpfung von elektronenpräzisen zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen ($2c2e$) zwischen Boratomen immer noch als eine synthetische Herausforderung.^[23]



Schema 1: Bekannte Dehydrokupplungsreaktionen unter Bildung elektronenpräziser B–B-Bindungen mit Pt- und Rh-Komplexen.

Die erste katalytische Dehydrokupplung unter Beteiligung einer B–H-Bindung^[7] (siehe Schema 1) gelang SNEDDON ET AL. und CORCORAN ET AL. durch die platinkatalysierte Dimerisierung von Pentaboran und Carboranen.^[24] 2001 berichtete MARDER ET AL. über die geringfügige Dehydrodimerisation von Pinacolboran bei der rhodiumkatalysierten Hydroborierung von Aromaten.^[25] HIMMEL ET AL. zeigten bei der Guanidin-assistierte Dehydrokupplung von Boranen, dass das Guanidin neben der Präorganisation beider BH₃-Einheiten auch die Funktion als Lewis-Base übernimmt. Die im Anschluss stattfindende Dehydrokupplung konnte unter anderem durch einen Rh-Katalysator ermöglicht werden.^[26] Im Jahre 2013 zeigten MACGREGOR ET AL. und WELLER ET AL., unter Verwendung eines Rh-basierten Katalysators, dass die Dehydrokupplung von Amminboranen unter Bildung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung möglich ist.^[27] Die Homodehydrokupplung von Boranen,

unter Bildung von Diboran(4)-Verbindungen, wurde durch Arbeiten von BRAUNSCHWEIG ET AL. anschließend erweitert. Diese Reaktion kann sowohl durch homogene als auch heterogene Pt-Katalysatoren realisiert werden.^[7, 28] In weiteren Untersuchungen gelang BRAUNSCHWEIG ET AL. 2016 die Isolierung von höhernuklearen Platin-Borylenkomplexen und Komplexen mit koordinierter B=B-Doppelbindung, welche die erfolgreiche Dehydrokupplung von Dihydroboranen bestätigte.^[29]

1.3 Koordinationsmodi von Boranen und B-B-Bindungsknüpfung durch Borylene

Basierend auf der Dehydrokupplung von Silanen mit späten Übergangsmetallkatalysatoren (siehe Abbildung 1) können Teilschritte des Mechanismus in abgewandelter Form auf Borane übertragen werden.

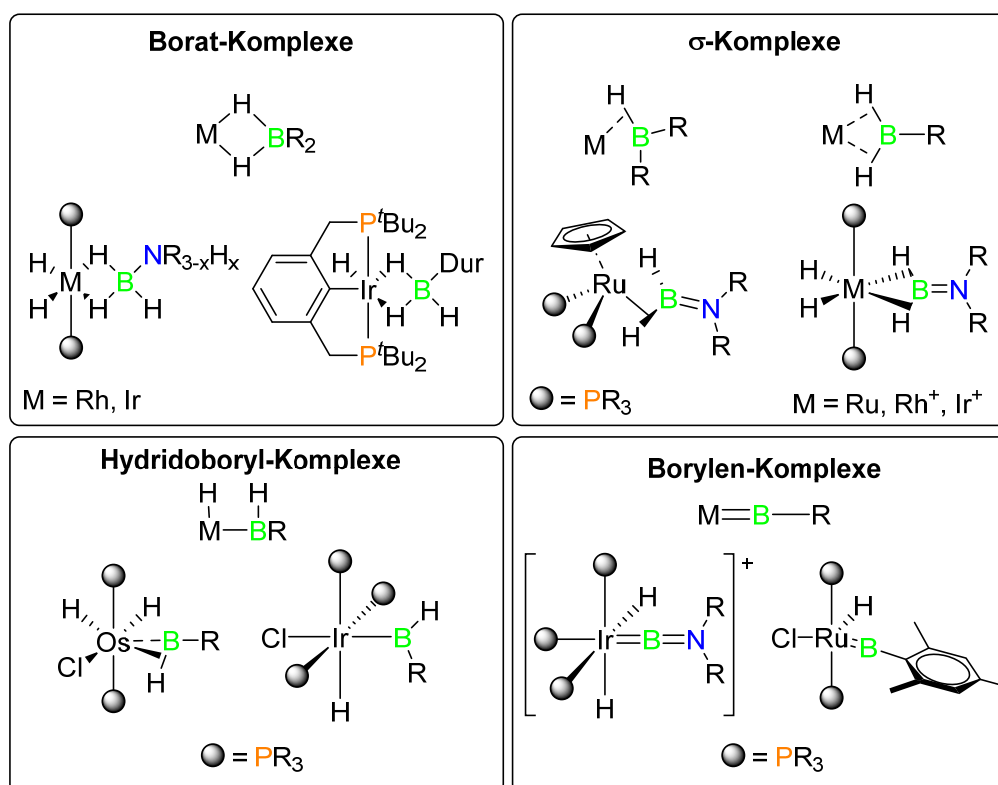
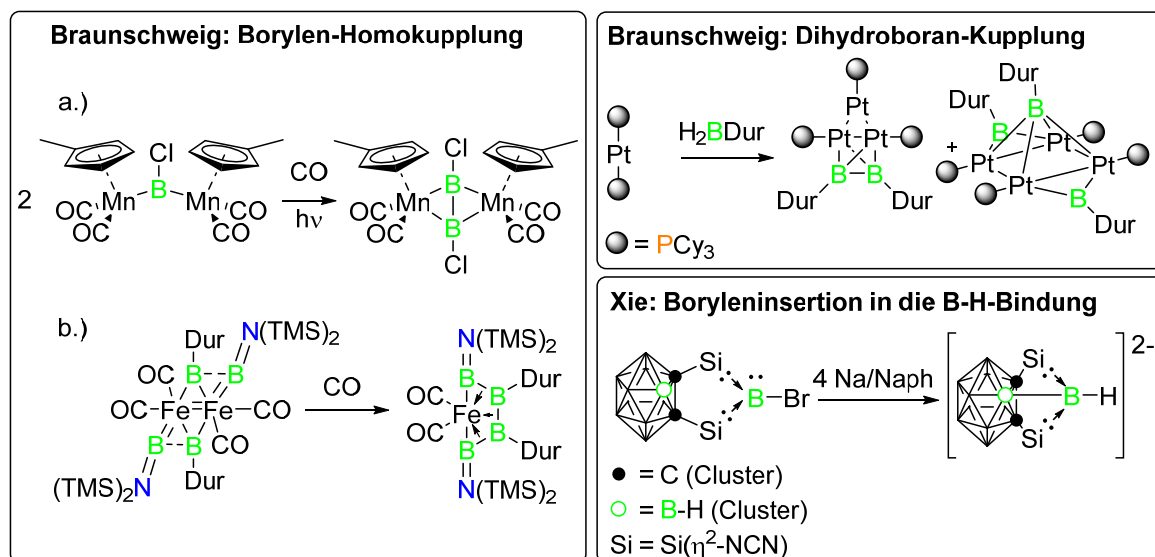


Abbildung 2: Bekannte Koordinationsmodi in Übergangsmetallkomplexen von Dihydro- oder Aminoboranen. Borat-,^[30] σ -,^[31] Hydridoboryl-^[32] und Borylenkomplexe ausgehend von Dihydroboranen.^[33]

Aufgrund der Schrägbeziehung zwischen Bor und Silicium^[34] wurden ebenfalls Untersuchungen zur Aktivierung von B-H-Bindungen an einfachen Boranen durchgeführt.^[35] Die OA von Hydroboranen (R_2BH) an Übergangsmetallkomplexe^[7, 36] ist durch

Hydroborierungsreaktionen^[10] ein bekannter Prozess.^[36b, 36d, 37] Unter Verwendung von Dihydroboranen (RBH₂) zeigen ausgewählte Arbeiten von MARDER ET AL.,^[38] SABO-ETIENNE ET AL.,^[33b, 39] WELLER ET AL.,^[40] STRADIOTTO ET AL.^[35] BRAUNSCHWEIG ET AL.,^[29, 30b] ESTERUELAS ET AL.^[32] und ALDRIDGE ET AL.,^[31b, 33a, 41] dass eine Koordination dieser Substrate an Übergangsmetalle ebenfalls möglich ist.

Die Bildung von Borat-,^[38] sigma- (σ),^[31b] Bis(sigma)- Bis(σ)^[35, 39-40] und Hydridoborylkomplexen^[32] zeigt, dass diese Substrate verschiedene Koordinationsmodi mit einem Übergangsmetall einnehmen können (siehe Abbildung 2). Dabei entstehen einige dieser Verbindungen bei Umsetzungen von Übergangsmetallkomplexen mit Amminboranen (H₃BNR_xH_{3-x}). Eine anschließende Aktivierung von Dihydroboranen zu Borylenkomplexen gelang SABO-ETIENNE ET AL.,^[33b] BRAUNSCHWEIG ET AL.,^[29] und ALDRIDGE ET AL.^[33a] unter Verwendung von Ru-, Ir- und Pt-Komplexen. Durch weitere Arbeiten von BRAUNSCHWEIG ET AL. wurde gezeigt, dass Borylene durch Homokupplung die Bildung elektronenpräziser B–B-Bindungen ermöglicht (siehe Schema 2).^[23b, 42] XIE ET AL. zeigten, dass durch Borylen-Insertion in eine B–H-Bindung ebenfalls die Bildung einer elektronenpräzisen B–B-Bindungen erfolgt und erweiterte somit dieses Reaktivität.^[43]



Schema 2: Bekannte Beispiele zur Bildung von B–B-Bindungen ausgehend von Borylenen.

An dieser Stelle sollten Borylene demnach als wichtige Intermediate in der Dehydrokupplung von Dihydroboranen angesehen werden, sodass die Koordination von Dihydroboranen und deren Umwandlung zu Borylenkomplexen einen wichtigen Teilschritt in der Bildung von elektronenpräzisen B–B-Bindungen darstellt.

1.4 Diwasserstoffkomplexe

Durch diverse Untersuchungen ist belegt, dass Borhydride mit frühen und späten Übergangsmetallhydridkomplexen verschiedenste Koordinationsmodi ausbilden.^[30b, 37-38, 44]

In weiterführenden Studien wurde daher versucht, ein genaueres Verständnis darüber zu erlangen, wie sich die Koordination eines Borans an Übergangsmetallkomplexe kontrollieren lässt.^[44a] Durch genannte Borat-, σ -Boran- oder Borylkomplexe konnten bereits Erkenntnisse in diesem Feld erhalten werden.^[44a, 45] Durch Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL. wurden weitere Untersuchungen zur Koordination von Hydroboranen an Diwasserstoffkomplexen durchgeführt.^[46]

Die Komplexklasse, in welcher die H–H-Bindung bei Koordination an ein Übergangsmetallkomplex intakt bleibt, wurde durch den überraschenden Befund von KUBAS ET AL.^[47] entdeckt.^[48] Diese Entdeckung eröffnete eine neue Ära in der Koordinationschemie, wobei die Klasse der σ -Komplexe entstand.^[46a, 49] Zudem führte der Befund dazu, dass viele zu diesem Zeitpunkt als Polyhydridkomplexe bekannte Systeme, im Anschluss als Diwasserstoffkomplexe klassifiziert wurden.^[49a, 50] Schnell entstand die Frage, warum Diwasserstoff nur in manchen Fällen σ -Komplexe (H_2), häufig jedoch klassische Dihydridkomplexe (H)₂ bei der Koordination an Metallzentren bildet.^[51]

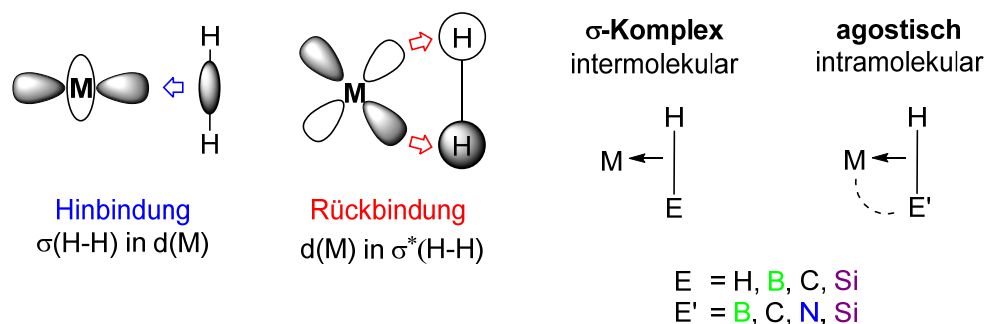


Abbildung 3: Wechselwirkungen in einem Diwasserstoff-Komplex^[49c, 50d, 52] (links), Unterscheidung von intermolekularen und intramolekularen (agostischen) σ -Komplexen (rechts).^[49c]

In beiden Komplexklassen weisen die Metallzentren sowohl leere als auch gefüllte d-Orbitale auf, die mit dem H_2 -Molekül durch synergistische Effekte wechselwirken.^[51a, 53] Dabei wurden ähnliche Wechselwirkungen (WW) wie bei der Koordination von Olefinen an Übergangsmetallkomplexe im Dewar-Chatt-Duncanson-Modell^[54] angenommen.^[49c, 50d, 52] Neben intermolekularen (bspw. H_2) können auch intramolekulare (agostische) σ -Komplexe gebildet werden (siehe Abbildung 3).^[49c]

Die Hinbindung findet vom gefüllten σ -(H₂)-Orbital in ein leeres d-Orbital geeigneter Symmetrie am Metallzentrum statt. Aufgrund der Bildung einer Dreizentren-Zweielektronen-Bindung ($3c2e$)^[49b, 49c, 50d, 55] führt diese Wechselwirkung zur Schwächung aber nicht zum Bindungsbruch der H–H-Bindung.^[48b, 51a, 52a] Da das bindende σ -(H₂)-Orbital nur geringfügig basisch ist, wird die Rückbindung zur Bildung stabiler H₂-Komplexe zusätzlich benötigt.^[49c, 50d, 51a, 52b] Ist die Rückbindung eines gefüllten d-Orbitals mit π -Symmetrie vom Metallzentrum in das antibindende σ^* -(H₂)-Orbital dabei sehr stark ausgeprägt, wird durch Bildung des Dihydridkomplexes die H-H-Bindung gebrochen.^[48b, 49b, 49c, 50d, 51a] Somit führen beide Wechselwirkungen zur Schwächung und Verlängerung der H-H-Bindung und bei starker Rückbindung zur Spaltung der H-H-Bindung.^[48b, 55]

Daher trennt nur eine schmale Linie Diwasserstoff- von Dihydridkomplexen,^[49c, 50d] wobei die Diwasserstoff-Komplexierung auf einem ausgewogenen Verhältnis zwischen σ -Donation und π -Rückbindung basiert.^[50d, 56] Oft kann ein Gleichgewicht zwischen Diwasserstoffkomplexen mit diversen J_{H-D} -Kopplungskonstanten und dem Dihydrid-Tautomer beobachtet werden.^[48a, 49c, 51b, 52a, 53, 57] Trotz dieses Gleichgewichts, welches die Klassifizierung solcher Komplexe erschwert,^[48a] gilt die NMR-Spektroskopie (Kernspinresonanz, engl. nuclear magnetic resonance) in Lösung oder im Festkörper^[48a, 51b, 52a] als geeignete Methode, um den Erhalt einer H-H-Bindung in Komplexen festzustellen.^[52b] Dabei erweisen sich die J_{H-D} -Kopplungskonstanten als das beste Kriterium zur Identifizierung von Diwasserstoffkomplexen.^[50d, 52a, 53, 55, 58] Diese werden durch Vermessung HD-analoger Komplexe als 1:1:1 Triplett im ¹H-NMR-Spektrum erhalten und befinden sich im Bereich von 15 bis 35 Hz.^[50e, 51b, 57] Dieser Wert ist aufgrund des σ -Bindungscharakters größer als in vergleichbaren M(D)(H)-Komplexen mit ca. 2 Hz und nur geringfügig kleiner als in freiem HD mit einer Kopplungskonstante von 43.2 Hz.^[51a, 52b] MORRIS ET AL.^[59] und HEINEKEY ET AL.^[60] stellten zusätzlich eine zuverlässige Korrelation zwischen der Kopplungskonstante und des H-H-Bindungsabstandes her.^[50c, 50d, 52b]

Im Falle von Polyhydridkomplexen ist diese Methode aufgrund von dynamischen Prozessen nicht anwendbar.^[50c, 51a, 52b, 61] In solchen Komplexen wird alternativ die Bestimmung des sogenannten T_1 -Wertes vorgenommen,^[61] wobei für Diwasserstoffkomplexe die Werte gegenüber normalen Hydridkomplexen ($T_1 = 123$ ms verbrückende H; 350 ms terminale H)^[53] sehr klein sind und somit als weiteres Kriterium zur Identifizierung von Diwasserstoffkomplexen gelten.^[50d, 50e, 52a, 53] Die longitudinale Relaxation (T_1 oder Spin-Gitter-Relaxation; engl. spin-lattice relaxation time) stellt die Zeitabhängigkeit dar, die das System braucht, um wieder in den Zustand der Gleichgewichtsmagnetisierung überzugehen.^{[61-}

^{62]} Dieser Prozess vollzieht sich mit einer Geschwindigkeitskonstante $1/T_1$ der longitudinalen Relaxationszeit.^[62b] Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung trägt bei Diwasserstoffkomplexen den größten Beitrag zur longitudinalen Relaxation (T_1) bei,^[51a, 52a, 55, 61] wobei diese Wechselwirkung invers proportional (r^{-6}) zum Abstand der jeweiligen Kerne ist.^[50c, 51a, 52a, 55, 57, 61, 62b] Durch den T_1 -Wert kann jedoch nur mit Einschränkungen eine Aussage über die Bindungslänge des koordinierten H_2 getroffen werden.^[52b, 53, 58, 61] Als ein Grund für diese Einschränkung kann die Rotation der H–H-Bindung entlang der M-(H₂)-Achse angeführt werden.^[48a, 52, 58, 63]

Zusätzlich zu NMR-spektroskopischen Untersuchungen können Diwasserstoffkomplexe ebenfalls durch Neutronenbeugungsexperimente^[52, 59, 61, 64] oder inelastische Neutronenstreuung (engl. inelastic neutron scattering, INS) identifiziert werden.^[52b] Zwar können auch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zur Aufklärung der Konstitution herangezogen werden, jedoch ist die Lokalisierung von Wasserstoffatomen speziell in Komplexen von 4d- und 5d-Metallen bei dieser Analysemethode ein bekanntes Problem.^[50d, 51b, 52a] Entgegen molekularem Wasserstoff kann eine Analyse von Diwasserstoffkomplexen auch durch Infrarotspektroskopie (IR) erfolgen ($\nu(M\{H_2\}) = 2400$ bis 3100 cm^{-1}), wobei hier eine Unterscheidung zu Hydridkomplexen ($\nu(M-H) = 1700-2300\text{ cm}^{-1}$ und $700-900\text{ cm}^{-1}$) möglich ist.^[52a, 53] Durch die geringe Intensität der oftmals breiten Signale von Diwasserstoffkomplexen,^[51b, 53, 57, 61] gilt die IR-Spektroskopie nur als eine ergänzende Analysemethode.^[52b, 61]

Neben spektroskopischen Untersuchungen wurde versucht, experimentelle Faktoren zu bestimmen, die einen Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen Diwasserstoff- und Dihydrid-Komplex ausüben.^[48a, 50d, 51a, 52b] Eine Orientierung bieten dabei N_2 -Streckschwingungen von Distickstoffkomplexen, welche in einem begrenzten Rahmen ebenfalls geeignete Kandidaten für Diwasserstoffkomplexe darstellen. Liegt die N_2 -Streckschwingung im Bereich zwischen 2060 und 2160 cm^{-1} so weist das Metallzentrum geeignete elektronische Eigenschaften auf, um für die Darstellung von Diwasserstoffkomplexen verwendet zu werden.^[48a, 51] Unterschreitet man 2060 cm^{-1} , so wird das Metallzentrum zu elektronenreich und es werden klassische Hydridkomplexe gebildet. Liegt die N_2 -Streckschwingung über 2160 cm^{-1} , sind die Metallzentren zu elektronendefizitär, sodass thermisch instabile Diwasserstoffkomplexe resultieren.

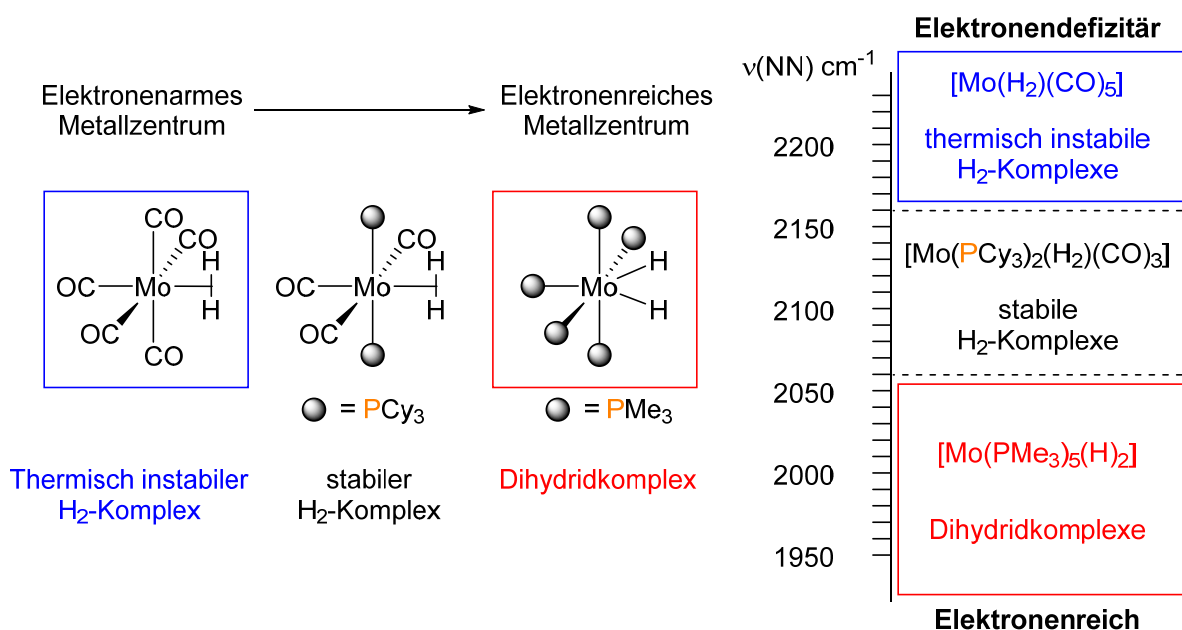


Abbildung 4: Einfluss der Liganden auf die elektronischen Eigenschaften des Metallkomplexes (links), Korrelation zwischen IR-Schwingungen von N₂-Komplexen und der Stabilität von Diwasserstoffkomplexen (rechts).^[51b]

Faktoren, die einen Einfluss auf das Gleichgewicht zu haben scheinen, sind unter anderem die Natur des Metallatoms (frühes oder spätes Metall, 3d – 5d, Oxidationsstufe), die Ladung des Komplexes,^[50d, 51a] elektronische und sterische Eigenschaften der Liganden^[50d, 51, 52b, 53, 56-57] sowie die Geometrie des Komplexes (bevorzugt d⁶-oktaedrisch).^[48a, 50g, 51a, 52b] Anhand der Molybdän-Diwasserstoffkomplexe [Mo(H₂)(CO)₅], [Mo(PCy₃)₂(H₂)(CO)₃] und des Molybdän-Dihydridkomplexes [Mo(PMe₃)₅(H)₂] lassen sich einige dieser Effekte eindrucksvoll demonstrieren (siehe Abbildung 4).^[51b]

Obwohl eine klare Abgrenzung oft nicht möglich ist, werden Diwasserstoffkomplexe aktuell in drei Klassen kategorisiert.^[48a, 52b] Als ein Kriterium kann dabei die H–H-Bindungslänge angesehen werden, wobei NMR-spektroskopische Eigenschaften (Temperaturabhängigkeit der ¹J_{H-D}-Konstanten)^[65] ergänzend dazu angewendet werden können.^[52b] Komplexe mit einer H–H-Bindungslänge von 0.8 bis 1.0 Å werden als sogenannte Kubas-artige (engl. Kubas-type) oder klassische Komplexe beschrieben. Wird durch erhöhte Rückbindung die H–H-Bindung geschwächt, befinden sich im Bereich von 1.0 bis 1.3 Å die erweiterten (engl. stretched) Diwasserstoffkomplexe. Mit H–H-Bindungslängen von 1.3 bis 1.6 Å stellen komprimierte Dihydridkomplexe das andere Ende dieser Skala dar.

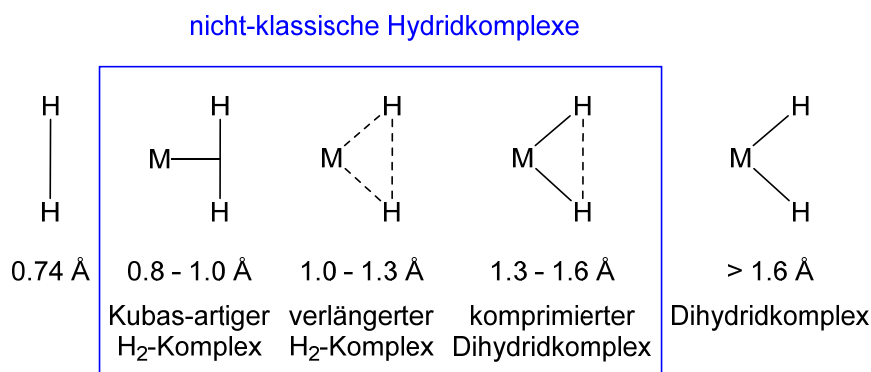


Abbildung 5: Anhand der H-H-Bindungslänge definierte Klassen von Diwasserstoffkomplexen.^[48b, 49c, 50d, 50e, 52b]

Ist der Abstand der H-Atome zueinander größer als 1.6 Å liegt demnach ein klassischer Dihydrid-Komplex vor (siehe Abbildung 5).^[48b, 49c, 50d, 50e, 52b]

Somit repräsentieren diese Klassen eine unterschiedlich ausgeprägte Aktivierung von Diwasserstoff, die sich durch die Verlängerung der H₂-Bindung äußert.^[50d, 52a] Da in Diwasserstoffkomplexen als auch in Komplexen mit agostischen Wechselwirkungen kein Bindungsbruch stattfindet,^[48a] finden Begriffe wie eingefrorene oxidative Addition (engl. arrested OA),^[48a, 50d, 55] oder nichtklassische Hydridkomplexe Anwendung.^[48a, 52b, 66] Dies verdeutlicht, dass es sich bei Diwasserstoffkomplexen um Intermediate von klassischen Dihydridkomplexen handelt.^[48b, 50d, 50e]

1.5 Sigma-Komplexe (σ)

Übergangsmetallkomplexe, bei denen eine X-H-sigma-Bindung (σ) (X = H, C, B, Si) an das Metallzentrum koordiniert ist, sind in der Koordinationschemie und Katalyse von fundamentaler Bedeutung.^[37, 45, 49a, 49b, 67] Dabei sollten σ -Komplexe in Analogie zur Koordination von H₂ als reaktive Intermediate, die typischerweise vor der OA eines Substrates mit X-H-Bindung stehen, angesehen werden.^[49a, 68] Folglich wird angenommen, dass σ -Komplexe ebenfalls als Intermediate in der katalytischen Hydrierung,^[46a] Hydrosilylierung,^[66b] Hydroborierung,^[69] als auch Dehydrokupplung von Amminboranen^[52b] vorkommen.^[35, 68a, 70] Die Diwasserstoff-Komplexierung ist konzeptionell wichtig, da H₂ als einfachstes und stabiles σ -gebundenes Molekül repräsentativ für die Aktivierung weiterer σ -Bindungen herangezogen werden kann.^[49c, 50d, 52b] Daher sollte neben dem H₂-Molekül auch eine große Auswahl an weiteren σ -Bindungen (X-H)^[50d] oder gar alle X-Y-Bindungen an das Metallzentrum koordinieren können, solange die Substituenten, welche sowohl an X als auch an Y koordiniert sind, die Interaktion nicht durch elektronische Effekte oder sterische Abschirmung

verhindern.^[49c, 50d] Die intakte σ -Bindung (X–Y vgl. H–H) bildet mit dem bindenden Elektronenpaar eine side-on Koordination an das Metallzentrum aus, die zur Bildung einer drei-Zentren-zwei-Elektronenbindung (3c2e) führt, wobei der σ -Komplex entsteht.^[49c] Die Koordination von X–H (X \neq H) scheint entgegen der H₂-Koordination komplizierter zu sein, was die Seltenheit von isolierten σ -Komplexen erklärt.^[46a, 49a, 68b] Im Gegensatz zu Diwasserstoff-Komplexen findet die Koordination von Substraten mit X–H-Bindung asymmetrisch statt,^[49c] wobei X (B, C, Si, Ge, etc.) weiter vom Metallzentrum entfernt ist als H, was einer Hydrid-verbrückenden Koordination von X an M anmutet.^[49c]

1.5.1 σ -Borat- und σ -Komplexe mit Boran-Addukten

Übergangsmetall-Borhydridkomplexe sowohl der frühen und späten d-Block-, als auch einiger f-Block-Elemente sind bekannt^[71] und weisen eine Vielzahl an Strukturen auf.^[44a, 72]

Die Existenz der σ^2 -Koordination von B–H-Bindungen in den gut untersuchten Hydridboratkomplexen ist seit einiger Zeit bekannt.^[37, 71, 73] In diesen Komplexen weist der Hydridborat-Substituent eine negative Ladung auf, sodass die Metall– σ –H–B-Interaktion auch auf elektrostatischen Wechselwirkungen basiert.^[37, 68b, 73a, 74] Zudem stellen neutrale, borhaltige Reagenzien wie Lewis-Basen-Addukte (BH₃·L) oder dreifach koordinierte Borane (R₂BH) hervorragende Ausgangsverbindungen zur Isolierung von σ -Borankomplexen dar.^[45] Daher konnten zusätzliche Vertreter dieser Komplexklasse durch die Koordination von Lewis-Basen-Addukten des BH₃·L an Übergangsmetalle, wie z.B. durch Arbeiten von SHIMOI ET AL.^[73b, 75] oder BRAUNSCHWEIG ET AL.,^[76] dargestellt werden. Die bei der Übergangsmetallkatalysierten Dehydrokupplung von Amminboranen erhaltenen Komplexe, stellen weitere Beispiele dar. Zusätzlich sind Komplexe in Form von Metallacboranen oder Metallkomplexe mit Polyboranen bekannt, welche agostische Wechselwirkungen zwischen Metallzentren und B–H-Bindungen aufweisen.^[68b, 77]

1.5.2 σ -Komplexe von dreifach koordinierten Boranen

Als eine weitere interessante Klasse gelten Übergangsmetall- σ -Borankomplexe, in denen die σ -Koordination eines dreifach koordinierten Boratoms stattfindet, welches bereits vor der Koordination stark elektronendefizitär ist.^[37] Im Vergleich zu den bereits beschriebenen Diwasserstoffkomplexen, sind nur wenige Beispiele und Informationen über diese

σ -Borankomplexe vorhanden.^[35, 46a, 68a, 78] Auch hierbei stellen die Komplexe Intermediate in den Grenzfällen der oxidativen Addition (OA) bzw. reduktiven Eliminierung (RE) dar.^[50e, 78-79]

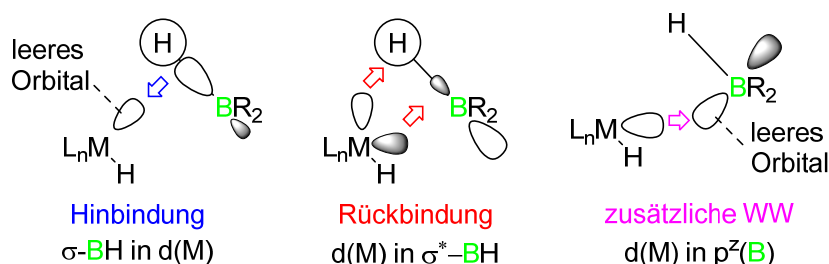


Abbildung 6: Wechselwirkungen (WW) in einem σ -Borankomplex.^[37, 46a]

Neben der unsymmetrischen Koordination, weisen Borane in solchen σ -Komplexen Substituenten auf, die durch die Sterik und/oder Elektronik auch eine wichtige Rolle in der Koordination dieser Substrate spielen können.^[39, 46a] Einen ebenfalls wichtigen Einfluss scheint dem leeren p-Orbital, welches am Boratom lokalisiert ist, zuzukommen, da es zusätzlich zu den bereits im Dewar-Chatt-Duncanson-Modell beschriebenen Wechselwirkungen (siehe Abbildung 3), weitere Wechselwirkungen mit dem Metallzentrum zulässt (siehe Abbildung 6).^[46a]

Die Charakterisierung des ersten Vertreters eines klassischen σ -Borankomplexes gelang 1996 HARTWIG ET AL.,^[46a, 68b] wobei dieser Komplex das erste Beispiel eines intermolekularen σ -Komplexes mit einem Element der zweiten Periode darstellt.^[68a, 80] Im Anschluss gelang die Isolierung einiger weiterer Vertreter,^[35, 46a, 81] unter anderem SCHLECHT und HARTWIG ET AL.^[37, 46a, 68A, 80, 82] sowie SABO-ETIENNE ET AL.^[37, 44A, 45]

Durch weitere Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL. unter Anwendung von Dihydroboranen (RBH_2) und deren Koordinationsverhalten an Polyhydridkomplexen,^[46a] wurde die Klasse der σ -B-H-Komplexe^[83] auf Bis(σ -B-H)-Borankomplexe (nachfolgend nur Bis(σ)-Borankomplexe genannt) erweitert,^[33b, 39, 78, 83b, 84] die bis dahin auf das bereits genannte Beispiel von Hartwig^[68b] limitiert war. Eine Vielzahl weitere Vertreter konnten durch Arbeiten von STRADIOTTO ET AL.,^[35] ALDRIDGE ET AL.^[41A, 85] und WELLER ET AL.^[31A, 83B, 86] nachfolgend für die späteren Übergangsmetalle ergänzt werden.

Die Wechselwirkungen, welche bei der Koordination des Dihydroborans an ein d^6 -Metallfragment unter Bildung eines Bis(σ)-Borankomplexes angenommen werden, sind in Abbildung 7 dargestellt und können durch synergistische Effekte beschrieben werden. Zum einen findet die σ -Donation ausgehend von den beiden in Energie höchstliegenden

Molekülorbitalen (engl. highest occupied molecular orbital, HOMO) der σ -(B-H)-Bindungen in die Molekülorbitale (MO) geeigneter Symmetrie am Metallzentrum (bspw. σ^* (M-H)-Bindung) statt. Zum anderen wird eine π -Rückbindung aus dem besetzten nichtbindenden d-Orbital (d_{xz}) in das in Energie niedrigliegende unbesetzte Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) des Boran-Liganden ausgebildet, welches das p-Orbital und somit das AO am Boratom darstellt (siehe Abbildung 7).^[39, 78, 83b, 84b]

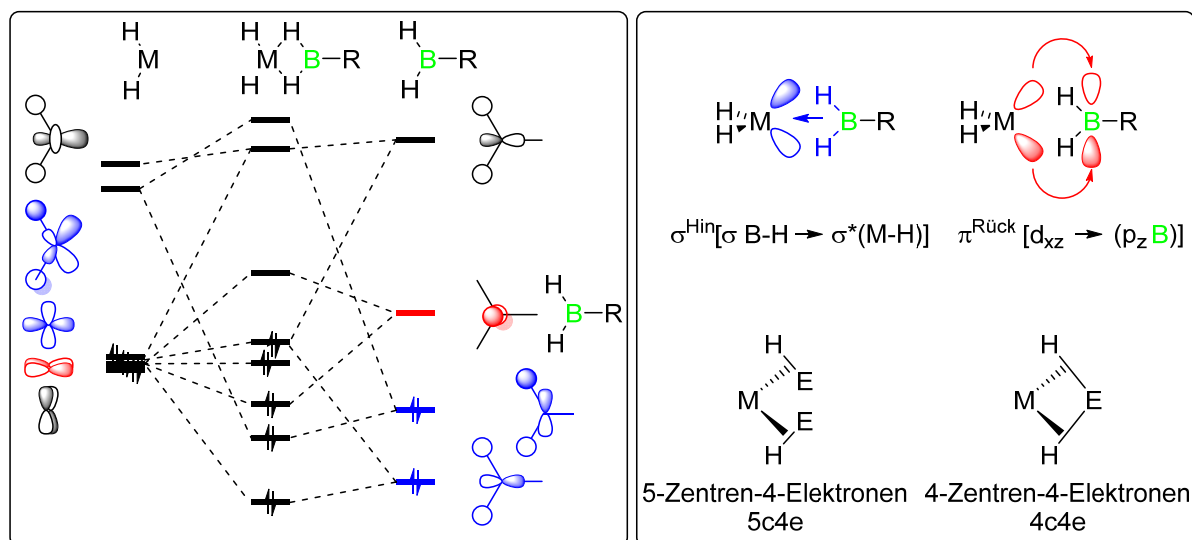


Abbildung 7: Links: Wechselwirkungen von Dihydroboranen mit d^6 -Metallfragmenten $[\text{M}(\text{PR}_3)_2(\text{H})_2]$, σ -Donation des bindenden MOs der B-H-Bindungen in Molekülorbitale geeigneter Symmetrie am Metallzentrum (Blau); Rückbindung des Metall d_{xz} -Orbitals in das p-Orbital am Boratom (Rot). Rechts vereinfachte Darstellung der Interaktion.^[46a, 83b]

Daher kann die gesamte Bindungssituation in Bis(σ)-Borankomplexen auch als eine vier-Zentren-vier-Elektronen-Bindung ($4c4e$) angesehen werden.^[39, 46a, 78, 83b, 84b, 87] Dabei ist diese Koordination in gewisser Weise (ohne Berücksichtigung der π -Rückbindung) analog zu der von Hartwig charakterisierten fünf-Zentren-fünf-Elektronen-Bindung ($5c4e$), die durch die Koordination zweier separater B-H-Bindungen an ein Metallzentrum entsteht.^[68b]

1.6 Multimetallkatalysatoren

Metalloenzyme stellen in der Natur höchst selektive Katalysatoren dar, die im aktiven Zentrum zwei oder mehr Metallionen aufweisen, die durch kooperative Effekte agieren.^[88] Aufgrund ihrer strukturellen Verwandtschaft zu Metalloenzymen sind dinukleare und multimetallische Systeme als Katalysatoren von großem Interesse,^[88a-d, 88f, 89] wobei ihre Anwendung in einigen Bereichen bereits stark fortgeschritten ist.^[90]

Zwar dominiert bei der homogenen Katalyse die Untersuchung von mononuklearen Katalysatoren,^[91] jedoch stellen bi- und multimetallische Katalysatoren unter gezielter Nutzung kooperativer Effekte einen Zugang zu erhöhten Aktivitäten und Selektivitäten dar.^[90, 92] Oftmals lassen sich die Reaktivitäten der multimetallischen Katalysatoren dabei nicht mit analogen monometallischen Komplexen realisieren.^[89c, 90, 93]

Zurzeit existiert keine einheitliche Definition zur Beschreibung von Multimetall-Systemen,^[88f, 90, 94] jedoch gilt als wichtiges Kriterium das Vorliegen von kooperativem Verhalten, welches sowohl durch Aggregation mononuklearer Komplexe, als auch in multimetallischen Komplexen auftreten kann.^[88f, 89b] Aufgrund der hohen Diversität an Multimetallkatalysatoren führten FERINGA ET AL.^[88f] und später HONG ET AL.^[89b] eine Einteilung der Komplexe in verschiedene Klassen ein (siehe Abbildung 8).^[88a, 88d]

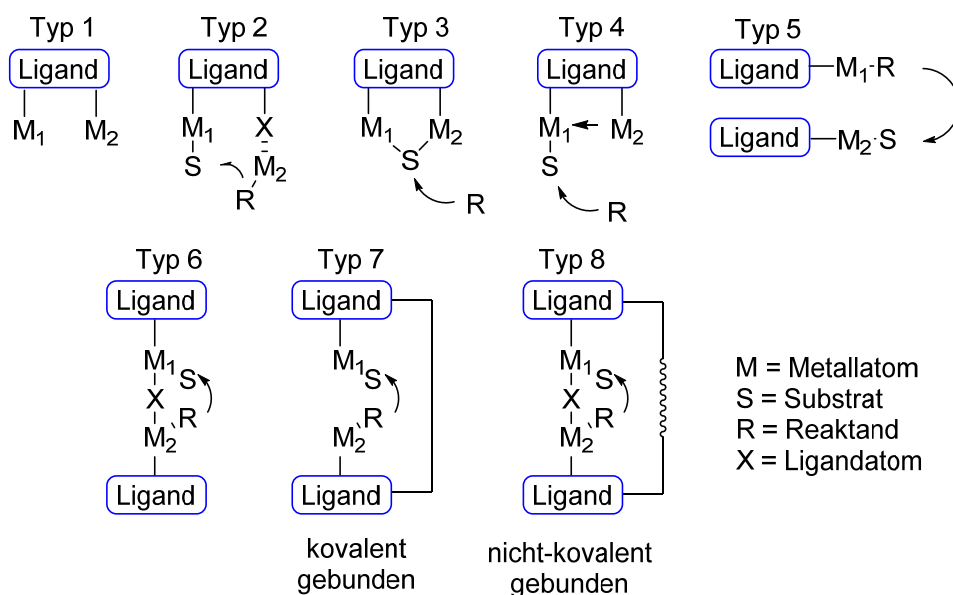


Abbildung 8: Von FERINGA ET AL. und HONG ET AL. vorgeschlagene Klassen von Multimetallkatalysatoren.^[88a, 88d, 88f, 89b]

Systeme vom Typ 1 bis 4 weisen zwei Metallzentren auf, welche durch eine gemeinsame Ligandensphäre zusammengehalten werden. Entgegen diesem Aufbau findet in Typ 5 Systemen eine Aktivierung beider Reaktionspartner an zwei separierten Metallzentren unabhängig voneinander statt, die erst danach miteinander reagieren. Weitere Katalysatoren bestehen aus Komplexen, in denen die Metallzentren über verschiedene Atome miteinander verbrückt sind (Typ 6), oder in welchen die separaten Metallkomplexe über kovalente oder nicht-kovalente Bindungen aneinander gebunden werden (Typ 7 und Typ 8).^[89b] Als konkrete Beispiele zur Anwendung dinuklearer Katalyse sei auf die Arbeiten von STANLEY ET AL., welcher die Hydroformylierung von Olefinen mittels dinuklearen Rhodium-Katalysatoren

erforscht, verwiesen.^[88f, 93a, 93b, 95] Weitere interessante Beispiele stellen die Aktivierung von Alkinen durch dinukleare Gold-,^[93b, 96] oder asymmetrische Mannich-Reaktionen mittels dinuklearer Zinkkomplexe dar.^[97]

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch Umsetzung von Dihydroboranen mit mono- und dinuklearen Komplexen weiterführende Erkenntnisse über das Koordinationsverhalten dieser Substrate zu erhalten. Dafür werden unter anderem (Poly)Hydrid-, σ -, als auch Diwasserstoffkomplexe eingesetzt.

Spezifisch soll, basierend auf der Dehydrokupplung von Silanen mit späten Übergangsmetallkatalysatoren und einer möglichen Übertragung dieser Reaktivität auf Hydroborane, die Darstellung von Borylenkomplexen eingehender betrachtet werden. Da Borylene sowohl unter Homokupplung als auch Insertionsreaktionen in B-H-Bindungen die Bildung elektronenpräziser B-B-Bindungen ermöglichen, werden diese Spezies unter dem Aspekt der Dehydrokupplung als potentielle Intermediate angesehen.

Daher soll ein besseres Verständnis über Faktoren erhalten werden, die bei der Umwandlung von Dihydroboranen zu Borylenkomplexen unter Eliminierung von Diwasserstoff essenziell sind.

Hierzu werden neue Dihydroborane dargestellt, welche eine systematische Variation in den elektronischen und sterischen Eigenschaften aufweisen.

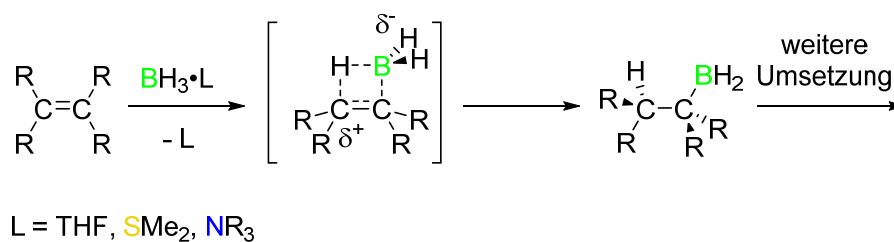
2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Dihydroborane und metallorganische Borhydride

2.1.1 Methoden zur Darstellung von Dihydroboranen und metallorganischen Borhydriden

Hydroborane sind sowohl durch ihren Einsatz als Reduktionsmittel, als auch bei Hydroborierungsreaktionen zum Aufbau von B–C-Bindungen weit verbreitete Reagenzien.^[98] Dihydroborane (RBH₂) sind ebenfalls Reagenzien, die bei der 1956 von BROWN ET AL.^[99] entdeckten Hydroborierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen verwendet werden können und über diverse Methoden darstellbar sind.^[10, 98]

Monoalkylborane (RBH₂) werden am einfachsten über die Hydroborierung eines Alkens mit einem Addukt des BH₃·L (L = THF, SMe₂, NR₃) dargestellt.

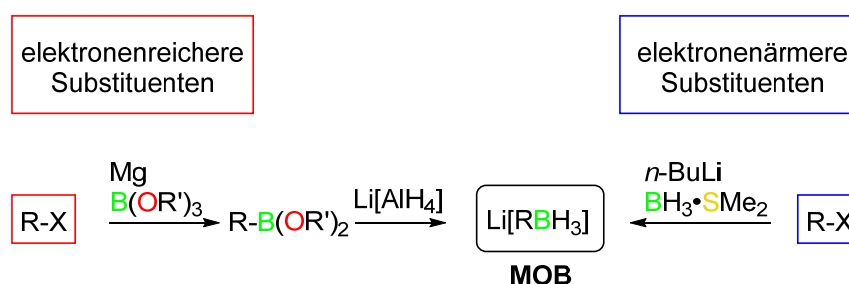


Schema 3: Synthese von Monoalkylboranen durch die von BROWN ET AL. entdeckte Hydroborierungsreaktion.^[100]

Um eine regioselektive Hydroborierung zu ermöglichen, wurde diese Methode von BROWN ET AL. vermehrt mit sterisch anspruchsvollen 2,4,4-Trimethyl-2-penten oder symmetrischen 2,3-Dimethylbut-2-en Alkenen durchgeführt.^[98] Obwohl durch die oben genannte Methode eine große Bandbreite an Monoalkylboranen bekannt und zugänglich ist, wurden die meisten Untersuchungen dieser Substratklasse als Hydroborierungsreagenzien mit 1,1,2-Trimethylpropylboran, das unter dem Namen Thexylboran (ThexBH₂)^[101] bekannt ist, durchgeführt.^[98, 102] Neben der Hydroborierung wurden ebenfalls erste Studien zur Koordination von ThexBH₂ an Übergangsmetallkomplexe durch MARDER ET AL. durchgeführt.^[38, 103] BROWN ET AL. gelang später die Darstellung des sterisch anspruchsvollen monosubstituierten ^tBuBH₂. Dieses weist im Gegensatz zu Thexylboran eine erhöhte Stabilität in Lösung auf, sodass hier keine Anzeichen von Zersetzung durch Isomerisation (siehe Schema 6) zu beobachten sind.^[102b] Erste Koordinationseigenschaften sowohl von Li[^tBuBH₃], als auch

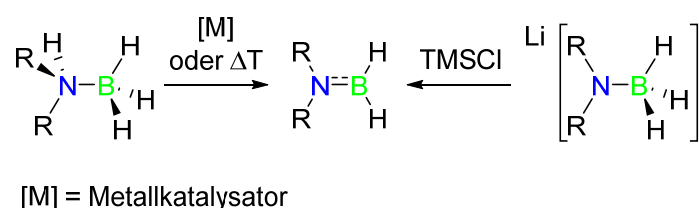
des durch Trimethylchlorsilan (Me_3SiCl , TMSCl) *in situ* generierten ${}^t\text{BuBH}_2$, wurden bereits von SABO-ETIENNE ET AL. untersucht.^[78, 84b]

Monoarylbore (ArBH_2) sind über einfache Hydroborierungsreaktionen nicht zugänglich.^[98] Wie durch Arbeiten von PELTER ET AL.^[104] gezeigt, können Arylbore analog zu $\text{Li}[{}^t\text{BuBH}_3]$ durch die Reduktion eines monosubstituierten Borsäureesters, mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in Form von sogenannten metallorganischen Borhydriden $\text{M}[\text{R}_n\text{BH}_{(4-n)}]$ (M = Alkalimetall, engl. metal organoborohydride, MOB) erhalten werden.^[105] Diese Substratklasse wurde seit den frühen Pionierarbeiten von SCHLESINGER ET AL.,^[106] unter Darstellung von $\text{Li}[\text{MeBH}_3]$ eingehend erforscht. Dabei führten Untersuchungen von BROWN ET AL. über den Einfluss organischer Substituenten auf die Reaktivität von Verbindungen mit B–H-Bindungen als Hydrid-Donoren, bzw. Reduktionsmittel^[107] zu einer Erweiterung dieses Forschungsfeldes. Inzwischen sind weitere Darstellungsmöglichkeiten (siehe Schema 4) von metallorganischen Borhydriden bekannt.^[105, 108]



Schema 4: Gängige Synthesen zur Darstellung von MOB.^[104, 108]

Aminobore (R_2NBH_2) können ebenfalls über mehrere Methoden hergestellt werden, wobei unter anderem die Dissoziation von Diwasserstoff sekundärer Amminboran-Addukte und deren Umwandlung in Aminobore unter thermischen Bedingungen zu nennen ist.^[109] Ebenfalls, wie in Kapitel 2.2 eingehender erklärt, findet die übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplung von Gruppe 13/15 Addukten vermehrte Anwendung zur Darstellung von Aminoboranen.^[31a, 110]



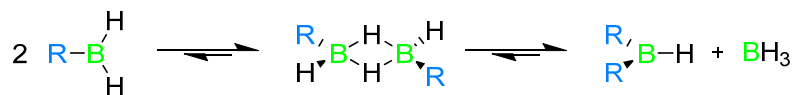
Schema 5: Verschiedene Synthesemethoden zur Darstellung von Aminoboranen.^[109, 111]

Als eine geeignete und oftmals milde Methode,^[111] um sekundäre Aminoborane herzustellen, gilt die Umsetzung von Metall-Dialkylaminoborhydriden mit Lewis- oder Brønstedtsäuren analog der monoalkyl-, bzw. monoarylsubstituierten MOB (siehe Schema 5).^[109]

2.1.2 Struktur und Eigenschaften monosubstituierter Borane

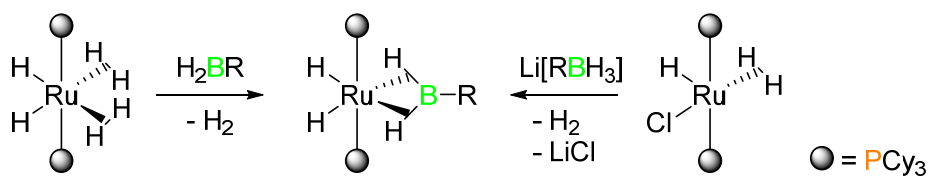
Monosubstituierte Borane (RBH₂), im folgenden Dihydroborane genannt, liegen hauptsächlich als dimere Verbindungen vor.^[98, 101a, 112] Unter Verwendung von koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder Lewis-Basen, lassen sich diese dimeren Verbindungen in monomere Lewis-Basen-Addukte überführen.^[98, 112a]

Als ein Grund für die limitierte Anzahl an stabilen Dihydroboranen gilt die in Lösung stattfindende Isomerisation (siehe Schema 6). Durch Umlagerungen der Substituenten am Boratom findet bei Dihydroboranen in Lösung unter Bildung von BH₃ und des disubstituierten Hydroborans (R₂BH) eine Zersetzung statt.^[84b, 102b, 113]



Schema 6: Isomerisierungsverhalten von Dihydroboranen.^[84b, 102b, 113]

Dieses Phänomen ist bereits eingehend am Beispiel des Thexylborans^[102b, 104] beobachtet worden. Um diese Problematik zu umgehen, werden die bereits erwähnten MOB als stabile Alternative zu Dihydroboranen angesehen.^[105] Sie ermöglichen die Darstellung stabiler Vorstufen von monosubstituierten Boranen, die erst bei Bedarf kurz vor der Reaktion zu freien Dihydroboranen umgesetzt werden können. Diese Umsetzung kann durch diverse Reagenzien wie Methyljodid (MeI),^[114] etherischer Salzsäure (HCl @ Et₂O)^[102b, 109, 114] oder TMSCl^[105, 108, 114] bewerkstelligt werden. Im Falle von TMSCl entstehen neben dem gewünschten Dihydroboran, Lithiumchlorid (LiCl) und Trimethylsilan (TMSH).



Schema 7: Umsetzungen von MOB und Dihydroboranen unter Darstellung identischer Bis(σ)-Boranübergangsmetallkomplexe.^[39, 78, 84b]

SABO-ETIENNE ET AL. zeigte zudem, dass durch Variation des Übergangsmetallkomplexes sowohl beim Einsatz von MOB als auch *in situ* generierter Dihydroborane die Darstellung identischer Produkte möglich ist. (siehe Schema 7).^[39, 78, 84b]

Somit sollten metallorganische Borhydride nicht nur als Vorstufen von Dihydroboranen angesehen werden, sondern als Substrate, die mit geeigneten Metallkomplexen ebenfalls die Bildung borhaltiger Übergangsmetallkomplexe ermöglichen. Diese Eigenschaften machen MOB auch für die in dieser Arbeit geplanten Untersuchungen interessant.

2.1.3 Synthese neuartiger Dihydroborane

Obwohl Dihydroborane in den meisten Fällen als dimere Verbindungen vorliegen $[(RBH_2)_2]$ soll im weiteren Verlauf der Arbeit die vereinfachte Schreibweise als monomere Verbindung (RBH_2) genutzt werden.

In Anlehnung an Arbeiten von MATTESON ET AL.^[112c, 115] konnte durch vorausgehende Arbeiten im Arbeitskreis BRAUNSCHWEIG^[116] gezeigt werden, dass bei Umsetzung monosubstituierter Halogenborane $MesBX_2$, $DurBX_2$, Cy_2NBX_2 und Ph_2NBX_2 ($X = Cl, Br$) mit Triethylsilan (Et_3SiH) eine Darstellung von $MesBH_2$, $DurBH_2$ (**1**), Cy_2NBH_2 sowie Ph_2NBH_2 möglich ist. Durch eigene Arbeiten konnte das sterisch anspruchsvolle Terphenyl(dihalogen)boran ($TerphBCl_2$)^[117] zum $TerphBH_2$ (**2**) reduziert werden. Umsetzungen von TMS_2NBCl_2 ,^[118] iPr_2NBCl_2 ^[119] sowie $PhBBr_2$ ^[120] mit Et_3SiH ermöglichten keine Darstellung der Dihydroborane.

Im Falle von **2** stehen die erhaltenen spektroskopischen Daten ($\delta^{11}B = 18.1$) in Übereinstimmung mit dem bekannten $DurBH_2$ (**1**) ($\delta^{11}B = 21.3$).^[30b] Sowohl in der Festkörperstruktur von **1** als auch **2** weisen die Substituenten eine *trans*-Anordnung der *Dur*-, bzw. *Terph*-Substituenten zueinander auf (siehe Abbildung 1). Diese Anordnung könnte auf den sterischen Anspruch der Substituenten zurückzuführen sein.^[101a, 112a] Zusätzlich zu den NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte durch eine Elementaranalyse die Darstellung von **2** weitergehend bestätigt werden.

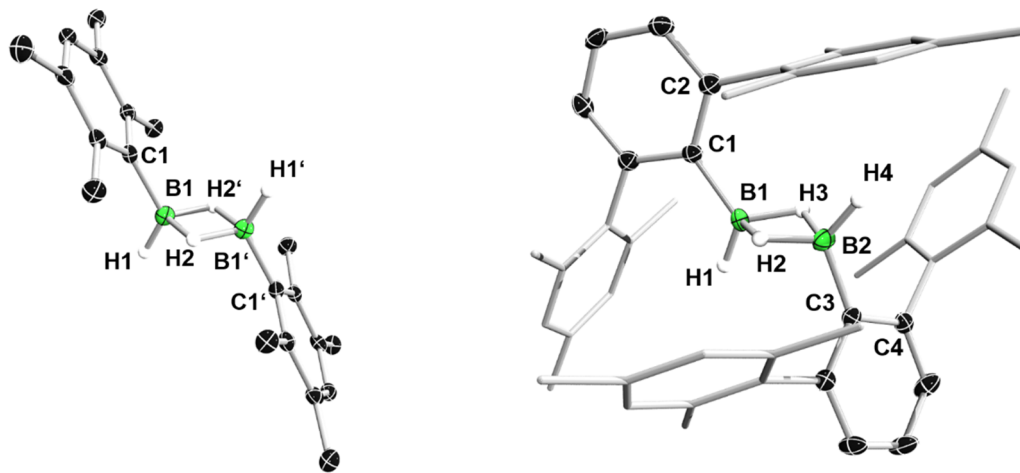


Abbildung 9: Molekülstrukturen von **1** (links) und **2** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind nur die verbrückenden Wasserstoffatome dargestellt. Die Kohlenstoffatome der flankierenden Mes-Substituenten in **2** sind nicht abgebildet. Die durch Symmetrie generierten Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: (**1**) B1-B2 1.790(2), B1-C1 1.581(2), B1-H1 1.09(2) B1-H2 1,28(2), C1-B1-B1' 122.34, H1-B1-C1 128.29, H1-B1-B1' 114.34, (**2**) B1-B2 1.790(2), B1-C1 1.584(4), B2-C2 1.572(4), B1-H1 1.06(3), B1-H2 1.26(3), B1-H3 1.25(3), B2-H4 1.09(3), B2-H2 1.24(3), B2-H3 1.24(3), C1-B1-B2 132.59, C1-B1-H1 120.74, H1-B1-B2 106.61, C2-B2-B1 116.34, C2-B2-H4 119.55, H4-B2-B1 124.00.

Bei einem direkten Vergleich der Strukturen von **1** und **2** im Festkörper fällt auf, dass sich der Arylring in **1** mit einem Torsionswinkel von 83.5° fast orthogonal zur zentralen B_2H_4 -Einheit befindet. Durch das vorhandene Inversionszentrum in der Mitte der B_2H_4 -Einheit gilt selbige Anordnung auch für den zweiten Dur-Substituenten. Bei **2** ist aufgrund der unterschiedlichen Anordnungen der Terph-Substituenten diese Inversionssymmetrie nicht vorhanden. Besitzt der zentrale Arylring des zweiten Terph-Substituenten (C3) einen Torsionswinkel von 74.7° (B1-B2-C3-C4) und weist eine ähnliche Anordnung wie der Dur-Substituent in **1** auf, ist der zentrale Arylring des ersten Terph-Substituenten (C1) mit einem Torsionswinkel von 7.56° (B1-B2-C1-C2) fast koplanar zur B_2H_4 -Einheit angeordnet. Diese unsymmetrische Anordnung resultiert mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dem sterischen Anspruch der flankierenden Mes-Substituenten. Die erhaltenen Bindungslängen der B–H- als auch der B–C-Bindungen liegen bei **1** und **2** im Bereich bekannter Verbindungen.^[121]

Eine selektive Darstellung von $PfBH_2$, oder Pf_xBH_{3-x} -Spezies (Pf = Pentafluorphenyl) erweist sich als eine synthetische Herausforderung.^[122] Bei Untersuchungen von HOSHI ET AL. wird auf den Austausch der Hydrid- und Pf-Substituenten unter Isomerisation analog zu $ThexBH_2$ verwiesen (siehe Schema 6).^[123] Dahingehend waren die Versuche, das elektronenärmere Arylboran $PfBH_2$ (**3**) ausgehend von $PfBBr_2$ ^[124] mit Et_3SiH zu synthetisieren nicht erfolgreich. Zwar kann durch detektierte Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung eine

Darstellung von **3** vermutet werden ($\delta^{11}\text{B} = 16.2$), jedoch war eine Isolierung dieser Spezies nicht erfolgreich. Unter Verwendung von THF und tiefen Temperaturen konnten Kristalle in Form farbloser langer Nadeln erhalten werden, die durch anschließende NMR-spektroskopische Untersuchungen auf die Bildung des Boran-THF-Adduktes schließen lässt ($\delta^{11}\text{B} = -1.6$). Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle konnte diese Vermutung weiter bestätigt werden (siehe Abbildung 10).

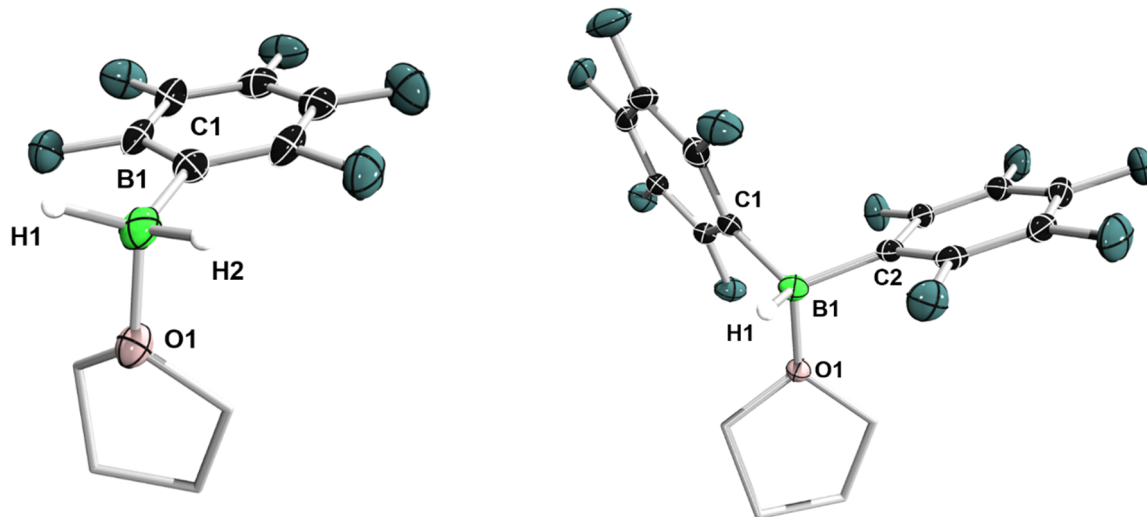


Abbildung 10: Molekülstrukturen von **3** (links) und **4** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind nur die am Boratom gebundenen Wasserstoffatome sowie die Kohlenstoffatome der Pf-Substituenten dargestellt. Im Falle von **3** kann aufgrund von unzureichender Qualität, der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten, keine Diskussion der Bindungslängen, bzw. -winkel erfolgen. Die Struktur dient nur als Konnektivitätsnachweis. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**4**)·THF, B1-H1 1.11(2), B1-C1 1.615(3), B1-C2 1.611(3), B1-O 1.575(3) C1-B1-C2 112.33.

Auch bei dieser Spezies war eine vollständige Charakterisierung nicht möglich, da nach kurzer Zeit wiederum eine Zersetzung des Produktes unter Isomerisation festgestellt wurde. Dieser Prozess konnte sowohl durch NMR-Spektroskopie, als auch durch Erhalt der Kristallstruktur $\text{Pf}_2\text{BH}\cdot\text{THF}$ (**4**) weiter bestätigt werden. Die Qualität der Messdaten von **3** lässt keine genaue Analyse der Bindungslängen und -winkel zu, jedoch ist ein Konnektivitätsnachweis der Verbindung zulässig. Die im Falle von **4** erhaltenen Daten (B1-C1 1.615(3) Å, B1-C2 1.611(3) Å) stehen im Vergleich zum SMe_2 -Addukt (B1-C1 1.612(6) Å, B1-C2 1.628(6) Å)^[123a] in Übereinstimmung.

Aufgrund dieser Befunde wurde im Folgenden die Darstellung des MOB $\text{Li}[\text{PfBH}_3]$ (**5**) analog zu $\text{Li}[\text{mFXylBH}_3]$ (**6**) ($\text{mFXyl} = 3,5\text{-Bis(trifluormethyl)phenyl}$) über die bekannte Syntheseroute von WAGNER ET AL. verfolgt (siehe Schema 4, blau).^[108]

Dabei gelang die Isolierung von **5** in Form eines weißen Feststoffes und die NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigt die selektive und erfolgreiche Darstellung ($\delta^{11}\text{B} = -34.5$, q, $^1J_{\text{B-H}} = 80.4$ Hz); $\delta^{19}\text{F} = -133.32$ (F^{ortho}), -161.60 , t, $^2J_{\text{F-F}} = 20.23$ Hz, (F^{para}), -164.94 , m, (F^{meta}). Zusätzlich gelang die Synthese des MOB Lithium-1,3-Bis(trifluormethyl)phenyl-2-Borats $\text{Li}[^{\text{o}}\text{FXylBH}_3]$ (**7**) ($\delta^{11}\text{B} = -30.7$, q, $^1J_{\text{B-H}} = 80.2$ Hz; $\delta^{19}\text{F} = -58.40$, s, (CF_3)) durch selbiges Reaktionsprotokoll.^[108] Bei letzterem konnte durch langsames Abdampfen THF-haltiger Lösungen Kristalle erhalten werden, die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden (siehe Abbildung **11**). In der Festkörperstruktur von **7** ist neben dem $^{\text{o}}\text{FXylBH}_3$ -Fragment auch ein Li-Kation vorhanden, welches neben zwei Hydriden des Borates auch von 3 THF-Molekülen koordiniert wird. Insgesamt stehen die erhaltenen Strukturparameter in Übereinstimmung mit dem von WAGNER ET AL. veröffentlichten $\text{Li}[^{\text{m}}\text{FXylBH}_3]$ (**6**).^[108]

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass nur durch eine Isolierung der MOB in Form von weißen, trockenen Feststoffen eine lange Aufbewahrung ohne Zersetzung gewährleistet ist. Werden die fluorierten Borane in Form von Ölen oder farblosen Kristallen gelagert, ist bereits nach wenigen Wochen durch Isomerisation eine teilweise Bildung von $\text{Li}[\text{R}_2\text{BH}_2]$ zu detektieren. Diese Spezies sind durch ein Triplett im Bereich von -11 bis -14 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum identifizierbar.^[108, 123a] Eine Auftrennung dieser Spezies durch erneute Kristallisation war in allen Fällen nicht erfolgreich.

Wendet man oben genannte Route auf elektronenreichere Arylsubstituenten LiDur , $\text{Li}^{\text{m}}\text{Xyl}$ oder LiAnil ^[125] an ($^{\text{m}}\text{Xyl} = 3,5$ -Dimethylphenyl; $\text{Anil} = N,N,3,5$ -Tetramethylanilin), erhält man neben dem MOB ebenfalls $\text{Li}[\text{BH}_4]$, welches selbst durch mehrfache Umkristallisation nicht von $\text{Li}[\text{RBH}_3]$ getrennt werden konnte. Somit erfolgte die Darstellung der MOB 1,3-Dimethylbenzyl-Borat $\text{Li}[^{\text{m}}\text{XylBH}_3]$ (**8**), $N,N,3,5$ -Tetramethylanilylborat $\text{Li}[\text{AnilBH}_3]$ (**9**) und Duryl-Borat $\text{Li}[\text{DurBH}_3]$ ^[30b] (**10**) in Analogie zu der Synthese von $\text{Li}[\text{MesBH}_3]$ von PELTER ET AL. (siehe Schema **4**, rot).^[104]

8-10 können wie $\text{Li}[\text{MesBH}_3]$ in Form von weißen Feststoffen isoliert werden. Löst man diese Feststoffe in wenig THF und kühlt die Lösungen auf -78 °C, können im Falle von **9**, klare farblose Kristalle erhalten werden, die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die erhaltene Festkörperstruktur von **9** weist durch eine sogenannte Kopf-zu-Schwanz (engl. head to tail) Anordnung eine dreidimensionale, polymere Struktur auf. Die zentrale Einheit stellen die Lithium-Kationen dar, das von einem Äquivalent THF, dem Stickstoffatom der NMe_2 -Gruppe als auch über die Wasserstoffatome des BH_3 -Fragmentes

koordiniert werden und somit die Borat-Fragmente miteinander verbinden. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der erhaltenen Kristalle kann im ^{11}B -NMR-Spektrum ein scharfes Quartett ($\delta^{11}\text{B} = -29.7$, q, $^1J_{\text{B-H}} 75.3$ Hz) detektiert werden. Zwar konnte keine Festkörperstruktur von **8** ermittelt werden, jedoch kann im ^{11}B -NMR-Spektrum ebenfalls ein scharfes Quartett ($\delta^{11}\text{B} = -25.0$, q, $^1J_{\text{B-H}} 75.1$ Hz) detektiert werden, welches neben **5** und **6** auch mit den in der Literatur bekannten MOB in Übereinstimmung steht.^[105, 108]

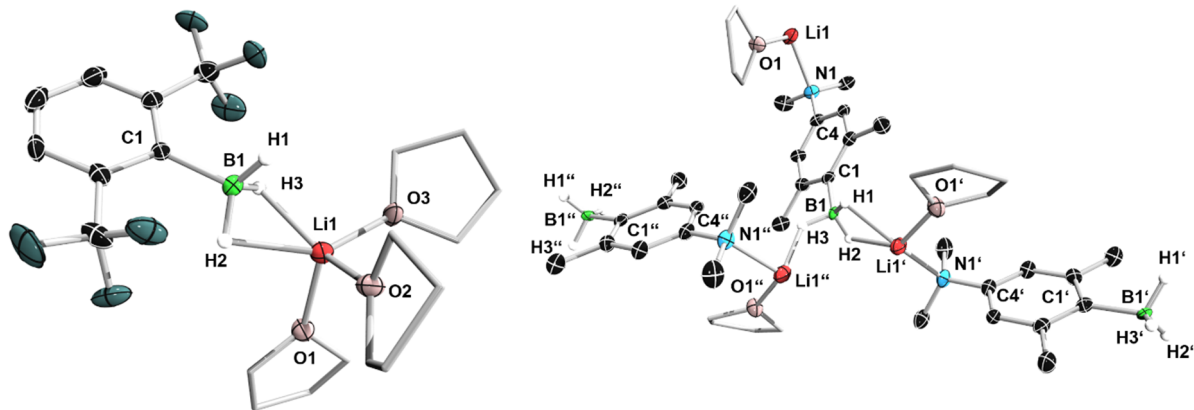
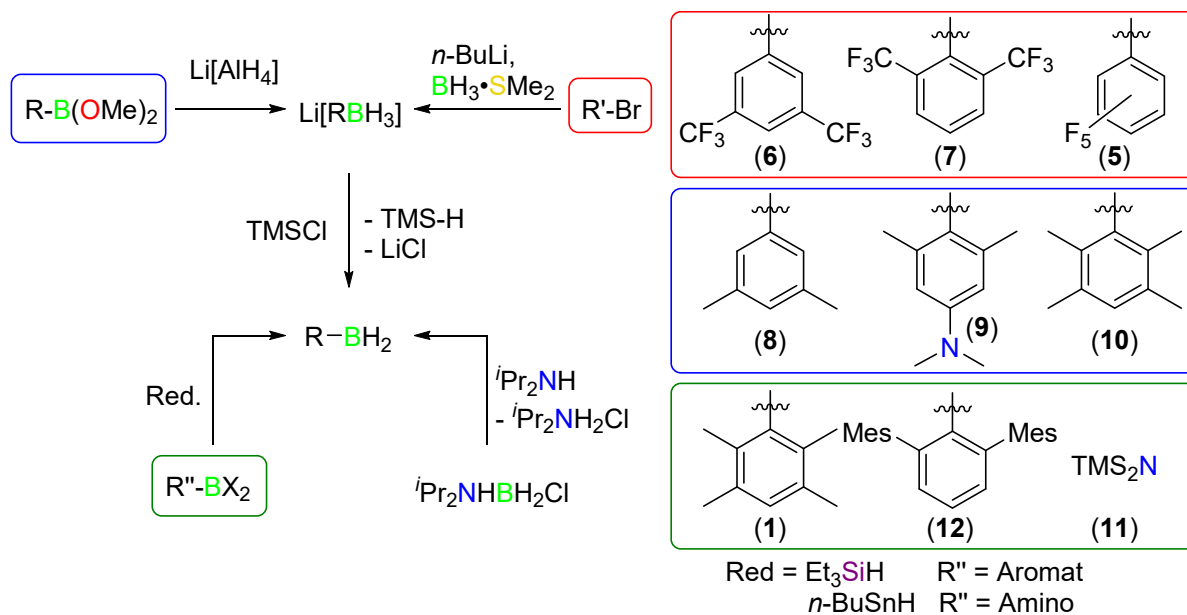


Abbildung 11: Molekülstrukturen von **7** (links) und Ausschnitt der Molekülstruktur von **9** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind nur die am Boratom gebundenen Wasserstoffatome sowie die Kohlenstoffatome der Anil-Substituenten dargestellt. Die durch Symmetrie generierten Atome im Koordinationspolymer sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: (**7**) B1-C1 1.631(3), B1···Li1 2.270(4), B1-H1 1.07(4), B1-H2 1.24(4), B1-H3 1.14(4), H2-Li1 2.07(4), H3-Li1 1.2.02(4), C1-B1-H1 112(2), C1-B1-H2 108(2), C1-B1-H3 111(2), H1-B1-H2 108(3), H1-B-H3 115(3), H2-B-H3 103(3); (**9**) B1-C1 1.581(4), C2-N1 1.448(3), B1-H1 1.06(2), B1-H2 0.98(3), B1-H3 0.93(3), N1-Li1 2.169(5), H1-Li1 1.80(2), C1-B1-H1 111(1), C1-B1-H2 116(1), C1-B1-H3 117(2), H1-B1-H2 99(2), H1-B-H3 104(2), H2-B-H3 107(2).

Die in dieser Arbeit verwendeten Aminoborane, Bistrimethylsilylaminoboran (TMS_2NBH_2) (**11**)^[126] sowie Diisopropylaminoboran ($i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$) (**12**)^[109] wurden mittels bekannter Syntheseprotokolle dargestellt. Im Falle von **12** erfolgte die Isolierung des Borans durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch bei vermindertem Druck.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung von **11** und **12** zeigt im direkten Vergleich beider Substanzen zueinander, dass **12** auf unbestimmte Zeit stabil ist und selbst bei Raumtemperatur gelagert werden kann. Im Gegensatz dazu zeigt **11** eine langsame Zersetzung, die mit großer Wahrscheinlichkeit durch die irreversible Abspaltung von TMSH unter Bildung oligomerer Verbindungen hervorgerufen wird.^[127] Zusammenfassend gibt Schema **8** einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Dihydroborane, sowie deren Darstellungsmethode.



Schema 8: Synthesemethoden zur Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten borhaltigen Substrate.

2.1.4 Darstellung von Phosphan-Dihydroboran-Addukten

Wie durch Vorarbeiten gezeigt, lassen sich dimere Dihydroborane durch den Einsatz von koordinierenden Lösungsmitteln oder Lewis-Basen in monomere Dihydroboran-Addukte umwandeln.^[108, 116, 123a] Erste Untersuchungen sowohl durch NMR-Spektroskopie als auch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden hierbei im Arbeitskreis BRAUNSCHWEIG unter Verwendung von **1** mit Tricyclohexylphosphan PCy₃ (**13**), und Triisopropylphosphan P^{*i*}Pr₃ (**14**) durchgeführt.^[116]

Um zu verifizieren, dass eine Umwandlung der hergestellten MOB **5-9** in Dihydroborane möglich ist, wurde das elektronenreichere MOB **9** als auch das elektronenärmere MOB **6** ausgewählt und mit TMSCl in Et₂O umgesetzt. Zu den *in situ* generierten Dihydroboranen wurde, nach Entfernen des entstandenen LiCl, **13** gegeben. Die Addukte konnten in Form von weißen Feststoffen und vereinzelt farblosen Kristallen isoliert werden. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle konnte die Bildung der Phosphan-Dihydroboran-Addukte bestätigt werden (siehe Abbildung **14**).

Vergleicht man die NMR-spektroskopischen Daten von PCy₃→BH₂Anil (**15**) ($\delta^{11}\text{B} = -30.0$, $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 13.3$) und PCy₃→BH₂^{*m*}Fxy1 (**16**) ($\delta^{11}\text{B} = -28.3$, $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 15.1$) mit dem bekannten PCy₃→BH₂Dur (**17**) ($^{11}\text{B} = -29.9$, $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 13.6$)^[116] so ist eine Übereinstimmung festzustellen.

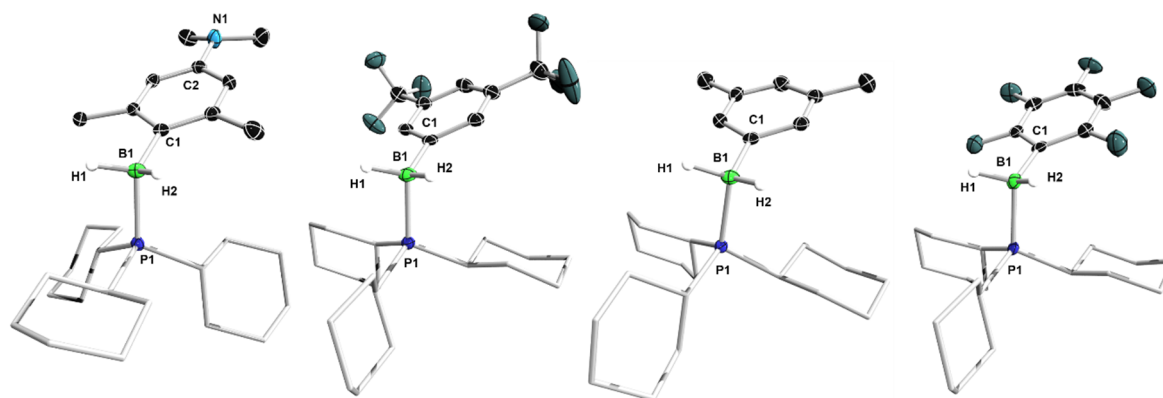


Abbildung 12: Molekülstrukturen von **15** (links), **16** (Mitte links), **18** (Mitte rechts) und **19** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind nur die am Boratom gebundenen Wasserstoffatome sowie die Kohlenstoffatome der Substituenten am Boratom dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: (**15**) B1-P1 1.961(1), B1-C1 1.616(2), C2-N1 1.415(2), P1-B1-C1 119.31; (**18**) P-B 1.963(2), B-C1 1.607(2), P-B-C1 113.4(1); (**19**) B1-P1 1.952(2), B1-C1 1.622(3), P1-B1-C1 113.0(2); (**16**) B1-P1 1.954(2), B1-C1 1.609(3), P1-B1-C1 111.54.

Weitere spektroskopische Daten sind in Tabelle 1 aufgelistet. Einige dieser Daten wurden durch Nebenreaktionen der *in situ* generierten Dihydroborane mit Metallkomplexen unter Bildung des Adduktes ermittelt. Dies gilt ebenso für die Kristallstrukturen $\text{PCy}_3 \rightarrow \text{BH}_2^m \text{Xyl}$ (**18**) und $\text{PCy}_3 \rightarrow \text{BH}_2 \text{Pf}$ (**19**), wobei die Bindungslängen bzw. -winkel auch bei diesen Festkörperstrukturen im Vergleich zu **17** eine Übereinstimmung aufweisen.^[116]

Tabelle 1: NMR-spektroskopische Daten der $\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2\text{R}$ -Addukte.

Verbindung	Nr.	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	^{11}B [ppm]
$\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2 \text{Anil}$	15	13.3	-30.0
$\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2^m \text{FXyl}$	16	15.1	-28.3
$\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2 \text{Dur}$	17	13.6	-29.9
$\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2^m \text{Xyl}$	18	15.0*	-28.0*
$\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2 \text{Pf}$	19	15.8*	-26.8*
$\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2^o \text{FXyl}$	20	12.0*	-29.9*

* Als Nebenprodukt erhalten, nur ^{11}B - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten vorhanden.

Durch den Erhalt der Phosphan-Dihydroboran-Addukte **15** und **16** scheint eine Umwandlung der MOB in Dihydroborane mit TMSCl möglich zu sein. Da **9** ein elektronenreicheres und **6** ein elektronenärmeres MOB darstellt, sollte diese Aktivierung auch auf die weiteren in dieser Arbeit vorgestellten MOB übertragbar sein.

Im Verlauf der Arbeit stellten sich dabei einige Punkte heraus, die bei der Aktivierung der MOB beachtet werden sollten. Eine genaue Einwaage der MOB ist oftmals schwierig, da diese

unterschiedlich viele Äquivalente koordinierenden Lösungsmittels aufweisen. Weiterhin muss das aktivierte Dihydroboran sorgsam von überschüssigen TMSCl befreit werden, da in Folgereaktionen bereits kleinste Spuren zu ungewünschten Nebenreaktionen führen.

Im Falle der elektronenärmeren MOB **5**, **6** und **7** sollte die Aktivierung in Et_2O erfolgen und eine Stammlösung von TMSCl verwendet werden, da durch Anlegen von Vakuum sowohl überschüssiges TMSCl als auch die fluorierten Dihydroborane selbst entfernt werden.

Nach erfolgter Aktivierung aller MOB ist eine sofortige Reaktion empfehlenswert, da die hergestellten Dihydroborane auch bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) zur Isomerisation neigen.

Erste Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von Dihydroboranen wurde unter Verwendung von **1**, **11** und **12** mit ausgewählten Übergangsmetallkomplexen durchgeführt. Dieses Vorgehen begründet sich zum einen durch die thermische Stabilität und dem geringen Isomerisationsverhalten dieser Substrate, zum anderen liegen diese Verbindungen bereits als Dihydroborane vor, sodass eine vorherige Umwandlung von MOB entfällt.

2.2 Reaktivität von Dihydroboranen gegenüber Rh- und Ir-Komplexen

Sowohl das Interesse an neuen Wasserstoffspeichermedien,^[128] als auch die Darstellung neuer Polyaminoborane für die Materialsynthese,^[129] hat zu einer Entwicklung neuer Katalysatoren für die Dehydrokupplung von Amminboranen geführt.^[30a, 110b, 128a, 129a, 130]

2001 beschrieb MANNERS ET AL. die durch $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})(\mu\text{-Cl})_2]$ (COD = Cyclooctadien) katalysierte Dehydrokupplung von sekundären Amminboranen unter Bildung der cyclischen $[\text{H}_2\text{BNR}_2]_2$ -Dimere.^[131] Dabei konnte der Katalysator ebenfalls für die effektive Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ und $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ unter Bildung der korrespondierenden Borazine genutzt werden.^[131] Spätere Untersuchungen belegten, dass diese Reaktion heterogenkatalysiert verläuft.^[131-132] In darauffolgenden Studien konnten weitere Ru- als auch Rh-Komplexe als effektive Katalysatoren für Dehydrokupplungsreaktionen identifiziert werden.^[110b, 129b] Zwar wurde $[\text{Ir}(1,5\text{-COD})(\mu\text{-Cl})_2]$ dabei ebenfalls als möglicher Katalysator identifiziert, jedoch wies er im Vergleich zum analogen Rh-Komplex eine geringere katalytische Aktivität auf.^[110b, 131, 133]

2006 berichteten HEINEKEY ET AL. und GOLDBERG ET AL., dass durch Verwendung von Brookharts Katalysator $[\text{Ir}(\text{tBuPOCOP}'\text{Bu})\text{H}_2]$ ^[134] die Dehydrokupplung von Amminboranen äußerst effektiv abläuft (Wechselzahl, engl. turnover Frequency TOF 1500 h^{-1}).^[110b, 135] Arbeiten von MANNERS ET AL. ermöglichten im Anschluss eine Identifizierung der bei dieser Reaktion anfallenden Produkte.^[110b, 129b]

Die erste als homogene dehydrogenative Kupplung angesehene Polymerisation verschiedener Amminborane wurde 2008 von MANNERS ET AL. beschrieben,^[110b, 128a] wobei ebenfalls Brookharts Katalysator verwendet wurde.^[128a, 136]

Viele von den in der Literatur beschriebenen katalytischen Reaktionen sind sowohl substratspezifisch,^[128c] als auch vom eingesetzten Katalysator abhängig.^[130b] Um einen genaueren Einblick in die Reaktivität zu erlangen, ist die Aufklärung des Mechanismus von wesentlicher Bedeutung.^[130b] Neben quantenmechanischen Untersuchungen^[128d, 137] wurde daher versucht, Intermediate aus den katalytischen Umsetzungen zu erhalten, welche eine Aussage über den vorliegenden Mechanismus zulassen.^[86a, 128c]

Sowohl experimentelle als auch quantenmechanische Untersuchungen von WELLER ET AL. und HALL ET AL. im Jahre 2009^[86a, 110b, 138] führten zur Isolierung und Untersuchungen eines monomeren Rh-Komplexes $[(\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2)[\text{BAR}^{\text{F}}]]$ (*i*Bu = *Isobutyl*). Dieser stellte ebenfalls ein effektiven Katalysator für die Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{H}$ dar.^[86a]

2012 führten WELLER ET AL. und LLOYD-JONES ET AL. weitere Studien zur Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{H}$ unter Verwendung des kationischen Metallfragments $[\text{Rh}(\text{PCy}_3)_2]^+$ durch.^[110b, 130b] Hierbei gelang die Isolierung wichtiger Intermediate, die erste Aussagen zur Dehydrokupplung unter den gegebenen Bedingungen zuließen.

2013 beschrieb WELLER ET AL. die katalytische Aktivität von $[\text{Rh}(\text{PCy}_3)_2\text{H}_2\text{Cl}]$ (**21**) gegenüber der Dehydrokupplung von Amminboranen, wobei diese durch Arbeiten an der verwandten Verbindung $[\text{Rh}(\text{PCy}_3)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$ bereits vorhergesagt wurde.^[110b, 130b, 130c] Der Einsatz des zum Rh analogen Komplexes $[\text{Ir}(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)_2\text{Cl}]$, der als Quelle für den kationischen $[\text{Ir}(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)_2]^+$ dient, führte zur Isolierung diverser Bis(σ)-Borankomplexe mit verschiedenen Aminoboranen.^[31a] Dabei ist der Ir-Komplex zwar katalytisch aktiv, die Reaktion verläuft aber langsamer als beim Rh-Komplex.^[31a, 110b, 139] Die Isolierung weiterer Intermediate ermöglichte zudem eine Untersuchung des Einflusses, welchen die eingesetzten Amminboranen auf die Reaktion ausüben.^[110b]

Im selben Jahr veröffentlichten WELLER ET AL. und MACGREGOR ET AL. die erste vollständig charakterisierte B–B-Homokupplung von Amminboranen zu Diboran(4)-Verbindungen, die durch Einsatz eines Rhodiumkomplexes bewerkstelligt wurde (siehe Schema 1).^[27]

2015 befassten sich Arbeiten von BRAUNSCHWEIG ET AL. mit der Reaktivität von Brookharts Katalysator gegenüber DurBH_2 (**1**), wobei die Isolierung eines κ^2 -Komplexes gelang. Entgegen

den Reaktionen mit Amminboranen wurden bei diesen Umsetzungen keine Anzeichen von Dehydrokupplung beobachtet.^[30b]

Basierend auf diesen und weiteren Ergebnissen von WELLER ET AL.,^[83b, 130b, 130c] sollte bei den folgenden Umsetzungen zuerst das Koordinationsverhalten von **1** an weitere Rh- und Ir-Komplexe untersucht werden.

Die Synthese der Ausgangsverbindung $[\text{Rh}(\text{PR}_3)_2\text{H}_2\text{Cl}]$ (R = Cy (**21**), *i*Pr (**22**)) wurde anhand bekannter Synthesemethoden durchgeführt.^[140] Eine anschließende Umsetzung dieser Komplexe erfolgte in 1,2-Difluorbenzol mit einer äquimolaren Menge Natrium-tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat ($\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}]$) (**23**) und Zugabe stöchiometrischer Mengen von **1**. Die Analyse der ^{11}B -NMR-Spektren ($\delta^{11}\text{B} = 25.7, -7.2, -30.5$ (**21**); $27.1, -6.3, -30.7$ (**22**)) weist neben der Bildung des Phosphan-Dihydroboran-Adduktes (**17**)^[116] ggf. auch auf die Bildung der Komplexe $[\text{Rh}(\text{PR}_3)_2(\kappa^2\text{-H}_3\text{BDur})][\text{BAr}^{\text{F}}]$ (R = Cy, *i*Pr) hin. Die erhaltenen ^{11}B -NMR-Signale stehen im Vergleich zu $[\text{Rh}(\text{PCy}_3)_2(\kappa^2\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3)][\text{BAr}^{\text{F}}]$ ($\delta^{11}\text{B} = 27.1$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 60.7, \text{d}, ^1J_{\text{Rh-P}} = 175 \text{ Hz}$)^[130b] in Übereinstimmung.

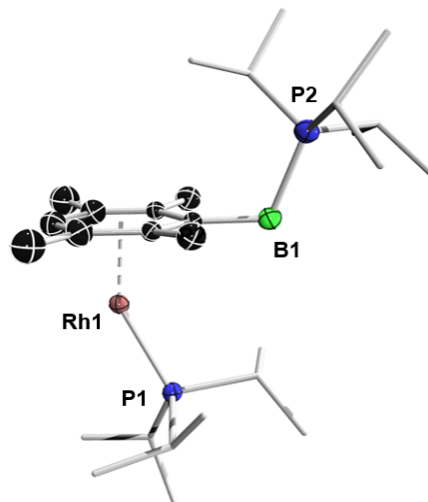


Abbildung 13: Erhaltene Festkörperstruktur bei der Umsetzung von **1** mit **22** und **23**. Aufgrund von unzureichender Qualität, der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten, können weder Wasserstoffatome zugeordnet werden noch kann eine Diskussion der Bindungslängen, bzw. -winkel erfolgen. Die Struktur dient nur als Konnektivitätsnachweis. Aus Gründen der Übersicht sind nur die Kohlenstoffatome des Dur-Substituenten dargestellt. Das BAr^{F} -Anion wurde aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

Entgegen dessen konnten keine Signale in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erhalten werden, die in Übereinstimmung mit dem bekannten Komplex stehen. Neben nicht identifizierbaren Spezies konnten lediglich Signale der Phosphan-Dihydroboran-Addukte detektiert werden.^[116] Eine analoge Reaktionsführung in THF führte hierbei zu keiner erhöhten Selektivität der Reaktion. Versuche, die Reaktionsprodukte voneinander zu trennen oder zu isolieren waren nicht

erfolgreich. Nur im Falle der Umsetzung von **1** mit **22** konnten vereinzelt Kristalle erhalten werden, die nach Vermessen mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse auf eine Zersetzung des Startkomplexes hinweisen (siehe Abbildung **13**). Aufgrund der geringen Qualität der erhaltenen Messdaten konnten weder Wasserstoffatome in der Struktur zugeordnet werden, noch eine genaue Analyse der Bindungslängen bzw. -winkel erfolgen.

Die Festkörperstruktur zeigt die Bildung eines Rh-Aren-Phosphankomplexes in welchem **1** über den Duryl-Substituenten in einer η^6 -Koordination an das Rh-Zentrum koordiniert. An dieser Stelle kann angenommen werden, dass am Rh-Zentrum mindestens ein weiteres Hydrid koordiniert ist, da dadurch ein Rh^(I)-Komplex entstehen würde. Ob eine Koordination weiterer Hydride stattfindet, kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, jedoch sollte dabei bevorzugt ein Rh^(I)- oder Rh^(III)-Komplex vorliegen.

Da im Falle der Rh-Komplexe **21** und **22** keine selektive Reaktion mit **1** stattfand, sollte in weiteren Versuchen eine analoge Reaktionsführung mit [Ir(PCy₃)Cl₂H] (**24**)^[141] erfolgen. Bei Umsetzungen von **24** mit Na[BAr^F] in THF, gefolgt von der Zugabe eines Äquivalents **1** konnte selbst nach mehreren Stunden nur ein schwaches Signal von **24** ($\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 21.3$) im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches detektiert werden. Daher wurde die Reaktion über Nacht auf 60 °C erhitzt. Die nachfolgende NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass neben **24** ebenfalls ein neues Produkt mit einem ³¹P{¹H}-NMR-Signal bei 34.0 ppm entstand. Ebenso sind im ¹¹B-NMR-Spektrum neben Na[BAr^F] ($\delta^{11}\text{B} = -5.9$) weitere Signale detektierbar ($\delta^{11}\text{B} = 31.9, 20.6$). Eine Isolierung der Verbindungen konnte nicht erreicht werden. Somit wurde **24** im Anschluss mit einem Äquivalent Li[DurBH₃] (**10**) in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Bereits bei der Zugabe von **10** konnte eine starke Gasentwicklung beobachtet werden und in den ¹¹B- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren des Reaktionsgemisches wird neben **24** und kleiner Mengen des [Ir(PCy₃)₂H₅] Komplexes (**25**) ($\delta^1\text{H} = -10.50$, t , $^2J_{\text{P-H}} = 12.0$ Hz; $\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 31.6$)^[142] wiederum die zuvor beschriebenen Signale ($\delta^1\text{H} = -6.89, -20.39$; $\delta^{11}\text{B} = 20.6$; $\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 34.0$) detektiert. Die Analyse des hochfrequenten Bereiches im ¹H-NMR-Spektrum lässt auf die Bildung eines Boratkomplexes schließen. Neben terminalen Hydriden ($\delta^1\text{H} = -19.83$) deuten verbreiterte Signale bei -6.38 ppm auf verbrückende Hydride zwischen dem Iridium-Zentrum und dem Boran-Fragment hin. Langsames Abdampfen einer THF-haltigen Lösung des Reaktionsgemisches lieferte farblose Kristalle, die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die vorherige Annahme bestätigen und der Komplex als [Ir(PCy₃)₂H₂(κ^2 -H₃BDur)] (**26**) identifiziert werden konnte (siehe Abbildung **14**).

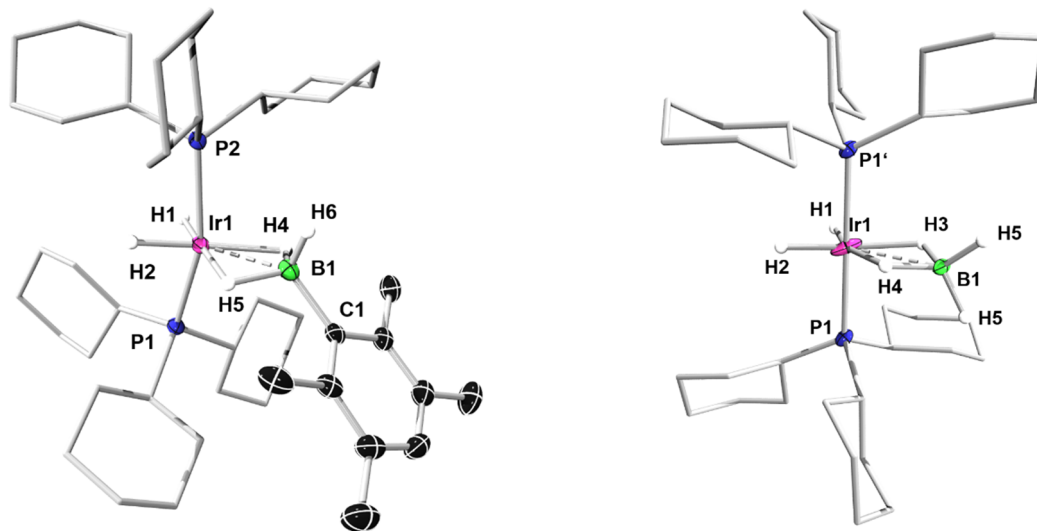
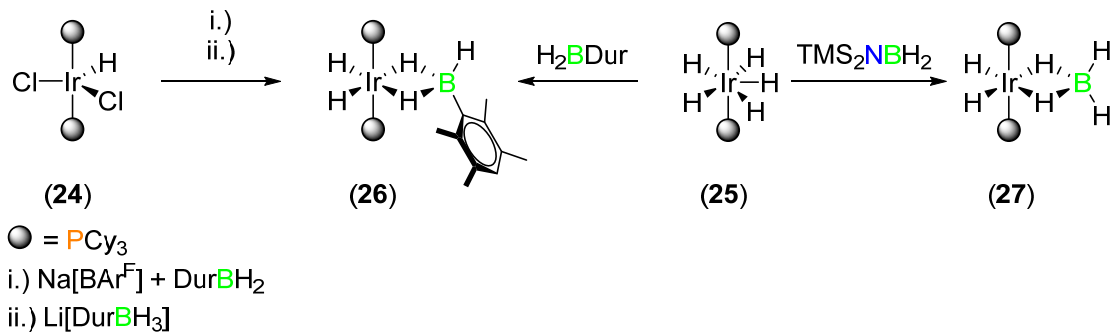


Abbildung 14: Molekülstrukturen von **26** (links) und **27** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind nur die Kohlenstoffatome des Dur-Substituenten dargestellt. Zudem sind nur verbrückenden und terminalen Wasserstoffatome abgebildet. Im Falle von **27** befindet sich ein Inversionszentrum auf dem Ir-Atom, jedoch ist nur eine Anordnung des BH_4 -Fragmentes und der terminalen Wasserstoffatome dargestellt. Die durch Symmetrie generierten Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**26**) Ir1-B1 2.237(3), Ir1-P1 2.3094(8), Ir1-P2 2.3115(8), B1-C1 1.602(4), P1-Ir1-P2 159.04(3), Ir1-B1-C1 135.00; (**27**) Aufgrund von unzureichender Qualität, der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten, kann keine Diskussion der Bindungslängen bzw. -winkel erfolgen. Die Struktur dient nur als Konnektivitätsnachweis.

Zudem konnte die Konstitution von **26** sowohl durch NMR-spektroskopische Untersuchungen und hochauflösende Massenspektrometrie (engl. high resolution mass spectrometry, HRMS) der erhaltenen Kristalle weitergehend bestätigt werden.

26 weist einen Ir-B-Abstand von 2.237(3) Å auf und befindet sich demnach im Bereich von Boratkomplexen.^[30b, 31a] Da das Borat-Fragment formal als ein koordinierendes BR_4 -Anion angesehen werden kann, führt dies zusammen mit zwei am Metallzentrum terminal gebundenen Hydrid-Liganden zu einem kationischen $\text{Ir}^{\text{(III)}}$ -Komplex. Der Bindungswinkel der Phosphan-Liganden am Iridium (P1-Ir-P2) beträgt $159.04(3)^\circ$, sodass ihre Anordnung gewinkelt ist. Dies könnte auf den sterischen Anspruch des koordinierten Borates zurückzuführen sein. Entgegen der Erwartung konnten keine Chlor-Liganden am Iridium-Zentrum detektiert werden, sodass es bei der Umsetzung zu einer doppelten Halogenidabstraktion kam. Somit liegt die Vermutung nahe, dass durch die geringe Löslichkeit von **24** in THF stets ein Überschuss **10** in der Lösung vorliegt, der nach doppelter Salzeliminierung Komplex **26** erzeugt (siehe Schema **9**).



Schema 9: Umsetzungen von **24** und **25** mit den borhaltigen Substraten **1**, **10**, **11** und **12**.

Somit wurde in weiteren Reaktionen der Pentahydridkomplex $[\text{Ir}(\text{PCy}_3)_2\text{H}_5]$ (**25**)^[142] mit **1** und an dieser Stelle auch mit TMS_2NBH_2 (**11**) umgesetzt. Nach der Zugabe von **1** bzw. **11** zu **25** kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - als auch im ^{11}B -NMR-Spektrum erst nach Erhitzen der Reaktionsgemische auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ in beiden Fällen eine Reaktion festgestellt werden. Wiederum bildet sich im Falle der Umsetzung von **25** mit **1** Komplex **26**, der in 60 % Ausbeute isoliert werden kann. Im Falle der Umsetzung von **25** mit **11** ist neben **25** eine selektive Reaktion zu einem neuen Produkt feststellbar ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 32.7$, m), wobei im ^{11}B -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches mehrere Signale neben **11** detektiert werden ($\delta^{11}\text{B} = 60.5, 33.9, 14.2, -24.2$). Nach Aufarbeitung kann ein weißer Feststoff erhalten werden, der bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung die erfolgreiche Isolierung einer Spezies nahelegt ($\delta^1\text{H} = -6.85, -19.18$; $\delta^{11}\text{B} = 14.2$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 32.7$, m). Wiederum konnten im ^1H -NMR-Spektrum Signale im hochfrequenten Bereich detektiert werden, die in Analogie zu **26** die Koordination eines Borates nahe legen. Neben den charakteristischen Signalen der Cy-Gruppen waren in diesem Spektrum keine weiteren Signale für die vermuteten TMS-Gruppen detektierbar, sodass hier eine Zersetzung von **11** vermutet werden kann. Langsames Abdampfen der benzolischen Lösung führte zur Isolierung farbloser Kristalle, die eine Identifizierung der vorliegenden Spezies durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als $[\text{Ir}(\text{PCy}_3)_2\text{H}_2(\kappa^2\text{-BH}_4)]$ (**27**) ermöglichte. Diese Verbindung wurde bereits von WELLER ET AL. bei der Umsetzung des Komplexes $[\text{Ir}(\text{PCy}_3)_2\text{H}_2\text{Cl}]$ mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_2\text{H}$ basierend auf NMR-spektroskopischen Daten postuliert.^[130c]

Da bei den Reaktionen der eingesetzten Rh- bzw. Ir-Komplexe keine Dehydrokupplung oder die Umwandlung der Dihydroborane zu Boryl- oder Borylenkomplexen mittels NMR-Spektroskopie oder Einkristall-Röntgenstrukturanalyse beobachtet werden konnte, folgte im nächsten Schritt die Umsetzung der Dihydroborane mit maskierten Rh- und Ir-14-Valenzelektronenkomplexen (VE). Dabei berichtete WELLER ET AL., dass der

14-VE-Komplex $[\text{Rh}(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]_2$ (**28**) einen potentieller Präkatalysator zur Dehydrokupplung von $\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{H}$ darstellt.^[130b]

Umsetzungen der Komplexe $[\text{Rh}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}]_2$ ($\text{R} = \text{Cy}$ (**28**), $i\text{Pr}$ (**29**)) mit **1** wurden bereits in Vorarbeiten^[116] im Arbeitskreis BRAUNSCHWEIG als sehr unselektiv beschrieben. Auch unter Verwendung tiefer Temperaturen, Variation des Lösungsmittels oder durch Einsatz verschiedener Dihydroborane, konnte in eigenen Untersuchungen keine Erhöhung der Selektivität beobachtet werden. Lediglich bei der Umsetzung von **28** und **12** war die Isolierung einzelner Kristalle aus dem Reaktionsgemisch möglich. Die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelte Konstitution des Komplexes im Festkörper wies auf die Umwandlung des monomeren $[\text{Rh}(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]_2$ -Fragments unter Bildung eines Rh-Clusters (**30**) hin (siehe Abbildung 15).

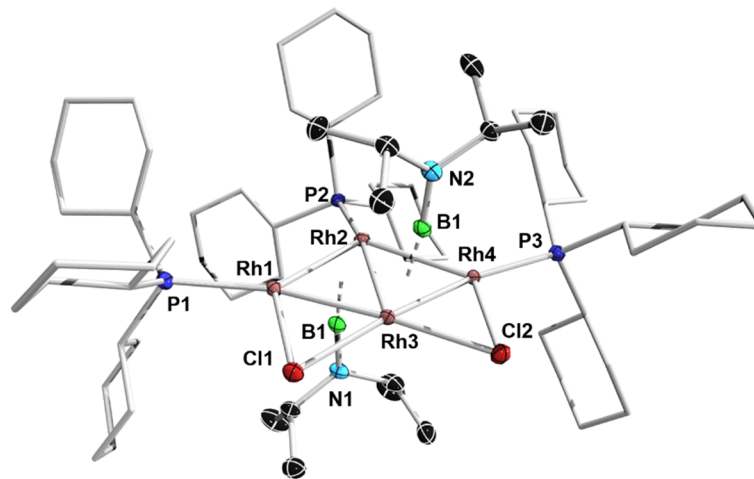


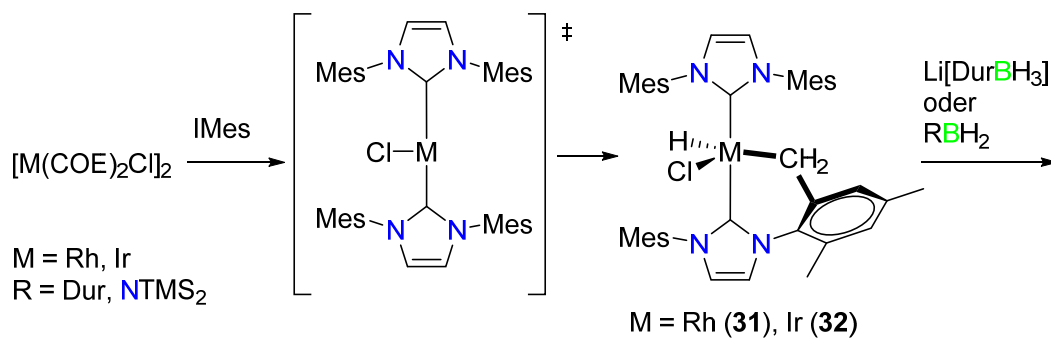
Abbildung 15: Molekülstruktur des Rh-Borylen-Clusters (**30**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind die Kohlenstoffatome der Cy-Gruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**30**) Rh1-Rh2 2.6888(7) Rh1-Rh3 2.5345(7) Rh2-Rh3 2.6685(9) Rh2-Rh4 2.7157(7) Rh3-Rh4 2.5524(7), Rh1-B1 2.064(4), Rh2-B1 2.046(3), Rh3-B1 2.118(3), Rh2-B2 2.247(3), Rh3-B2 2.030(3), Rh4-B2 2.139(4), Rh1-P1 2.317(1), Rh2-P2 2.2923(9), Rh4-P3 2.296(1), Rh1-Rh2-Rh3 56.47(1), Rh2-Rh1-Rh3 61.36, Rh1-Rh3-Rh2 62.17(2), Rh2-Rh3-Rh4 62.64(2), Rh2-Rh4-Rh3 60.77(2), Rh1-Rh2-Rh4 113.01(2), Rh3-Rh2-Rh4 56.59(1), Rh1-Rh3-Rh4 124.75(2).

Die Grundstruktur bilden hierbei drei $\text{Rh}(\text{PCy}_3)$ -Einheiten, welche über ein zentrales Rh-Atom zu zwei aneinander liegenden Dreiecksflächen zusammenfallen. Überkappt werden beide Dreiecksflächen von einer Borylen-Einheit, die zueinander eine anti-Anordnung einnehmen. Eine ähnliche Reaktivität wurde bereits bei der Umsetzung von 14-VE-Platin-Komplex $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ mit **1** beobachtet.^[29, 116] Hierbei kann ebenfalls die Bildung clusterartiger Strukturen beobachtet werden, in denen mehrere Borylen-Einheiten koordiniert vorliegen. Die erhaltene Struktur deutet somit auf einen komplexeren Reaktionsverlauf hin, der zwar zur Umwandlung von Dihydroboranen zu Borylenen führt, jedoch mit geringer Selektivität abläuft. Weitere

Beispiele, in denen ausgewählte Rh-Komplexe bei der Reaktion mit Hydroboranen, unter Dimerisierung und Aktivierung von B–H-Bindungen höhernukleare Komplexe bilden, sind bekannt.^[143] Ergänzend kann bei kationischen Rh-Polyhydridkomplexen wie $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{H}_2)_x(\text{PR}_3)][\text{BAr}^{\text{F}}]$ ($\text{R} = \text{'}\text{Pr}, \text{Cy}$) sogar ohne Hydroborane eine Abspaltung von $[\text{HPR}_3][\text{BAr}^{\text{F}}]$ beobachtet werden, was im Anschluss durch Oligomerisierung die Bildung von Cluster-Verbindungen herbeiführt.^[144] In Anbetracht dieser Ergebnisse erscheint auch die Bildung des Rh-Arenkomplexes (Abbildung 13) nachvollziehbar, in welchem sich ein mögliches kationisches $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ -Fragment unter η^6 -Koordination des Dur-Substituenten stabilisiert.

Um sowohl eine Aktivierung als auch eine selektivere Reaktion von Rh-Komplexen mit Dihydroboranen zu ermöglichen, wurden in nachfolgenden Untersuchungen weitere elektronenreiche Phosphankomplexe verwendet. Basierend auf den Reaktivitätsstudien von ALDRIDGE ET AL.^[33A] mit $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}(\text{COE})]$ ($\text{COE} = \text{Cyclooctaen}$), erfolgten weitere Umsetzungen von **1** und **11** mit $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]$ ^[145] oder $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$.^[145a] Ebenso wie bei den vorherigen Umsetzungen konnten auch bei diesen Reaktionen keine Produkte isoliert oder charakterisiert werden.

Weitere Versuche befassten sich mit der Reaktivität von Dihydroboranen gegenüber den maskierten 14-Valenzelektronen-Komplexen $[\text{M}(\text{IMes})(\text{IMes}')\text{HCl}]$ ($\text{M} = \text{Rh}$ (**31**)^[146], Ir (**32**)^[147] ($\text{IMes}' = \textit{ortho}$ -metallierter IMes -Substituent) (siehe Schema 10).



Schema 10: Synthese NHC-stabilsierter maskierter 14-VE-Komplexe von Rh und Ir und deren Umsetzung.^[146-147]

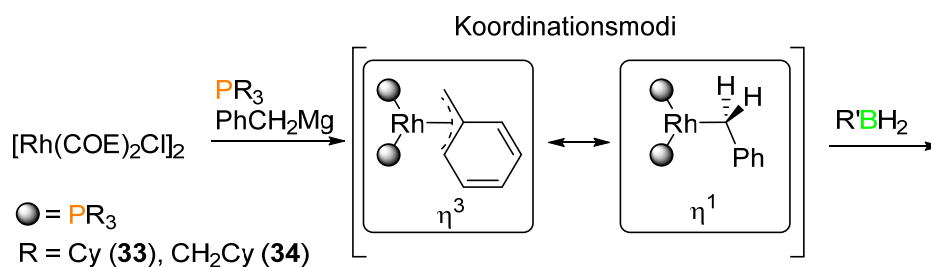
Bei den Reaktionen von **31** als auch **32** mit einer stöchiometrischen Menge $\text{Li}[\text{DurBH}_3]$ (**10**) können nur schwache Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden ($\delta^{11}\text{B} = 34.5, -1.9, -27.7$ (**31**); 16.6 (**32**)), die im Vergleich zu Arbeiten von MANNERS ET AL.^[41A] auf eine Koordination des Dihydroborans an das Metallzentrum hinweisen. Jedoch werden im hochfrequenten Bereich der ^1H -NMR-Spektren mehrere Signale detektiert, welche auf eine unselektive Reaktion unter Bildung bekannter Komplexe wie z.B. $[\text{Rh}(\text{IMes})_2(\text{H})_2\text{Cl}]$

($\delta^1\text{H} = -23.04$) schließen lassen.^[146] Leider war es auch bei diesen Umsetzungen nicht möglich, die erhaltenen Spezies voneinander zu trennen oder zu kristallisieren. Umsetzungen von **31** als auch **32** mit **1**, **11** und **12** in Benzol oder THF verliefen ebenfalls sehr unselektiv, sodass auch hier keine Produkte isoliert werden konnten.

Da die Reaktionen der Komplexe **28**, **29** sowie **31** und **32** allesamt unselektiv verliefen, wurde die Einführung einer kohlenstoffbasierten Abgangsgruppe an Rh-Phosphankomplexe als weitere Möglichkeit angesehen, die Selektivität der Reaktion zu erhöhen.

Wie von WERNER ET AL. und FRYZUK ET AL. vermutet, sollte der Benzyl-Ligand in Form eines η^1 - oder η^3 -Liganden flexibel an das Metallzentrum koordinieren und somit gegebenenfalls die Eigenschaften des Komplexes beeinflussen können.^[148]

An dieser Stelle wäre es denkbar, dass nach erfolgreicher Koordination der Dihydroborane an das Rh-Zentrum eine reduktive Eliminierung von Toluol erfolgt. Ebenso sollten Hydroborierungsreaktionen berücksichtigt werden, wobei nach Abspaltung von Benzyl-BHR das *in situ* generierte $[\text{Rh}(\text{PR}_3)_2\text{H}_x]$ Fragment mit einem weiteren Äquivalent des Dihydroborans reagieren sollte.



Schema 11: Darstellung neuer Rh-Benzylkomplexe und deren mögliche Koordinationsmodi.

Die Synthese der neuartigen Komplexe $[\text{Rh}(\text{PR}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{Ph})]$ ($\text{R} = \text{Cy}$ (**33**), CH_2Cy (**34**)) erfolgte analog zur der Synthese von $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{Ph})]$ (siehe Schema 11).^[148a] Im Falle von **33** waren neben freiem PCy_3 (**13**) ($\delta^{31}\text{P} = 9.9$) auch zwei stark verbreiterte Dubletts für die inäquivalenten Phosphoratome detektierbar ($\delta^{31}\text{P} = 47.7$, br d, $^1J_{\text{Rh-P}} 270$ Hz, 23.37, (P_A); br d, $^1J_{\text{Rh-P}} 178$ Hz, (P_B)). Versuche, das überschüssige PCy_3 von **33** zu trennen, führten zur Zersetzung des Komplexes, sodass eine Isolierung nicht gelang. Im Falle von $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{Ph})]$ (**34**) war die analysenreine Darstellung und Isolierung des Komplexes möglich. Im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Verbindung $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{Ph})]$ zeigt **34** bei Raumtemperatur keine dynamischen Prozesse in Lösung, die zu Signalverbreiterungen führen. Im Falle des $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums werden zwei ^31P -Signale detektiert ($\delta^{31}\text{P} = 21.5$, dd, $^1J_{\text{Rh-P}} 258.4$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} 24.6$ Hz, (P_A); 10.2, dd, $^1J_{\text{Rh-P}}$

^1P 176.7 Hz, $^2\text{J}_{\text{P-P}}$ 24.6 Hz, (P_B)), die aufgrund der asymmetrischen Koordination des Benzyl-Liganden chemisch nicht äquivalent sind und somit als Dublett von Dubletts detektiert werden. Die erhaltenen Kopplungskonstanten stehen in Übereinstimmung mit den bei 193 K detektierten Kopplungskonstanten für $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{Ph})]$.^[148a]

Eine Kristallisation des Komplexes und anschließende Analyse mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse war nicht möglich.

Bei Umsetzung von **34** mit **1** konnten nach Aufarbeiten des Reaktionsgemisches neben rotem Feststoff auch Kristalle erhalten werden. Durch NMR-spektroskopische Analyse dieser ist neben dem Boran-Phosphan-Addukt ($\delta^{11}\text{B} = -29.5$) ein weiteres Signal ($\delta^{11}\text{B} = 43.2$) im ^{11}B -NMR-Spektrum detektierbar. Dieses weist zusammen mit den detektierten Signalen im hochfrequenten Bereich des ^1H -NMR-Spektrums ($\delta^1\text{H} = -5.9$) auf eine Rhodium-Bor-Wechselwirkung hin, sodass die Koordination des Borans an das Metallzentrum über zwei verbrückende Wasserstoffatome stattfinden sollte. Dieser Befund konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen roten Kristalle bestätigt und das Produkt als $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2(\kappa^2\text{-H}_2\text{B}(\text{Dur})(\text{C}_7\text{H}_7))]$ (**35**) identifiziert werden (siehe Abbildung 16).

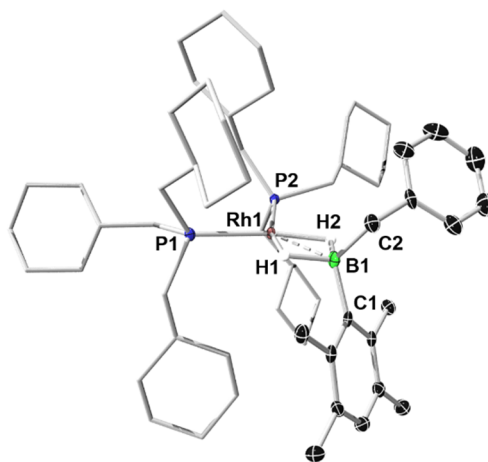


Abbildung 16: Molekülstruktur von **35** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind nur Bor-gebundene Wasserstoffatome dargestellt. Die Kohlenstoffatome der Phosphan-Liganden als auch die Fehlordnung des Benzyl-Substituenten sind nicht abgebildet. Aufgrund der Fehlordnung ist eine Bestimmung der B1–C2-Bindung nicht möglich. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**35**) Rh1-P1 2.235(1), Rh1-P2 2.242(1), B1-H1 1.28(2), B1-H2 1.36(2), B1-C1 1.605(2), P1-Rh1-P2 99.36, Rh1-B1-C1 119.26, P1-Rh1-B1 128.53, P2-Rh1-B1 132.10.

Die Konstitution des Komplexes im Festkörper zeigt die Migration des Benzyl-Liganden vom Rhodium-Zentrum an das Boratom von **1** unter Bildung der B1–C2-Bindung im Produkt. Der erhaltene Komplex kann demnach als Borat-Komplex beschrieben werden, in dem eine intakte κ^2 -Koordination des Borats an das Metallzentrum erfolgt. Zwar konnten dem Komplex durch

mechanisches Trennen der Kristalle und anschließende NMR-spektroskopische Untersuchungen einige Signale zugeordnet werden ($\delta^1\text{H} = -5.9$; $\delta^{11}\text{B} = 43.2$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 27.2$, d), jedoch wurde beim Lösen der Kristalle ebenfalls das Phosphan-Boran-Addukt ($\delta^{11}\text{B} = -29.5$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 6.9$) detektiert, weswegen keine vollständige Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie erfolgte. Eine Elementaranalyse der erhaltenen Kristalle bestätigt jedoch die in der Kristallstruktur beobachtete Konstitution.

Aufgrund der rigiden η^5 -Koordination von Cp-Ringen an Metallzentren, wurden im Anschluss ausgewählte Rhodium-Halbsandwichkomplexe dargestellt und auf ihre Reaktivität gegenüber Dihydroboranen untersucht (siehe Abbildung 17).^[140b, 149]

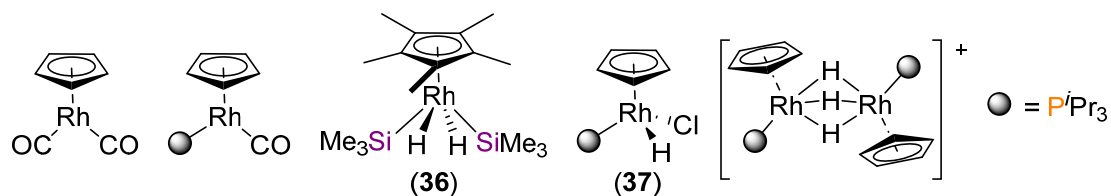


Abbildung 17: Dargestellte und in Reaktionen mit Dihydroboranen untersuchte Rh-Halbsandwichkomplexe.^[140b, 149]

Zusammenfassend lässt sich bei dieser Versuchsreihe sagen, dass mit Ausnahme von $[\text{Cp}^*\text{RhH}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ (**36**)^[150] und $[\text{CpRh}(\text{P}'\text{Pr}_3)\text{HCl}]$ (**37**), auf welche anschließend genauer eingegangen werden soll, keine der Reaktionen selektiv verlief. Bei den meisten Umsetzungen waren vereinzelt Signale im Bereich von 20 bis 45 ppm detektierbar. Es konnten weder Kristalle erhalten, noch die vorhandenen Spezies voneinander getrennt werden, sodass eine genauere Analyse der Reaktionen nicht möglich war. Festzuhalten ist, dass bei allen Komplexen, die neben dem Cp- auch Phosphan-Liganden aufweisen, bei Reaktionen mit **1** stets die Bildung des Phosphan-Boran-Addukts beobachtet wurde.

Im Falle von **36**^[150] war bei Reaktionen mit **1** neben Dur_2BH und weiteren Spezies im Bereich von 3 - 27 ppm, auch die Bildung eines Signales bei 127.5 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum detektierbar. Dies konnte zwar in mehreren Reaktionen reproduziert werden, die Isolierung einzelner Spezies war jedoch nicht erfolgreich.

Durch Verwendung von Halbsandwichkomplex $[\text{CpRh}(\text{P}'\text{Pr}_3)\text{HCl}]$ (**37**) sollte eine Rh- basierte, analoge Untersuchung zu Arbeiten von STRADIOTTO ET AL. erfolgen.^[35]

Bei der Reaktion von **37** mit **1** in THF konnte neben der Gasentwicklung auch eine Verfärbung der orange-gelben Reaktionslösung zu einer rötlich braunen Suspension beobachtet werden. Die Analyse des ^{11}B -NMR-Spektrums des Reaktionsgemisches deutete neben Dur_2BH auch auf die Bildung einer Spezies bei ca. 33.8 ppm hin. Zusätzlich kann im ^{11}B -NMR-Spektrum ein

breites Signal bei 116.3 ppm detektiert werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zeigt neben dem Startmaterial ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 81.3$, $^1J_{\text{P-Rh}} = 143.9$ Hz) und kleinen Signalsätzen, die keiner Spezies zugeordnet werden können, hauptsächlich Signale für $[\text{CpRh}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{H}_2]$ ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 97.3$, d, $^1J_{\text{P-Rh}} = 157.0$ Hz).^[140b] Der Niederschlag eines schwarzen Feststoffs, der mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Bildung von elementarem Rhodium(0) hinweist, deutet auf die Zersetzung des Startmaterials **37** hin. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse isolierter Kristalle aus dem Reaktionsgemisch bestätigte die Zersetzung des Startmaterials. In der erhaltenen Festkörperstruktur sind zwei $[\text{CpRh}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{HCl}]$ -Fragmente über die Cp-Ringe miteinander verknüpft (siehe Abbildung **18**, rechts).

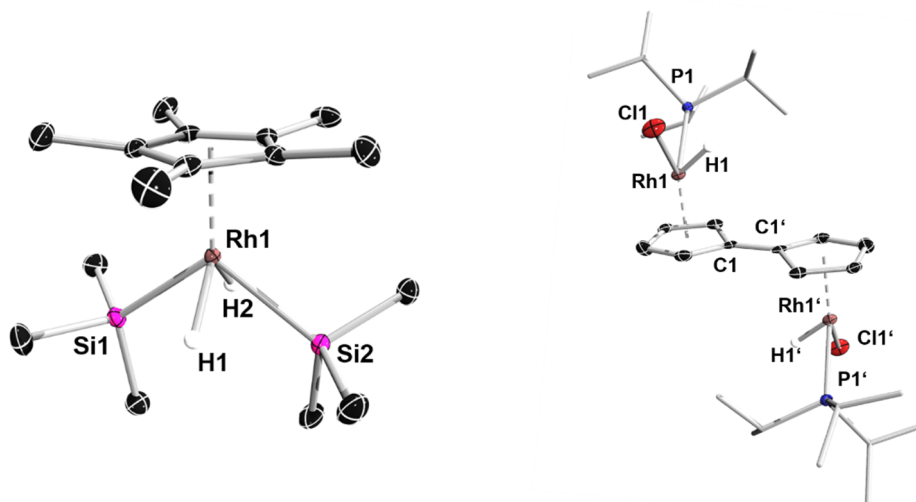


Abbildung 18: Molekülstrukturen von **36** (links) und eines Zersetzungsproduktes bei der Umsetzung von **37** und **1** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kohlenstoffatome der Phosphan-Liganden nicht dargestellt. Im Falle von **37** wurde die Rh-H-Bindung auf einen Wert fixiert, weswegen eine Diskussion dieser Bindung entfällt. Die durch Symmetrie generierten Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**36**) Rh1-H1 1.50(3), Rh1-H2 1.56(3), Rh1-Si1 2.376(1), Rh1-Si2 2.364(1), H1-Rh1-H2 94(2), Si1-Rh1-Si2 107.02(2), H1-Rh1-Si1 65(1) H1-Rh1-Si2 64(1), H2-Rh1-Si1 69(1), H2-Rh1-Si2 67(1); (**37**) Rh-Cl 2.3471(1), Rh-P 2.271(1) Cl-Rh-P 93.89(3).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit wenigen Ausnahmen die hier vorgestellten Rh- bzw. Ir-Komplexe entweder keinen Umsatz, eine unselektive Reaktion oder eine Zersetzung bei der Umsetzung mit ausgewählten Dihydroboranen zeigen. Teilweise kann im ^{11}B -NMR-Spektrum bei der Reaktion von Dihydroboranen mit chlorhaltigen Rhodiumkomplexen die Bildung des Dichlorodurylborans^[116, 151] beobachtet werden. Weiterhin wird in einigen Fällen auch D_2RBH ($\delta^{11}\text{B} = 75\text{-}78$) im Reaktionsgemisch detektiert.^[116] Zudem wird im ^{11}B -NMR-Spektrum häufig ein Signal im Bereich von 23-45 ppm detektiert und legt somit die Bildung von Übergangsmetallboratkomplexen, in welchem die Boratome über zwei verbrückende Hydride an das Metallzentrum koordinieren, nahe. Somit ist davon auszugehen, dass bei der Reaktion von Dihydroboranen mit

Gruppe-9-Komplexen eine Migration der am Übergangsmetall-Komplex koordinierten Liganden auf das Bor-Zentrum stattfindet. Dieses Phänomen ist für Polyhydridkomplexe bekannt, in denen neben der oxidativen Addition der B–H-Bindungen auch die Bildung von Dihydroboratkomplexen als konkurrierende Reaktion erfolgen kann.^[46a, 80, 152] WESTCOTT ET AL. beschreibt in eigenen Untersuchungen, dass Borane mit Ir-Phosphankomplexen unter oxidativer Addition der B–H-Bindungen reagieren, in Reaktionen mit ungesättigten Rh-Hydridkomplexen jedoch die Insertion der B–H-Bindung in die Rh–H-Bindung unter Darstellung stabiler Borhydridkomplexe erfolgt (siehe Abbildung 19).^[44f]

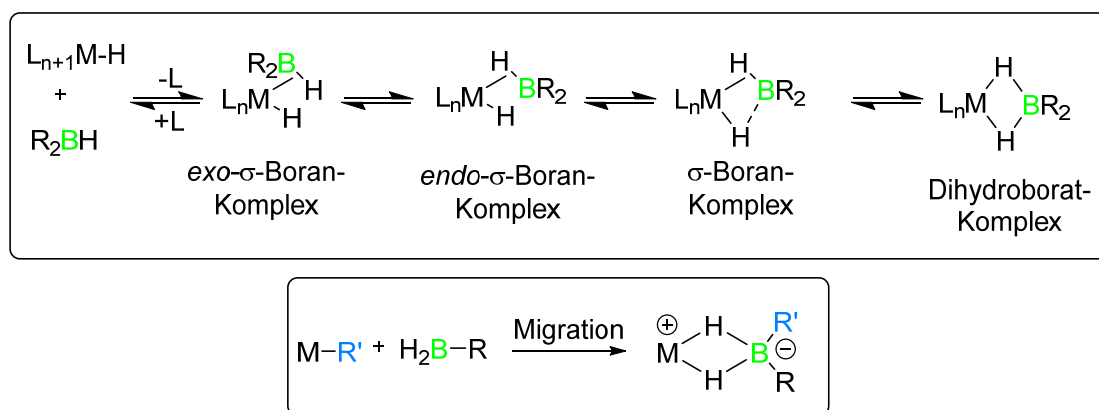


Abbildung 19: Umwandlung von Boranen in Boratkomplexe (oben)^[46a] und beobachtete Migration der am Metallzentrum gebundenen Substituenten an das Boratom des Dihydroborans (unten).

Bei Arbeiten im Arbeitskreis BRAUNSCHWEIG konnten weitere Beispiele für diese Reaktivität beobachtet werden.^[30b, 116]

Dieser Trend könnte dadurch erklärt werden, dass 5d-Orbitale gegenüber 3d- und 4d-Orbitalen sowohl diffuser sind als auch energetisch höher liegen. Daraus folgt, dass die schwereren homologen Elemente eine stärkere Rückbindung ausbilden,^[67] wobei auch die Stärke der entstehenden Metall–H-Bindung berücksichtigt werden sollte, die von 3d- zu 5d-Metallen zunimmt.^[48a]

Unter Berücksichtigung der Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL. scheint sich die Selektivität der Reaktion und der Grad der Aktivierung von Dihydroboranen bei der Koordination an Übergangsmetalle durch klassische σ -Komplexe erhöhen zu lassen. Unter Verwendung klassischer Diwasserstoffkomplexe soll daher im Folgenden überprüft werden, ob sich die Bildung von Bis(σ)- oder Borylenkomplexen gegenüber der Bildung von Boratkomplexen bei der Umsetzung mit Dihydroboranen begünstigen lässt.

2.3 Koordination von Hydroboranen an Gruppe 6 Übergangsmetallkomplexe

Trotz des steigenden Interesses an der katalytischen Anwendungen von σ -Borankomplexen,^[44a, 45] sind neben der Koordination von $\text{BH}_3 \cdot \text{L}$ nur wenige Erkenntnisse von σ -Borankomplexen der Gruppe 6 bekannt. Hierbei seien vor allem die Arbeiten von SHIMOI ET AL. genannt, in denen unter Verwendung von monomeren Lewis-Basen-Addukten des BH_3 die Darstellung von Komplexen wie $[\text{M}(\text{CO})_5(\sigma\text{-H}_3\text{B} \cdot \text{L})]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{NMe}_3, \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$) mit Gruppe 6 Metallkomplexen beschrieben wird.^[73b] Zusätzlich konnten Komplexe mit Lewis-Base-Addukten von Diboranen wie Bis(trimethylphosphan)-Diboran(4) $[\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2(\text{PMe}_3)]$ ^[153] oder Diphosphan-Boran-Addukten $[\text{H}_3\text{B} \cdot \text{PMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2 \cdot \text{BH}_3]$ ^[77] isoliert werden. In weiteren Untersuchungen zeigten KAWANO ET AL. und SHIMOI ET AL., dass die Substituenten und die Lewis-Base am Boratom einen Einfluss auf die thermodynamische Stabilität der entstehenden Metallkomplexe haben.^[154]

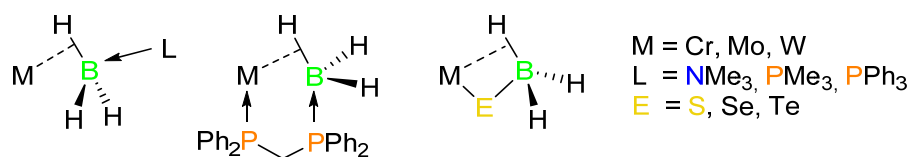


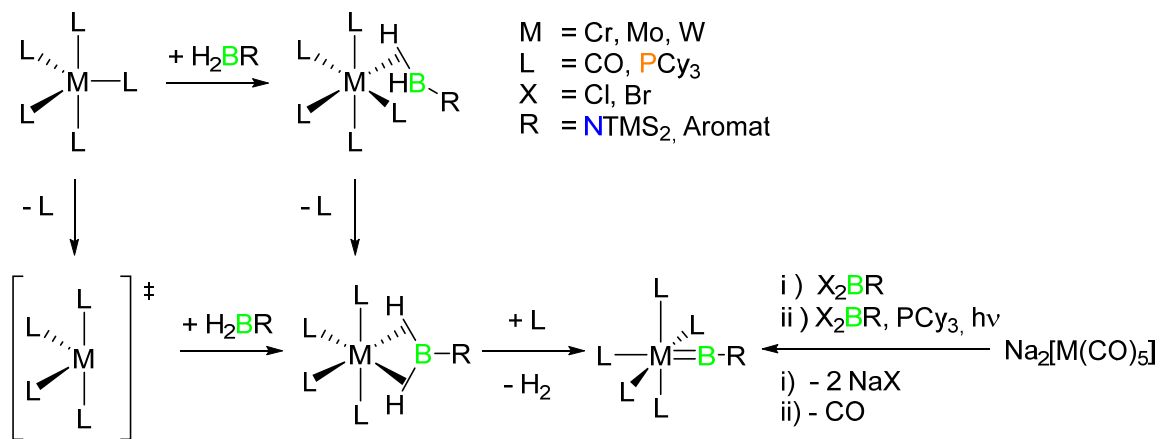
Abbildung 20: Bekannte Gruppe 6- σ -Borankomplexe

WELLER ET AL. isolierten einen Chrom σ -Boran-Komplex unter Zuhilfenahme eines chelatisierenden Phosphan-Boran-Liganden $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{dppm}$ und dessen Reaktion mit $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ ($\text{nbd} = \text{Norbornadien}$). Hierbei zeigte sich, dass aufgrund des chelatisierenden Phosphan-Liganden der erhaltene σ -Boran-Komplex stabiler ist als der analoge σ -Boran-Komplex von Monophosphan-Boran-Addukten.^[155] Zusätzlich stellten GHOSH ET AL. einige chalcogenverbrückte σ -Borankomplexe mit Molybdän dar.^[156]

Soweit existieren keine Bis(σ)-Borankomplexe der Gruppe 6, welche die Aktivierung bzw. Koordination von dreifach koordinierten Boranen in Analogie zu HARTWIG ET AL.^[68B] oder SABO-ETIENNE ET AL.^[39, 78, 84B] aufweisen.

Basierend auf den Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL. sollten solche Komplexe durch die Reaktion von Dihydroboranen mit Diwasserstoffkomplexen der Gruppe 6 zugänglich sein und somit eine erfolgreiche Koordination ausgewählter dreifach koordinierter Dihydroborane an ein einzelnes Metall ermöglichen. Dabei stellen die Vorstufen $[\text{M}(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})_3]$ [$\text{M} = \text{Cr}$ (**38**), Mo (**39**), W (**40**)] der von KUBAS ET AL. isolierten Diwasserstoffkomplexe $[\text{M}(\text{PR}_3)_2(\text{H}_2)(\text{CO})_3]$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}$, $\text{M} = \text{Cr}$, T_1 6 ms ($i\text{Pr}$); Mo , T_1 4 ms ($i\text{Pr}$); W , T_1 4 ms ($i\text{Pr}$))^[157] interessante

Verbindungen dar, da diese eine potentielle σ -Koordinationsstelle aufweisen. Zum einen soll überprüft werden, ob eine Koordination beider B-H-Bindungen des Dihydroborans an das Metallzentrum möglich ist und die Bildung eines Bis(σ)-Boran- entgegen der eines Boratkomplexes bevorzugt wird. Im Falle einer Bis(σ)-Koordination wäre die anschließende Umwandlung dieser Spezies zu Borylenkomplexen denkbar, wobei durch Arbeiten von BRAUNSCHWEIG ET AL.^[158] ähnliche Komplexe für die Gruppe 6 bereits unter anderen Reaktionsbedingungen isoliert und charakterisiert wurden, was deren Stabilität formal bestätigt (siehe Schema 12). Da die Komplexe $[M(PCy_3)_2(CO)_3]$ $[M = Cr$ (**38**), Mo (**39**), W (**40**)] im Gegensatz zu dem von SABO-ETIENNE ET AL. verwendeten Bis(H_2)-Komplex $[Ru(PCy_3)_2(H_2)_2(H)_2]$ nur eine mögliche Koordinationsstelle für σ -Bindungen aufweisen, sollten an dieser Stelle zwei Reaktionspfade der Kubas-artigen Komplexe in Betracht gezogen werden (siehe Schema 12).



Schema 12: Mögliche Reaktionsmechanismen bei der Umsetzung von Dihydroboranen und Kubas-artigen Komplexen sowie Synthese von bekannten Gruppe-6-Borylenkomplexen.^[158]

Verläuft die Reaktion über einen assoziativen Mechanismus, so sollte die Koordination einer B-H-Bindung des Dihydroborans an den 16-VE-Komplex erfolgen und einen zum Diwasserstoff-Komplex analogen mono- σ -Boran-Komplex ergeben. Solch eine Spezies konnte bereits durch Arbeiten von ALDRIDGE ET AL. unter Verwendung eines Ru-Komplexes charakterisiert werden.^[31b] Im Anschluss daran könnte der mono- σ -Boran-Komplex durch Dissoziation eines Liganden in eine 16-VE-Spezies umgewandelt und intramolekular durch Bildung der 4c4e-Bindung erneut in einen 18-VE-Komplex überführt werden.

Verläuft die Reaktion über einen dissoziativen Mechanismus, so liegt nach Dissoziation eines Liganden formal ein 14-VE-Elektronen-Komplex (analog zum $[M(PR_3)_2H_2]$ -Fragment $M = Ru^{(II)}, Rh^{(III)}, Ir^{(III)}$)^[83b] vor, welches bereitwillig mit einem Dihydroboran unter Bildung

eines Bis(σ)-Borankomplexes mit 4c4e-Bindung (siehe Abbildung 7) weiterreagieren sollte. Da der PCy₃-Ligand in **38-40** zur zusätzlichen elektronischen Stabilisierung der Komplexe neben der Koordination als σ -Donor auch agostische Wechselwirkungen mit dem Metall-Zentrum ausbildet, sollte eine bereitwillige Dissoziation dieses Liganden als unwahrscheinlich angesehen werden.

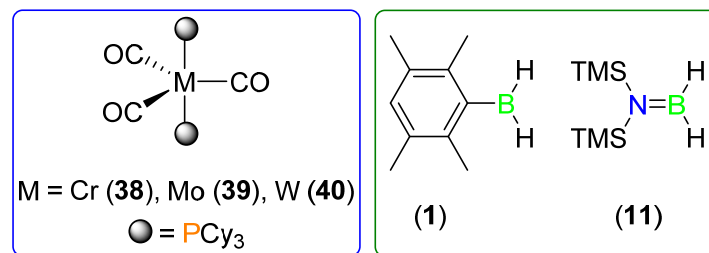


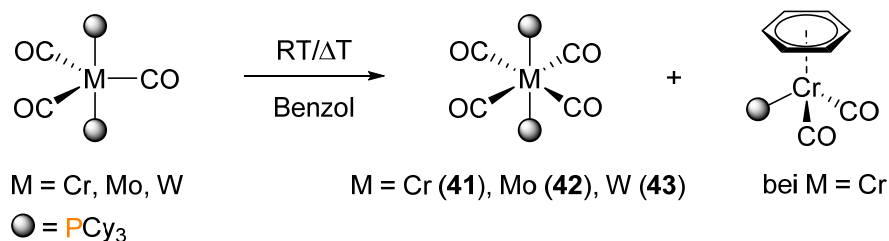
Abbildung 21: Verwendete Komplexe (links blau) und Dihydroborane (rechts grün) für die geplante Synthese von Gruppe-6- σ -Borankomplexen.

2.3.1 Koordination von Dihydroboranen an Vorstufen Kubas-artiger Diwasserstoffkomplexe

Erste Umsetzungen von **1** mit einer äquimolaren Menge der Komplexe [M(PCy₃)₂(CO)₃] (M = Cr (**38**), Mo (**39**), W (**40**)) erfolgten in Benzol bei Raumtemperatur. Die NMR-Spektren der Reaktionsmischung von **38** und **40** zeigen neben der selektiven Bildung einer neuen Spezies **38** ($\delta^{11}\text{B} = 56.1$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 69.5$) und **40** ($\delta^{11}\text{B} = 64.4$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 47.1$) auch die Bildung von **17** ($\delta^{11}\text{B} = -29.9$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 13.6$).^[116] Bei der Reaktion von **1** mit **39** konnte sowohl im ¹¹B- als auch ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nur die Bildung von **17** detektiert werden. Zwar sind in allen Umsetzungen nach der Zugabe von **1** Restmengen der Startkomplexe im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 66.3$ (**38**); 57.5 (**39**); 50.1 (**40**)) zu erkennen, jedoch kann bei der Analyse des ¹¹B-NMR-Spektrums in allen Reaktionen kein Signal für freies DurBH₂ (**1**) ($\delta^{11}\text{B} = 21.3$) mehr detektiert werden. Im Falle der Umsetzung von **38** ($\delta^{11}\text{B} = 56.1$) und **40** ($\delta^{11}\text{B} = 64.4$) liegen die erhaltenen Bor-Signale im Bereich von Bis(σ)-Borankomplexen.^[39, 78, 84b] Demnach wurde im Anschluss, analog zu Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL.,^[33b] Vakuum angelegt, um die in der Reaktionsmischung enthaltenen Spezies in die entsprechenden Borylenkomplexe umzuwandeln. Dies hätte eine Verschiebung der ¹¹B-NMR-Signale zum niederfrequenten Bereich im ¹¹B-NMR-Spektrum zur Folge. Dieser Ansatz wurde ebenfalls bei der Reaktionsmischung von **39** verfolgt.

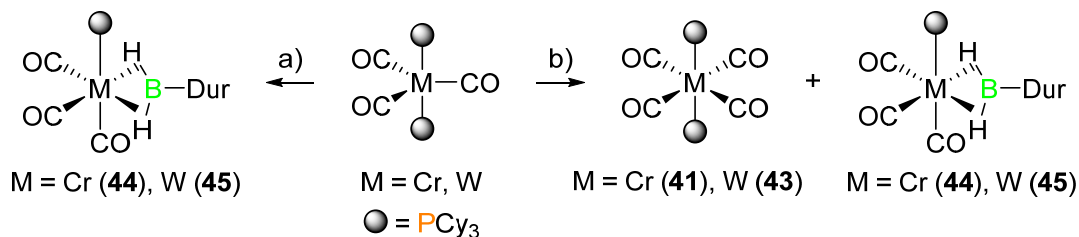
Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde der zurückbleibende Feststoff in C₆D₆ aufgenommen. Die erwartete Tieffeldverschiebung oder Bildung neuer Produkte konnte bei

keinen Umsetzungen im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden, anstelle dessen verbleiben die bereits detektierten Spezies. In den ^1H -NMR-Spektren von **38** und **40** wird ein verbreitertes Signal im hochfrequenten Bereich ($\delta^1\text{H} = -8.27$ (**38**), -4.26 (**40**)) detektiert, das auf eine Wechselwirkung der am Bor gebundenen Wasserstoffatome mit einem Metallzentrum hindeutet. Im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von **39** sind solche Signale nicht detektierbar, jedoch ist die Verschiebung des aromatischen Wasserstoffatoms im Duryl-Fragment zum höheren Feld auffällig. Befindet sich das Signal des in *para*-Position gebundenen Protons im Addukt (**17**)^[116] bei 6.97 ppm, so wird neben diesem ein weiteres Signal bei 5.29 ppm detektiert. Vergleicht man diese Verschiebung mit substituierten Mo-Aren-Halbsandwichkomplexen ($\delta^1\text{H} = 5.34$)^[159] so könnte dies auf eine η^6 -Koordination des Dur-Fragmentes hinweisen. Leider war bei keiner der Umsetzungen eine Trennung oder Isolierung der Produkte erfolgreich. Weitere Syntheseversuche aller Komplexe zeigten, dass die erhaltenen Reaktionsgemische in benzolischen Lösungen/Suspensionen nicht stabil sind und nach wenigen Tagen die Bildung weiterer Spezies erfolgt. Bei allen Umsetzungen von **38-40** ist die Umwandlung in die Tetracarbonylkomplexe $[\text{M}(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})_4]$ ^[160] ($\text{M} = \text{Cr}$ (**41**), Mo (**42**), W (**43**)) sowohl mittels NMR-Spektroskopie als auch durch Vermessen von Einkristallen röntgenkristallographisch (siehe Schema **13**) zu beobachten und stellt ein bekanntes Phänomen dar.^[161]



Schema 13: Zersetzung der Startkomplexe **38-40** in bekannte Spezies bei der Umsetzung in benzolischen Lösungen.

Durch eine geringere Löslichkeit von **38-40** im eingesetzten Lösungsmittel könnte der Austausch von Carbonyl-Liganden zwischen den Startkomplexen unter Bildung der Tetracarbonylkomplexe (**41-43**) unterbunden werden und somit ggf. zu einer Erhöhung der Selektivität führen (siehe Schema **14**). Die Startkomplexe **38-40** wurden daher mit zwei Äquivalenten DurBH₂ (**1**) in einem NMR-Rohr in Pentan suspendiert.



Schema 14: Isolierte metallhaltige Spezies bei der Reaktion von **38** und **40** mit a) zwei Äquivalenten **1** in Pentan b) einem oder zwei Äquivalenten **1** in Benzol, Toluol oder THF.

Nach zwei bis drei Tagen ist die Reaktion abgeschlossen und neben der Bildung von **17** sind die Spezies für **38** ($\delta^{11}\text{B} = 56.1$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 69.5$) bzw. für **40** ($\delta^{11}\text{B} = 64.4$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 47.1$) detektierbar. Zwar entstehen bei dieser Reaktionsführung unlösliche Rückstände, jedoch erlaubt die Bildung von mehreren orangefarbenen (**38**, **40**) sowie farblosen (**39**) Kristallen eine mechanische Trennung. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der separierten Kristalle, kann im Falle von Cr und W ein Reaktionsprodukt als $[\text{M}(\text{PCy}_3)(\text{CO})_3(\sigma^2\text{-H}_2\text{BDu})\text{r}]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**44**), W (**45**)) identifiziert werden (siehe Abbildung 22).

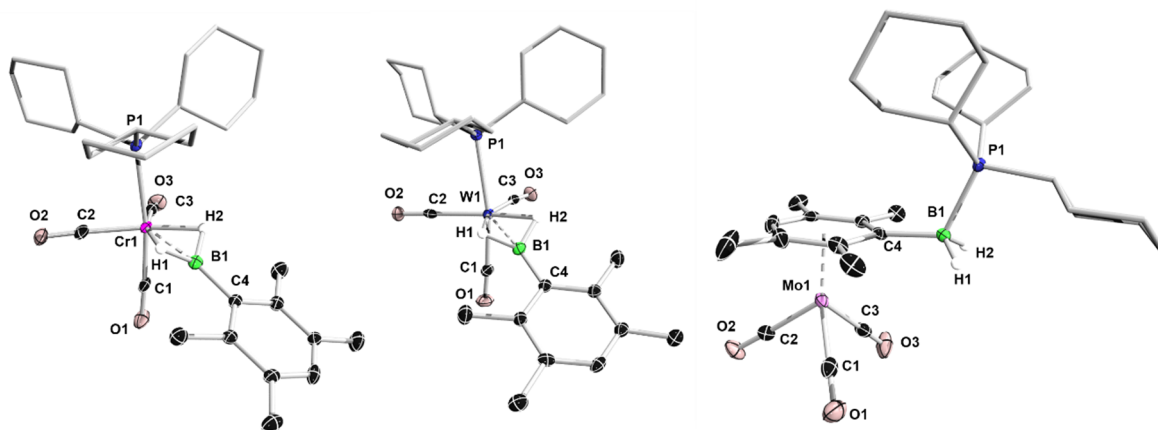


Abbildung 22: Molekülstrukturen von **44** (links), **45** (Mitte) und **46** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurden die Kohlenstoffatome der Cy-Gruppen nicht dargestellt. Zudem sind nur Bor-gebundene Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**44**) Cr1-B1 1.932(2), Cr1-C1 1.832(2), Cr1-C2 1.854(2), Cr1-C3 1.857(2), Cr1-P1 2.417(1), B1-C4 1.541(3), Cr1-B1-C4 166.61, P1-Cr1-C1 171.20(6), C3-Cr1-C2 98.78(9), C3-Cr1-P1 91.35(6), C3-Cr1-B1 124.02(9), C3-Cr-H1 161.3(7), C2-Cr1-P1 86.74(6), C2-Cr1-B1 130.08(9), C2-Cr1-C3 98.78(9), C2-Cr1-H2 164.54, C3-Cr1-H2 96.63; (**45**) W1-B1 2.087(5), W1-C1 1.983(3), W1-C2 1.980(4), W1-C3 1.995(4), W1-P1 2.5616(9), B1-C4 1.530(6), W1-B1-C4 166.49, P1-W1-C1 167.60, C2-W1-C3 97.5(1), C2-W1-P1 86.09, C3-W1-H1 158.93, C3-W1-B1 125.2(2), C2-W1-B1 131.8(2), C2-W1-H1 97.5(1), C3-W1-H2 98.35, C2-W1-H2 164.10, C3-W1-P1 91.92; (**46**) Mo1-C1 1.961(2), Mo1-C2 1.956(2), Mo1-C3 1.958(2), B1-C4 1.617(3), B1-P1 1.980(3).

In der Festkörperstruktur von **44** als auch **45** befinden sich ein PCy_3 - als auch CO -Ligand in der axialen Position, welche leicht gewinkelt ($171.20(6)^\circ$ (**44**), 167.60° (**45**)) *trans* zueinander stehen. Die verbleibenden zwei CO -Liganden und das Dihydroboran sind in äquatorialen

Positionen koordiniert (C2-M-B1 130.08(9)° (**44**), 131.8(2)° (**45**); C3-M-B1 124.02(9) (**44**), 125.2(2) (**45**)). Sowohl die Winkel zwischen den Carbonyl-Liganden (C2-M-C3 98.78(9) (**44**), 97.5(1) (**45**)) als auch zwischen Carbonyl-Ligand und den verbrückenden Hydriden (C2-M-H1 99.56 (**44**), 103.28 (**45**); C3-M-H2 96.63 (**44**), 98.35 (**45**)) betragen in etwa 90°. Daher liegt eine quadratische Anordnung dieser Liganden vor, die in Kombination mit der abgewinkelten Koordination des Dihydroborans in einer verzerrten oktaedrischen Koordination resultiert.

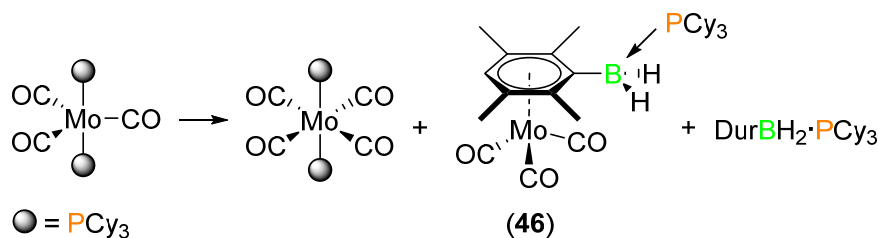
Die erhaltenen Festkörperstrukturen stehen in Übereinstimmung mit den durch NMR-Spektroskopie detektierten Spezies, welche die Dissoziation eines PCy₃-Liganden nahe legen. Der dissoziierte freie Ligand könnte im Anschluss als **13** mit dem zweiten Äquivalent von **1** das detektierte Addukt Cy₃P→BH₂Dur (**17**) bilden.

Betrachtet man die Bindungslängen der M–B-Bindung in den erhaltenen Festkörperstrukturen von **44** und **45** (siehe Tabelle 2), so liegen diese im Bereich bekannter M=BAryl-Bindungen (M = Cr, W).^[162]

Tabelle 2: Metall-Bor-Bindungslängen in Borylenkomplexen der Gruppe 6^[162b] und den erhaltenen Festkörperstrukturen **44** und **45**.

Bindung	[M(CO) ₃ BTerph]	[M(PCy ₃)(CO) ₃ (σ ² -H ₂)BDur]
Cr-B [Å]	1.913(3)	1.932(2)
W-B [Å]	2.059(12)	2.087(5)
ν(CO) [cm ⁻¹]	1941, 1996, 2063 (Cr), 1949, 1997, 2078 (W)	1970, 1864 (Cr); 1972, 1862 (W)

Entgegen der Bindungslänge sollte die Bindungssituation basierend auf ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren, als auch durch die in der Festkörperstruktur zugewiesenen verbrückenden Wasserstoffatome als Bis(σ)-Borankomplexe angesehen werden. Die abgewinkelte Koordination des Boran-Fragmentes an die Metall-Zentren mit 166.66° (**44**) und 166.49° (**45**), steht ebenfalls im Gegensatz zu berichteten Winkeln korrespondierender Borylenkomplexe (175.9(4)° bis 177.9(5)°)^[158, 162a] und bestätigen somit diese Annahme weiter. Daher sollten die erhaltenen Strukturen als Bis(σ)-Borankomplexe unter Bildung einer 4c4e-Bindung von **1** an das Metall-Fragment angesehen werden. Durch den Erhalt der Festkörperstruktur des Molybdänkomplexes [Mo(CO)₃{(η⁶-Dur)BH₂·PCy₃}] **46** wird bestätigt, dass die Koordination von **1** nicht wie bei den analogen Verbindungen **44** und **45** über die Hydride stattfindet.

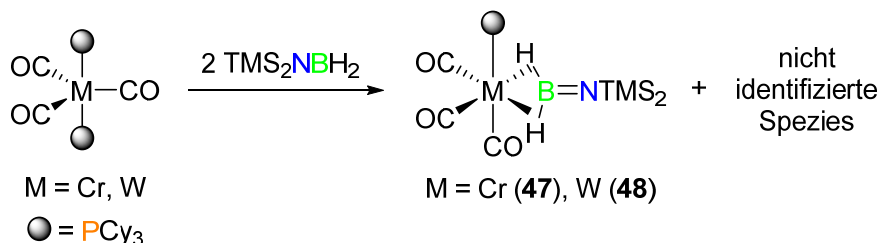


Schema 15: Isolierte Spezies bei der Umsetzung von **39** mit zwei Äquivalenten **1** in Pentan.

Anstelle dessen dissoziieren beide Phosphan-Liganden vom Komplex und das Boran koordiniert in Form von **17** mittels einer η^6 -Koordination an das verbleibende $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -Fragment. Dadurch wird ein Mo-Aren-Komplex gebildet, der in Einklang mit den genannten detektierten Spezies im ^1H -, ^{11}B -, und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum steht. Eine vollständige Isolierung und Reinigung der Verbindung durch mechanisches Trennen der Kristalle war hierbei nicht erfolgreich. Weitere Umsetzungen von **39** und **1** unter Variation von Lösungsmitteln, Temperatur oder Stöchiometrie, führten entweder zu keiner Reaktion oder zur Bildung von **46** (siehe Schema 15).

Analog zu den Umsetzungen mit **1**, wurden **38-40** im Anschluss mit **11** in Pentan bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei neben der Bildung von gelbem Feststoff auch Kristalle isoliert werden konnten.

Nach Aufarbeiten der Reaktionsgemische von **38** und **40** konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und NMR-Experimente der erhaltenen Kristalle $[\text{M}(\text{PCy}_3)(\text{CO})_3(\sigma^2\text{-H}_2\text{BNTMS}_2)]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**47**), W (**48**)) als Reaktionsprodukte identifiziert werden (siehe Abbildung 23), sodass eine analoge Reaktion von **11** zu **1** mit den Startkomplexen **38** und **40** vorzuliegen scheint (siehe Schema 16).



Schema 16: Beobachtete Spezies bei der Reaktion von **38** und **40** mit **11** in Pentan.

Wiederum weisen **47** und **48** sowohl einen PCy_3 - als auch einen CO -Liganden in der axialen Position auf, die leicht gewinkelt *trans* zueinander stehen (P1-M1-C1 177.24° (**47**), 176.27° (**48**)). Zudem belegen zwei CO -Liganden und das Dihydroboran die Positionen in der

äquatorialen Ebene (C2-M-B1 124.1(1)° (**47**), 1125.8(3)° (**48**) C3-M-B1 132.5(1)° (**47**), 131.5(3)° (**48**). Die Winkel zwischen den Carbonyl-Liganden (C2-M-C3 98.6(1) (**47**), 98.15° (**48**)) und zwischen den Carbonyl-Liganden und den verbrückenden Hydriden (C2-M-H1 94.22° (**47**), 94.47° (**48**), C3-M-H2 100.19° (**47**), 96.84° (**48**) beträgt in etwa 90°. Daher liegt eine verzerrte quadratische Anordnung vor, die in Kombination mit der abgewinkelten Koordination des Dihydroborans in beiden Komplexen wie für **44** und **46** in einer verzerrten oktaedrischen Koordination resultiert.

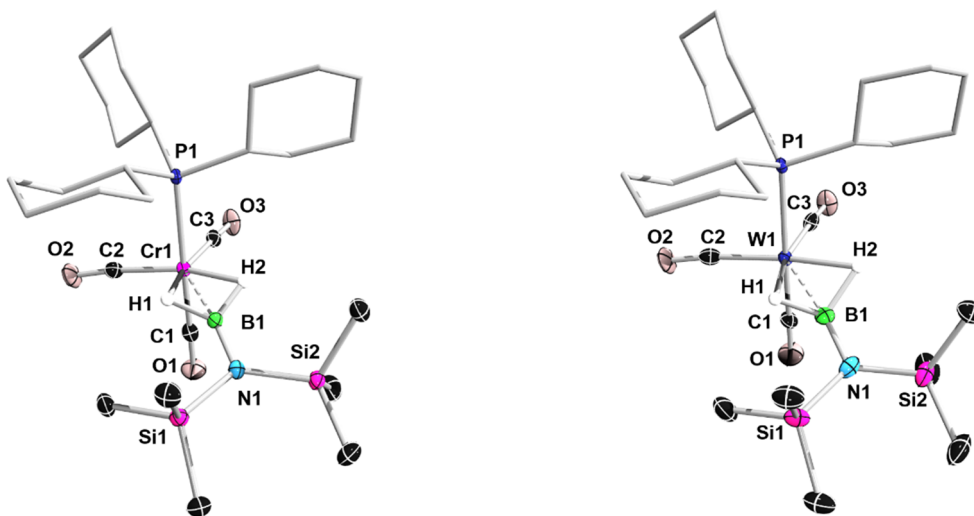


Abbildung 23: Molekülstrukturen von **47** (links) und **48** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurden die Kohlenstoffatome der Cy-Gruppen nicht dargestellt. Zudem sind nur Bor-gebundene Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**47**) Cr1-B1 1.966(2), Cr1-C1 1.831(2), Cr1-C2 1.854(3), Cr1-C3 1.858(3), Cr1-P1 2.4131(6), B1-N1 1.396(3), P1-Cr1-B1 113.79(7), C1-Cr1-P1 177.24, C2-Cr1-C3 98.6(1), C2-Cr1-B1 124.1(1), C2-Cr1-H1 94.22, C3-Cr1-B1 132.5(1), C3-Cr1-H2 100.19; (**48**) W1-B1 2.107(5), W1-C1 1.981(8), W1-C2 1.976(7), W1-C3 1.963(7), W1-P1 2.546(2), B1-N1 1.396(7), P1-W1-B1 104.7(2), C1-W1-P1 176.27, C2-W1-C3 98.15, C2-W1-B1 125.8(3), C2-W1-H1 94.47, C3-W1-B1 131.5(3) C3-W1-H2 96.84.

39 weist auch bei der Reaktion mit **11** entgegen der Komplexe **38** oder **40** eine andere Reaktivität auf. In ersten Versuchen wurde **39** mit einem Überschuss **11** umgesetzt. Nach leichtem Erhitzen der Reaktionslösung konnte neben den genannten Zerfallsprodukten auch eine neue Spezies ($\delta^1\text{H} = -4.3$; $\delta^{11}\text{B} = 34.2$; $\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 53.7$) detektiert werden. Durch anschließendes Abdampfen des Lösungsmittels konnte lediglich ein Kristall erhalten werden, welcher durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurde. Die erhaltene Struktur stellte sich als die zu **47** und **48** analoge Verbindung $[\text{Mo}(\text{PCy}_3)(\text{CO})_3(\sigma^2\text{-H}_2\text{BNTMS}_2)]$ (**49**) heraus. Die Bindungsparameter lassen, wie im Falle von **47** und **48**, die Beschreibung einer verzerrten oktaedrischen Koordination zu (C1-Mo1-P1 177.15°, C3-Mo1-B1 127.2(3)°, C2-Mo1-C3 86.6(4)°, C2-Mo1-B1 131.4(3)°, C2-Mo1-H1 100.68°, C3-Mo1-H2 98.83°). Motiviert von diesem Ergebnis wurden weitere Umsetzungen von **39** mit **11** in Pentan durchgeführt, um

wie im Falle von **47** und **48** eine größere Menge der Verbindung **49** zu isolieren. So konnte zwar analog zu **47** und **48** die Bildung gelb orangener Kristalle beobachtet werden, jedoch stellte sich diese Spezies nach mechanischer Trennung und Analyse mittels NMR-Spektroskopie ($\delta^1\text{H} = -6.24$; $\delta^{11}\text{B} = 38.9$; $\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 63.4$) sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als $[\text{Mo}(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})_2(\sigma^2\text{-H}_2\text{BNTMS}_2)]$ (**50**) heraus (siehe Abbildung 24).

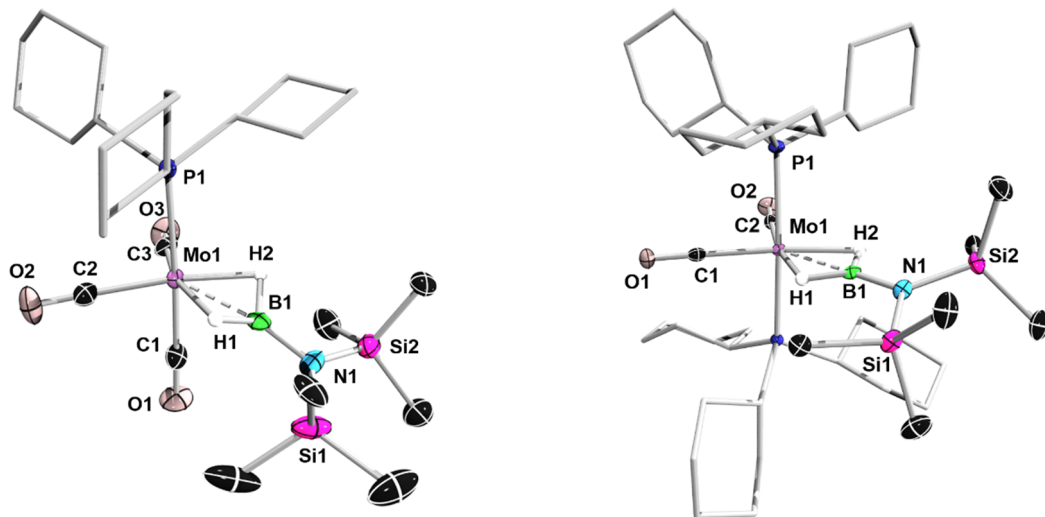


Abbildung 24: Molekülstrukturen von **49** (links) und **50** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurden die Kohlenstoffatome der Cy-Gruppen nicht dargestellt. Im Falle von **50** wurde sowohl die Fehlordnung einer Cy-Gruppe als auch das in der Einheitszelle vorhandene Pentan nicht abgebildet. Zudem sind nur Bor-gebundene Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**49**) Mo1-B1 2.109(7), Mo1-C1 1.966(9), Mo1-C2 1.973(9), Mo1-C3 1.967(8), Mo1-P1 2.556(2), B1-N1 1.397(9), P1-Mo1-B1 104.3(2), C1-Mo1-P1 177.15, C2-Mo1-C3 86.6(4), C2-Mo1-B1 131.4(3), C2-Mo1-H1 100.68, C3-Mo1-B1 127.2(3), C3-Mo1-H2 98.83; (**50**) Mo1-B1 2.174(3), Mo1-C1 1.952(3), Mo1-C2 1.964(3), Mo1-P1 2.4771(9), Mo1-P2 2.4876(9), B1-N1 1.397(9), P1-Mo1-P2 172.87(3), P1-Mo1-B1 93.4(1), P2-Mo1-B1 92.7(9), C1-Mo1-B1 127.9(1), C1-Mo1-H1 95.(9), C1-Mo1-C2 95.3(1), C2-Mo1-B1 136.8(1), C2-Mo1-H2 103.5(9).

Dieser Komplex weist entgegen der Komplexe **44** und **45** sowie **47-49** zwei PCy_3 -Liganden in der axialen Position auf, die leicht verzerrt *trans* zueinander stehen ($\text{P1-Mo1-P2 } 172.87(3)^\circ$). Die äquatoriale Ebene wird von zwei Carbonyl-Liganden ($\text{C1-Mo1-C2 } 95.3(1)^\circ$) und dem Dihydroboran gebildet, wobei analog zu den vorherigen Komplexen eine verzerrte quadratische Anordnung feststellbar ist ($\text{C1-Mo1-B1 } 127.9(1)^\circ$, $\text{C1-Mo1-H1 } 95.(9)^\circ$, $\text{C1-Mo1-C2 } 95.3(1)^\circ$, $\text{C2-Mo1-B1 } 136.8(1)^\circ$, $\text{C2-Mo1-H2 } 103.5(9)^\circ$). Das Dihydroboran koordiniert, entgegen der vorherigen Komplexe, fast orthogonal zur P1-Mo1-P2 -Achse an das Metallzentrum ($\text{P1-Mo1-B1 } 93.4(1)^\circ$, $\text{P2-Mo1-B1 } 92.7(9)^\circ$), sodass keine abgewinkelte Koordination feststellbar ist. Daher bildet **50** eine weniger verzerrte oktaedrische Geometrie aus. Alle weiteren Versuche, **49** für eine vollständige Charakterisierung herzustellen und zu isolieren, waren unter Variationen der Lösungsmittel, Temperatur und Stöchiometrie nicht erfolgreich und es konnte bei allen

weiteren Experimenten nur Komplex **50** in Form von Kristallen erhalten werden. Daher sind neben der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und den ^{11}B - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren keine weiteren Daten für **49** vorhanden.

Betrachtet man die M–B-Bindungslängen von **47-50** im Festkörper, so sind mit Ausnahme von **50** vergleichbare Metall–B-Abstände (1.966(2) Å – 2.109(7) Å) festzustellen. Eine Einstufung der Komplexe **47-49** als Bis(σ)-Borankomplexe mit Metall-Bor-Wechselwirkung wäre somit analog zu den Komplexen **44-45** zulässig. Auch hier zeigt ein Vergleich mit bekannten Strukturen terminaler Borylenkomplexe,^[158] dass sich die M–B-Bindungen mit Ausnahme von **50** im Bereich bekannter M=BNTMS₂-Bindungen befinden. Zusätzlich lassen sich die M–B-Bindungen der in dieser Arbeit dargestellten Komplexe **47-49** zwischen *trans*-[M(PCy₃)(CO)₄(BNTMS₂)] (*trans*-PMBR) (M = Cr, Mo, W) und den Pentacarbonyl-Borylenkomplexen [M(CO)₅(BNTMS₂)] (M(CO)₅BR) (M = Cr, Mo, W) einordnen (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Metall-Bor-Bindungslängen in Borylenkomplexen der Gruppe 6^[158] und den erhaltenen Festkörperstrukturen **47-49**.

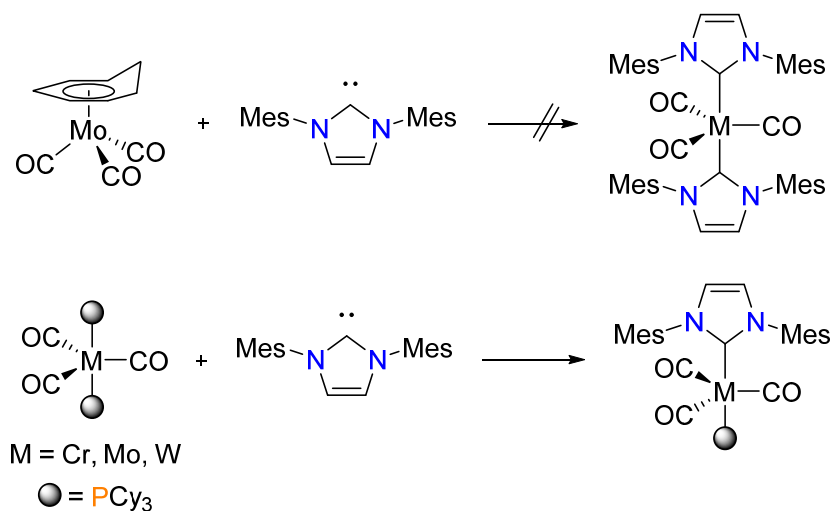
Bindung	<i>trans</i> -PMBR	47-49	[M(CO) ₅ BR]
Cr-B [Å]	1.915(2)	1.966(2)	1.996(6)
Mo-B [Å]	2.059(3)	2.109(7)	2.1519(15)
W-B [Å]	2.058(6)	2.107(5)	2.151(7)
$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	1868, 1898 (Cr); 1894, 1912 (Mo); 1887, 1903 (W)	1958, 1861 (Cr); nv, nv (Mo); 1962, 1856 (W)	1942, 1981, 2064 (Cr); 1946, 1978, 2073 (Mo); 1941, 1967, 2075 (W)

nv = nicht verfügbar

2.3.2 Koordination von Carben-Liganden an Kubas-artige Komplexe

In weiteren Studien sollte in den Komplexen **38-40** die Substitution von Phosphan-Liganden durch N-heterocyclische Carbene erfolgen. Die neuartigen Komplexe sollen im Anschluss auf ihre Stabilität sowie Reaktivität gegenüber Dihydroboranen untersucht werden. Da N-heterocyclische Carbene (NHC) im Vergleich zu Phosphanen nicht nur starke σ -Donor- sondern auch π -Akzeptor-Liganden darstellen, wäre durch Verwendung dieser Liganden sowohl eine Stabilisierung der Reaktionsprodukte, als auch eine andere Reaktivität der neuartigen Komplexe gegenüber Dihydroboranen möglich. Die Versuche, den zu **39** analogen Bis(NHC)-Komplex [Mo(IMes)₂(CO)₃] ausgehend von [Mo(Chpt)(CO)₃] (Chpt = Cycloheptatrien) und zwei Äquivalenten 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (IMes)

darzustellen, waren nicht erfolgreich. Somit wurden im Anschluss die gemischten heteroleptischen NHC-Phosphankomplexe dargestellt. Bei allen Reaktionen von **38-40** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach der Zugabe eines Äquivalentes IMes, neben freiem PCy_3 ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 9.9$) auch die Bildung neuer Produkte detektiert ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 69.2$ (**38**), 59.9 (**39**), 55.7 (**40**)) (siehe Schema 17).



Schema 17: Durchgeführte Synthesen zur Darstellung der heteroleptischen Gruppe 6 NHC-Komplexe.

In allen Fällen führte das Anlegen von Vakuum zur Zersetzung der neu detektierten Spezies, wobei im Falle der Umsetzung von **39** und **40** vereinzelt Kristalle erhalten wurden, welche die Bildung der Tetracarbonylkomplexe $[\text{M}(\text{IMes})(\text{PCy}_3)(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) bestätigen (siehe Abbildung 25).

Dabei ist in Abhängigkeit des zentralen Metallatoms eine unterschiedliche Stellung des PCy_3 - und IMes -Liganden zueinander beobachtbar. Der PCy_3 - und der IMes -Ligand stehen im Falle von $[\text{Mo}(\text{IMes})(\text{PCy}_3)(\text{CO})_4]$ (**51**) in der axialen Position *trans* zueinander ($\text{P1-Mo1-C5 } 174.24(5)^\circ$) und die vier Carbonylgruppen bilden die äquatoriale Ebene und sind ungefähr 90° zueinander um das Mo-Zentrum angeordnet ($\text{C1-Mo1-C2 } 97.92(8)^\circ$, $\text{C2-Mo1-C3 } 90.00(8)^\circ$, $\text{C3-Mo1-C4 } 85.15(8)^\circ$, $\text{C4-Mo1-C1 } 88.43(8)^\circ$). Daher wird als Koordinationspolyeder ein Oktaeder erhalten. Im Falle von $[\text{W}(\text{IMes})(\text{PCy}_3)(\text{CO})_4]$ (**52**) ist eine *cis*-Anordnung beider Liganden zueinander ($\text{P1-W1-C5 } 105.0(1)^\circ$) beobachtbar und die verbleibenden vier Carbonyl-Liganden sind so im Komplex angeordnet, dass als Koordinationspolyeder ebenfalls eine oktaedrische Komplexgeometrie resultiert. Somit stehen C1 (CO) und C5 (NHC) ($\text{C1-W1-C5 } 172.5(1)^\circ$) und C3 (CO) und P1 ($\text{P1-W1-C3 } 164.51^\circ$) *trans* zueinander. Durch Vergleich der W-C-Bindungen ($\text{W1-C1 } 1.960(4) \text{ \AA}$, $\text{W1-C3 } 1.975(4) \text{ \AA}$) wird der *trans*-Einfluss der

sigma-Donor-Liganden gegenüber C2 (CO) und C4 (CO) (W1-C2 2.037(5) Å, W1-C4 2.032(5) Å) verdeutlicht.

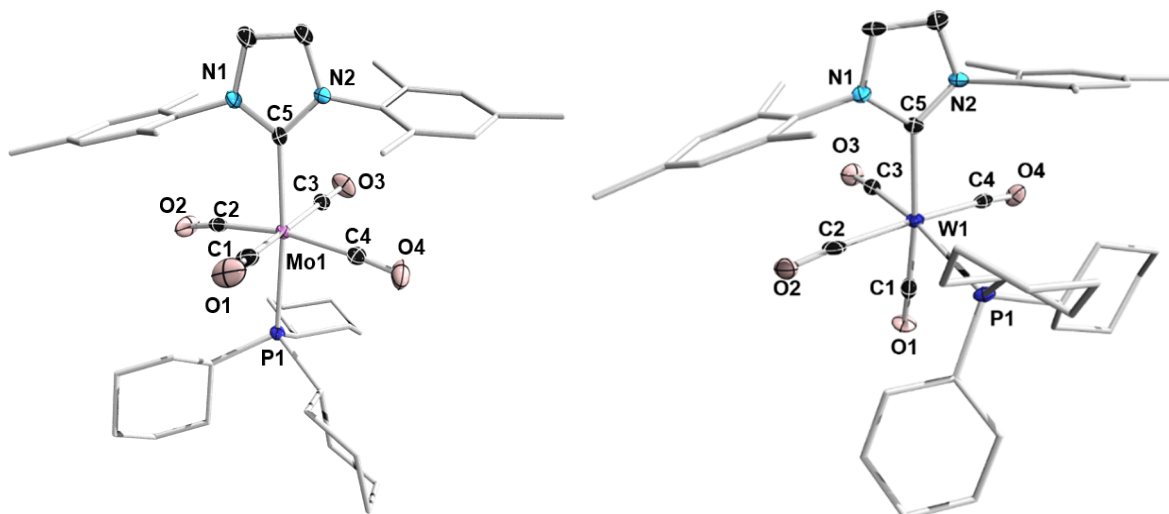
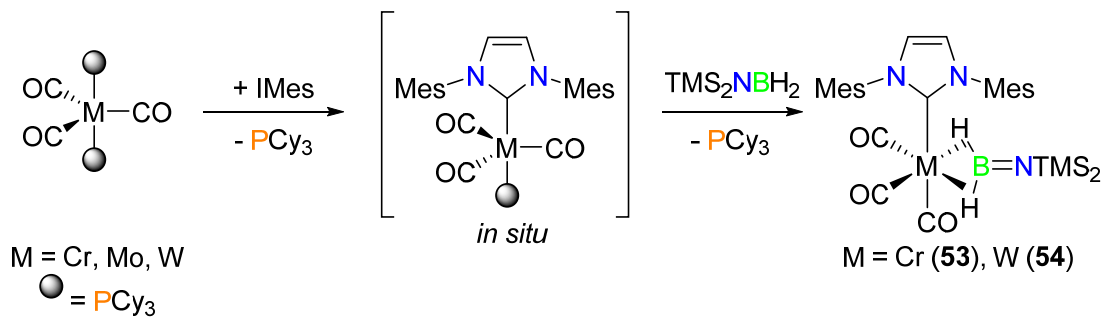


Abbildung 25: Molekülstrukturen von **51** (links) und **52** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurden die Kohlenstoffatome der Cy- und der Mes-Substituenten der Liganden nicht dargestellt. Weiterhin wurde im Falle von **51** das Aceton-Molekül in der Einheitszelle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**51**) Mo1-P1 2.5322(8), Mo1-C5 2.252(2), Mo1-C1 2.032(2), Mo1-C2 2.033(2), Mo1-C3 2.011(2), Mo1-C4 2.019(2), P1-Mo1-C5 174.24(5), C1-Mo1-C5 84.96(7), C2-Mo1-C5 95.23(7), C3-Mo1-C5 88.60, C1-Mo1-C2 97.92(8), C2-Mo1-C3 90.00(8), C3-Mo1-C4 85.15(8), C4-Mo1-C1 88.43(8); (**52**) W1-C1 1.960(4), W1-C2 2.037(5), W1-C3 1.975(4), W1-C4 2.032(5), W1-P1 2.609(1), W1-C5 2.308(4), C1-W1-P1 82.5(1), C1-W1-C2 86.5(2), C2-W1-C3 89.8(2), C3-W1-C4 84.4(2), C2-W1-P1 93.5(1), C4-W1-C1 84.8(2), C2-W1-C5 92.5(2), C3-W1-C5 90.01(1), C4-W1-C5 94.6(2), C1-W1-C5 172.5(1), C3-W1-P1 164.5(1), C4-W1-P1 90.3(1), P1-W1-C5 105.0(1).

Ausgehend von den Festkörperstrukturen **51** und **52** und dem im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektierten freien PCy_3 -Liganden (**13**) ist davon auszugehen, dass durch Umsetzung der Komplexe **38-40** mit einem Äquivalent IMes die Substitution eines PCy_3 -Liganden möglich ist. Diese Komplexe sind in Lösung nicht stabil und disproportionieren analog zu **38-40** in die heteroleptischen Tetracarbonylkomplexe $[\text{M}(\text{IMes})(\text{PCy}_3)(\text{CO})_4]$ (M = Cr, Mo, W). Weitere Versuche, die heteroleptischen 16-Elektronenkomplexe zu isolieren, waren nicht erfolgreich, sodass diese für die weiteren Synthesen *in situ* gebildet und sofort umgesetzt wurden.

2.7.1.3 Umsetzung von **11** mit *in situ* dargestellten Komplexen $[\text{M}(\text{IMes})(\text{PCy}_3)(\text{CO})_3]$

Um Nebenreaktionen wie die Bildung der PCy_3 - oder $\text{IMes} \rightarrow \text{BH}_2\text{Dur}$ -Addukte, als auch die η^6 -Koordination über das aromatische System des Duryl-Substituenten auszuschließen, wurde **1** von den nachfolgenden Umsetzungen ausgeschlossen. Somit erfolgte in den folgenden Reaktivitätsstudien nur eine Umsetzung der *in situ* generierten heteroleptischen Komplexe mit **11** (siehe Schema **18**).



Schema 18: Umsetzung der *in situ* dargestellten heteroleptischen Komplexe $[\text{M}(\text{PCy}_3)_3(\text{IMes})(\text{CO})_3]$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) mit **11**.

Daher wurden **38-40** zuerst mit einem Äquivalent IMes in Benzol versetzt und im Anschluss zu den *in situ* generierten heteroleptischen Komplexen, ein Überschuss **11** gegeben. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird neben kleinen Mengen der Startkomplexe **38-40** sowohl die Komplexe **47-49** als auch die Bildung von freiem PCy_3 beobachtet. Zusätzlich kann im Verlauf der Reaktion die Bildung weiterer Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 70.0, 83.9$ (**38**), $63.5, 54.7, 53.7$ (**39**), 44.2 (**40**)). Eine Identifizierung der neuen Spezies über ^{11}B -NMR-Spektroskopie war nicht möglich. Langsames Abdampfen des Lösungsmittels führte im Falle der Umsetzung von **38** und **40** zur Bildung von weniger Kristallen und eines braunen Öls. Die erhaltenen Kristalle konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als $[\text{M}(\text{IMes})(\text{CO})_3(\sigma^2\text{-H}_2\text{BNTMS}_2)]$ ($M = \text{Cr}$ (**53**), W (**54**)) identifiziert werden (siehe Abbildung **26**).

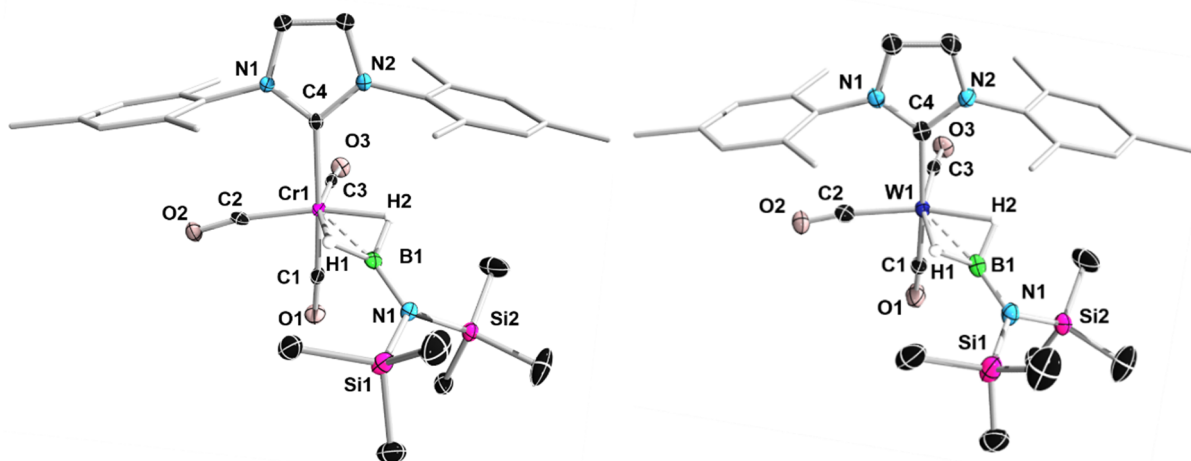
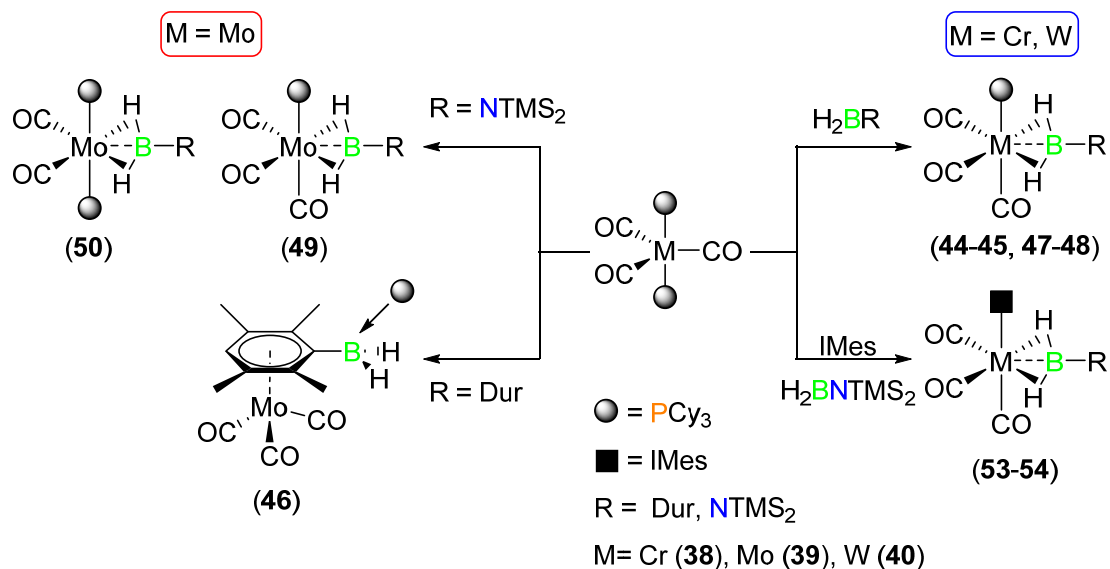


Abbildung 26: Molekülstrukturen von **53** (links) und **54** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind die Kohlenstoffatome der Mes-Substituenten nicht abgebildet. Weiterhin sind nur Bor-gebundene Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**53**) Cr1-B1 1.956(2), Cr1-C1 1.827(2), Cr1-C2 1.861(2), Cr1-C3 1.841(2), Cr1-C4 2.123(2), B1-N1 1.405(3), C4-Cr1-B1 110.17(9), C1-Cr1-B1 75.5(1), C1-Cr1-C4 174.25(9), C2-Cr1-C3 98.79(9), C2-C1-B1 125.2(1), C2-Cr1-H1 98.4(7), C3-Cr1-B1 127.5(1), C3-Cr1-H2 97.2(8); (**54**) W1-B1 2.103(6), W1-C1 1.966(5), W1-C2 1.981(4), W1-C3 1.962(5), Cr1-C4 2.242(4), B1-N1 1.415(8), C4-W1-B1 108.4(2), C1-W1-B1 178.1(2), C1-W1-C4 173.3(2), C2-W1-C3 97.4(2), C2-W1-B1 128.1(2), C2-W1-H1 101.68, C3-W1-B1 127.5(2), C3-W1-H2 98.15.

Die Festkörperstrukturen von **53** und **54** weisen in den strukturellen Parametern Ähnlichkeiten zu den bereits beschriebenen Komplexen **44**, **45** und **47-49** auf und können als NHC-analoge Bis(σ)-Borankomplexe angesehen werden. Wiederum wird in beiden Komplexen eine verzerrte oktaedrische Geometrie ausgebildet. Die Zusammensetzung der Komplexe zeigt, dass die Dissoziation des zweiten PCy₃-Liganden unter Bildung der zu den Phosphankomplexen analogen Verbindungen [M(IMes)(CO)₃(σ^2 -H₂BNTMS₂)] (M = Cr (**51**), W (**53**)) stattgefunden hat.

Leider konnten in allen Reaktionen nur vereinzelt Kristalle erhalten werden, sodass eine vollständige Charakterisierung der neuen Spezies nicht gelang. Dennoch konnte im Rahmen dieser Untersuchung die erfolgreiche Koordination der Dihydroborane **1** und **11** an die Übergangsmetallkomplexe **38-40** untersucht werden. Durch die Isolierung neuartiger Bis(σ)-Borankomplexe **44** bzw. **45** sowie **47-50** konnte ebenfalls eine Charakterisierung dieser erfolgen. Zudem war eine analoge Koordination an die *in situ* hergestellten gemischten NHC-Phosphankomplexe durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **53** und **54** belegbar (siehe Schema **19**).



Schema 19: Übersicht über die durchgeführten Synthesen und dargestellten Komplexe.

Aufgrund der kurzen Metall-Bor-Bindungsabstände in den isolierten Bis(σ)-Borankomplexen **44** bzw. **45** sowie **47-50** wurden diese durch weitere quantenmechanische Untersuchungen eingehender untersucht, um Einblicke in die elektronische Struktur und die vorliegende Bindungssituation zu erhalten. Dementsprechend wurde eine Geometrieoptimierung der Komplexe durchgeführt, wobei mit Ausnahme leicht verlängerter B–H-Bindungen, die

erhaltenen geometrischen Parameter mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Zusätzlich wurden zwar Singulett- als auch Triplett-Zustände als mögliche elektronische Zustände berücksichtigt, jedoch liegen alle Komplexe in einem stabilen Singulett-Grundzustand vor. Für die Analyse der koordinierten B–H-Bindungen wurde die Methode der quantenmechanischen Theorie von Atomen in Molekülen (engl. quantum theory of atoms in molecules, QTAIM) verwendet (siehe Abbildung 27). Durch diese kann anhand von ringkritischen Punkten (engl. ring critical point, RCP) eine Unterscheidung zwischen normalen und gestreckten σ -Borankomplexen erfolgen.^[87, 163]

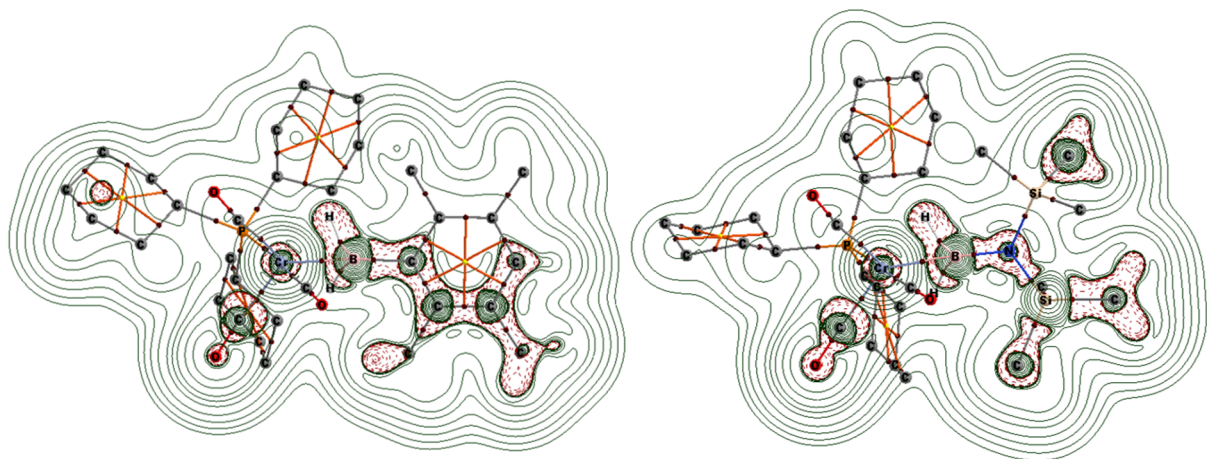


Abbildung 27: Konturdiagramm $\nabla^2\rho(r)$ für die Komplexe $[\text{Cr}(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})_2(\sigma^2\text{-H}_2\text{BDur})]$ (44) (links) und $[\text{Cr}(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})_2(\sigma^2\text{-H}_2\text{BNTMS}_2)]$ (47) (rechts) entlang der M-B-H-Ebene. Die festen Linien zwischen den Atomkernen stellen Bindungen dar, die gelben Punkte repräsentieren ringkritische und die braunen Punkte bindungskritische Punkte. Regionen mit Ladungsabbau ($\nabla^2\rho > 0$) sind mit festen grünen und Regionen mit Ladungszunahme ($\nabla^2\rho < 0$) mit roten gestrichelten Linien dargestellt. Die Wasserstoffatome sowohl der Cy- als auch TMS-Gruppen sind zugunsten der Übersicht nicht dargestellt.

In den durchgeführten Berechnungen können keine nennenswerten bindungskritischen Punkte (engl. bond critical point, BCP) zwischen dem Metallatom und den B–H-Wasserstoffatomen beobachtet werden. Somit sind ebenfalls keine ringkritischen Punkte vorhanden und die Komplexe stellen klassische Bis(σ)-Borankomplexe dar. Zusätzlich wird diese Annahme durch die Wiberg-Bindungsindices (engl. Wiberg bond indices, WBI) bestätigt, die für die M–H-Bindungen kleiner (0.233-0.337) und für die B–H-Bindungen größer sind (0.585-0.651). Zusätzlich bestätigt ein Vergleich der erhaltenen WBI Werte der M-H-Bindungen mit bekannten gestreckten σ -Borankomplexen diese Annahme.^[87, 163] Die vermutete Metall-Bor- Interaktion kann durch die quantenmechanischen Berechnungen bestätigt werden, wobei diese Wechselwirkung durch abgeschlossene Schalen (engl. closed-shell) stattfindet. Dies wird durch die kleinen Werte der Elektronendichte (ρ variiert von 0.08 bis 0.13), dem positiven Laplace-Operator für die Elektronendichte ($\nabla^2\rho$ variiert von 0.07 bis 0.22) und sehr

kleinen negativen Werten der lokalen Elektronendichte am bindungskritischen Punkt zwischen Metall- und Boratom ($H(r)$) variiert von -0.02 bis -0.06) bestätigt.

Zusammenfassend scheint die Verwendung von Vorstufen Kubas-artigen Diwasserstoffkomplexe die Koordination von Dihydroboranen an das Metallzentrum zu ermöglichen. Dabei stehen die in dieser Untersuchung isolierten Spezies Übereinstimmung mit der anfänglich vermuteten Reaktivität der Komplexe (siehe Schema **12**). Das abweichende Reaktionsverhalten des Mo-Komplex **39** gegenüber den analogen Cr, und W-Komplexen **38** und **40** unter Bildung anderer Produkte, kann gegebenenfalls auf die labilere Koordination von Liganden an das 4d-Metall in organometallischen Verbindungen zurückgeführt werden.^[164]

Dass Dissoziationsreaktionen vor allem die Bildung der Tetracarbonylkomplexe begünstigt, ist nicht überraschend, jedoch erschwert dies die Isolierung der gewünschten Bis(σ)-Borankomplexe. Jedoch geben die durchgeführten Umsetzungen erste Hinweise, dass durch Verwendung von Diwasserstoffkomplexen (σ -Komplexen) und deren Reaktion mit Dihydroboranen eine Koordination unter Bildung einer 4c4e-Bindung möglich ist.^[39, 41a, 46a, 78, 83b, 84b, 87] Die Bildung von Boratkomplexen, welche bei Reaktionen von Dihydroboranen mit klassischen Metallhydridkomplexen entstehen, konnte nicht beobachtet werden.

Dahingehend erscheint ein selektiver Zugang zu diversen Bis(σ)-Borankomplexen unter Verwendung von Diwasserstoffkomplexen naheliegend, die wie durch Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL. gezeigt, eine notwendige Vorstufe zur Umwandlung von Dihydroboranen zu Borylenkomplexen darstellen. Jedoch zeigen die in dieser Arbeit dargestellten Komplexe, dass eine erfolgreiche Bis(σ)-Koordination nicht automatisch mit einer anschließenden Umwandlung in Borylenkomplexe einhergeht, sodass an dieser Stelle eine genauere Analyse der Aktivierung von Dihydroboranen, sowohl durch das System von SABO-ETIENNE ET AL. als auch von ALDRIDGE ET AL. erfolgen soll. Dabei sei angemerkt, dass eine vollständige Aufklärung des Mechanismus immer noch Bestand aktueller Arbeiten ist^[33a] und in der folgenden Betrachtung nur Mutmaßungen angestellt werden können.

2.4 Umwandlung von Dihydroboranen zu Borylenkomplexen

Im Folgenden erscheint es sinnvoll, den Prozess der Umwandlung von Dihydroboranen in Borylenkomplexe in zwei Schritte bzw. Stufen einzuteilen (siehe Abbildung **28**).

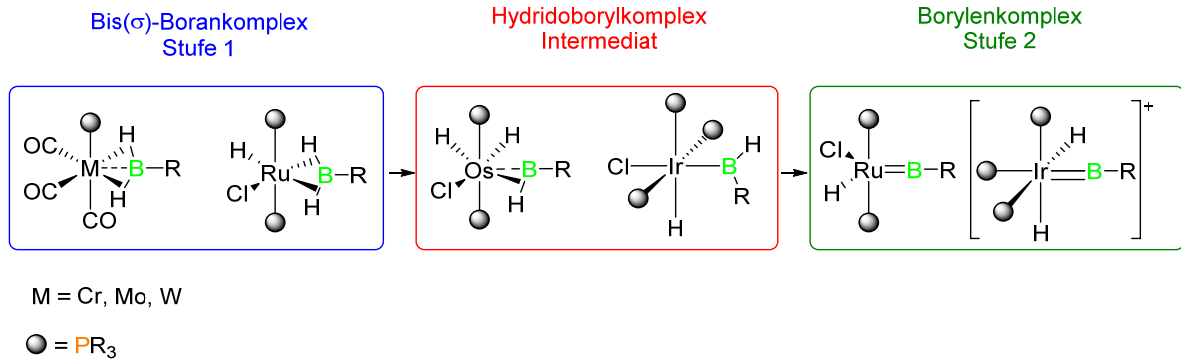
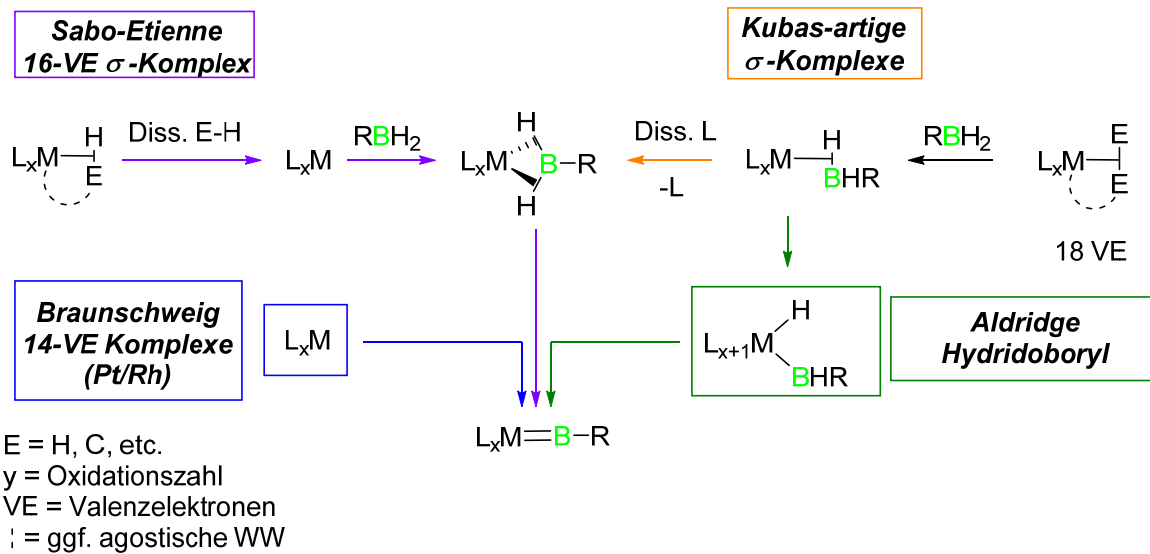


Abbildung 28: Einteilung des Umwandlungsprozesses von Dihydroboranen in Borylenkomplexe.

Für die Bildung von Bis(σ)-Borankomplexen (Stufe eins) können sowohl die Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL.^[33B] (siehe Schema 20 violett) als auch die durchgeführten Untersuchungen an Kubas-artigen Komplexen (siehe Schema 20 orange) als Grundlagen für die Koordination von Dihydroboranen an Diwasserstoffkomplexe (σ -Komplexen) angesehen werden. Dabei findet in beiden Fällen die Bildung von Bis(σ)-Borankomplexen mit einer stabilen 4c4e-Bindung statt.



Schema 20: Bekannte Beispiele zur Bildung von 4c4e-Bindungen, sowie die Umwandlung von Dihydroboranen zu Borylenkomplexen.

Separiert man das Dihydroboran vom Metallfragment, so wird deutlich, dass diese Komplexe jeweils ein 14-Valenzelektronen-Fragment darstellen. Diese Fragmente werden bei SABO-ETIENNE ET AL., als auch bei den Kubas-artigen Komplexen 38-40 durch Dissoziation eines Liganden erzeugt. Daher könnte als Faustregel angenommen werden, dass für die selektive Bildung von Bis(σ)-Borankomplexen, welche den ersten Schritt bei der Umwandlung von Dihydroboranen zu Borylenkomplexen darstellen, sowohl

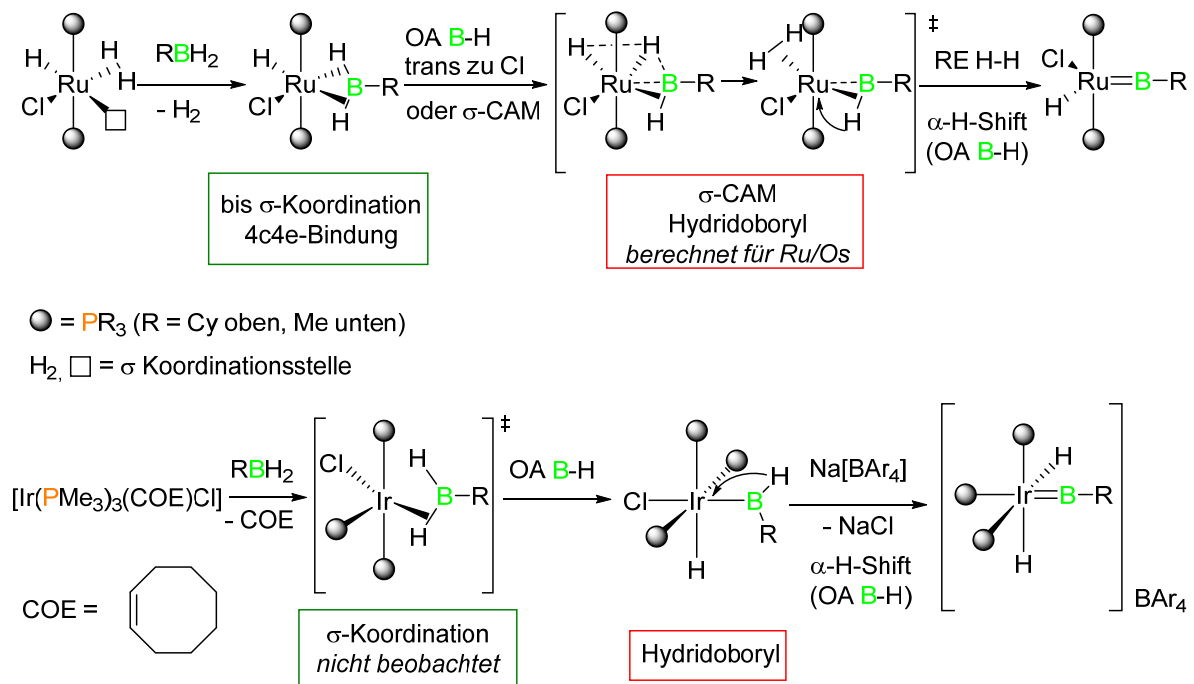
16-Valenzelektronen-Diwasserstoffkomplexe oder σ -Komplexe mit der Kapazität, unter Dissoziation eines Liganden 14-Valenzelektronen-Metallfragmente auszubilden, herangezogen werden können. Hierbei wäre auch der Einsatz von Olefinkomplexen denkbar, da die Interaktion von Olefin- und Diwasserstoff-Liganden im Dewar-Chatt-Duncanson-Modell auf ähnlichen Wechselwirkungen basieren.^[49c, 50d, 52]

Nachfolgend stellt die Bildung des Borylenkomplexes die zweite Stufe des Umwandlungsprozesses dar und kann neben dem Beispiel von SABO-ETIENNE ET AL. (violett, Schema 20) und ALDRIDGE ET AL. (siehe Schema 20 grün) auch bei der Umsetzung von definierten 14-Valenzelektronen-Rh- oder Pt-Komplexen (siehe Schema 20 blau) mit Dihydroboranen beobachtet werden. Da diese Umwandlung im Falle der Kubas-artigen Komplexe nicht beobachtet werden konnte, und die Reaktionen der 14-VE-Rh und Pt-Komplexe unselektiv und unter Bildung höhernuklearen Cluster verlaufen,^[29] erscheint eine genauere Betrachtung der Systeme von SABO-ETIENNE ET AL. und ALDRIDGE ET AL. für die selektive Umwandlung zu Borylenkomplexen (Stufe 2) sinnvoll.

Ein Vergleich zwischen den Kubas-artigen- und Ru-basierten-bis(σ)-Borankomplexen von SABO-ETIENNE ET AL. (Schritt 1), zeigt, dass im Falle der Kubas-artigen Komplexe neben dem Dihydroboran nur PCy₃- und Carbonyl-Liganden am Metallzentrum koordiniert sind. Im Falle der Ru-bis(σ)-Borankomplexe von SABO-ETIENNE ET AL. ist neben den PCy₃- und einem starken *trans*-Liganden (Chlorid) zusätzlich ein Hydrid-Ligand koordiniert, mit dem der Diwasserstoff-Ligand normalerweise im Gleichgewicht steht.^[50f, 56, 165] Durch diese Ligandenkombination befinden sich im letzteren Beispiel im Bis(σ)-Borankomplex verschiedene Liganden *trans* zu den σ -B-H-Bindungen. Dadurch ist die Rückbindung und Aktivierung der beiden B-H-Bindungen unterschiedlich stark ausgeprägt. Experimentell wurde dies bereits von SABO-ETIENNE ET AL. verifiziert, da die Umwandlung der Bis(σ)- in Borylenkomplexe (Schritt 2) nur im Falle eines Chlorid-Liganden im eingesetzten Startmaterial stattfindet.^[33b, 46a, 87] Wird das Chlorid durch einen Hydrid-Liganden substituiert, ist diese Umwandlung nicht mehr beobachtbar. Durch quantenmechanische Untersuchungen konnte dieser Aspekt im Detail weiter erklärt werden.

Als Grund wird hierbei die Elektronegativität (EN) des Chlorid- bzw. Hydrid-Liganden angeführt. Befindet sich durch den erhöhten EN-Wert das bindende σ (M-Cl)-MO vermehrt auf dem Chlorid-Liganden, so ist das korrespondierende σ^* (M-Cl)-MO eher am Metallzentrum lokalisiert. Zusätzlich liegt das σ^* (M-Cl)-MO durch den erhöhten EN-Wert niedriger in Energie und ist ausgeprägter, als das vergleichbare σ^* (M-H)-MO. Daher wird neben der erhöhten

Akzeptor-Fähigkeit dieses Orbitals, auch ein besserer Überlapp aufgrund der Größe ermöglicht.^[87] Beide Faktoren führen im chloridhaltigen Bis(σ)-Borankomplex $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{HCl}(\sigma^2\text{-H}_2\text{BR})]$ dazu, dass die zum Chlorid-Liganden *trans*-stehenden B–H-Bindung stärker aktiviert wird, als im Falle des symmetrisch koordinierten Dihydrid-Bis(σ)-Borankomplexes $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})_2(\sigma^2\text{-H}_2\text{BR})]$. Als Ergänzung dazu können an dieser Stelle ebenfalls die experimentellen Untersuchungen des verwandten Komplexes $[\text{Os}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_2\text{Cl}\{\text{B}(\text{H})\text{NMe}_2\}]$ herangezogen werden. Dieser wurde von ESTERUELAS ET AL. als Borinium-Komplex beschrieben und weist, sowohl durch experimentelle Daten als auch quantenmechanischen Rechnungen beobachtet, eine vollständige OA der zum Chlorid *trans*-stehenden B–H-Bindung auf (siehe Abbildung 28). Daher kann dieser Komplex im Vergleich zu dem Ru-basierten System von SABO-ETIENNE ET AL. als Dihydridoboryl-Komplex des höheren homologen Elementes Os angesehen werden und stellt eine analoge Verbindung zu $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3(\text{H})\text{Cl}\{\text{B}(\text{H})\text{NR}_2\}]$ von ALDRIDGE ET AL. dar (siehe Abbildung 28).^[32-33, 87]



Schema 21: Beispiele von SABO-ETIENNE ET AL.^[33b] (oben) und ALDRIDGE ET AL.^[33a] (unten), bei denen die Umwandlung von Dihydroboranen zu Borylenkomplexen beobachtet wird.

An dieser Stelle scheint unter Berücksichtigung der Kubas-artigen und der Ru-basierten-bis(σ)-Borankomplexe von SABO-ETIENNE ET AL., neben einer σ -Koordinationsstelle am Metallzentrum und einem starken *trans*-Liganden, auch ein terminaler Hydrid-Ligand ein wichtiges Kriterium bei der Umwandlung zu sein. Diese

Kombination ermöglicht nach erfolgreicher Koordination des Dihydroborans unter Bildung des Bis(σ)-Borankomplexes (Stufe 1), im Anschluss die Umwandlung in Borylenkomplexe unter Dissoziation von Diwasserstoff (Stufe 2). Im Detail sollte im zweiten Schritt der bereits vorhandene Hydrid-Ligand mit dem Hydrid aus der OA-Addition einer B–H-Bindung, durch den von PERUTZ und SABO-ETIENNE beschriebenen σ -Komplex assistierten Mechanismus (engl. σ -complex assisted mechanism, CAM)^[165a] unter Bildung von Diwasserstoff über eine σ -Koordinationsstelle reaktiv eliminiert werden (siehe Schema **21** oben).

Diese Umwandlung des Borans in ein Borylen sollte, wie bereits für Silane beschrieben, ohne Veränderung der Oxidationsstufe^[46a, 78, 166] am Metallzentrum ablaufen.^[167]

Da im Falle der Kubas-artigen Komplexe (siehe Kapitel 2.3) weder ein Hydrid-Ligand noch eine weitere σ -Koordinationsstelle vorhanden sind, konnte zwar die Bildung einer symmetrischen 4c4e-Bindung als erster Schritt des Prozesses beobachtet werden, die für Schritt zwei erforderliche RE von H₂ konnte demnach nicht erfolgen, sodass der Prozess für diese Komplexe auf der ersten Stufe stehen bleibt und die Aktivierung zu Borylenkomplexen ausbleibt.

Die experimentellen Untersuchungen von ALDRIDGE ET AL.^[33A] können als Ergänzung für den gesamten Reaktionsverlauf (Stufe 1 und 2) herangezogen werden. ALDRIDGE ET AL. zeigte bei der Umsetzung von [Ir(PMe₃)₃(COE)Cl] mit einem Dihydroboran die stufenweise Umwandlung des Substrates zum Borylen-Komplex (siehe Schema **21** unten). Die Umsetzung des Komplexes, der nach Dissoziation des Olefin-Liganden (Cyclooctadien, COE) formal 16-Valenzelektronen aufweist, führte entgegen den Befunden von SABO-ETIENNE ET AL. nicht zur Bildung eines Bis(σ)-Borankomplexes mit 4c4e-Bindung, sondern zur Bildung eines Hydridoborylkomplexes. Dieser stellt das Produkt der OA des Dihydroborans an das Metallzentrum dar. Diese abweichende Reaktivität lässt sich womöglich dadurch erklären, dass der Ir-Phosphan-Komplex zum einen durch die Koordination von drei PMe₃-Liganden sehr elektronenreich ist und zum anderen aufgrund des 5d-Metalls vermutlich stärkere Rückbindungen und stabile Ir–H-Bindungen ausbildet, welche die OA von Hydroboranen weiter begünstigen sollte.^[48a, 67] Dennoch sollte diese Reaktion über einen (σ)-Komplex, der für Dihydroborane im Falle von [Cp**Ru*(P^{*i*}Pr₃)(σ -HBHN^{*i*}Pr₂)] isoliert werden konnte,^[31b] ablaufen.

Im nachfolgenden Schritt ermöglicht die Abstraktion des Chlorid-Liganden im Hydridoboryl-Komplex einen selektiven α -Hydridshift, der in Einklang mit den Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL. zur Bildung eines Borylenkomplexes führt (siehe Schema **21**).

Kombiniert man die Befunde von SABO-ETIENNE ET AL., ESTERUELAS ET AL. und ALDRIDGE ET AL., so sollten die Os- und Ir-Dihydridoborylkomplexe als Intermediat angesehen werden, welches im Falle des Ru-Komplexes nicht beobachtet, aber durch quantenmechanische Rechnungen postuliert wird.^[87]

Zusammenfassend kann an dieser Stelle vermutet werden, dass es bei Reaktionen von Dihydroboranen und 14-VE-Elektronenspezies zur Bildung von oktaedrischen d^6 -Metallkomplexen mit 4c4e-Bindung kommt (Stufe 1). In diesem Koordinationsmodus muss das Metallfragment sowohl einen Hydrid, als auch einen starken *trans*-Liganden aufweisen, damit über eine σ -Koordinationsstelle die RE von H_2 , und somit Umwandlung in einen Borylen-Komplex, stattfinden kann (Stufe 2).

Alternativ kann unter Verwendung von elektronenreichen 16-VE-Komplexen mit geeigneter Koordinationsstelle (σ - oder Olefin-Liganden) die Reaktion über die Koordination einer B-H-Bindung (σ -Komplex) erfolgen, die im Anschluss oxidativ an das Metall addiert wird. Dadurch sollte die Bildung von Hydridoborylkomplexen möglich sein, welche im Anschluss unter bestimmten Bedingungen zu Borylenkomplexen umgewandelt werden können.^[39, 44c, 78, 168]

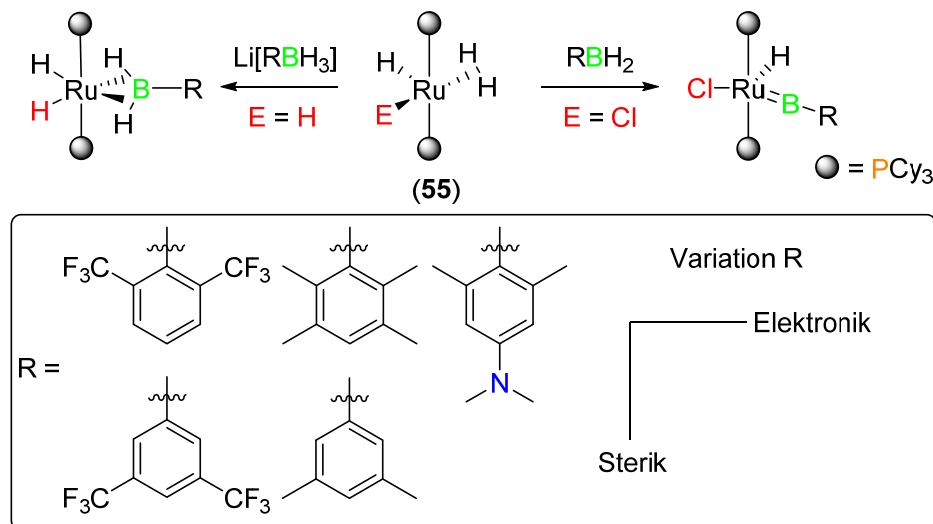
2.5 Reaktivität von Dihydroboranen gegenüber Ru-Komplexen

1980 isolierten CHAUDRIK ET AL. den zuerst als $[Ru(PCy_3)_2H_6]$ definierten Komplex, der nach Arbeiten von KUBAS ET AL.^[47] mit vielen anderen Systemen^[52b] 1988 in $[Ru(PCy_3)_2(H_2)_2(H)_2]$ umformuliert wurde.^[46a, 50a, 56] Solche Diwasserstoffkomplexe, welche bereits zwei σ -Bindungen aufweisen sind sehr selten^[46a, 83b, 84b] und stellen interessante Systeme dar, da durch Substitutionsreaktionen der labil koordinierten σ -Liganden ein Zugang zum 14-VE-Komplex $[Ru(PCy_3)_2H_2]$ möglich ist.^[46a, 84b] Die Verwendung dieses Systems führte zu einer Vielzahl an Anwendungen in der Katalyse,^[56, 78, 165a, 169] als auch im Bereich der Koordinationschemie unter Darstellung von σ -Komplexen.^[39, 45, 78, 83-84]

1997 konnte durch Umsetzung von $[Ru(PCy_3)_2(H_2)_2(H)_2]$ mit $(Me_2SiH)X$ ($X = C_6H_4, O$) die Isolierung des Bis(σ)-Silankomplexes $[RuH_2(\eta^2-HSiMe_2X)(PCy_3)_2]$ ermöglicht werden.^[46b, 170] Entgegen der Anzahl an Silan- oder H_2 -Komplexen, sind nur wenige Beispiele für eine analoge σ -B-H-Koordination an Übergangsmetallen bekannt.^[35, 46a, 83a] Dahingehend sind die Arbeiten von ALCARAZ ET AL. und SABO-ETIENNE ET AL. nennenswert, welche 2002 die Umsetzungen von $[Ru(PCy_3)_2(H_2)_2(H)_2]$ mit Pinacol- oder Catecholboran untersuchten. Dabei konnte ein

Komplex isoliert werden, in dem zwei borhaltige Substrate in verschiedenen Koordinationsmodi über ihre B-H-Bindungen an dasselbe Metallzentrum koordinieren.^[45-46] Dadurch konnte eingehend gezeigt werden, dass die Lewis-Acidität der eingesetzten Borane Auswirkungen auf das Koordinationsverhalten dieser Substrate hat.^[30b, 44a, 81, 84b] Umsetzungen von $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)_2(\text{H})_2]$ mit weiteren Hydroboranen ermöglichte die Isolierung weiterer σ -Borankomplexe, die ergänzend zum bekannten Beispiel von HARTWIG ET AL., diese Komplexklasse erweiterte.^[46a, 171]

2007 isolierten ALCARAZ und SABO-ETIENNE ET AL. den ersten Vertreter^[35, 39] eines Bis(σ)-Borankomplexes mit 4c4e-Bindung unter Verwendung eines Dihydroborans.^[39, 46a, 83b] 2008 erweiterte die Arbeitsgruppe um STRADIOTTO ET AL. diese Komplexklasse durch die Synthese des kationischen Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\sigma^2\text{-H}_2\text{BMes})]^+$.^[35, 83b] 2009 stellten SABO-ETIENNE ET AL. unter Verwendung von $\text{Li}[\text{tBuBH}_3]$ den ersten alkylsubstituierten Bis(σ)-Borankomplex her.^[78] Nachfolgend gelang unter Verwendung von MOB oder Aminoboranen^[70, 78, 83b, 84b] die Darstellung und Charakterisierung weiterer Bis(σ)-Borankomplexe.^[83a]



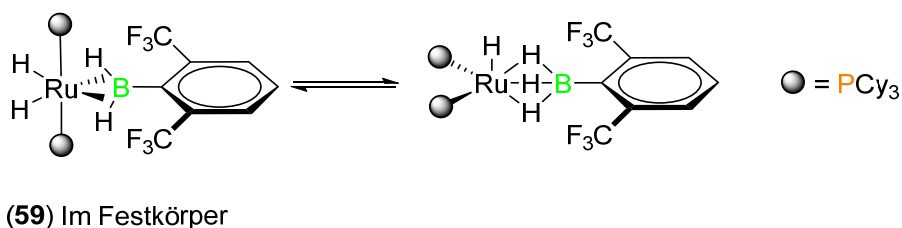
Schema 22: Geplante Umsetzungen von **55** mit den in dieser Arbeit dargestellten metallorganischen Borhydriden.

Basierend auf den Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL.^[78, 84b] soll eine Umsetzung der in Kapitel 2.1 dargestellten MOB mit Komplex $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)\text{HCl}]$ (**55**) ($T_1 = 30$ ms),^[172] erfolgen. Da die hier verwendeten MOB eine systematische Variation bezüglich ihrer elektronischen als auch sterischen Eigenschaften aufweisen, könnte bei erfolgreicher Umsetzung der MOB mit **55**, Erkenntnisse über den Einfluss der Substituenten R (Lewis-Acidität, Sterik) am Dihydroboran (RBH_2) auf die Koordination im Komplex gesammelt werden.

Zu diesem Zweck soll durch direkte Umsetzung der MOB mit **55** die Darstellung von Dihydrid-bis(σ)-Borankomplexen $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{H}_2(\sigma^2\text{-H}_2\text{BR})]$ (siehe Schema **22** links) und unter Verwendung von TMSCl die *in situ* dargestellten Dihydroborane zu Borylenkomplexen erfolgen $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{HCl}(\text{BR})]$ (siehe Schema **22** rechts).^[78] Dabei ist es von großem Vorteil, dass die Bildung der Komplexe unter Zuhilfenahme von ^1H -, ^{11}B -, als auch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und durch Vergleich mit literaturbekannten Komplexen eindeutig nachweisbar ist.

2.5.1 Darstellung von Ru-Dihydrid-bis(σ)-Borankomplexen

Eine zur Literatur analoge Umsetzung (siehe Schema **22** links)^[84b] von **55** mit den in dieser Arbeit dargestellten MOB, ermöglichte die Isolierung der Komplexe $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})_2(\sigma^2\text{-H}_2\text{BR})]$ ($\text{R} = \text{Anil}$ (**56**), Dur (**57**), ^mXyl (**58**), $^o\text{FXyl}$ (**59**), $^m\text{FXyl}$ (**60**)) als hellgelbe Feststoffe. Langsames Abdampfen THF- oder Pentan-haltiger Lösungen ermöglichte zudem die Isolierung von Kristallen. Sowohl durch hochauflösende Massenspektrometrie als auch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnte die Bildung der Bis(σ)-Borankomplexe neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei allen Umsetzungen weiter bestätigt werden. Bei **56-58** und **60** weisen die im ^1H -, ^{11}B -, als auch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektierten Signale eine Übereinstimmung mit bekannten Komplexen in der Literatur auf.^[39, 78, 84b] Im Falle von **59** wurden durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der erhaltenen Kristalle sowohl im ^1H -, ^{11}B -, als auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei voneinander unabhängige Signalsätze detektiert ($\delta^1\text{H} = -16.99, -11.76, -5.65$; $\delta^{11}\text{B} = 48.5, 10.7$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 79.8, 81.9$). Ein ähnliches Phänomen wurde bereits bei Untersuchungen von SABO-ETIENNE ET AL. beobachtet und als ein dynamischer Prozess (siehe Schema **23**) beschrieben, welcher somit auch in dieser Arbeit vorliegen könnte.^[84b]



Schema 23: Vermuteter dynamischer Prozess in Analogie zu Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL von **59** in Lösung.^[84b]

In Tabelle **4** sind die wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten zusammengefasst.

Tabelle 4: NMR-spektroskopische Daten der Dihydrid-bis(σ)-Borankomplexe **56-60**.

Verbindung	Nr	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ [ppm]
[(Ru)HCl]	55	-17.12	---	53.1
[(Ru)(σ^2 -H ₂ BAnil)]	56	-11.35; -6.04	66.4	83.3
[(Ru)(σ^2 -H ₂ BDur)]	57	-11.16; -5.95	57.7	83.7
[(Ru)(σ^2 -H ₂ B ^m Xyl)]	58	-11.27; -5.66	63.1	81.4
[(Ru)(σ^2 -H ₂ B ^o FXyl)]	59	-17.12, -11.76; -5.65	16.5; 48.2	80.1; 81.2
[(Ru)(σ^2 -H ₂ B ^m FXyl)]	60	-11.61; -5.31	66.4	81.2

(Ru) = Ru(PCy₃)₂H₂

Die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Festkörperstrukturen der Komplexe **56-60** (siehe Abbildung 29) weisen in allen Fällen eine pseudo-oktaedrische Koordination auf.

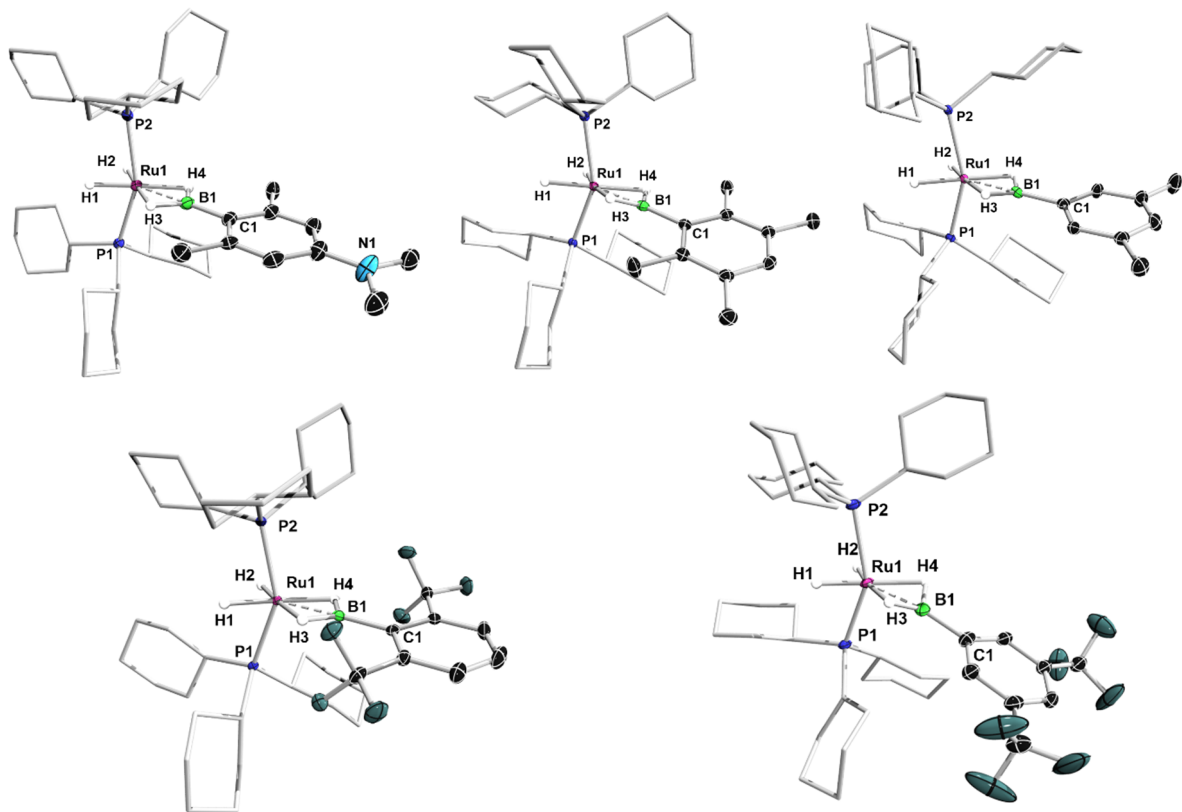


Abbildung 29: Molekülstrukturen von **56** (links oben), **57** (Mitte oben), **58** (rechts oben), **59** (links unten) und **60** (rechts unten) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind die Kohlenstoffatome der Cy-Gruppen nicht dargestellt. Zudem sind nur verbrückende und terminale Wasserstoffatome abgebildet. Im Falle von **56** und **60** ist die Fehlordnung einer Cy-Gruppe nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**56**) Ru1-B1 1.964(3), B1-C1 1.564(3), Ru1-B1-C1 177.7(2), P1-Ru1-P2 153.44(2), H1-Ru1-B1-C1 6.63; (**57**) Ru1-B1 1.953(4), B1-C1 1.5585(5), Ru1-B1-C1 177.6(2), P1-Ru1-P2 149.28(3), H1-Ru1-B1-C1 58.47; (**58**) Ru1-B1 1.950(3), B1-C1 1.547(4), Ru1-B1-C1 178.7(1), P1-Ru1-P2 147.24(2), H1-Ru1-B1-C1 10.79; (**59**) Ru1-B1 1.953(2), B1-C1 1.581(2), Ru1-B1-C1 176.8(2), P1-Ru1-P2 151.83(3), H1-Ru1-B1-C1 26.71; (**60**) Ru1-B1 1.944(3), B1-C1 1.564(3), Ru1-B1-C1 170.3(2), P1-Ru1-P2 147.73(3), H1-Ru1-B1-C1 71.86.

Dabei stehen die PCy₃-Liganden, womöglich durch ihren sterischen Anspruch bedingt, in der axialen Position *trans* zueinander. Die P1-Ru-P2-Winkel bestätigen dabei eine abgewinkelte Koordination (P1-Ru-P2 153.44(2)° (**56**), 149.28(3)° (**57**), 147.24(2)° (**58**), 147.73(3)° (**59**), 151.83(3)° (**60**)). Vier zueinander koplanare Wasserstoffatome spannen die äquatoriale Ebene um das Ruthenium-Zentrum auf, wobei zwei dieser Wasserstoffatome terminal am Metallzentrum koordinieren und zwei zu den beiden koordinierenden σ-B-H-Bindungen zuzuordnen sind. Die Koordination der Dihydroborane wird durch die vermessenen Bindungsabstände von Ru-B bestätigt, (Ru-B 1.964(3) (**56**), 1.953(4) (**57**), 1.950(3) (**58**), 1.944(3) (**59**), 1.953(2) (**60**)), die kürzer als die Summe der berechneten Kovalenzradien von Ru und B (2.09 Å) sind.

Das Boran-Fragment liegt mit Ausnahme von **60** mit den vier Wasserstoffatomen und dem Ru-Atom in einer Ebene. Bei **60** ist das koordinierte Boran bezüglich des P1-Ru-P2-Vektors leicht abgewinkelt (170.3(2)°). In allen Komplexen sollte daher unter Bildung der synergistischen Effekte^[35, 46a] eine 4c4e-Bindung des Dihydroborans an das 14-VE-Metallfragment [RuH₂(PCy₃)₂] vorliegen. Vergleicht man die erhaltenen Bindungslängen und Winkel miteinander (siehe Tabelle 5), so weist Komplex **60** mit 1.944(3) Å den kürzesten und Komplex **56** mit 1.964(3) Å den längsten Ru-B-Abstand auf. Zusätzlich ist die Kontraktion des P1-Ru-P2-Winkels im Falle von Komplex **60** mit 147.73° am größten und für Komplex **56** mit 153.44° am kleinsten.

Tabelle 5: Ermittelte Bindungsparameter der Komplexe **56-60** im Festkörper.

Verbindung	Nr.	Ru-B [Å]	B-C1 [Å]	Ru-B-C [°]	P1-Ru-P2 [°]
[(Ru)(σ ² -H ₂ BAnil)]	56	1.964(3)	1.564(3)	177.7(2)	153.44(2)
[(Ru)(σ ² -H ₂ BDur)]	57	1.953(4)	1.558(5)	177.6(2)	149.28(3)
[(Ru)(σ ² -H ₂ B ^m Xyl)]	58	1.950(3)	1.547(4)	176.8(2)	151.83(3)
[(Ru)(σ ² -H ₂ B ^o Fxyl)]	59	1.953(2)	1.581(2)	176.8(2)	151.83(3)
[(Ru)(σ ² -H ₂ B ^m Fxyl)]	60	1.944(3)	1.564(3)	170.3(2)	147.73(3)

(Ru) = Ru(PCy₃)₂H₂

Diese Parameter führen zu der Annahme, dass neben einem sterischen Einfluss der in *ortho*-Position vorhandenen Substituenten auch die Elektronik des Dihydroborans einen Einfluss auf die Koordination ausüben könnte. Durch eine erhöhte Lewis-Acidität des Borans würde eine stärkere M-B-Interaktion resultieren, die zu einer Annäherung des Dihydroborans an das Metallzentrum führt. Diese Annäherung könnte aber auch auf die fehlende

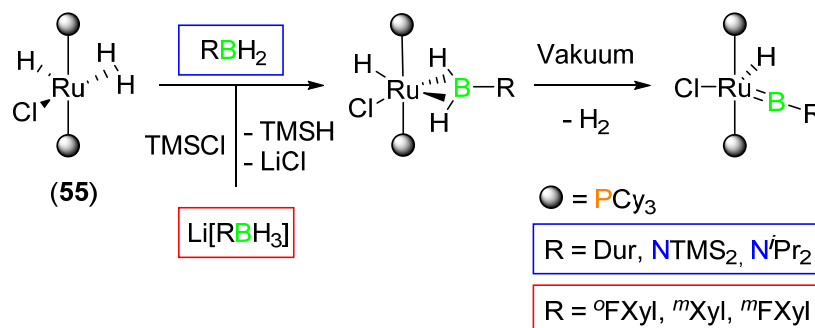
ortho-Substitution in **58** und **60** zurückzuführen sein. Bei der anschließenden Koordination des Dihydroborans sollte es zu einer Deformation des Komplexes unter Verringerung des P1-Ru-P2-Winkels kommen.

Insgesamt befinden sich die erhaltenen Strukturparameter (Tabelle 5) im Vergleich zu literaturbekannten Strukturen im erwarteten Bereich.^[84b]

Somit kann durch Umsetzungen von **55** mit den in dieser Arbeit dargestellten MOB eine hochselektive Bildung von Dihydrid-bis(σ)-Borankomplexen erfolgen, die Übereinstimmung mit Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL. stehen. Durch die Auswertung der erhaltenen Messdaten konnte nur ein marginaler Einfluss entdeckt werden, den die elektronischen oder sterischen Eigenschaften der borgebundenen Substituenten auf die Koordination in Dihydrid-bis(σ)-Borankomplexen ausüben.

2.5.2 Darstellung von Ru-Borylenkomplexen

Ausgehend von der hochselektiven Koordination der eingesetzten MOB an **55**, sollte im nächsten Schritt die Darstellung der Borylenkomplexe ausgehend von Dihydroboranen in Analogie zu der Umsetzung von **55** mit MesBH₂ erfolgen.^[33b]



Schema 24: Umsetzungen von **55** mit Dihydroboranen (blau) und *in situ* generierten MOB (rot)

Da der Chlorid-Ligand in **55** für diese Reaktivität essenziell ist (siehe Kapitel 2.4),^[33b, 46a, 87] muss die vollständige Umwandlung der MOB zu Dihydroboranen vor der Umsetzung mit **55** erfolgen. Ansonsten reagieren Restmengen des MOB mit **55** unter Abspaltung von LiCl zu den beschriebenen Komplexen **56-60** und würden somit zur Bildung eines zweiten Produktes führen. Die Umsetzung der Dihydroborane erfolgte über zwei Routen. Die bei Raumtemperatur stabilen Dihydroborane **1**, **11** und **12** (Schema 24, blau) wurden direkt mit **55** umgesetzt. Die bei Raumtemperatur nicht stabilen Dihydroborane (Schema 24, rot) wurden durch die vorhergehende Umwandlung der MOB mit TMSCl *in situ* generiert und direkt im Anschluss

mit **55** umgesetzt. Bei allen Reaktionen ist, wie bei Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL. beschrieben,^[33b] die Bildung des Hydridochloro-bis(σ)-Borankomplexes in den ^1H -, ^{11}B - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren detektierbar. Das anschließende mehrmalige Evakuieren der Reaktionslösungen der Komplexe führte nicht bei allen Umsetzungen zur Umwandlung in die Borylenkomplexe. Daher soll im Folgenden kurz auf die einzelnen Reaktionen eingegangen werden.

Bei der Reaktion von TMS_2NBH_2 (**11**) mit **55** wird durch Analyse des Reaktionsgemisches mittels ^1H -, ^{11}B -, sowie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie die Bildung zweier Spezies beobachtet. Eines der Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 77.8, 46.6$) zeigt dabei eine Übereinstimmung mit dem in der Literatur bekannten Dihydrid-bis(σ)-Borankomplex $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{H}_2(\sigma^2\text{-H}_2\text{BN}^i\text{Pr}_2)]$, ($\delta^{11}\text{B} = 45$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 77.8$).^[83b, 87] Das andere Signal bei 46.6 ppm steht in ungefährender Übereinstimmung mit dem beschriebenen Hydridochloro-bis(σ)-Borankomplex $[\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr})_2\text{HCl}(\sigma^2\text{-H}_2\text{BNMe}_2)]$ ($^{11}\text{B} = 56$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 64.6$).^[87] Durch Analyse von co-kristallisierenden orangen und farblosen Kristallen, kann sowohl die Bildung von $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{H})_2(\sigma^2\text{-H}_2\text{BNTMS}_2)]$ (**61**) als auch $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{HCl}(\sigma^2\text{-H}_2\text{BNTMS}_2)]$ (**62**) bestätigt werden (siehe Abbildung 30). Bei **62** kann aufgrund von unzureichender Qualität der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten keine Diskussion der Bindungslängen, bzw. -winkel erfolgen.

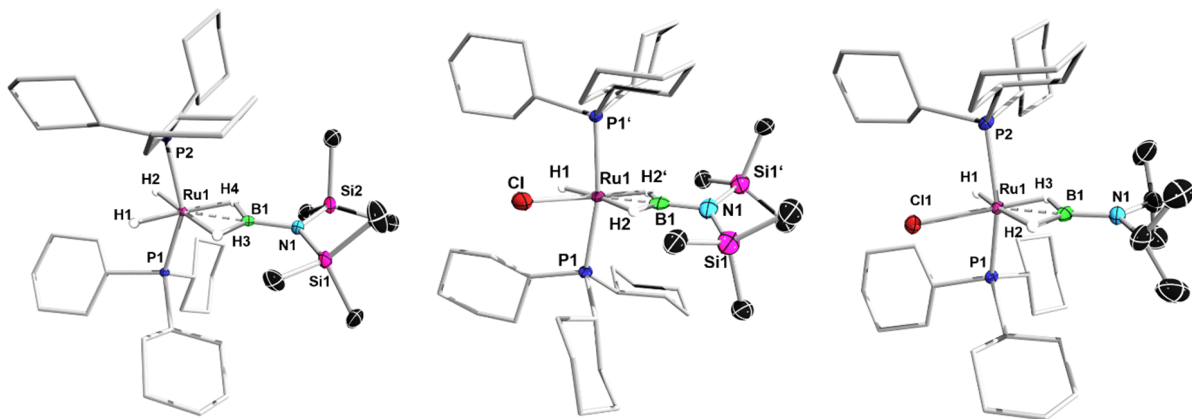
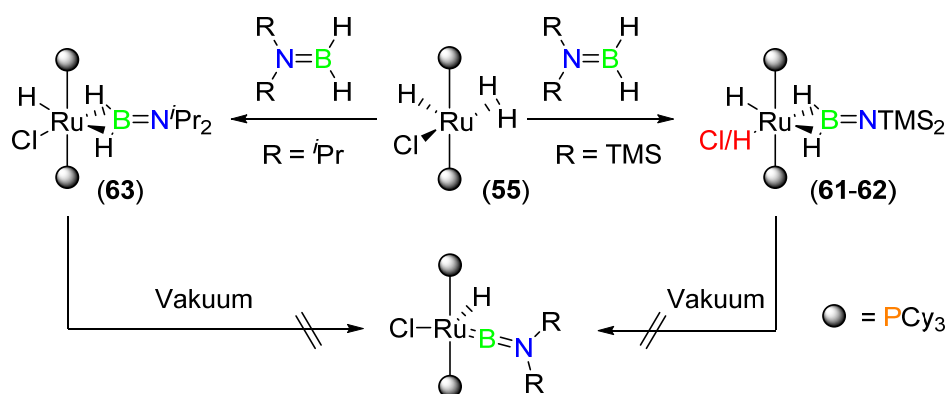


Abbildung 30: Molekülstrukturen von **61** (links), **62** (Mitte) und **63** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind die Kohlenstoffatome der Cy-Gruppen nicht dargestellt. Nur die verbrückenden und terminalen Wasserstoffatome sind abgebildet. Zudem wurde die Fehlordnung der TMS-Gruppen **61** und **62** als auch der Cy-Gruppe **62** nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**61**) Ru1-B 1.958(2), B1-N1 1.419(2), Ru1-B1-N1 179.0(1), P1-Ru1-P2 152.10(2); Aufgrund von unzureichender Qualität der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten kann keine Diskussion der Bindungslängen, bzw. -winkel von **62** erfolgen; (**63**) Ru1-B1 1.943(3), B1-N1 1.381(4), Ru1-Cl 2.458(7), Cl1-Ru1-B1 132.29(9), Ru1-B1-N1 171.6(2), P1-Ru1-P2 156.15(3).

Selbst bei Variation der Reaktionsbedingungen (langsame Zugabe, Temperatur, unterstöchiometrischem Einsetzen von **11**) konnte stets die Bildung beider Komplexe beobachtet werden, wobei eine anschließende Trennung nicht gelang.

Sowohl **61** als auch **62** weisen wie die vorherigen Komplexe **56-60** ebenfalls eine pseudo-oktaedrische Koordination auf, wobei in beiden Strukturen die PCy₃-Liganden wie zu erwarten in der axialen Position *trans* zueinander stehen. Im Falle von **61** spannen vier zueinander koplanare Wasserstoffatome die äquatoriale Ebene um das Ruthenium-Zentrum auf, im Falle von **62** sind dies drei Wasserstoffatome und ein Chloratom. Sowohl in der Struktur von **61** als auch **62** gehören zwei der Hydride zu den σ -B-H-Bindungen. Der vermessenen Ru-B-Bindungsabstand in der Festkörperstruktur von **61** beträgt 1.958(2) Å und ist kürzer als die Summe der berechneten Kovalenzradien (2.09 Å) und steht in Übereinstimmung mit bekannten Strukturen.^[84b] Um mögliche Nebenreaktionen der TMS-Gruppen von **11** mit **55** auszuschließen und dadurch eine selektivere Reaktion zu ermöglichen, wurde ⁱPr₂NBH₂ (**12**) mit **55** versetzt. Die ¹H-, ¹¹B- als auch ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Reaktionslösung deuten auf eine hochselektive Reaktion hin, wobei die detektierten Signale ($\delta^1\text{H} = -10.23, -18.24$; $\delta^{11}\text{B} = 53.4$; $\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 55.4$) auf die Bildung eines Hydridochlorid-bis(σ)-Borankomplexes hinweisen.^[87] Durch Vermessen von Kristallen mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnte der Komplex als [Ru(PCy₃)₂HCl(σ^2 -H₂BNⁱPr₂)] (**63**) identifiziert werden und bestätigt die durch NMR-Spektroskopie vermutete Koordination (siehe Abbildung 30).

63 weist eine zu **62** analoge Geometrie und Anordnung der Liganden auf und die erhaltenen Parameter befinden sich im Bereich bekannter Verbindungen.^[87] Selbst nach mehrmaligem Evakuieren der Reaktionslösung konnte durch NMR-Spektroskopie kein Hinweis auf die Umwandlung in einen Borylen-Komplex erhalten werden. Dies steht in Übereinstimmung mit bekannten Komplexen in der Literatur.^[87]



Schema 25: Übersicht über die Reaktion von **55** mit **10** und **11**.

Somit scheint unter Verwendung der Aminoborane **11** und **12** lediglich die Bildung der Bis(σ)-Borankomplexe möglich zu sein, die von SABO-ETIENNE ET AL. als Intermediate für die Aktivierung zu Borylen-Komplex angesehen werden (siehe Schema **25**).^[33b]

Im Falle der Umsetzung von **55** mit den Dihydroboranen, **1**, **7** und **9** konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen, wie bei Umsetzungen mit **11** und **12**, die Bildung der Hydridchloro-bis(σ)-Borankomplexe ($\delta^{11}\text{B} = 74.3$ (**1**), 66.6 (**7**), 61.3 (**9**); $\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 59.2$ (**1**), 53.8 (**7**), 58.7 (**9**)), detektiert werden. Diese zeigen eine Übereinstimmung mit dem literaturbekannten Komplex $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{HCl}(\sigma^2\text{-H}_2\text{BMes})]$ ($\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 59.1$, $\delta^{11}\text{B} = 72.6$).^[33b] Anschließendes Anlegen von Vakuum führte, wie bei den Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL.,^[33B] zu einer selektiven Umwandlung in die Borylenkomplexe $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{HCl}(\text{BR})]$ (R = Anil (**64**), Dur (**65**), $^o\text{FXyl}$ (**66**)). Diese Reaktion konnte durch ^{11}B - als auch $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt werden ($\delta^{11}\text{B} = 109.4$ (**64**), 110.3 (**65**), 98.2 (**66**); $\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 50.4$ (**64**), 50.9 (**65**), 46.8 (**66**)). Zudem kann durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle diese Umwandlung ebenfalls verifiziert werden, wobei im Falle von **64** in der Einheitszelle zwei Moleküle vorhanden sind, von denen eines eine erhöhte Fehlordnung aufwies. Daher erfolgt die Analyse der Bindungsparameter anhand des Moleküls ohne Fehlordnung (siehe Abbildung **31**).

Die Festkörperstrukturen von **64-66** weisen einen verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder auf und stehen somit in Übereinstimmung mit der veröffentlichten Festkörperstruktur von $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{HCl}(\text{BMes})]$.^[33b] Erneut besetzen die PCy_3 -Liganden die axiale Position und stehen *trans* zueinander, was auf den erhöhten sterischen Anspruch dieser Liganden zurückzuführen ist.

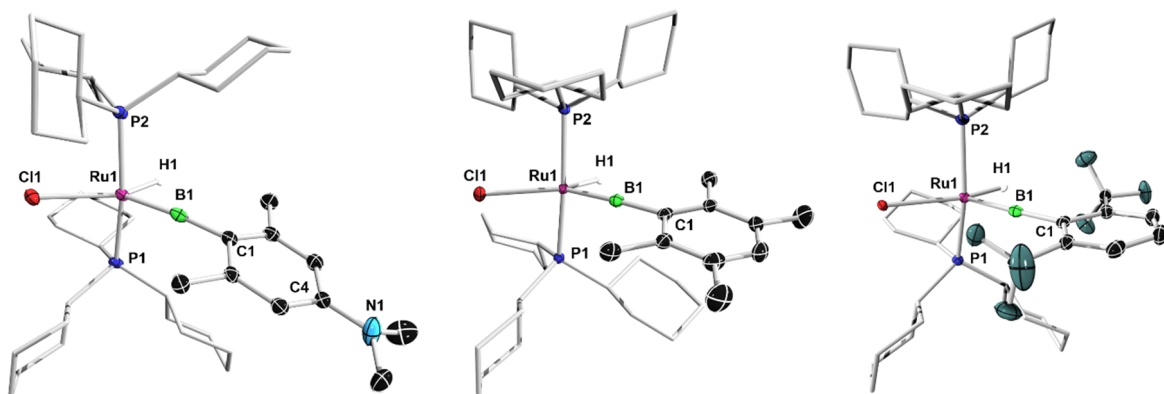


Abbildung 31: Molekülstrukturen von **64** (links), **65** (Mitte) und **66** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind die Kohlenstoffatome der Cy-Gruppen nicht dargestellt. Zusätzlich ist nur das am Ru-Zentrum gebundene Wasserstoffatom abgebildet. Im Falle von **64** ist nur das Molekül ohne Fehlordnung dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**64**) Ru1-B1 1.807(2), B1-C1 1.532(4), Ru1-Cl1 2.4614(8), Cl1-Ru1-B 136.00(9), Ru1-B1-C1 173.9(2), P1-Ru1-P2 169.01(3); (**65**) Ru1-B1 1.795(2), B1-C1 1.545(2), Ru1-Cl1 2.4521(7), Cl1-Ru1-B1 130.46(6), Ru1-B1-C1 177.0(1), P1-Ru1-P2 168.44(2); (**66**) Ru1-B1 1.793(2), B1-C1 1.571(2), Ru1-Cl1 2.4930(8), Cl1-Ru1-B1 128.28(7), Ru1-B1-C1 175.5(2), P1-Ru1-P2 161.74(2).

Zwar variiert der jeweilige P1-Ru-P2 Winkel, doch befinden diese sich mit $161.74(2)^\circ$ **66** bis $169.01(3)^\circ$ **64** im erwarteten Bereich.^[33b] In der äquatorialen Ebene befinden sich im Gegensatz zu **56-63** neben einem Chlorid-Liganden, ein direkt am Ru-Zentrum gebundenes terminales Wasserstoffatom und der Borylen-Ligand. Das Boratom ist in diesen Strukturen lediglich zweifach koordiniert und die Bindungswinkel ($173.9(2)^\circ$ (**64**) bis $177.0(1)^\circ$ (**65**)) weisen auf eine fast lineare Koordination dieses Fragmentes hin. Die Ru=B-Bindungen ($1.793(2)$ Å (**66**), $1.795(2)$ Å (**65**) und $1.807(2)$ Å (**64**)) sind kürzer als in bekannten Halbsandwich-Ru-Borylenkomplexen,^[41b, 173] stehen aber erneut in Übereinstimmung mit dem bekannten Komplex $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{HCl}(\text{BMes})]$ ($\text{M}=\text{B}$ $1.780(4)$ Å) von SABO-ETIENNE ET AL.^[33b] Bei Analyse der erhaltenen Bindungsparameter fällt auf, dass mit Erhöhung der Lewis-Acidität des eingesetzten Dihydroborans die Ru=B-Bindungslänge ab- und die B-C1-Bindungslänge zunimmt. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass mit ansteigender Lewis-Acidität des Boratoms eine erhöhte Metall-Bor-Wechselwirkung im Borylen-Komplex resultiert und dadurch die Rückbindung in das antibindende π^* -Orbital der B-C1-Bindung in Analogie zu CO Liganden erhöht wird. Die ausgeprägtere Interaktion könnte sich, wie bereits für die Dihydrid-bis(σ)-Borankomplexe, in einer erhöhten Deformation des P1-Ru-P2 Winkels widerspiegeln (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Bindungsparameter der Komplexe 64-66.

Verbindung	Nr.	Ru=B [Å]	B-C1 [Å]	Ru-B-C1 [°]	P1-Ru-P2 [°]
[(Ru)(BAnil)]	64	1.807(2)	1.532(4)	173.9(2)	169.01(3)
[(Ru)(BDur)]	65	1.795(2)	1.545(2)	177.0(1)	168.44(2)
[(Ru)(B^oFxyl)]	66	1.793(2)	1.571(2)	175.5(2)	161.74(2)

(Ru) = Ru(PCy₃)₂HCl

Laut ^{11}B - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie führt die Umsetzung von **55** mit den in *meta*-Position substituierten Dihydroboranen **6** und **8** ebenfalls zur Bildung von Chlorid-bis(σ)-Borankomplexen ($\delta^{11}\text{B} = 63.8$ (**6**), 62.6 (**8**); $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 56.4$ (**6**), 53.7 (**8**)). Entgegen dessen lässt eine Analyse der ^1H -NMR-Spektren keine genaue Aussage über die vorliegende Koordination zu. Da weitere Schritte zur Isolierung der Komplexe nicht erfolgreich waren, scheinen die vermeintlich gebildeten Bis(σ)-Borankomplexe nicht stabil zu sein. Nach Anlegen von Vakuum konnte nicht die Umwandlung zu Borylenkomplexen sondern hauptsächlich die Bildung der disubstituierten Borane R_2BH ($\delta^{11}\text{B} = 79.5$ ($\text{R} = {}^m\text{Xyl}$), 77.2 ($\text{R} = {}^m\text{FXyl}$)) detektiert werden. An dieser Stelle wurde bei der Umsetzung von **7** mit **55** weitere

Signale detektiert ($\delta^{11}\text{B} = 38.2$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 68.7$). Im Falle der Umsetzung von **8** mit **55** kann durch die Festkörperstruktur $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{HCl}(\sigma^2\text{-H}_2\text{B}^m\text{Xyl})]$ (**67**) zwar die erfolgreiche Koordination des Borans an das Ruthenium-Zentrum bestätigt werden, eine Diskussion der Bindungslängen bzw. -winkel kann jedoch nicht erfolgen (siehe Abbildung **32**).

Bei der Umsetzung von **6** ermöglicht die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eine Identifizierung der Festkörperstruktur als $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{H}(\kappa^2\text{-H}_2\text{B}^m\text{FXyl})_2]$ (**68**) (siehe Abbildung **32**). Das Boratom weist in der Struktur zwei $^m\text{FXyl}$ -Substituenten auf und koordiniert über zwei Wasserstoffatome an das Ru-Zentrum. Eine Klassifizierung dieser Spezies als Borat-Komplex sollte basierend auf dem ^{11}B -NMR-Spektrum, den Ru-B-Bindungsabstand (2.194(1) Å) als auch den formal vier Substituenten am Boratom zulässig sein. Am Ru-Zentrum sind neben dem Borat-Fragment nur zwei Phosphan-Liganden und ein terminales Hydrid koordiniert, sodass kein Chlorid-Ligand mehr vorhanden ist. Durch mechanisches Trennen der Kristalle von **68** konnte die Konstitution des Komplexes sowohl durch NMR-spektroskopische Untersuchungen ($\delta^{11}\text{B} = 38.1$; $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 68.7$), als auch hochauflösende Massenspektrometrie weiter betätigt werden.

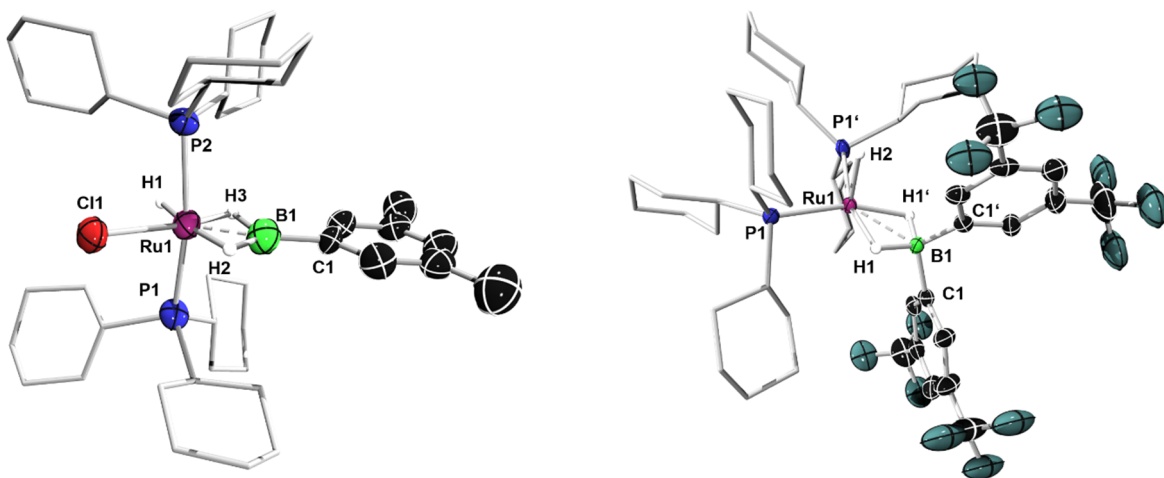


Abbildung 32: Molekülstrukturen von **67** (links) und **68** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind die Kohlenstoffatome der Cy-Gruppen und im Falle von **68** die Fehlordnung der Cy-, als auch CF_3 -Gruppen nicht abgebildet. Weiterhin sind für **68** nur die terminalen und verbrückenden Wasserstoffatome dargestellt, wobei für das terminale Wasserstoffatom die Ru-H Bindung auf einen Wert fixiert wurde, weswegen eine Diskussion dieser Bindungen entfällt. Die durch Symmetrie generierten Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**67**) Aufgrund von unzureichender Qualität der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten kann keine Diskussion der Bindungslängen bzw. -winkel erfolgen; (**68**) Ru1-B1 2.194(1), B1-C1 1.606, Ru1-P1 2.295, P1-Ru-P1' 106.77, B1-Ru1-P1 126.61, C1-B1-C1' 115.43.

Die Messdaten von **67** und **68** legen nahe, dass durch fehlende *ortho*-Substitution in Bezug auf den Bor-Substituenten eine labile Koordination der Dihydroborane resultiert. Entgegen der

vorher beschriebenen Komplexe war keine Isolierung von Bis(σ)-Boran- oder Borylenkomplexen möglich. Anstelle dessen ist eine schnelle Zersetzung der Startmaterialien detektierbar, wobei die Bildung des zweifach-substituierten Borans R_2RH ($R = {}^mXyl, {}^mFXyl$) beobachtet wird und im Falle von **68** auch die Isolierung des Boratkomplexes gelang.

Durch den Erhalt verschieden substituierter Borylenkomplexe **64-66** ist ein Vergleich dieser untereinander möglich. Die strukturellen Parameter weisen zwar kleinere Unterschiede bezüglich ihrer Ru=B-Bindungslänge bzw. des P1-Ru-P2-Winkels auf, jedoch sind diese Unterschiede nur marginal. Daher sollte davon ausgegangen werden, dass die durch diverse Substituenten am Boran hervorgerufenen elektronischen Eigenschaften (Lewis-Acidität des Borans) nur einen geringen Einfluss auf die gesamte Reaktion (Aktivierung zum Borylen) ausüben. Entgegen dessen scheint den sterischen Eigenschaften des Bor-gebundenen Substituenten eine wichtige Rolle bei der Reaktion zuzukommen. Bestätigt wird dieses Erkenntnis durch weitergehende quantenmechanische Untersuchungen, welche die freie Gibbs-Energie bei der Reaktion von Bis(σ)-Boran- zu Borylenkomplexen unter Berücksichtigung der Substitution am Arylring genauer betrachten (siehe Abbildung 33).

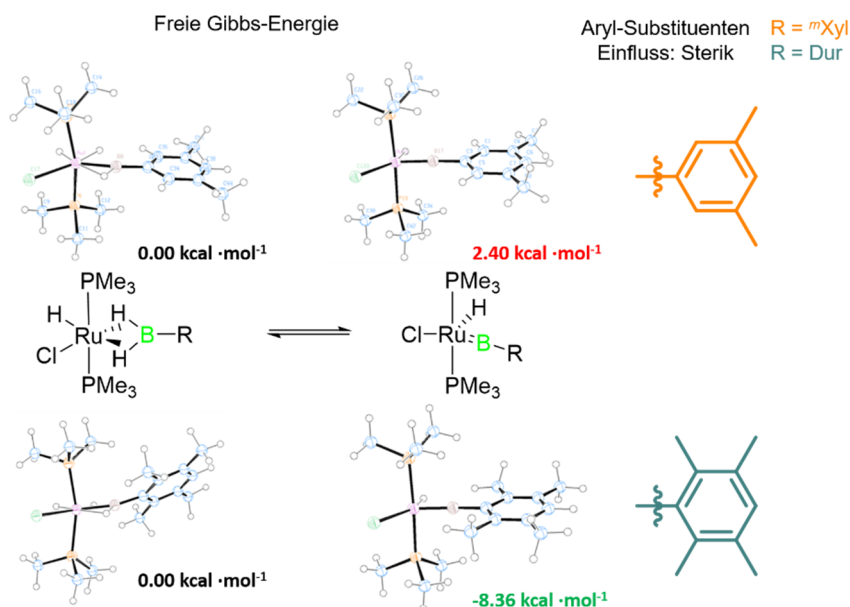


Abbildung 33: Quantenmechanische Betrachtung der freien Gibbs-Energie bei der Reaktion von Bis(σ)-Boran- zu Borylenkomplexen unter Berücksichtigung der Sterik am Dihydroboran.

Dafür wurden die Modellkomplexe $[Ru(PMe_3)_2HCl(\sigma^2-H_2BR)]$ ($R = Dur, {}^mXyl, FDur, \text{ und } {}^mFXyl$) am Anfang der Berechnung auf $0.00 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ gesetzt. Im weiteren Reaktionsverlauf zeigt vor allem der Vergleich zwischen Dur und mXyl , dass bei vorhandener *ortho*-Substitution

des Aromaten eine negative freie Gibbs-Energie erhalten wird ($-8.36 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), die im Falle des *meta*-substituierten Analoga ${}^m\text{Xyl}$ ($2.40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) positiv ausfällt. Ausgehend von diesen Ergebnissen scheint eine *ortho*-Substitution am Substituenten eine Destabilisierung des Bis(σ)-Borankomplexes herbeizuführen, die in einer exergonen Reaktion zum Borylenkomplex führt. Um neben der Sterik auch die elektronischen Parameter zu berücksichtigen, wurden in Anlehnung zu Dur und ${}^m\text{Xyl}$ die fluorierten analogen Verbindungen FDur und ${}^m\text{FXyl}$ betrachtet. Ist die Reaktionsenthalpie im Falle des in *ortho*-Position substituierten FDur mit $-4.01 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ebenfalls negativ, weist das *meta*-substituierte ${}^m\text{FXyl}$ wie bereits ${}^m\text{Xyl}$ mit $0.98 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwar eine geringere aber dennoch positive Gibbs-Energie auf, sodass hier derselbe Trend beobachtet werden kann (siehe Abbildung 34). An dieser Stelle decken sich daher sowohl die experimentellen als auch theoretischen Daten.

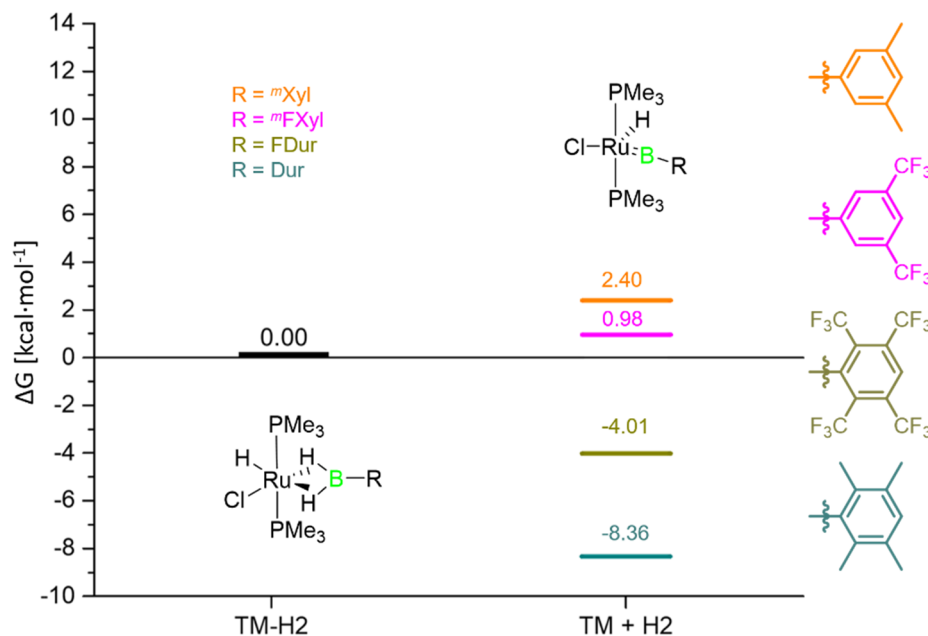
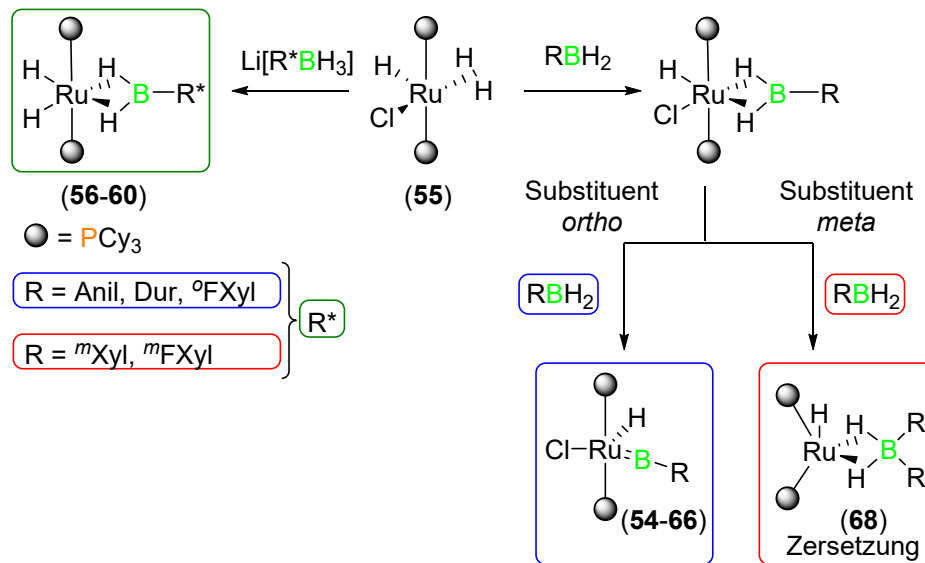


Abbildung 34: Quantenmechanische Betrachtung der freien Gibbs-Energie bei der Reaktion von Bis(σ)-Borankomplexen zu Borylenkomplexen unter Berücksichtigung der Elektronik

Somit scheint unter Berücksichtigung der experimentellen als auch theoretischen Daten eine Koordination diverser Dihydroborane mit **55** möglich zu sein (siehe Schema 26). Die Reaktion zu Borylenkomplexen ist nur mit Chlorid-Ligand am Ru-Komplex zu beobachten, was dessen wichtige Funktion als starker *trans*-Ligand im Bis(σ)-Borankomplex zusätzlich bestätigt.



Schema 26: Übersicht über die dargestellten Komplexe bei der Umsetzung der Dihydroborane und MOB mit 55

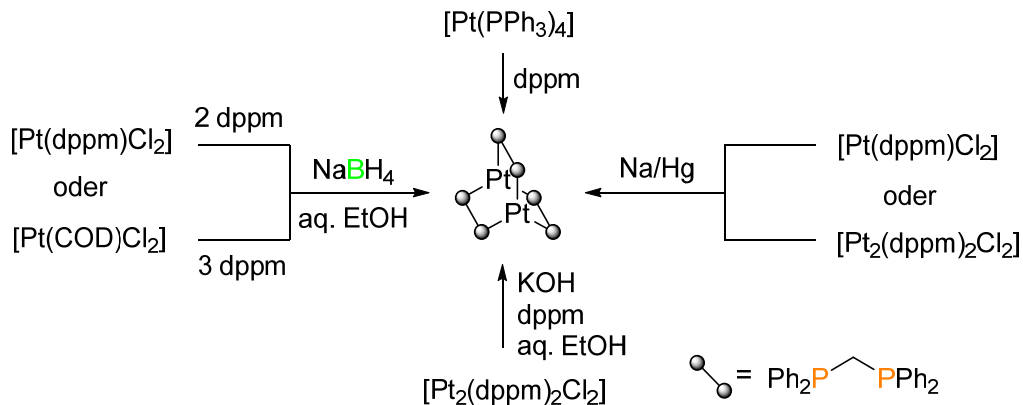
Von Seiten der Substrate kommt den elektronischen Eigenschaften bei dieser Umwandlung nur ein geringer Einfluss zu. Die in Bezug auf das Boratom vorhandene *ortho*-Substitution hat für diese Reaktion den größten Einfluss, wobei dieser Befund in Übereinstimmung mit weiteren Untersuchungen zur Darstellung kationischer Borylen-Platinkomplexe, ausgehend von Dihalogenboranen steht.^[174]

2.6 Umsetzung von Dihydroboranen mit dinuklearen Pt-Komplexen

2.6.1 dinukleare Pt-Phosphankomplexe

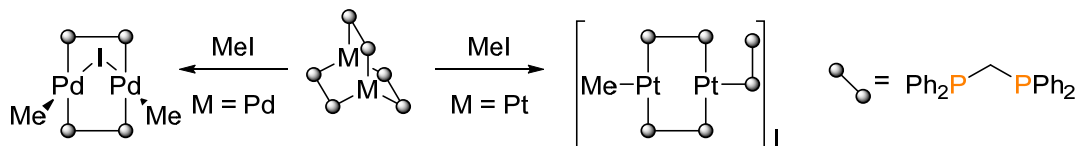
Sowohl monomere als auch dimere Platin(0)-Phosphankomplexe sind aufgrund ihrer Reaktivität und möglichen Anwendung als Katalysatoren interessant.^[175] Dabei sind Pd(0)- und Pt(0)-Komplexe mit Bindungsinteraktion zwischen den d¹⁰-Metallen sehr selten.^[176] Zwar stellte OTSUKA ET AL. eine Serie von Komplexen dar, in denen die dimere Struktur der Komplexe auf einer Pt(0)–Pt(0)-Bindung basiert, jedoch sind Komplexe, in welchen ein gemeinsamer Ligand die Metallzentren verbrückt und somit zusammenhält wesentlich verbreiteter.^[176a, 176c, 176d] Im Falle von Phosphan-Liganden ist entgegen der Vielzahl mononuklearer Pt(0)-Komplexen die Anzahl an vergleichbaren dinuklearen Verbindungen gering.^[177] Diphosphane sind nützliche Liganden zur Synthese dinuklearer Verbindung,^[178] wobei die entstehenden Komplexe sowohl für systematische Untersuchungen in der Organometallchemie, als auch der katalytischen Eigenschaften von bimetallicen Komplexen geeignet sind.^[179] 1978 berichteten VASKA ET AL. über die katalytische Aktivität des

Platinkomplexes $[\text{Pt}_2(\text{dppm})_3]$ (**69**) gegenüber O_2 , CO und NO .^[180] Da neben der empirischen Formel keine analytischen, strukturellen oder spektroskopischen Daten angegeben wurden,^[176c, 176f] berichteten GROSSEL ET AL. 1982 über die Darstellung von **69** und dessen NMR-spektroskopische Eigenschaften. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von MANOJELOVIC-MUIR ET AL. konnten die Analytik des Komplexes weiter ergänzen, wobei der Komplex als erster Vertreter eines neuen Strukturtyps angesehen wurde.^[176f] Neben der beschriebenen Synthesemethode von GROSSEL ET AL. konnten im Anschluss weitere Syntheserouten zur Darstellung von **69** ermittelt werden (siehe Schema 27).^[175, 176c, 176f]



Schema 27: Diverse Synthesemethoden zur Darstellung von $[\text{Pt}_2(\text{dppm})_3]$ (**69**).^[175, 176c, 176f]

Neben der von VASKA ET AL. berichteten katalytischen Aktivität^[180] weist **69** eine hohe Reaktivität gegenüber einer Vielzahl weiterer Substrate auf.^[176c, 176g] Unter anderem zeigt **69** wie der analoge Pd-Komplex $[\text{Pd}_2(\text{dppm})_3]$, die oxidative Addition von Substraten an die Metallzentren, wobei eine Insertion des Substrates unter Aufhebung der vermuteten $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkung erfolgt.^[116, 180-181] Im Falle von ($\text{M} = \text{Pt}$) erfolgt die oxidative Addition unter teilweiser und bei ($\text{M} = \text{Pd}$) unter vollständiger Dissoziation eines dppm-Liganden (siehe Schema 28).^[181-182]



Schema 28: Reaktion von **69** und dem analogen Pd-Komplex mit MeI .^[182a, 182d]

Weitere Umsetzungen des $[\text{Pd}_2(\text{dppm})_3]$ Komplexes mit Diiodmethan verlaufen über die doppelte OA beider C-I Bindungen an die Pd-Atome, wobei im Anschluss das entstehende

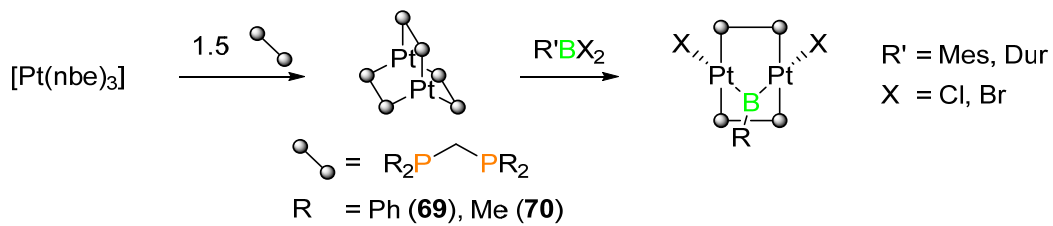
Methylenfragment verbrückend zwischen den Metallzentren koordiniert ist.^[181, 182c] Eine zu diesem Komplex analoge Reaktivität sowohl mit Diiodmethan,^[182a] als auch elementarem Iod (I₂) konnte im Anschluss mit dem 1985 von PUDEPHATT ET AL. beschriebenen Komplex [Pt₂(dmpm)₃] (**70**) (dmpm = Me₂PCH₂PMe₂), der nur in Form von [Pt₂(PPh₃)(dmpm)₃] isoliert wurde,^[177] beobachtet werden.^[182a] Die Reaktivität des Komplexes mit Diiodmethan wird dabei anhand des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums vermutet,^[182a] wobei auch weitere Spezies bei der Reaktion anfallen. Durch einen Vergleich der Reaktivitäten zwischen **70** und **69** wurde festgestellt, dass die Substituenten am Phosphan einen erheblichen Einfluss auf die Reaktivität des Komplexes ausüben.^[179a, 182a] Dabei wird angenommen, dass durch die sterisch weniger anspruchsvollen Methyl-Gruppen im dmpm-Liganden das Substrat besser mit den Platin-Zentren reagieren kann,^[179a, 182a] als im Falle sterisch anspruchsvoller Ph-Substituenten.^[179a] Basierend auf diesen Ergebnissen erfolgten weitere Untersuchungen, um sowohl die sterischen als auch elektronische Eigenschaften der Liganden in Bezug auf die Reaktivität der Komplexe zu untersuchen.^[182a] Zusätzlich sind die Faktoren, welche die Koordination der Diphosphane unter Bildung von Chelat- oder verbrückender Komplexen beeinflussen, im Falle von Pt-Komplexen nur teilweise verstanden,^[178, 183] weswegen Untersuchungen über das Koordinationsverhalten von Diphosphanen (R₂PCH₂PR₂)^[179a, 182a] an [PtCl₂]^[183] als auch [PtMe₂]-Fragmente durchgeführt wurden.^[178, 182a, 183]

Der Erhalt verschiedener Komplexe legt nahe, dass bei kleinem sterischen Anspruch der verwendeten Liganden eine verbrückende Koordination begünstigt ist, da zum einen die Abstoßung der Liganden im verbrückenden Komplex verringert und zum anderen in diesem Koordinationsmodus die Ringspannung des Liganden entgegen der chelatisierenden Koordination weiter erniedrigt wird. Im Gegensatz dazu neigen Liganden mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten am Phosphoratom auch zur Bildung von Chelatkomplexen.^[183]

2.6.2 Synthese neuartiger dinuklearer Platin-Phosphankomplexe

Durch Vorarbeiten im Arbeitskreis BRAUNSCHWEIG konnte die Synthese von **69** und **70** unter Verwendung von [Pt(nbe)₃] (nbe = Norbornadien),^[184] vereinfacht und optimiert werden (siehe Schema **29**). Zusätzlich reagieren **69** und **70** selektiv mit Dihalogenboranen unter Abspaltung eines Liganden und OA beider B-X-Bindung an die Platin-Zentren. Das entstehende Borylenfragment ist danach verbrückend zwischen den Metallzentren koordiniert. Diese

Reaktion verläuft daher wie die Reaktion des analogen Palladiumkomplexes mit Diiodmethan.^[182c]



Schema 29: Vereinfachte Darstellung von **69** und **70** ausgehend von $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]^{[184]}$ und deren Reaktivität mit Dihalogenboranen.

Unter Berücksichtigung der bekannten Ergebnisse soll die Darstellung weiterer dinuklearer Komplexe erfolgen und ermittelt werden, inwieweit sich die sterischen und/oder elektronischen Eigenschaften an den methylenverbrückten Diphosphanen unter Erhalt der dinuklearen Pt(0)-Komplexe verändern lässt, ohne dabei Chelatkomplexe zu bilden. Daher sollen durch Veränderung der Substituenten am Phosphoratom die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden variiert werden, wobei in Untersuchungen von PUDDEPHATT ET AL. bereits angenommen wird, dass der sterische Anspruch der Substituenten den größten Einfluss auf das Koordinationsverhalten der Liganden ausübt.^[182a] Zusätzlich soll mit den dinuklearen Pt-Komplexen eine zu den Dihalogenboranen analoge Umsetzung mit Dihydroboranen erfolgen.

In Analogie zu vorherigen Arbeiten im Arbeitskreis BRAUNSCHWEIG erfolgte die Synthese der neuartigen dinuklearen Platin-Phosphankomplexe durch Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]^{[184]}$ mit 1.5 Äquivalenten eines methylenverbrückten Diphosphans $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$ (**71**), Me (**72**), CH_2Cy (**73**), $\text{}^i\text{Pr}$ (**74**) und Cy (**75**)) (siehe Schema 29). Durch Einführen einer CF_3 -Gruppe stellt $[(\text{}^i\text{PrCF}_3)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{}^i\text{PrCF}_3)]$ ($\text{}^i\text{PrCF}_3 = 4\text{-Trifluormethylphenyl}$) ein zu dppm elektronenärmeres Diphosphan dar und führt somit zu einer Variation der elektronischen Eigenschaften des Liganden. Weiterhin werden durch **74** und **75** Liganden mit erhöhtem sterischen Anspruch verwendet, sodass auch eine Variation dieses Parameters erfolgt. **73** nimmt eine Sonderstellung ein, da es zwar wie das Monophosphan $(\text{P}\{\text{CH}_2\text{Cy}\}_3)^{[7]}$ in seinen elektronischen Eigenschaften dem methylsubstituierten Mono- (PMe_3) bzw. Diphosphan (dmpm) ähnelt, durch die mögliche Rotation der CH_2Cy -Substituenten jedoch eine sterische Flexibilität aufweist, sodass dieser Ligand formal in seiner Sterik zwischen Me und Cy wechseln kann.^[7, 185]

Bei Umsetzungen von **71** und **73** war sowohl die Isolierung eines roten Feststoffes als auch einzelner Kristalle möglich, die im Anschluss durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Bei Umsetzungen von **74** und **75** konnte selbst nach Variation der

Reaktionsbedingungen oder Kristallisationsmethoden keine vollständige Analyse oder Isolierung eines Produktes realisiert werden.

69 ($\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 40.7$, $^1J_{\text{Pt-P}} = 4505$ Hz; $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\} = -4559$) wurde bereits in freier Form in der Literatur beschrieben und **70** ($\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 8.7$, $^1J_{\text{Pt-P}} = 4317$ Hz; $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\} = -4335$) wurde im Arbeitskreis BRAUNSCHWEIG bereits analysenrein als definierter Komplex isoliert. Die neuartigen Komplexe $[\text{Pt}_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)_3]$ ($\text{R} = \text{}^i\text{PrCF}_3$ (**76**), CH_2Cy (**77**)) werden im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = 39.7$, $^1J_{\text{Pt-P}} = 4553$ Hz (**76**); 19.0 , $^1J_{\text{Pt-P}} = 4247$ Hz (**77**)) als ein Spin-System höherer Ordnung detektiert.^[176f] Die dabei detektierte Kopplungskonstante legt eine zu **69** analoge Kopplung der ^{31}P - mit dem NMR-aktiven ^{195}Pt -Kern nahe, die durch Analyse der Pt-Satelliten mit ca. 4400-4600 Hz ebenfalls in Übereinstimmung mit **69** stehen.^[176c, 176f, 182a]

Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse kann die durch NMR-Spektroskopie und hoch auflösender Massenspektrometrie vermutete Konstitution $[\text{Pt}_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)_3]$ ($\text{R} = \text{}^i\text{PrCF}_3$ (**76**), CH_2Cy (**77**)) weiter bestätigt werden (siehe Abbildung 35).

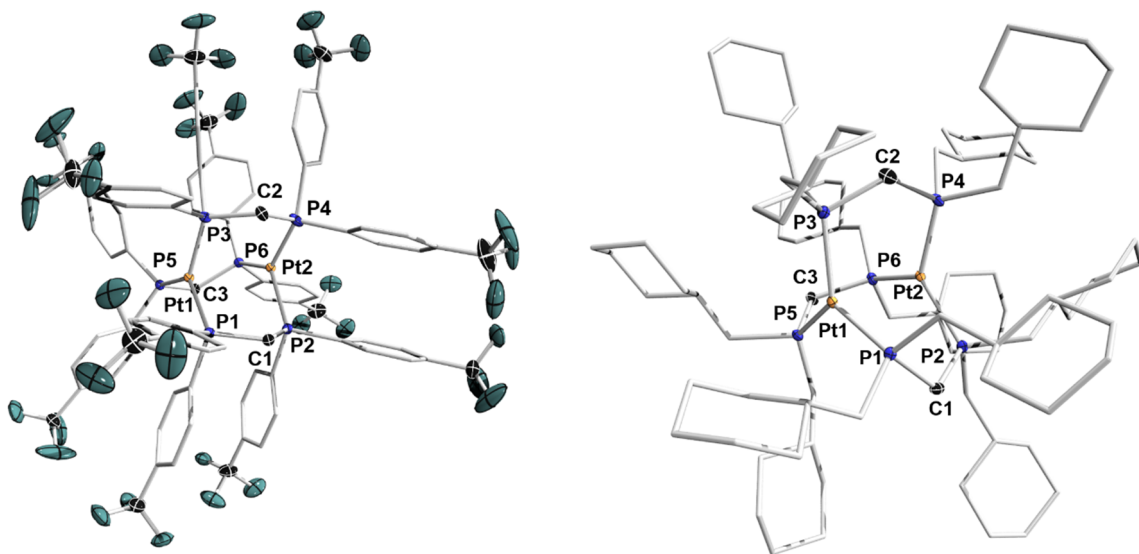
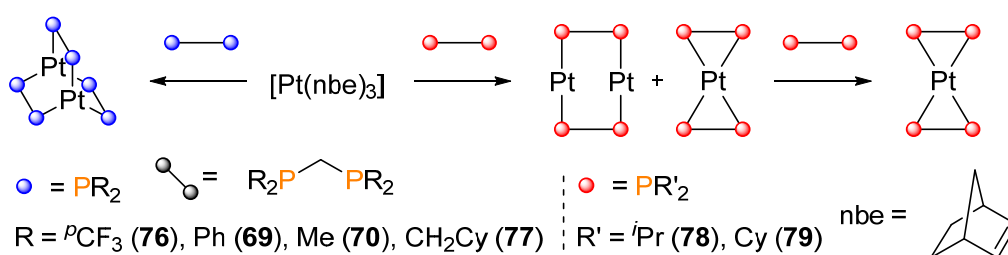


Abbildung 35: Molekülstrukturen von **76** (links) und **77** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind Kohlenstoffatome, Lösungsmittel, Fehlordnungen des ${}^i\text{PrCF}_3$ - und CH_2Cy -Substituenten sowie Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**76**) Pt1...Pt2 3.0129(9); Pt1-P1 2.271(1), Pt1-P3 2.2577(9), Pt1-P5 2.268(1), Pt2-P2 2.2735(9); Pt2-P4 2.255(1), Pt2-P6 2.267(1), C1-P1 1.853(4), C1-P2 1.46(4), C2-P3 1.853(5), C2-P4 1.848(3), C3-P5 1.852(4), C3-P6 1.844(5), P1-Pt1-P3 122.16(4), P3-Pt1-P5 132.61(4), P5-Pt1-P1 105.24(4), P2-Pt2-P4 124.13(4), P4-Pt2-P6 129.85(4), P6-Pt2-P2 105.96(4). Im Falle von **77** ist die Qualität der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten aufgrund erhöhter Fehlordnung der Substituenten unzureichend, sodass, eine Diskussion der Bindungslängen bzw. -winkel nicht erfolgt.

Im Falle von **76** ähneln die metrischen Parameter erwartungsgemäß den Literaturdaten.^[116, 176g, 177] Der große Pt...Pt-Abstand ist mit 3.0129(9) Å kürzer als in Komplex **69** (3.0333(5) Å).^[176g]

Die Pt-Atome sind trigonal planar von drei Phosphoratomen koordiniert,^[181] und weisen ebenfalls eine fast ekliptische Anordnung entlang der Pt-Pt-Achse auf. Im Falle von **77** kann in der Festkörperstruktur die flexible Koordination von **73** beobachtet werden, da trotz vorhandener Cy-Gruppen drei Äquivalente des Phosphans koordinieren. Die Flexibilität der Substituenten äußert sich zudem durch einige Fehlordnungen in der Festkörperstruktur, die eine Diskussion der erhaltenen Bindungsparameter nicht ermöglicht, jedoch ein Konnektivitätsnachweis zulässt. Die trigonal planare Anordnung als auch die leicht ekliptische Ausrichtung der Liganden kann in **77** ebenfalls beobachtet werden und steht mit den bekannten Komplexen in Übereinstimmung.

Durch Analyse des Reaktionsgemisches von $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ mit dipm (${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2$, **74**) wird am Anfang der Reaktion im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben freien Phosphan **74** ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = -3.0$)^[186] lediglich ein weiteres Signal ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 58.8$, ${}^1J_{\text{Pt-P}} = 4233$ Hz), detektiert. Da bei Versuchen, das Reaktionsgemisch aufzuarbeiten, die Bildung neuer Signale ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 41.1$, ${}^1J_{\text{Pt-P}} = 3421$ Hz; 24.27, m; -2.19, m; -4.8, m) beobachtet wird, ist von einer Zersetzung der vorherigen Spezies auszugehen. Durch einen Vergleich der erhaltenen Signale mit $[\text{Pt}_2(\text{dipm})_2]$ (**78**) ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 62.3$ (${}^1J_{\text{Pt-P}} = 4312$ Hz),^[176e] als auch $[\text{Pt}(\text{dipe})_2]$ ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 43.9$ (${}^1J_{\text{Pt-P}} = 3584$ Hz),^[187] ($\text{dipe} = {}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}^i\text{Pr}_2$) ist eine Übereinstimmung feststellbar. Daher liegt die Vermutung nahe, dass unter den verwendeten Bedingungen zwar die Bildung des dinuklearen Pt-Phosphankomplexes $[\text{Pt}_2(\text{dipm})_2]$ (**78**) möglich ist, diese Spezies sich in der weiteren Reaktionsführung jedoch unter Bildung des mononuklearen $[\text{Pt}(\text{dipm})_2]$ zersetzt (siehe Schema **30**).



Schema 30: Die bei der Darstellung neuartige dinuklearer Pt-Phosphankomplexe beobachteten bzw. isolierten Spezies.

Ein ähnliches Phänomen wird bei der Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ mit dcpm ($\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2$, **75**)^[186b, 188] beobachtet. Wird am Anfang der Reaktion im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum neben dem freien Phosphan ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = -11.5$) nur ein weiteres Signal ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 47.2$, ${}^1J_{\text{Pt-P}} = 4330$ Hz) detektiert, kann im weiteren Verlauf ebenfalls die Bildung zusätzlicher Spezies beobachtet

werden ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 30.0$, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2987$ Hz; 14.93 , $^1J_{\text{Pt-P}} = 2453$ Hz). Auch hier weist ein Vergleich mit den spektroskopischen Daten von $[\text{Pt}(\text{dcpe})_2]$ ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 32.1$, $^1J_{\text{Pt-P}} = 3588$ Hz)^[189] auf die Zersetzung des dinuklearen Systems unter Bildung des mononuklearen Chelatkomplexes $[\text{Pt}(\text{dcpm})_2]$ hin. Wird ein Verhältnis der Diphosphane **74** und **75** zu $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ von 1:1 eingehalten, kann die hochselektive Darstellung der dinuklearen Komplexe **78** und $[\text{Pt}_2(\text{dcpm})_2]$ (**79**) mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie in Lösung vermutet werden. Jedoch war die Isolierung ausreichender Mengen für die vollständige Analyse nicht erfolgreich.

Unter Berücksichtigung der erhaltenen Messdaten scheinen Veränderungen der elektronischen Eigenschaften des Liganden, keinen großen Effekt auf die Koordination auszuüben, wohingegen den sterischen Eigenschaften der Liganden ein größerer Einfluss auf die Bildung der Komplexe zukommt. Zeigen Umsetzungen von $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ mit den Liganden **74** und **75** laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie anfänglich die Bildung dinuklearer Komplexe, werden bei einem Überschuss des Liganden oder weiteren Faktoren in der Reaktionsführung voraussichtlich mononukleare Chelatkomplexe gebildet. Entgegen diesem Verhalten können unter Verwendung von drei Äquivalenten des flexiblen Liganden **73** zwei Pt-Zentren analog zu den Komplexen **69**, **70** und **76** verbrückt werden, ohne die Bildung von Chelatkomplexen zu beobachten.

2.6.3 Umsetzung dinuklearer Pt-Phosphankomplexe mit Dihydroboranen

Umsetzungen der dargestellten dinuklearen Platinkomplexe $[\text{Pt}_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)_3]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**69**), $^i\text{PrCF}_3$ (**76**), Me (**70**), CH_2Cy (**77**)) mit **1** zeigen durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen sowohl eine Zersetzung der Komplexe, als auch des Dihydroborans. Von den detektierten Spezies in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnte nur ein Signal ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = \text{ca. } -27$) als Boran-Phosphan-Addukt identifiziert werden. Neben diesen ($\delta^{11}\text{B} = -24$ bis -27) kann in den ^{11}B -NMR-Spektren weiterhin die Bildung von Dur_2BH sowie dem Borat $[\text{DurBH}_3]^-$ beobachtet werden. Lediglich bei der Umsetzung von **70** mit **1** konnten durch langsames Abdampfen des Reaktionsgemisches klare gelbe Kristalle erhalten werden. Die Qualität der erhaltenen Messdaten lässt keine Analyse der Bindungslängen und -winkel zu, jedoch bestätigt die Konstitution der erhaltenen Festkörperstruktur eine Zersetzung des vorherigen Pt-Dimers zugunsten eines Clusters (siehe Abbildung **36**).

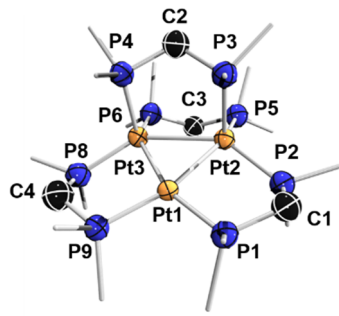


Abbildung 36: Molekülstruktur eines Zersetzungsproduktes bei der Umsetzung von **70** mit **1** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aufgrund von unzureichender Qualität der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten kann keine Diskussion der Bindungslängen bzw. -winkel erfolgen. Aus Gründen der Übersicht sind die Kohlenstoffatome der Me-Gruppen nicht dargestellt.

Unter Verwendung von **11** konnte mit Ausnahme von **77** in keiner der Umsetzungen Spezies detektiert werden, welche im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine ^{195}Pt Kopplung aufweisen. Somit war es unter Verwendung von **11** ebenfalls bei keiner Reaktion möglich, Produkte zu isolieren oder den Signalen Spezies zuzuordnen. Versuche die Selektivität durch Variationen der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, geschlossene bzw. offene Apparaturen) zu erhöhen, waren nicht erfolgreich. In Kontrollexperimenten zeigen die dinuklearen Pt-Phosphankomplexe **76** und **77** eine selektive Reaktion bei der Umsetzung mit DurBCl_2 (siehe Schema **29**). Die erhaltenen spektroskopischen Daten stehen dabei in Übereinstimmung mit dem bekannten Komplex $[\text{Pt}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}_2(\text{BDur})]$ (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Bei Umsetzungen von **76** und **77** mit DurBCl_2 erhaltene NMR-spektroskopische Daten

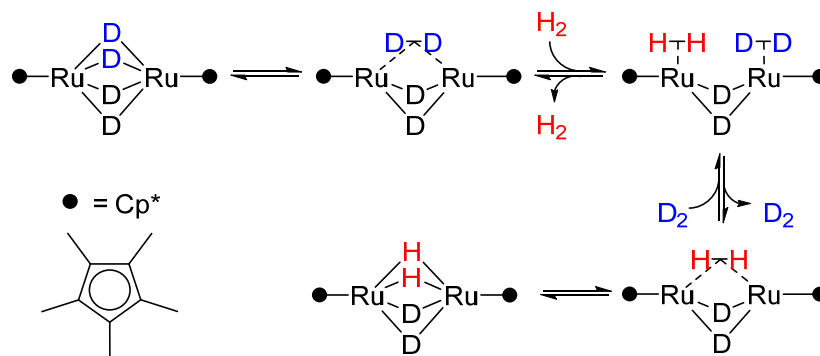
Komplex	R	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]
$[\text{Pt}_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)_2\text{Cl}_2(\text{BDur})]^{[116]}$	Ph	3.64 ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2900$ Hz)
$[\text{Pt}_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)_2\text{Cl}_2(\text{BDur})]$ (76)	<i>p</i> CF ₃	5.03 ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2858$ Hz)
$[\text{Pt}_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)_2\text{Cl}_2(\text{BDur})]$ (77)	CH ₂ Cy	4.30 ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2898$ Hz)

2.7 Umsetzung von Dihydroboranen mit dinuklearen Polyhydridkomplexen

Clusterverbindungen stellen durch ihre strukturelle Vielfalt, der Fähigkeit zu Multielektronentransferprozessen, als auch durch die Bildung verschiedener Bindungsmodi ein interessantes Forschungsgebiet dar.^[190]

In Analogie zu Multimetall-Systemen wie Nanopartikeln oder Metalloberflächen, ermöglichen Übergangsmetallcluster neben Elektronentransferreaktionen auch die mehrfache Koordination von Substraten bei der Aktivierung, was als vorteilhaft gegenüber verwandten

monometallischen Komplexen angesehen wird.^[190b, 191] Zusätzlich interagieren Metallatome in Clustern oft durch Kooperativität mit einem Substrat und erleichtern dadurch die Aktivierung von Substraten.^[191-192] Dies ermöglicht nicht nur effiziente und einzigartige organische Transformationen durch die synergistische Zusammenarbeit der Metallzentren,^[193] sondern auch die Aktivierung und Funktionalisierung von chemisch inerten Verbindungen. Diese Eigenschaften führen in der organischen Synthese zu einem erhöhten Interesse an diesen Komplexen.^[191b, 194] Carbonylcluster wurden im Bereich der Clusterkomplexe intensiv untersucht und stellen aufgrund der großen strukturellen Vielfalt und zahlreicher potentieller Anwendungen, eine der bekanntesten organometallischen Verbindungsklassen dar.^[190] Im Vergleich dazu ist nur eine geringe Anzahl an Untersuchungen von Metallclustern ohne Carbonyl-Liganden wie z.B. Metallpolyhydridkomplexen durchgeführt worden.^[190a] Dies ist zum einen auf die Instabilität und zum anderen auf die limitierten Darstellungsmöglichkeiten solcher Verbindungen zurückzuführen.^[190b] Polyhydridcluster sollten aufgrund der erhöhten Elektronendichte am Metallzentrum im Vergleich zu den Carbonylanaloga reaktiver gegenüber der OA von Substraten sein und somit geeignete Kandidaten für Multimetallkatalyse darstellen.^[190b] Für die Reaktivität des Cluster ist die Art und Anzahl der Metallatome, die den Cluster aufbauen^[194b, 195] entscheidend, da diese unter anderem von der Anzahl der Elektronen, welche transferiert werden können, abhängt. Zusätzlich dazu haben die stabilisierenden Liganden einen signifikanten Einfluss auf die Reaktivität der polynuklearen Komplexe.^[190a] 1988 beschrieb SUZUKI ET AL. die Synthese des dinuklearen Rutheniumkomplexes $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*]$ (**80**).^[196] Dieses System stellt den ersten Vertreter einer Komplexklasse dar, in welchem zwei Metallzentren nur über vier verbrückende Hydride miteinander verknüpft sind und neben den Cp^* -Liganden ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$) keine weiteren Phosphan- oder Arsen-Liganden aufweist.^[196]

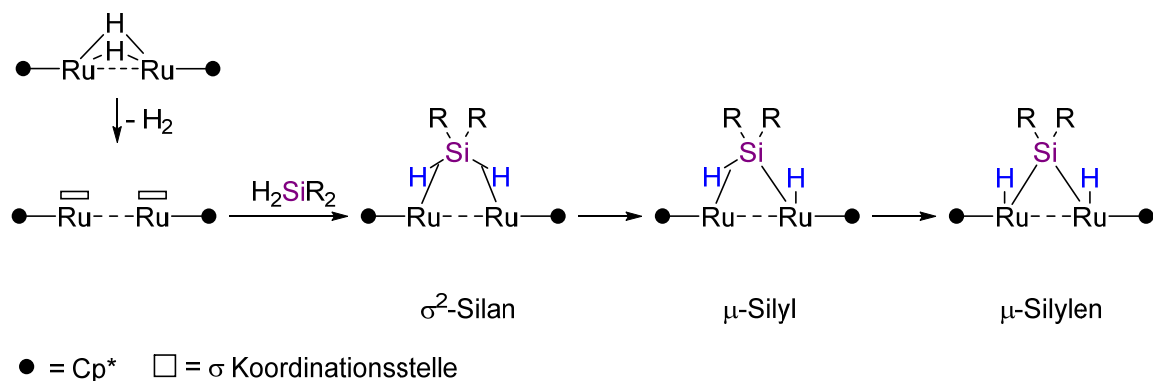


Schema 31: Austauschreaktion von Deuterium mit Wasserstoff des zu **80** isotopomeren D_4 -Komplexes.^[190b, 194c]

Sowohl die Bestimmung des T_1 - (500 MHz, 193 K, 2.28 s) als auch des J_{HD} -Wertes führte zur Klassifizierung als Polyhydridkomplex.^[190b] In der Festkörperstruktur von **80** beträgt der Ru–Ru-Abstand 2.463(1) Å und liegt somit in einem Bereich (2-3 Å), wo kooperative Effekte, das heißt die Aufteilung in Koordinations- und Aktivierungszentrum, möglich sein sollte.^[190b, 197] Zusätzlich zeigt die Umsetzung des isotopomeren D₄-Komplexes von **80** mit H₂-Gas den reversiblen Austausch von Deuterium mit Wasserstoff (siehe Schema **31**).^[190b, 194c]

Somit kann **80** als Vorstufe einer aktiven Spezies angesehen werden, die nach Koordination eines Substrates die Aktivierung durch Kooperativität der Metallzentren ermöglicht. In diesem Kontext führten SUZUKI ET AL. den Begriff der „Multimetall-Aktivierung“ ein, um die Reaktivität, bei der die kooperative Interaktion vieler Metallzentren mit einem Substrat erfolgt, zu beschreiben.^[190b, 194a]

An dieser Stelle seien die Reaktionen von **80** mit Silanen^[198] genannt, die unter Generierung ungesättigter Koordinationsstellen und bimettallischer Aktivierung verlaufen (siehe Schema **32**).^[198a]

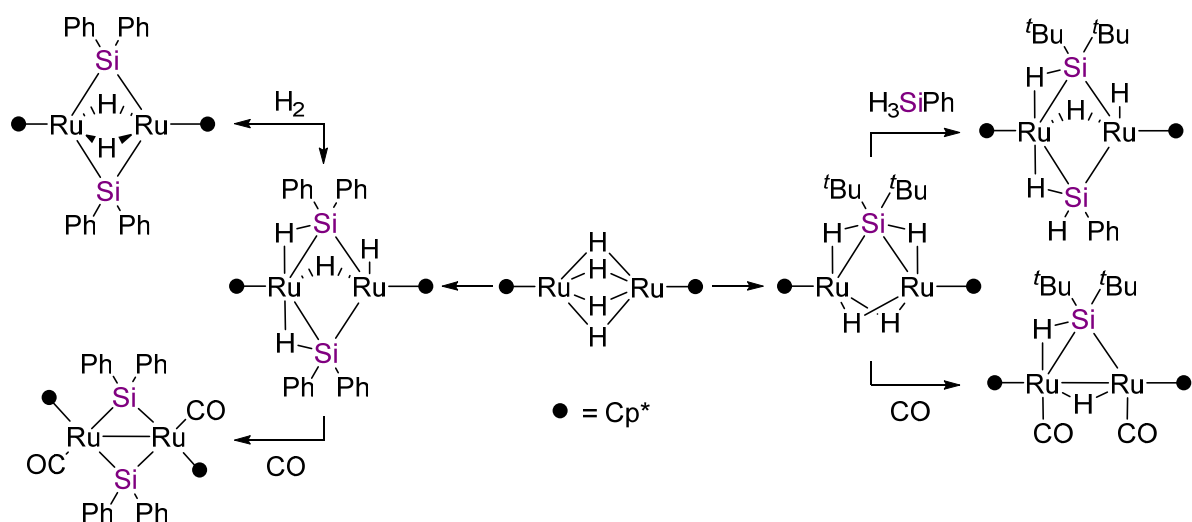


Schema 32: Beobachtete Koordination und Aktivierung von Dihydrosilanen an **80** unter Bildung von verbrückenden Silan-, Silyl-, und Silylenkomplexen.^[190b, 194a, 198a, 199]

Im Falle sterisch ungehinderter Silane werden bei einer Umsetzung mit **80** Bis(silyl)komplexe [$\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\sigma^2\text{-HSiR}_2)_2(\mu\text{-H})(\text{H})\text{RuCp}^*$] ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) erhalten, die diese Komplexklasse, neben den bekannten Beispielen von FRYZUK ET AL.^[19A] und HARROD ET AL., weiter ergänzt (siehe Schema **33** links).^[198A, 200] Im Falle sterisch anspruchsvollerer Silane wird die Bildung eines dinuklearen Mono- μ -Silan- σ^2 -Komplexes mit zwei intakten 3c2e-Bindungen beobachtet.^[198a] Eine Aktivierung des erhaltenen Mono- μ -Silan- σ^2 -Komplex zu einem Silylenkomplex wird in diesem Fall nicht beobachtet, jedoch kann die reversible OA einer σ -Si–H-Bindung^[198a] in Lösung mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Weiterhin ermöglicht sowohl die

Zugabe von CO oder eines sterisch ungehinderten Silans die vollständige OA und somit die Bildung eines Bis(silyl)komplexes (siehe Schema 33 rechts).

Im Gegensatz dazu wird bei sterisch anspruchslosen Disilanen R_2SiH_2 ($R = Et, Ph$) die OA einer Si–H-Bindung unter Bildung von Bis(silyl)komplexen bereits bei tiefen Temperaturen beobachtet. Erhitzen dieser Komplexe oder Zugabe von CO führt unter Spaltung der 3c2e-Bindungen und Dissoziation von Diwasserstoff schließlich zur Bildung von Bis(silylen)komplexen (siehe Schema 33 links). Somit scheint die Aktivierung der Silanen an **80** vom sterischen Anspruch der Substituenten am Siliciumatom abzuhängen, wobei an dieser Stelle sowohl die Silan- als auch Silylkomplexe als Intermediate zur Darstellung von verbrückenden Silylenkomplexen angesehen werden sollten.^[198a, 201]

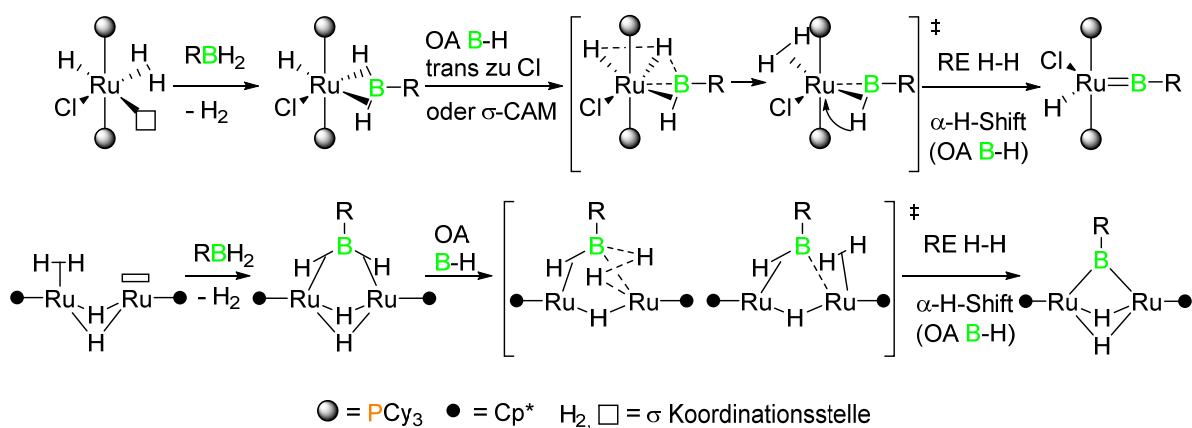


Schema 33: Isolierte und charakterisierte Komplexe aus der Umsetzung von **80** mit diversen Silanen.^[198]

Die Reaktivität von **80** gegenüber borhaltigen Substraten wurde unter anderem 2003 von FEHLNER ET AL. untersucht, wobei **80** mit $BH_3 \cdot THF$ unter Dissoziation von Diwasserstoff zum Metallaboran *nido*-1,2- $[(Cp^*RuH)_2B_3H_7]$ reagiert.^[202] Durch Zugabe von weiteren Äquivalenten $BH_3 \cdot THF$ zu *nido*-1,2- $[(Cp^*RuH)_2B_3H_7]$ kann zudem die Erweiterung des Clusters zu *nido*-1,2- $[(Cp^*Ru)_2(\mu-H)B_4H_9]$ (**81**) beobachtet werden.^[203] SUZUKI ET AL. realisierte die Synthese eines dreifach verbrückenden Borylenkomplexes $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-BOEt)]$ ^[204] ausgehend vom trinuklearen Analoga $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2]$ ^[205] zu **80**, wobei die erhaltenen Messdaten in Übereinstimmung zu Borylenkomplexen von BRAUNSCHWEIG ET AL.^[206] und FEHLNER ET AL.^[207] stehen. Somit scheint bei Umsetzung borhaltiger Substrate mit **80** sowohl die Darstellung von Metallaboranen als auch definierten Borylenkomplexen möglich zu sein.^[204, 208] Beide Komplexklassen weisen hierbei durch direkte Metall–Bor-Bindungen

gewisse Gemeinsamkeiten auf, jedoch unterscheiden sie sich in der Art der Interaktion. Im Falle von Metallaboranen basiert das Netzwerk auf nicht-klassischen, elektronenarmen Mehrzentren-Zweielektronen-Bindungen, wohingegen Borylenfragmente (BR) zu einem oder mehreren Metallzentren durch klassische, elektronenpräzise zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen (2c2e) koordinieren.^[209]

Unter Berücksichtigung dieser Vorarbeiten sollte überprüft werden, ob durch Umsetzungen von **80** mit Dihydroboranen die Darstellung von Metallaboranen oder auch Bis(borylen)komplexen in Analogie zu Bis(silylen)komplexen von SUZUKI ET AL. möglich ist. Solche Komplexe wären potentielle Intermediate, die im Anschluss unter Homokupplung zweier Borylenfragmente eine elektronenpräzise B–B-Bindung ausbilden könnten.



Schema 34: Vermutete Reaktivität von **55** und **80** gegenüber Dihydroboranen.

Ein Vergleich zwischen **55** und **80** zeigt, dass beide Komplexe eine σ -H₂-Koordination aufweisen (im Falle von **80** intermediär), was die Koordination von σ -B–H-Bindungen zulässt. Weiterhin besitzen die Komplexe mindestens einen weiteren Hydrid-Liganden, welcher die Umwandlung des Hydrides nach OA der B–H-Bindung in H₂ und dessen Dissoziation (Bei **55** am selben Metall, bei **80** am zweiten Metall) ermöglichen sollte (Schema 34)

2.7.1 Umsetzung von elektronenreicheren Dihydroboranen mit (**80**)

Daher wurden zu Beginn der Untersuchungen äquimolare Mengen von [Cp*Ru(μ -H)₄RuCp*] (**80**) und **1** oder **11** in Benzol zusammengegeben, wobei durch Verwenden von J-Young-NMR Röhren die Bildung von H₂ ($\delta^1\text{H} = 4.4$)^[210] nachgewiesen werden konnte. Die Auswertung des ¹¹B-NMR-Spektrums der Reaktionsgemische ($\delta^{11}\text{B} = 62.7$ und 25.4 (**1**), 31.7 (**11**)) gibt, mit Ausnahme des Signals bei 62.7 ppm, Hinweise auf die Bildung von Boratkomplexen.^{[30b, 31a, 44a,}

^{211]} Die Analyse des hochfrequenten Bereichs in den ¹H-NMR-Spektren untermauern diese Annahme, da anstelle des Startmaterials ($\delta^1\text{H} = -13.99$ (**80**))^[196] nur noch verbreiterte Signale ($\delta^1\text{H} = -9.04, -9.32, -7.13, -14.59$ (**1**); $-9.32, -10.40$ (**11**)) detektiert werden, die eine wasserstoffverbrückte Koordination zwischen Bor und dem Metallzentrum nahelegen. Zudem konnte der Niederschlag eines schwarzen Feststoffes beobachtet werden, welcher von der Lösung abgetrennt und in THF gelöst wurde.

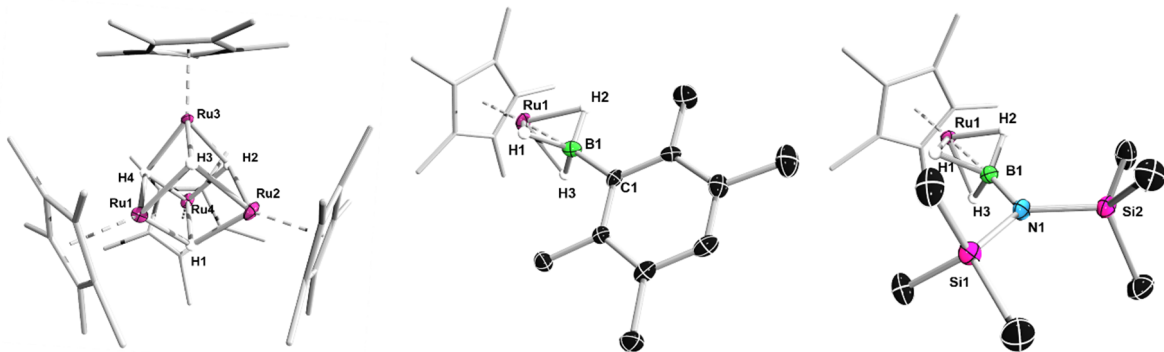
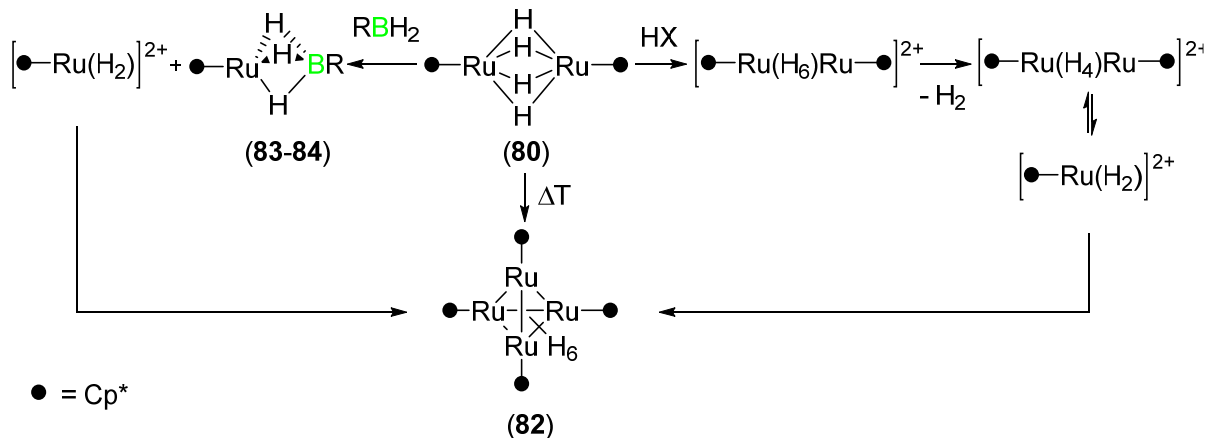


Abbildung 37: Molekülstrukturen von **82** (links), **83** (Mitte) und **84** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind in **82** nur die zentralen und in **83** und **84** nur die verbrückenden Wasserstoffatome dargestellt. Die Kohlenstoffatome der Cp*-Liganden, sowie die Fehlordnung der Cp*-Liganden in **82** sind nicht abgebildet. Im Falle von **82** ist aufgrund unzureichender Qualität (erhöhte Fehlordnung der Substituenten), der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten, eine Diskussion der Bindungslängen bzw. -winkel nicht möglich.^[192a] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**83**) Ru1-B1 1.948(9), B1-C1 1.559(6), B1-H1 1.289, B1-H2 1.256, B1-H3 1.298, Ru1-H1 1.708(1), Ru1-H2 1.813, Ru1-H3 1.791(9), Ru1-B1-C1 176.02; (**84**) Ru1-B1 1.928(7), B1-N1 1.424(4), B1-H1 1.227(4), B1-H2 1.393(9), B1-H3 1.321(5), Ru1-H1 1.621, Ru1-H2 1.636(9), Ru1-H3 1.577(5), Ru1-B1-N1 176.47.

Langsames Abdampfen des Lösungsmittels dieser Fraktion lieferte Kristalle, die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eine Identifizierung dieser Spezies als $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_4\text{H}_6]$ (**82**) ermöglichte. Die durch NMR-spektroskopische Untersuchungen und Massenspektrometrie zusätzlich erhaltenen Daten stehen in Übereinstimmung mit den literaturbekannten Daten ($\delta^1\text{H} = -9.32$).^[192a] Aus der vorher abgetrennten Lösung wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand in Pentan gelöst, wobei durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels gelbe Kristalle erhalten werden konnten. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnte im Falle der Umsetzung von **80** mit **1** als auch **11** Die Konstitution im Festkörper als $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\kappa^3\text{-H}_3\text{BR})]$ (R = Dur (**83**), NTMS₂ (**84**)) identifiziert werden (siehe Abbildung 37). Zwar befinden sich die erhaltenen Ru-B-Abstände (1.948(9) (**83**), 1.928(7) (**84**)) im Bereich von Bis(σ)-Borankomplexen,^[39, 78, 84b] jedoch deuten die drei verbrückenden Wasserstoffatome und die fast lineare Anordnung (Ru-B-C1 176.02° (**83**), 176.47° (**84**)) auf die Bildung von κ^3 -Boratkomplexen hin.^[211] Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Einkristalle war eine Zuordnung der Signale in

den NMR-Spektren sowohl für **83** ($\delta^1\text{H} = -9.04$; $\delta^{11}\text{B} = 25.4$) und **84** ($\delta^1\text{H} = -10.39$; $\delta^{11}\text{B} = 31.6$) möglich, wobei die chemische Verschiebung der ^{11}B -NMR-Signale ebenfalls die Bildung von Boratkomplexen nahelegt.^[30b, 31a, 44a, 211] Die Isolierung der Komplexe zog stets eine teilweise Zersetzung nach sich, so dass für **84** eine Verifizierung der Konstitution sowohl durch Elementaranalyse als auch durch hochauflösende Massenspektrometrie nicht erfolgreich war. Zusammenfassend legen die erhaltenen Messdaten von **82-84** die Aufspaltung des dinuklearen Komplexes **80** bei der Reaktion mit **1** und **11** nahe (siehe Schema **35** links).

Eine verwandte Reaktivität konnte SUZUKI ET AL. bei der Protonierung von **80** oder von Bis(silyl)komplexen beobachten (siehe Schema **35** rechts). Wird bei letzteren durch Substitution des verbrückenden Silan-Liganden intermediär ein $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]^{2+}$ Fragment gebildet,^[201] ist die Protonierung von **80** ein mehrstufiger Prozess. Dabei wird zuerst die Bildung eines Hexahydridkomplexes $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{H})_6\text{RuCp}^*]^{2+}$ beobachtet, der sich unter Dissoziation von H_2 in den zu **80** analogen dikationischen Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{H})_4\text{RuCp}^*]^{2+}$ umwandelt. Dieser steht bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln im Gleichgewicht mit dem monokationischen 14-VE-Komplex $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]^+$, welcher sofort mit vorhandenem $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*]$ (**80**) zu tri- oder tetranuklearen Komplexen weiter reagiert.^[191b, 192a] Die abschließende Umwandlung des dikationischen Tetramers $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_4\text{H}_8]^{2+}$ in die neutrale Form **82** kann unter anderem mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ erfolgen.^[192a] Unter Verwendung von Benzol oder Toluol als Lösungsmittel kann der monokationische 14-VE-Komplex $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]^{2+}$ ebenfalls unter Bildung von Arenkomplexen weiterreagieren.^[196]



Schema 35: Beobachtete Reaktivität von **80** mit **1** und **11** (links), Säureinduzierte Bildung von höher nuklearen Clustern nach SUZUKI ET AL. (rechts).^[191b, 192a]

Weiterhin ist die Tri- bzw. Tetramerisierung ebenfalls bei Erhitzen von **80** in Lösung^[192a] oder bei sehr langsamen Reaktionen beobachtbar.^[212] Basierend auf der Motivation, durch Variation

der elektronischen und sterischen Eigenschaften des Cp-Liganden ein besseres Verständnis über die Reaktivität der Ru-Komplexe zu erhalten, veröffentlichte SUZUKI ET AL. den zu **80** analogen Komplex $[\text{Cp}^{\ddagger}\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^{\ddagger}]$ (**85**) ($\text{Cp}^{\ddagger} = 1,2,4\text{-Tritertbutylcyclopentadienyl}$).^[194c] Zwar zeigt der Komplex beim Erhitzen keinerlei Tendenz zur Bildung höhernuklearer Spezies,^[197, 212] jedoch wird durch den hohen sterischen Anspruch die Wechselwirkung zwischen den Substraten und Metallzentren deutlich verringert, sodass die sterische Stabilisierung zu einer geringeren Reaktivität von **85** führt.^[212]

Eine Umsetzung von **85** mit **1** und **11** in Benzol zeigen durch Analyse der ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren ($\delta^1\text{H} = -9.04$ (**1**), -10.36 (**11**); $\delta^{11}\text{B} = 63.9, 30.7$ (**1**), 34.0 (**11**)) wiederum die Bildung der κ^3 -Komplexe in Analogie zu **83** und **84**. Im Falle der Reaktion von **85** mit **1** konnte dieser Komplex auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse in der Festkörperstruktur weiter bestätigt werden (siehe Abbildung **38**).

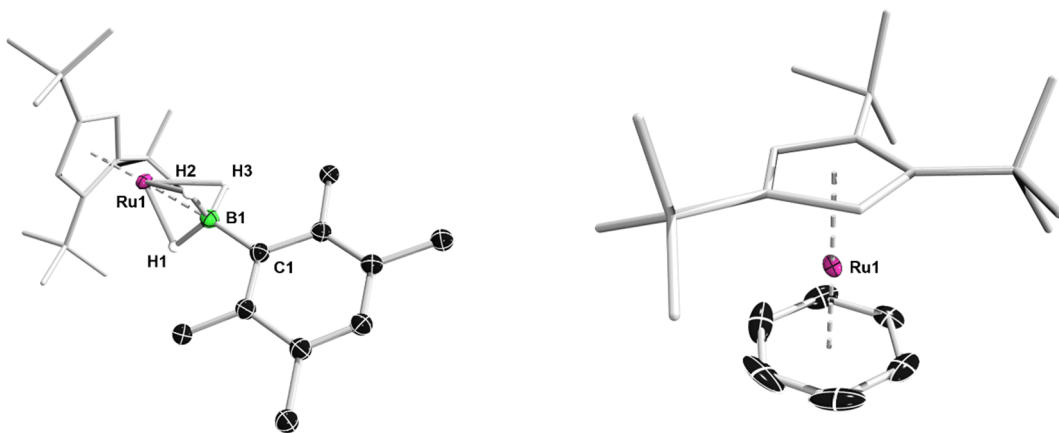


Abbildung 38: Molekülstrukturen von **86** (links) und **87** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind die Kohlenstoffatome des Cp^{\ddagger} -Liganden nicht dargestellt. Weiterhin sind in **86** nur die verbrückenden Wasserstoffatome abgebildet. Im Falle von **87** sind aus Gründen der Übersicht das Bromid-Anion sowie die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Aufgrund der Qualität der erhaltenen Messdaten ist eine genaue Analyse der Bindungslängen bzw. -winkel nicht möglich.

Neben Bildung der Boratkomplexe konnte der kationische Ru-Arenkomplex $[\text{Cp}^{\ddagger}\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{Br}$ (**87**) durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse klarer farbloser Kristalle als weiteres Produkt identifiziert werden. Sowohl im Falle von **86** als auch **87** ist die Qualität der erhaltenen Strukturdaten für eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht ausreichend. Somit ist auch bei der Umsetzung von **85** mit **1** und **11** von einer Aufspaltung des dinuklearen Startmaterials auszugehen. Womöglich durch den sterischen Anspruch des Cp^{\ddagger} -Liganden zeigt **85** entgegen der Reaktivität von **80** nicht die Bildung von tri- oder tetranuklearen Komplexen. Anstelle dessen scheint das bei der Reaktion entstehende

$[\text{Cp}^{\ddagger}\text{RuH}_2]^{2+}$ Fragment, wie bereits von SUZUKI ET AL. berichtet,^[196] mit dem verwendeten Lösungsmittel unter Bildung von $[\text{Cp}^{\ddagger}\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ zu reagieren. Somit zeigen **80** und **85**, unabhängig vom stabilisierenden Liganden am Ruthenium, dieselbe Reaktivität gegenüber **1** und **11**. Da **85** eine extrem hohe Löslichkeit sowohl in Ether als auch diversen Kohlenwasserstoffen aufweist,^[190b, 194c] war eine Isolierung der κ^3 -Komplexe in ausreichender Menge nicht erfolgreich.

Ausgehend von den Produkten **82-87** erscheint die Verwendung von Benzol als Lösungsmittel für die durchgeführten Reaktionen ungeeignet zu sein. Daher wurden die Reaktion von **80** als auch **85** mit **1** und **11** in THF wiederholt. Unter Einsatz von zwei Äquivalenten der Dihydroborane können hochselektiv die κ^3 -Komplexe dargestellt werden. Im Falle von **83** und **84** war eine Isolierung der Komplexe möglich, jedoch zeigen diese beim erneuten Lösen eine teilweise Zersetzung. Zusätzlich war bei der Umsetzung von **80** mit **1** durch Extraktion und Chromatographie des Reaktionsgemisches die Isolierung einer weiteren Spezies möglich. Dieser kann im ^{11}B -NMR-Spektrum das Signal bei 62.7 ppm zugeordnet werden. Durch langsames Abdampfen der Lösung konnten wiederum gelbe Kristalle erhalten werden, die sowohl durch hochauflösende Massenspektrometrie als auch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Spezies als μ_3 - H_3BDur -verbrücketer dinuklearer Komplex $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu_3\text{-H}_3\text{BDur})]$ (**88**) identifiziert (siehe Abbildung 39).

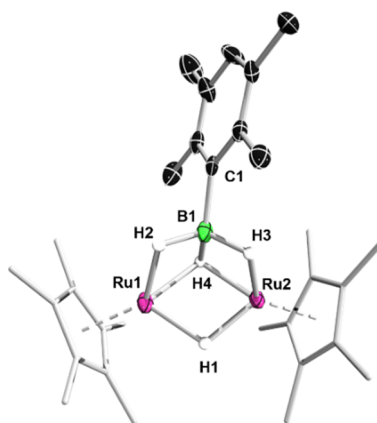
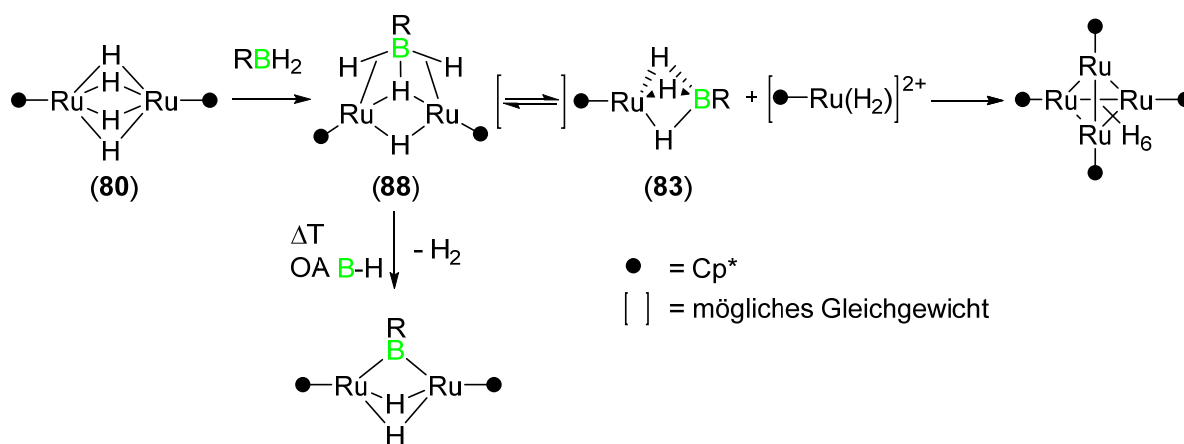


Abbildung 39: Molekülstruktur von **88** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind nur die verbrückenden Wasserstoffatome dargestellt. Weiterhin sind die Kohlenstoffatome der Cp*-Liganden nicht abgebildet. Zusätzlich ist die Fehlordnung eines Cp*-Liganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**88**) Ru1-Ru2 2.731, Ru1-B1 2.254(3), Ru2-B1 2.184(2), B1-H2 1.260, B1-H3 1.272(5), B1-H4 1.453(5), B1-C1 1.580(5), Ru1-B1-Ru2 75.93, Ru1-B1-C1 144.65, Ru2-B-C 132.94

In Kombination mit ^{11}B -NMR-Spektroskopie kann diese Spezies stets am Anfang der Reaktion von **80** und **1** detektiert werden. Diese wandelt sich jedoch im Verlauf der Reaktion bereitwillig unter Aufspaltung in Komplex **83** um. Leider konnten in dieser und weiteren Umsetzungen keine ausreichenden Mengen von **88** für eine vollständige Charakterisierung erhalten werden. NMR-spektroskopische Untersuchung einiger mechanisch getrennter Kristalle ermöglichte die Zuordnung der Signale im ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta^1\text{H} = -7.13, -14.59$; $\delta^{11}\text{B} = 62.7$).

88 könnte als dinuklearer Bis(σ)-Borankomplex angesehen werden und würde somit eines der Intermediate darstellen, das bei der Aktivierung von Dihydroboranen zu Borylenkomplexen erwartet wird. Vergleicht man diese Struktur mit den analogen Monosilan- bzw. Bis(silyl)komplexen von SUZUKI ET AL., so sind Übereinstimmungen festzustellen. Von den drei Wasserstoffatomen am RuBH_3 -Fragment weisen H2 und H3 mit durchschnittlich 1.266 Å eine kürzere und H1 mit 1.453(5) Å eine verlängerte B–H-Bindung auf. Die Abstände, mit denen das Boratom an die Ru-Zentren gebunden ist, sind mit 2.254(3) Å (Ru1) und 2.184(2) Å (Ru2) im Vergleich zu Strukturen von SABO-ETIENNE ET AL., länger. Dieser verlängerte Abstand könnte durch die Koordination des Borans an zwei separate Metall-Zentren begründet werden. Der erhaltene Ru–Ru-Abstand mit 2.731 Å ist länger als in **80** und die flankierenden Cp^* -Liganden weisen wie im Bis(silyl)-^[198b] oder Eisen-mono(silan)komplex^[193] keine parallele, sondern eine leicht gegeneinander gekippte Anordnung auf.

Da **88** bei jeder Umsetzung von **80** und **1** detektiert werden kann, sollte überprüft werden, ob durch Erhitzen der Reaktionslösung in Analogie zu den σ^2 -Silankomplexen von SUZUKI ET AL.,^[190b, 194a, 198] eine doppelte oxidative Addition der B–H-Bindungen stattfindet und somit die Bildung eines Borylenkomplexes ermöglicht (siehe Schema **36**).



Schema 36: Vermutete Reaktivität von **80** gegenüber **1** in THF unter Berücksichtigung der isolierten Spezies.

Somit wurden in den nächsten Untersuchungen **1** oder **11** mit **80** im Verhältnis 1:1 in THF umgesetzt. Bereits nach 20 Minuten bei Raumtemperatur ist bei der Umsetzung von **80** mit **1**

sowohl ein Umsatz zum κ^3 -Komplex (**83**) als auch **88** feststellbar. Bei der Umsetzung mit **11** wird ausschließlich der κ^3 -Komplex (**84**) detektiert. Erhitzt man das Reaktionsgemisch für mehrere Stunden auf 60 °C, so sind neue Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum detektierbar ($\delta^{11}\text{B} = 127.4$, $\delta^1\text{H} = -12.28$ (**1**); $\delta^{11}\text{B} = 91.5$, $\delta^1\text{H} = -13.17$ (**11**)). Die chemische Verschiebung der neuen ^{11}B -NMR-Signale zum niederfrequenten Bereich weist auf die Bildung von Borylenkomplexen hin. Erhitzen der Reaktionslösungen für weitere drei Tage bei 60 °C fördert laut ^{11}B -NMR-Spektroskopie die Bildung dieser Spezies. Nach einigen Variationen in der Aufarbeitung war eine Isolierung der gewünschten Spezies möglich. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnte die Bildung der Borylenkomplexe neben NMR-Spektroskopie und hoch auflösender Massenspektrometrie weiter bestätigt werden (siehe Abbildung 40).

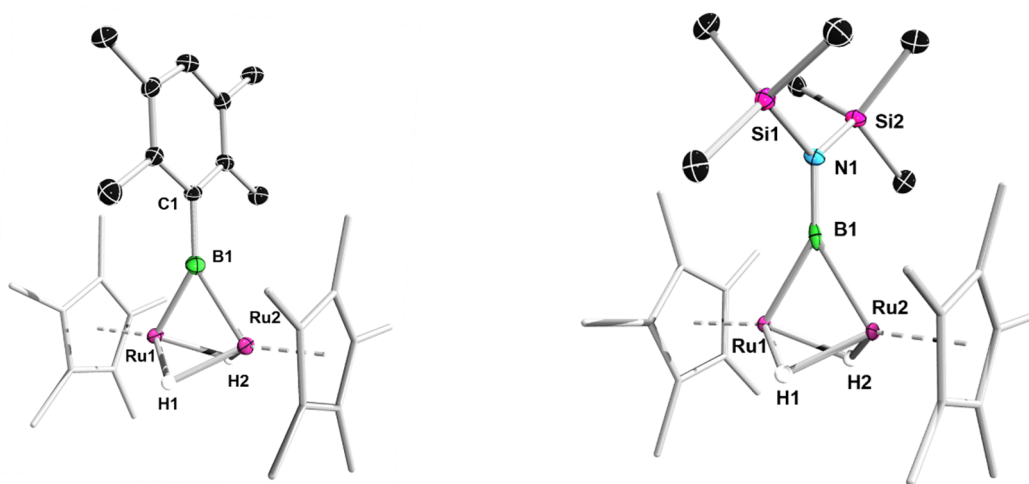


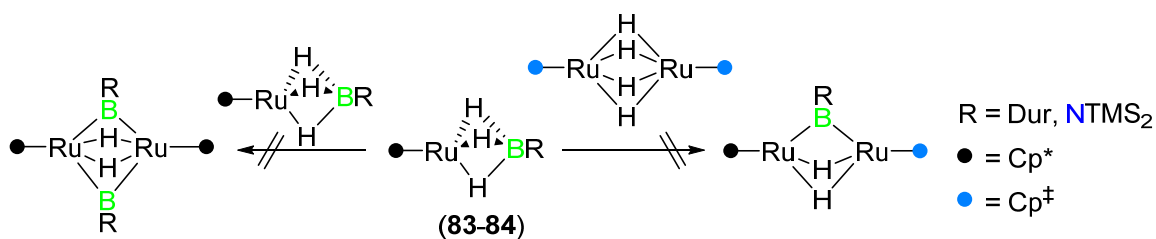
Abbildung 40: Molekülstrukturen von **89** (links) und **90** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind nur die verbrückenden Wasserstoffatome dargestellt. Die Kohlenstoffe der Cp*-Liganden sind nicht abgebildet. Im Falle von **89** wurden die Ru-H-Bindungen auf einen Wert fixiert, weswegen eine Diskussion dieser Bindungen entfällt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**89**): Ru1–Ru2 2.4220(5), Ru1–B 2.049(4), Ru2–B 2.047(4), B–C1 1.538(5); Ru1–B–Ru2 53.8(1). (**90**) Ru1–Ru2 2.434(1), Ru1–B 2.110(7), Ru2–B 2.095(7), B–N 1.421(8); Ru1–H1 1.661, Ru1–H2 1.643, Ru2–H1 1.591, Ru2–H2 1.675 Ru1–B–Ru2 54.3(2).

In den Festkörperstrukturen koordiniert das Borylenfragment verbrückend zwischen beide Ru-Zentren, wobei die erhaltenen Bindungslängen (Ru1–B 2.049(4) Å, Ru2–B 2.047(4) Å (**89**), Ru1–B 2.110(7) Å, Ru2–B 2.095(7) Å (**90**)) in Übereinstimmung mit di-^[213] und trinuklearen^[209a] carbonyl- und trinuklearen hydridverbrückten^[204] Ru-Borylenkomplexen stehen. Die flankierenden Cp*-Ringe stehen in **89** und **90** parallel zueinander und orthogonal zum Ru–Ru-Vektor. Das Borylenfragment koordiniert in die resultierende Koordinationsstelle, wobei sich die Substituenten ebenfalls parallel zu den Cp*-Liganden ausrichten. Die

Ru–Ru-Abstände (Ru1–Ru2 2.4220(5) Å (**89**), 2.434(1) Å (**90**)) stehen in Übereinstimmung mit dem bekannten CO-Komplex [$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_2(\text{CO})$] (Ru1–Ru2 2.444(1) Å).^[214] Letztere Verbindung ermöglicht zusätzlich einen Vergleich der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten ($\delta^1\text{H} = -13.76$), wobei die Signale für **89** ($\delta^1\text{H} = -12.28$) und **90** ($\delta^1\text{H} = -13.17$) eine Übereinstimmung zeigen. Die ^{11}B -NMR-Signale von (**89**) ($\delta^{11}\text{B} = 127.4$) und (**90**) ($\delta^{11}\text{B} = 91.5$) sind durch einen Abgleich mit dem durch BRAUNSCHWEIG ET AL. dargestellten dinuklearen Borylen-Komplex [$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BNTMS}_2)$] (**90**) ($\delta^{11}\text{B} = 105.9$)^[215] im erwarteten Bereich. Der Versuch, **89** und **90** in größeren Mengen darzustellen, war in allen Fällen nicht erfolgreich und führte bei den meisten Variationen der Reaktionsbedingungen zu Ausbeuten unter 5%. Ebenso waren die Reaktionen in größeren Maßstäben selten reproduzierbar, welches oft in der Bildung nicht identifizierbarer Spezies endete.

Reaktionen von **89** und **90** mit 3,3-Dimethylbuten sowie 2-Butin führte zu keiner Umsetzung und Abstraktion der verbrückenden Hydride. Versuche, gemischte Bis(borylen)komplexe durch die äquimolare Umsetzung von **83** mit **84** darzustellen, führten laut ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren lediglich zur erneuten Bildung von **89** bzw. **90** (siehe Schema 37).

Bei der Umsetzung von **83** und **84** mit **85** konnten zwar im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale detektiert werden, die für Borylenkomplexe der Konstitution [$\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2(\mu_2\text{-BR})\text{RuCp}^\ddagger$] in Frage kommen, jedoch war eine Isolierung und Charakterisierung aufgrund der hohen Löslichkeit nicht erfolgreich.^[190b, 194c]



Schema 37: Versuchte Darstellung von Bis(borylen)komplexen (links) und Borylenkomplexen mit verschiedenen Cp-Liganden (rechts).

In Analogie zu Arbeiten von SUZUKI ET AL., erfolgte im Anschluss eine Umsetzung von **89** und **90** mit CO.^[198] Im Falle von **90** ist eine sofortige und selektive Reaktion beobachtbar, wobei neben der Dissoziation von Diwasserstoff ($\delta^1\text{H} = 4.4$)^[210] im ^1H -NMR-Spektrum auch der Abbau des Signals von **90** ($\delta^1\text{H} = -13.17$; $\delta^{11}\text{B} = 91.5$) zugunsten des bekannten Komplexes **91** ($\delta^{11}\text{B} = 105$)^[215] detektiert werden kann. Durch Erhalt von Kristallen und anschließender Einkristall-Röntgenstrukturanalyse kann diese Reaktion neben hochauflösender Massenspektrometrie weiter bestätigt werden (siehe Abbildung 41). In der Festkörperstruktur

verbleibt das Borylen in der verbrückenden Position zwischen den Ru-Zentren. Weiterhin findet die Verbrückung anstelle von zwei Hydriden nunmehr über einen verbrückenden CO-Liganden statt, wobei zusätzlich jedes Ru-Zentrum ein terminales CO orthogonal zur Ru1-B1-Ru1' bzw. Ru1-C1-Ru1' Fläche koordiniert, die zueinander anti stehen. Dieses Strukturmotiv wurde bereits bei analogen Eisen-Borylenkomplexen beobachtet.^[216] Die Bindungsabstände der verbrückenden Borylen- (Ru1-B1 2.121 Å) und Carbonyl-Liganden (Ru1-C1 1.841(3) Å) sind mit Verbindungen in der Literatur vergleichbar.^[213, 216-217] Der Bindungsabstand zwischen den Ru-Zentren (Ru1-Ru1' 2.7565(7) Å) zeigt dabei ebenfalls eine Übereinstimmung mit literaturbekannten Systemen^[213] und liegt im Bereich von Ru–Ru-Einfachbindungen.^[218]

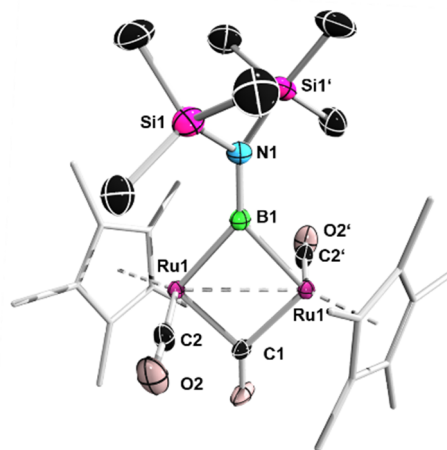


Abbildung 41: Molekülstruktur von **91** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Kohlenstoffatome der Cp*-Liganden sind zugunsten der Übersicht nicht dargestellt. Die durch Symmetrie generierten Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**91**) Ru1-Ru1' 2.7565(7), Ru1-B1 2.121, Ru1-C1 1.841(3), Ru1-C2 2.014, B1-N1 1.417, Ru1-B1-Ru1' 49.5, Ru1-C1-Ru1' 86.3, C2-Ru1-Ru1'-C2' 175.21 ergänzende NMR-Spektroskopische Daten wurden bereits von BRAUNSCHWEIG ET AL. veröffentlicht.^[215]

Bei der Umsetzung von **89** mit CO bei Raumtemperatur konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum nur eine langsame und unselektive Reaktion detektiert werden. Erhitzt man das Reaktionsgemisch unter CO-Atmosphäre auf 60 °C, kann die Bildung neuer Spezies beobachtet werden ($\delta^{11}\text{B} = 157.4, 30.8, 19.3, 1.8$), welche mit der Abnahme des Signals von **89** einhergeht. Im Anschluss konnte jedoch keines der Produkte isoliert werden.

SUZUKI ET AL. verwies bei seinen Untersuchungen darauf, dass bei der Reaktion von **80** mit diversen Silanen die Substituenten neben dem sterischen Anspruch^[198a] auch einen Einfluss auf die energetische Lage der $\sigma^*(\text{Si-H})$ -Orbitale ausüben.^[201] So erhöhen elektronenziehende

Substituenten wie Ph die Rückbindung der Ru-d- in die $\sigma^*(\text{Si-H})$ -Orbitale, was die Bildung von Ru–Si-Bindungen ermöglicht. Elektronenschiebende Substituenten wie Ethyl-^[194a] oder ^tBu-Gruppen^[198a] haben einen gegenläufigen Effekt, was durch die Bildung des stabilen Monosilankomplexes $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\sigma^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)]$ bestätigt wird.

2.7.2 Umsetzung von elektronenärmeren Dihydroboranen mit (80)

Um diesen Effekt des Substituenten auch bei Dihydroboranen zu untersuchen, wurden weitere Umsetzungen unter Verwendung der *in situ* generierten elektronenärmeren Dihydroborane ausgehend von $\text{Li}[\text{PfbH}_3]$ (**5**) und $\text{Li}[\text{mFXylBH}_3]$ (**6**) durchgeführt.

Erhitzt man, nach Zugabe einer äquimolaren Menge der *in situ* hergestellten Dihydroborane von **5** oder **6** zu **80**, das Reaktionsgemisch, so werden neben Signalen im niederfrequenten Bereich ($\delta^{11}\text{B} = 119.1$ (**5**), 113.3 (**6**)), welche die Bildung von Borylenkomplexen vermuten lässt, in den ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren weitere Signale detektiert, die insgesamt auf eine unselektive Reaktion hinweisen.

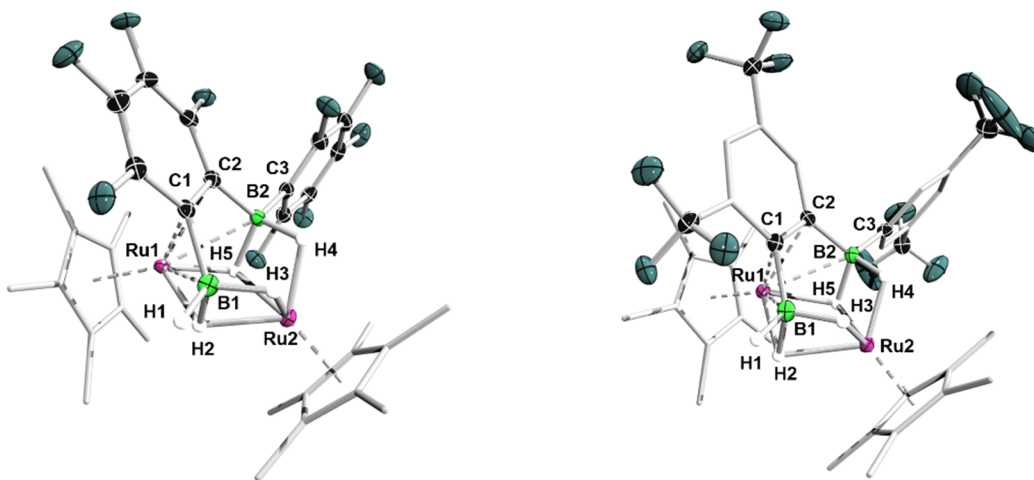


Abbildung 42: Molekülstrukturen von **92** (links) und **93** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind die Kohlenstoffatome der Cp*-Liganden nicht dargestellt. Weiterhin sind nur die verbrückenden Wasserstoffatome abgebildet. Im Falle von **93** sind die Kohlenstoffatome der mFXyl-Substituenten nur teilweise dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**92**) Ru1–Ru2 2.9485(7), Ru1–C1 2.246(2), Ru1–C2 2.233(3), Ru1–H2 1.72(3), Ru1–H5 1.75(2), Ru2–H3 1.70(2), Ru2–H2 1.88(2), Ru2–H5 1.98(3), Ru2–H4 1.68(3), B1–C1 1.558(3), B1–H1 1.22(2), B1–H2 1.47(2), B1–H3 1.24(2), C1–C2 1.454(3), B2–C2 1.568(2), B2–H5 1.36(2), B2–H4 1.26(3), B1–C1–C2 119.9(2), C2–B2–C3 122.3(2); (**93**) Ru1–Ru2 2.9513(6), Ru1–B1 2.366(4), Ru1–H2 1.87(4), Ru1–C1 2.234(4), Ru1–C2 2.282(3), Ru2–B1 2.375(4), Ru2–H2 2.07(4), Ru2–H5 1.87(6), Ru2–H3 1.66(4), Ru2–H4 1.65(4), C1–C2 1.445(5), B1–H1 1.10(4), B1–C1 1.557(6), B1–H3 1.27(5), B2–H5 1.40(6), B2–H4 1.25(4), B2–C3 1.583(6).

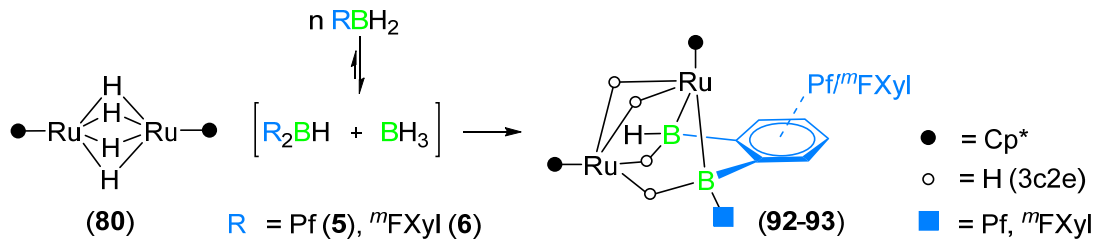
Durch langsames Abdampfen Pentan-haltiger Lösungen der Reaktionsgemische, können sowohl bei Umsetzungen von **5** und **6** vereinzelt rot orangene Kristalle erhalten werden. Diese

wurden mechanisch vom Rest des Reaktionsgemisches getrennt und anschließend durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht (siehe Abbildung 42).

Dabei konnten die Komplexe als *nido*-1,2-[(Cp**Ru*)₂(μ₂-H₃B{C₆F₄}BH₂(Pf))] (**92**) und *nido*-1,2-[(Cp**Ru*)₂(μ₂-H₃B{(1,3-(CF₃)₂C₆H₂}BH₂(^{*m*}FXyl))] (**93**) identifiziert werden.

In den Festkörperstrukturen von **92** und **93** sind neben zwei Ru-Zentren auch zwei Boratome detektierbar. Die dabei entstehende B–B-Achse steht in diesen Strukturen orthogonal auf dem Ru–Ru-Vektor. Der Bindungsabstand zwischen den Ru-Zentren (2.9848(5) Å (**92**), 2.9513(6) Å (**93**)) ist im Vergleich zu in den vorher beschriebenen Komplexen **88-91** länger und befindet sich im Bereich eines strukturanalogen *nido*-Clusters [(Cp**RuH*)_{2-4,5}-C₂B₂H₄] (2.9420(5) Å).^[219] Die Ru-Zentren nehmen in Bezug auf die B1-C1-C2-B2-Ebene sowohl eine apikale (Ru1) als auch eine äquatoriale (in der B1-C1-C2-B2-Ebene) (Ru2) Position ein. Der Abstand des apikalen Ru-Atom (Ru1) zu den Kohlenstoffatomen des verbrückenden Substituenten (Ru1-C1 2.246(2) Å, Ru1-C2 2.233(3) Å (**92**), Ru1-C1 2.234(4) Å, Ru1-C2 2.282(3) Å (**93**)) stimmt mit den Bindungsabständen von *nido*-1,2-[(Cp**RuH*)_{2-4,5}-Me₂-4,5-C₂B₂H₄] (Ru1-C1 2.2108(19) Å, Ru1-C2 2.220(2) Å)^[219] und anderen^[220] überein, sodass **92** und **93** als *nido*-Cluster angesehen werden sollten.

FEHLNER ET AL. zeigten, dass bei der Umsetzung von *nido*-1,2-[(Cp**Ru*)₂(μ-H)₂B₃H₇] mit diversen Alkenen und Alkinen eine intermolekulare Umwandlung zu Metallacarboranen unter Dissoziation von BH₃ und Insertion des Alkins möglich ist. Dabei wurde auch das isostrukturelle *nido*-Metallacarboran dargestellt. Die einzelnen Mechanismen zur Darstellung von *nido*-1,2-[(Cp**Ru*)₂(μ-H)₂B₃H₇],^[202, 221] als auch die Insertion von Alkinen unter Bildung von Metallacarboranen wurde beschrieben.^[219-220] Somit könnte im Falle der Umsetzung von **80** mit **5** oder **6** keine inter- sondern intramolekulare Aktivierung der *ortho*-Position des Substituenten am Boran vermutet werden, die zur Bildung einer B1-C1-C2-B2-Brücke im Metallacarboran führt. Befinden sich beide CF₃-Gruppen in der Ausgangsverbindung **6** in Bezug auf das Boratom in der *meta*-Position, so ist dies in Struktur **93** nur für B2 gegeben, wohingegen in Bezug auf B1 der verbrückende Substituent sowohl in *ortho*- als auch *para*-Position CF₃-Gruppen aufweist. Dieses Substitutionsmuster ist dann sinnvoll, wenn **6** vor der Koordination zu ^{*m*}FXyl₂BH isomerisiert, und als dieses zusammen mit einem Äquivalent BH₃ an **80** koordiniert (siehe Schema 38).



Schema 38: Vermutete Reaktivität und Bildung von Metallacarboranen bei der Reaktion von **80** mit **5** und **6**.

Da von **5** eine ähnliche Reaktivität erwartet wird, sollte im Anschluss eine intramolekulare C–H- bzw. C–F-Aktivierung zur Bildung von **92** oder **93** führen. Dass eine Aktivierung bei der zum Bor stehenden *ortho*-Position möglich ist, konnte durch diverse Untersuchungen am Beispiel von Pf-substituierten Boranen belegt werden.^[108, 222]

In einer weiteren Reaktion wurde **80** mit 5 Äquivalenten von **6** umgesetzt und das Reaktionsgemisch im Anschluss erhitzt. Darauf folgend konnten im ^{11}B -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches neben Signalen im Bereich von -5 bis 60 ppm zusätzlich schwache Signale im niederfrequenten Bereich des Spektrums detektiert werden ($\delta^{11}\text{B} = 112.6, 130.1$), welche die Bildung von Borylenkomplexen vermuten lässt. Bei der anschließenden Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnten tief rote Kristalle durch mechanische Trennung isoliert werden.

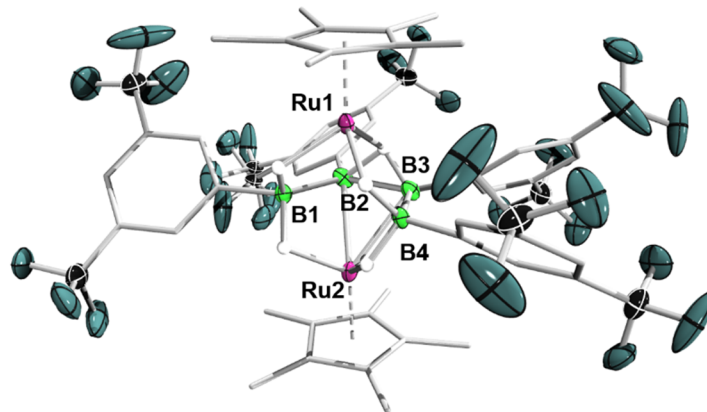


Abbildung 43: Molekülstruktur von **94** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind nur die verbrückenden Wasserstoffatome dargestellt. Die Kohlenstoffatome der Cp*-Liganden, Fehlordnungen der CF₃-Gruppen und das Gegenion [Li(THF)₄] sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**94**) Ru1–Ru2 3.676, Ru2–B1 2.426, Ru2–B2 2.375(4), Ru2–B3 2.365(4), Ru2–B4 2.400, Ru1–B1 2.414, Ru1–B2 2.360(4), Ru1–B3 2.394(4), Ru1–B4 2.421, B1–B2 1.709(5), B2–B3 1.798(6), B3–B4 1.698(5); B1–B2–B3 112.1(3), B2–B3–B4 110.6(3).

Das Vermessen der erhaltenen Kristalle mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab dabei den Komplex [Li(THF)₄][(Cp*₂Ru)₂(B^mFxyl)₄H₅] (**94**). Entgegen der Strukturen **92** und **93** weist **94**, basierend auf einem Li-Kation in der Einheitszelle, eine negative Ladung auf (siehe

Abbildung 43). Zusätzlich stehen zwei Ru-Atome in der axialen Position *trans* zueinander, wobei der erhaltene Bindungsabstand (3.676 Å) im Vergleich zu *nido*-1,2-[(Cp*Ru)₂(μ-H)B₄H₉] von FEHLNER ET AL., in welchen die Ru- Zentren eine *cis*-Konfiguration einnehmen (Ru-Ru 2.8527(4) Å), deutlich verlängert ist. Weiterhin werden vier ^mFXylB-Fragmente in der Struktur detektiert, welche die äquatorialen Positionen im Komplex einnehmen. Wie im Falle des Metallaborans [(Cp*Cr)₂B₄H₈] kann die Struktur demnach von einer pentagonalen Bipyramide unter Wegnahme eines äquatorialen B-Fragmentes abgeleitet werden,^[223] die verbrückenden Wasserstoffe nehmen dabei die für *nido*-Cluster-Strukturen übliche Position an der „offenen“ Seite ein.^[223] Somit sollte **94** an dieser Stelle ebenfalls als ein *nido*-Cluster angesehen werden.

In einem Vergleich der B–B-Bindungslängen von **94** mit isostrukturellen M₂B₄-Komplexen anderer Metalle [(Cp*Ta)₂B₄H₁₀],^[224] [(Cp*Cr)₂B₄H₈],^[223, 225] [{Cp*M(CO)}₂(μ-H)₂B₄H₄] (M = Cr, Mo),^[226] [(Cp*Re)₂B₄H₈],^[227] sind Übereinstimmungen feststellbar (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Übersicht über die B–B-Bindungslängen in **93** und isostrukturellen Komplexen.

Komplex	B1–B2 [Å]	B2–B3 [Å]	B3–B4 [Å]
94	1.709(5)	1.798(6)	1.698(5)
81	1.831(8)	1.784(11)	1.805(9)
[(Cp*Ta) ₂ B ₄ H ₁₀]	1.70(2)	1.93(3)	1.71(3)
[(Cp*Cr) ₂ B ₄ H ₈]	1.75(3)	1.75(3)	1.61(3)
[(Cp*Re) ₂ B ₄ H ₈]	1.74(4)	1.94(5)	1.64(4)

Ein Vergleich der Bindungslängen von **94** mit **81** zeigt, dass mit Ausnahme der internen B2–B3-Bindung die Abstände zwischen den Boratomen verkürzt sind.

Nachfolgend konnte die Konstitution von **94** durch hochauflösende Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie weitergehend bestätigt werden. Eine Integration der im ¹H-NMR-Spektrums erhaltenen Signale im hochfrequenten Bereich (δ¹H = -9.64, -8.31, -6.69) bestätigt die Anwesenheit von 5 Hydriden, die ebenfalls in der Festkörperstruktur von **94** lokalisiert werden konnten. Somit kann die gesamte Struktur tatsächlich als [Li(THF)₄][(Cp*Ru)₂(B^mFxyl)₄H₅] angesehen werden.

Neben der Isolierung des anionischen Komplexes **94**, konnten durch langsames Abdampfen der abgenommenen benzolischen Lösung zwei weitere Komplexe durch Co-Kristallisation erhalten werden, wobei im Falle von **96** aufgrund der geringen Qualität der aus Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen Daten, die absolute Konfiguration des

Komplexes nicht ermittelt werden kann. Sowohl **95** als auch **96** beinhalten wie **94** zwei in axialer Position *trans* zueinander stehende Cp**Ru*-Fragmente. Der Ru–Ru-Abstand ist im Falle von **95** (2.7028(8) Å) kürzer als im anionischen Komplex **94** (3.676 Å). Zusätzlich weist **95** gegenüber **94** und **96** eine Spaltung der internen B–B-Bindung (B2–B3) auf, woraus formal die Koordination zweier B₂R₂-Einheiten (B1–B2 1.732(6) Å, B3–B4 1.723(5) Å) resultiert. Die Struktur kann daher als ein eckenverknüpfter M₂B₂-Tetraeder, oder als Bis[B₂R₂]-Komplex angesehen werden (siehe Abbildung 44).^[228]

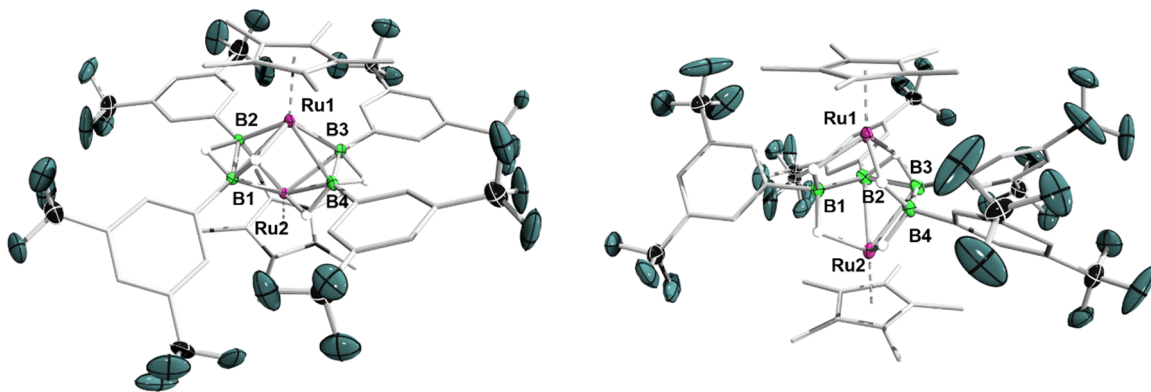


Abbildung 44: Molekülstrukturen von **95** (links) und **96** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind nur die verbrückenden Wasserstoffatome dargestellt. Die Kohlenstoffatome der Cp*-Liganden sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**95**) B1–B2 1.732(6), B3–B4 1.723(5), Ru1–B1 2.148(4), Ru1–B2 2.175(4), Ru1–B3 2.321(4), Ru1–B4 2.167(4), Ru2–B1 2.142(4), Ru2–B2 2.338(3), Ru2–B3 2.172(4), Ru2–B4 2.134(4); (**96**) Aufgrund der geringen Qualität der aus Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten kann die absolute Konfiguration des Komplexes nicht ermittelt werden.

Weiterhin wird in der Festkörperstruktur von **95** auch ein anderes Koordinationsverhalten der Hydride beobachtet. Neben verbrückenden Hydriden zwischen den Boratomen im B₂R₂-Fragment, befinden sich weitere Hydride zwischen einem der Boratome und dem Ru-Zentrum. Somit kann dieser Komplex formal als [(Cp**Ru*)₂{μ-η²:η²-B₂H₂(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₂}₂] (**95**) angesehen werden. Isostrukturelle Verbindungen konnten sowohl mit V,^[228] Nb,^[228-229] Ta,^[228, 230] sowie Mo^[231] erhalten werden, wobei auszugsweise im Falle von [(Cp**V*)₂(B₂H₆)₂] die erhaltenen Strukturdaten (V1–V2 2.787(2), V1–B1 2.296(7), V1–B2 2.302(6), V1–B2 2.284(5), V1–B2 2.302(6), B1–B3 1.735(7)) mit **95** übereinstimmen. Bei Betrachtung der Konnektivität von **96** erscheint diese identisch zu **94** zu sein, sodass **96** als neutrale Version von **94** angesehen werden könnte, jedoch ist die absolute Konstitution nicht geklärt.

Da **94** im Vergleich zu isostrukturellen Komplexen teilweise kürzere B–B-Bindungsabstände aufweist, sollte sowohl für **94** und **95** durch weiterführende quantenmechanische Untersuchungen eine genauere Analyse der vorliegenden Bindungssituation erfolgen. Für eine zusätzliche Vergleichbarkeit wurden dieselben Untersuchungen auch mit *nido*-1,2-[[Cp**Ru*]₂(μ -H)B₄H₉] (**81**) von FEHLNER ET AL. durchgeführt. Die vier ^mFXyl-Substituenten wurden hierbei durch Wasserstoffatome substituiert, um die Geometrieoptimierung zu erleichtern (siehe Abbildung 45).

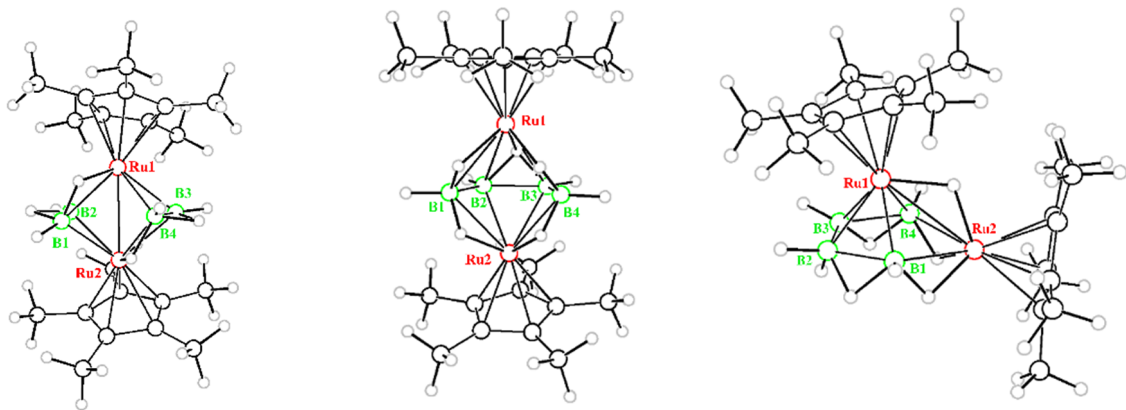


Abbildung 45: Nach der Geometrieoptimierung erhaltenen Strukturen **95** (links), **94** (Mitte) und **81** (rechts).

Die Analyse der Mayer-Bindungs-Ordnung (engl. Mayer bond order, MBO) von **94** zeigt, dass die externen B–B-Bindungen B1–B2 sowie B3–B4 mit einem Wert von 0.9 als B–B-Einfachbindung angesehen werden können. Bestätigt wird dies durch Betrachtung der höchstbesetzten Molekülorbitale (HOMO) und HOMO-1, bei denen die Elektronendichte auch auf der B–B-Bindungsachse lokalisiert ist. Entgegen dessen weist die interne B2–B3-Bindung nur einen Wert von 0.3 auf, was zu einer Einstufung als klassische 3c2e-Bindung, wie sie in Metallaboranen vorzufinden sind, führen sollte. Jedoch kann durch die Betrachtung des HOMO-6 (HOMO-2 bis HOMO-5 stellen d-Orbitale an den Ru-Zentren dar) eine beträchtliche Rückbindung der Ru-d-Orbitale in die antibindenden Orbitale der B2–B3-Bindung festgestellt werden. Diese führt sowohl zur Erniedrigung der B2–B3-Bindungs- als auch der Mayer-Bindungs-Ordnung.

Im Vergleich zu **94** weisen alle B–B-Bindungen in **95** als auch **81** eine Mayer-Bindungs-Ordnung von 0.3 bzw. 0.4 auf, was zusätzlich mit den längeren B–B-Bindungslängen und den verbrückenden Wasserstoffen zwischen den Boratomen in den Festkörperstrukturen auf klassische 3c2e-Bindungen in Metallaboranen hinweist. Somit sollte

im Falle von **95** und **81** ein in Clustern klassische Bindungssituation angenommen werden (siehe Abbildung 46).

Somit scheinen an dieser Stelle die Komplexe **94-96** zwar allesamt clusterartige Strukturen auszubilden, die mit literaturbekannten Strukturen übereinstimmen, jedoch liegen im Falle von **94** Hinweise für eine tatsächliche Bildung von B–B-Einfachbindungen vor, die auf eine erfolgreiche Dehydrokupplung der ^mFXylBH₂-Fragmente schließen lässt.

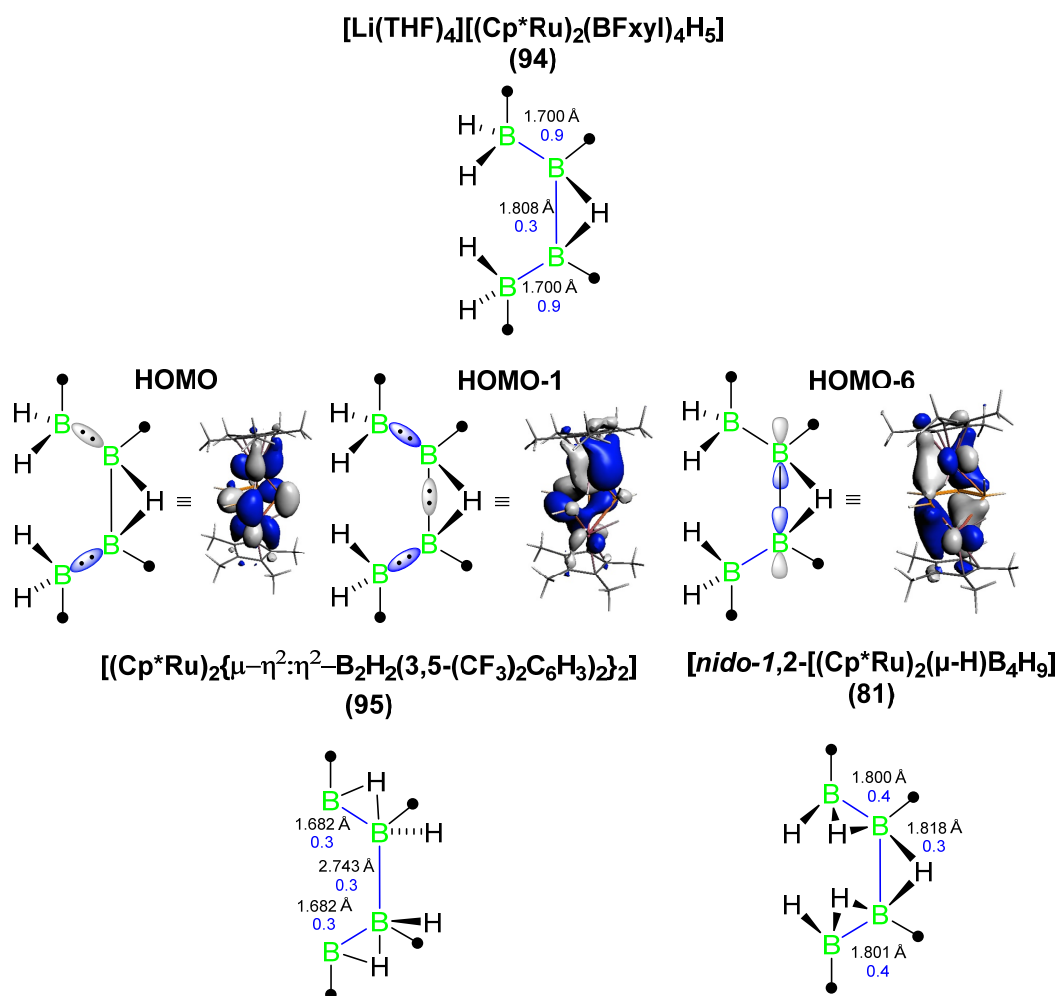


Abbildung 46: Mayer-Bindungs-Ordnung (Blau), Bindungsabstände und wichtige Molekülorbitale von **94** (B₄-Untereinheit). Oberfläche bei einem Isowert von ± 0.03 [*e a₀⁻³*]^{1/2}. Unten Mayer-Bindungs-Ordnung (Blau) und Bindungsabstände der (B₄-Untereinheit) von **95** (links) und **81** (rechts).

Zusammenfassend ist durch Einsatz von **1** und **11** und deren Umsetzung mit **80** eine Darstellung von Borylenkomplexen mit elektronenpräzisen 2c2e-Bindungen möglich. Durch die Isolierung mehrerer Intermediate konnte zum Teil ein Einblick in die ablaufenden Reaktionen erhalten werden. Eine Darstellung von Komplexen, in denen mehrere Boratomen im Komplex koordiniert sind, wurde bei **1** und **11** nicht beobachtet.

Entgegen dessen reagiert **80** mit den *in situ* generierten elektronenärmeren Dihydroboranen **5** und **6** unter Bildung clusterartiger Komplexe, die meist 3c2e-Mehrzentrenbindungen aufweisen. Neben zwei Ru-Zentren können stets zwei oder mehr Boratome in den erhaltenen Festkörperstrukturen detektiert werden. Lediglich **94** konnte isoliert und vollständig charakterisiert werden, wobei quantenmechanische Berechnungen auf die erfolgreiche Dehydrokupplung von ${}^m\text{FXylBH}_2$ unter Bildung elektronenpräziser B–B-Bindungen hinweisen.

2.8 Carbodiphosphorane und deren Koordination an ausgewählte Substrate

Der erste Vertreter der Carbodiphosphorane (CDP) wurde 1961 durch Arbeiten von RAMIREZ ET AL. in Form des Hexaphenylcarbodiphosphorans [$\{\text{Ph}_3\text{P}\}_2\text{C}$] (**97**) eingeführt.^[232] Weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse konnten im Anschluss mit verschiedenen Substituenten dargestellt und charakterisiert werden.^[233] Durch Arbeiten von FRENKING ET AL. fand eine Klassifizierung dieser Verbindungen als Carbene statt,^[234] die folglich Phosphan-stabilisierte divalente Kohlenstoff(0)-Verbindungen darstellen.^[232b, 234-235] Durch diese Klassifizierung stehen Carbodiphosphorane in Kontrast zu N-heterocyclischen Carbenen (NHC), in denen das divalente Kohlenstoffatom in der Oxidationsstufe +II vorliegt.^[235c, 236] Zwar sind Carbene und Carbodiphosphorane strukturell miteinander verwandt, jedoch weisen Carbene nur ein^[234-235, 236-237] und Carbodiphosphorane zwei freie Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoffatom auf (siehe Abbildung 47).^[234-235, 237a, 238]

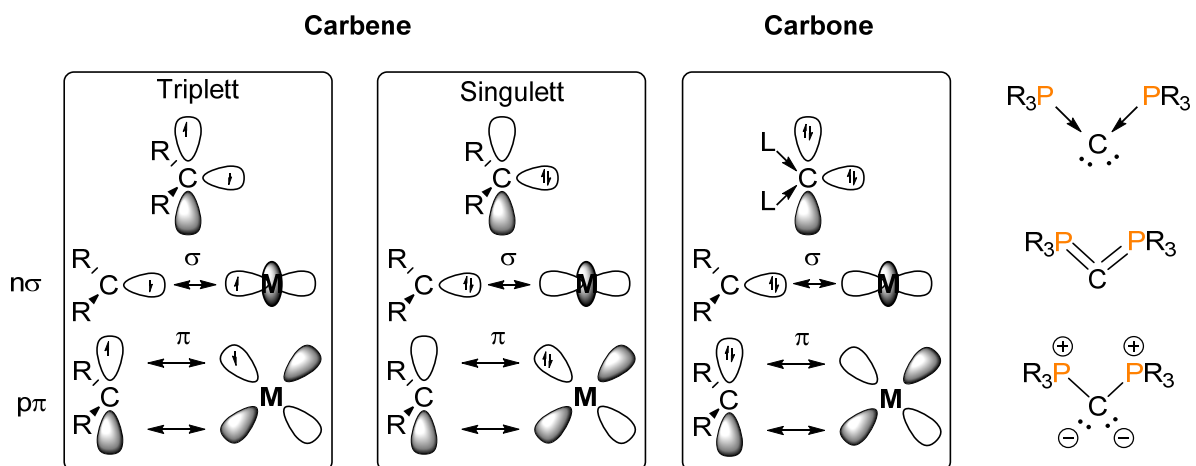


Abbildung 47: Bindungssituation in divalenten Kohlenstoffverbindungen (oben),^[239] Interaktion von divalenten Kohlenstoffverbindungen mit Übergangsmetallen (unten)^[240] und bekannte Resonanzstrukturformeln von Carbodiphosphoranen (rechts).^[233, 238a, 241]

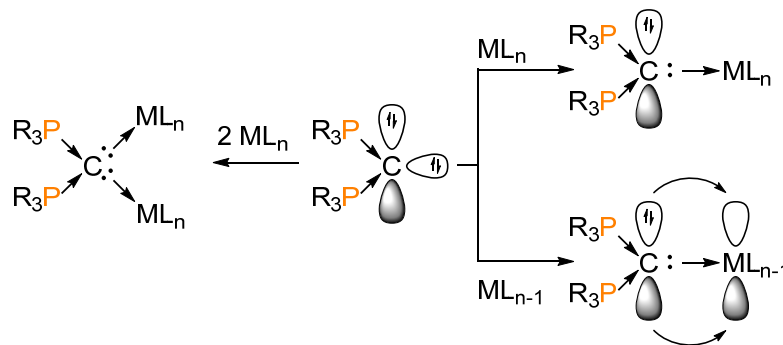
Durch quantenmechanische Berechnungen konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den beiden Elektronenpaaren im Hexaphenylcarbodiphosphoran (**97**) um das HOMO und HOMO-1 handelt, welche σ - als auch π -Symmetrie aufweisen.^[234-235, 238c, 242]

Daher befinden sich alle vier Valenzelektronen des zentralen Kohlenstoffatoms in freien Elektronenpaaren und werden nicht in die chemische Bindung einbezogen, sodass die Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen auf Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen basieren.^[232b] Carbodiphosphorane gelten als potentielle Liganden,^[243] da sie durch ihre hohe Elektronendichte am zentralen Kohlenstoffatom sowohl σ - als auch π -Elektronendonoren-Liganden darstellen, was eine Seltenheit in der Organometallchemie darstellt.^[238b] Dabei konnten ihre starken Elektronendonoreigenschaften neben den berechneten Protonenaffinitäten (PA) am zentralen Kohlenstoffatom (1.PA: 280.0 kcal·mol⁻¹, 2.PA: 185.6 kcal·mol⁻¹), ebenfalls durch den experimentell ermittelten elektronischen Tolman-Parameter ($\nu(\text{CO}) = 2032 \text{ cm}^{-1}$) identifiziert werden.^[234, 244] Die Festkörperstruktur von **97** wurde 1971 von WHEATLEY ET AL. veröffentlicht und wies entgegen der Erwartung nicht 180° sondern 145° und 131° in zwei unterschiedlichen Molekülen in der Einheitszelle auf.^[245] Damit verhält es sich analog zum bekannten $[\text{P}=\text{N}=\text{P}]^+$ -System, in welchem ein Winkel von ca. 140° detektiert wurde.^[245a, 246] 2017 gelang PARKIN ET AL. die Isolierung und Vermessung des linearen Polymorphs von **97**.^[237a] Quantenmechanische Berechnungen von FRENKING ET AL. weisen auf eine geringe Barriere von 3.1 kcal·mol⁻¹ hin, die bei der Umwandlung des gewinkelten zum linearen 180°-Konformer vorhanden ist.^[242a] Obwohl jede Resonanzstruktur als strikter Formalismus zu verstehen ist,^[238a] gilt die Beschreibung von Carbodiphosphoranen in der das Kohlenstoff- zwei negative und jedes Phosphoratom eine positive Ladung trägt, am geeignetsten.^[236] Neben dieser Resonanzstruktur findet sich in der Literatur oft die Formulierung der Carbodiphosphorane als neutrales Molekül mit zwei Doppelbindungen $\text{P}=\text{C}=\text{P}$, oder als Donor-Akzeptor-Verbindung. (siehe Abbildung **38**).^[232b, 233, 238a, 241, 247]

Weitergehend wurde das Koordinationsverhalten von Carbodiphosphoranen sowohl an zahlreichen Übergangsmetallen^[238a, 244, 248] als auch Hauptgruppenverbindungen^[238c, 249] untersucht. In vielen Fällen bindet das zentrale Kohlenstoffatom mit seinen beiden freien Elektronenpaaren an zwei separate Elektrophile, wohingegen die Koordination beider Elektronenpaare an den selben Akzeptor selten ist.^[250]

Somit wird angenommen, dass im Falle der d^{10} -Münzmetallkomplexe,^[248i] Carbodiphosphorane lediglich ein 2-Elektronendonoren darstellen, wohingegen bei 1:1 Komplexen von Carbodiphosphoranen mit elektronenärmeren Metallen die dative Bindung des zentralen Kohlenstoffatoms an das Metallzentrum Doppelbindungscharakter aufweist, sodass

Carbodiphosphorane hier sowohl als σ - als auch π -Donor-Liganden fungieren (siehe Schema 39).



Schema 39: Mögliche Interaktionen^[251] eines CDP als 2- bzw. 4-Elektronendonator mit Übergangsmetallen.^[233, 251-252] CDP als 2-Elektronen-Donor-Ligand in mononuklearen^[253] und dinuklearen Komplexe^[246i, 251] sowie als 4-Elektronen-Donor-Ligand.^[250b]

Ähnliche Befunde konnten bei Hauptgruppenelementen im speziellen bei borhaltigen Substraten, unter Bildung von Borenium-Kationen, gefunden werden.^[233]

Borenium-Kationen stellen einfach geladene, dreifach koordinierte kationische $B^{(III)}$ -Spezies dar (siehe Abbildung 48),^[250a, 254] wobei wohldefinierte Beispiele dieser Verbindungen kaum bekannt sind.^[250a, 254a] Diese Verbindungen weisen zwei durch σ -Bindungen an das Bor gebunden Substituenten auf, wohingegen ein dritter Substituent das Elektronendefizit des Boratoms durch dative Wechselwirkungen verringert.^[254a] Somit wird das leere p-Orbital des Bors entweder durch π -Rückbindung der kovalent gebundenen Substituenten (z.B. Halogene) oder durch dative Wechselwirkungen mit freien Elektronenpaaren eines Donor-Liganden partiell gefüllt.^[254a] Da diese Verbindungen koordinativ ungesättigt und geladen sind, gelten sie im Vergleich zu ihren neutralen Verbindungen als stärkere Lewis-Säuren^[250a] und sollten durch den erhöhten elektrophileren Charakter gegenüber nucleophilen Reagenzien bereitwillig eine Reaktion eingehen.^[254b]

Boreniumkation

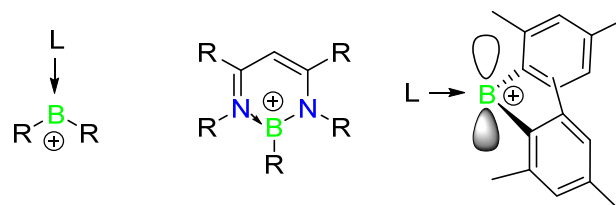
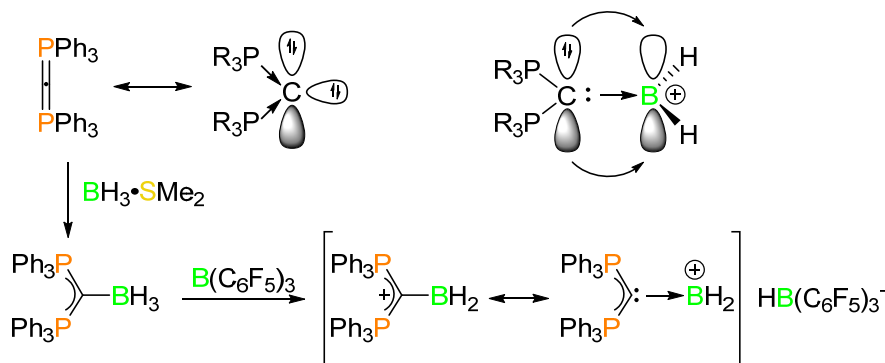


Abbildung 48: Allgemeine Struktur von Borenium-Kationen (links) und typische Motive zur Stabilisierung von Borenium-Kationen (Mitte und rechts).^[250a, 254a]

Die heterolytische Bindungsspaltung von $B-X$ -Bindungen ($X = \text{Halogen}$), basierend auf tetrakoordinierten Lewis-Basen-Addukten von Borhalogeniden, gilt als die am weitesten

verbreitete Methode, um Borenium-Kationen darzustellen.^[254b] Weiterhin kann durch Koordination des Boratoms an einen monoanionischen bidentaten Liganden,^[250a, 255] oder durch Verwendung zweier sterisch anspruchsvoller Liganden eine Stabilisierung dieser Kationen ermöglicht werden.^[250a, 256] Dabei konnten lange über genannte Stabilisierungsparameter keine Darstellung simplerer Vertreter dieser Klasse wie zum Beispiel des Dihydrid-Borenium-Kations $[L \rightarrow BH_2]^+$, ermöglicht werden. Erst 2011 gelang ALCARAZO ET AL. die Darstellung und eingehende Untersuchung solch einer Verbindung.^[250a] Dabei stellte sich **97** durch die Fähigkeit 4-Elektronen mittels σ - und π -Donation an ein Substrat zu übertragen, als geeigneter Kandidat zur Darstellung und Stabilisierung dieser Spezies heraus (siehe Schema **40**).^[250a]



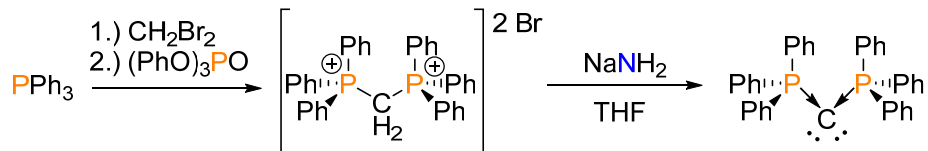
Schema 40: Syntheseroute von ALCARAZO ET AL. zur Darstellung des durch Hexaphenylcarbodiphosphoran-stabilisierten Dihydrid-Borenium-Kations $[L \rightarrow BH_2]^+$

Die Charakterisierung des Produktes im Festkörper ergab eine C–B-Bindungslänge von 1.5030(17) Å, die im Verhältnis zu anderen C-B-basierten Borenium-Kationen (1.62 – 1.58 Å)^[125, 257] kürzer ist. Durch einen Vergleich zu bekannten Strukturen mit C=B Doppelbindung (1.35 – 1.45 Å)^[258] und ausgewählten Borabenzolverbindungen (1.47 - 1.5 Å)^[259] wird eine Bindungsordnung von 1.5 angenommen, wobei diese Bindungssituation zusätzlich durch Untersuchungen mittels Dichtefunktionaltheorie weiter bestätigt wurde.^[250a]

Quantenmechanische Berechnungen verschieden substituierter Carbon-Verbindungen belegen, dass diese Verbindungsklasse durch ihre Donor-Eigenschaften potenzielle Liganden darstellen.^[243] Daher soll ein einfaches Syntheseprotokoll zur Darstellung neuer Carbodiphosphorane entwickelt werden^[233] und im Anschluss eine Reaktivitätsstudie der neuartigen Carbodiphosphorane gegenüber ausgewählten Substrate erfolgen.^[248h, 250a]

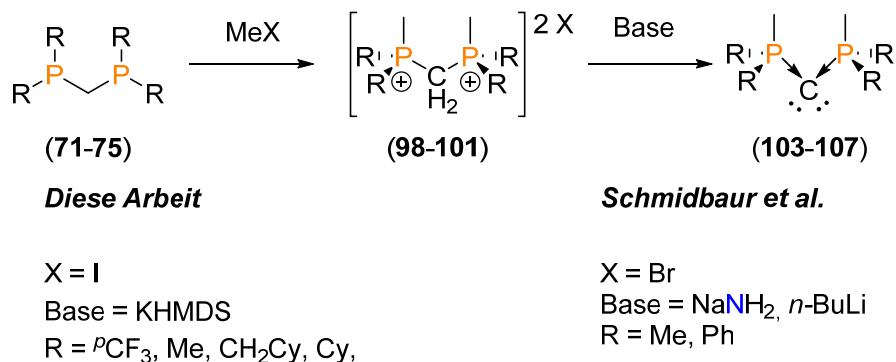
2.8.1 Synthese neuartiger Carbodiphosphorane

Die Darstellung von **97** erfordert mehrere, teils aufwändige Syntheseschritte, die zum Teil mit mäßigen Ausbeuten verlaufen (siehe Schema **41**).^[260]



Schema 41: Syntheseroute zur Darstellung von **97**.^[260a]

Untersuchungen von SCHMIDBAUR ET AL. zeigen, dass die Methylierung der Diphosphane $\text{dppm}^{[261]}$ und $\text{dmpm}^{[262]}$ unter Verwendung von MeBr bewerkstelligt werden kann. Das entstehende Bis(diphenylmethylphosphonium)dibromid wurde im Anschluss durch Deprotonierung mit NaNH_2 oder $n\text{-BuLi}$ in die freien Carbodiphosphorane überführt.^[261-262] Basierend auf dem in der Literatur bekannten Bis(diphenylmethylphosphonium)diiodid^[263] kann vermutet werden, dass eine Methylierung der methylenverbrückten Diphosphane ($\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$) ($\text{R} = {}^p\text{CF}_3$ (**71**), Me (**72**), CH_2Cy (**73**), Cy (**75**)) durch Umsetzung mit MeI zu Bisphosphoniumsalzen möglich ist. Im Anschluss sollte durch KHMDS (Kaliumhexamethyldisilazid) eine Deprotonierung dieser Salze unter Darstellung der Carbodiphosphorane in Analogie zu Arbeiten von SCHMIDBAUR ET AL. realisiert werden (siehe Schema **42**).



Schema 42: Synthesevorschrift zur Darstellung von methylsubstituierten Carbodiphosphoranen.^[261-262]

Die Methylierung der ausgewählten Diphosphane erfolgte mit einem Überschuss MeI in THF. Eine vollständige Umsetzung aller Phosphane konnte durch Erhitzen der Reaktionslösungen ermöglicht werden, wobei die Bisphosphoniumsalze $[\text{Me}(\text{R}_2)\text{PCH}_2\text{P}(\text{R}_2)\text{Me}]_2\text{I}_2$ ($\text{R} = {}^p\text{CF}_3$ (**98**),

Me (**99**), CH₂Cy (**100**), Cy (**101**)) im Anschluss als weiße Feststoffe isoliert wurden. Mit Ausnahme von [Me(*p*CF₃)₂PCH₂P(*p*CF₃)Me]I₂ (**98**) (*p*CF₃ = 4-(Trifluormethyl)phenyl) wurden die erhaltenen Reaktionsprodukte einmal in heißem MeOH umkristallisiert, wobei geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten (siehe Abbildung 49).

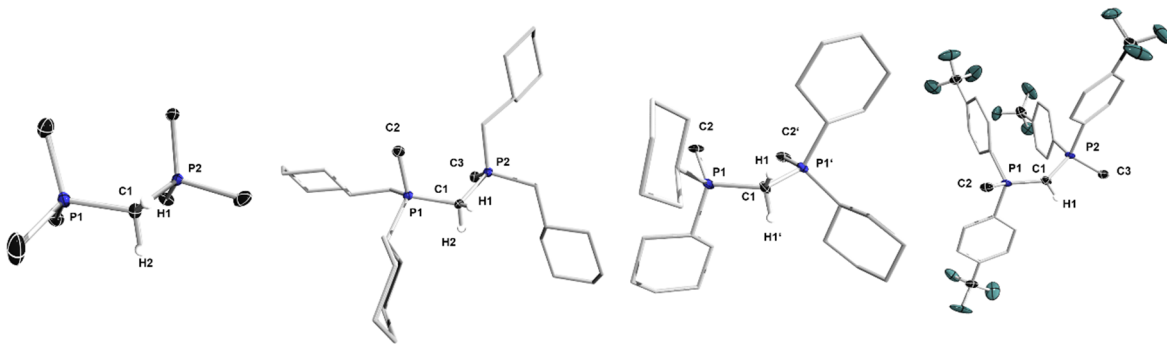


Abbildung 49: Molekülstrukturen von **99** (links), **100** (Mitte links), **101** (Mitte rechts) und **102** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurden mit Ausnahme der CF₃-Gruppen in **98** und Me-Gruppen in **100** die Kohlenstoffatome der Substituenten nicht dargestellt. Zudem sind nur die am zentralen Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome abgebildet. Im Falle von **98** wurden Benzol und im Falle von **99**, **100** und **101** MeOH sowie die Iodatome nicht abgebildet. Die durch Symmetrie generierten Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**99**) P1-C1 1.766(3), P2-C1 1.802(3), P1-C2 1.785(3) P1-C3 1.796(4) P1-C4 1.798(4) P2-C5 1.764(3) P2-C6 1.784(3) P2-C7 1.806(3) P1-C1-P2 122.6(2); (**100**) P1-C1 1.818(4), P1-C2 1.791(4), P2-C1 1.807(4), P2-C3 1.794(4), P1-C1-P2 121.98, C2-P1-C1-P2 67.36, C3-P2-C1-P1 70.52; (**101**) P1-C1 1.821 P1-C2 1.788(8) P1-C1-P1' 125.77, C2-P1-C1-P1' 15.86; (**102**) P1-C1 1.697(3) P1-C2 1.795(4) P2-C1 1.703(4) P2-C3 1.796(3), P1-C1-P2 131.4(2), C2-P1-C1-P1' 147.19, C3-P1'-C1-P1 127.69.

Die erfolgreiche Methylierung der Diphosphane konnte sowohl durch NMR-Spektroskopie (siehe Tabelle 9) als auch Elementaranalyse bestätigt werden. Mit Ausnahme von **98** konnte die Darstellung der Bisphosphoniumsalze **99-101** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der erhaltenen Kristalle zusätzlich verifiziert werden (siehe Abbildung 49). Zwar wurde keine Festkörperstruktur von **98** erhalten, jedoch konnte in nachfolgenden Umsetzungen des freien Carbodiphosphorans [$\{\text{Me}(\textit{p}\text{CF}_3)_2\text{P}\}\text{C}\{\text{P}(\textit{p}\text{CF}_3)\text{Me}\}$] das monoprotonierte CDP als [Me(*p*CF₃)₂PCHP(*p*CF₃)Me]Br (**102**) als ein Zersetzungsprodukt im Festkörper identifiziert werden (siehe Abbildung 49 rechts).

Tabelle 9: ³¹P{¹H}-NMR-Signale der Bisphosphoniumsalze **98-101**.

[Me ₂ (R ₂)CH ₂ (R ₂)Me ₂]I ₂ [R]	Me	Cy	CH ₂ Cy	<i>p</i> CF ₃	Ph
³¹ P{ ¹ H} [ppm]	28.3	37.6	32.7	22.6	20.2

Die Deprotonierung aller Bisphosphoniumsalze unter Bildung der freien CDPs [$\{\text{Me}(\text{R})_2\text{P}\}_2\text{C}$] (R = *p*CF₃ (**103**), Me (**104**), CH₂Cy (**105**), Cy (**106**), Ph (**107**)) erfolgte mit KHMDS in Et₂O

und verlief laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie in allen Fällen quantitativ (siehe Tabelle 10). Die freien Carbodiphosphorane können als braune (103) farblose (106), bzw. gelbe (107) Feststoffe erhalten werden. 104 stellt eine farblose Flüssigkeit^[262] dar und 105 wurde nur in Form eines mit Lösungsmittel verunreinigten farblosen Öls erhalten.

Tabelle 10: NMR-spektroskopische Daten der freien Carbodiphosphorane 103-108.

$[\text{Me}_2(\text{R}_2)(\text{C})(\text{R}_2)\text{Me}_2]$	$^p\text{CF}_3$	$\text{Me}^{[260b]}$	CH_2Cy	Cy	$\text{Ph}^{[261]}$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	-13.5	-29.6	-20.4	-4.3	-6.7
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	14.6 t	10.8 t	---	-11.6 t	12.6 t
$\text{P}-\text{C}-\text{P}$ ($J_{\text{P-C}}$)	(99.3 Hz)	(78.1 Hz)		(132.5 Hz)	(92.8 Hz)

Im Falle von 103 und 106 konnte sowohl durch NMR-Spektroskopie, hochauflösende Massenspektrometrie und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Konstitution der Verbindungen weiter bestätigt werden (siehe Abbildung 50). Analog zu 97 weisen beide Kristallstrukturen eine gewinkelte Struktur auf ($\text{P1}-\text{C1}-\text{P1}'$ 135.06° (103), 126.92° (106)). Die Bindungslängen zwischen dem zentralen Kohlenstoff- und den Phosphoratomen ($\text{P1}-\text{C1}$ 1.637(3) (103), 1.673 (106)) stehen in Übereinstimmung mit den Werten für 97 ($\text{P1}-\text{C1}$ 1.624-1.633(4))^[245] und befinden sich daher im Bereich von $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindungen.^[245b, 264] Die $\text{P}-\text{C}(\text{Methyl})$ -Bindungen ($\text{P1}-\text{C2}$ 1.831(6) Å (103), 1.817(1) Å (106)) sind unter Berücksichtigung der bekannten Strukturparameter von $[\{\text{Me}(\text{Ph})_2\text{P}\}_2\text{C}]$ (107) (1.821(6) Å) im erwarteten Bereich.^[265]

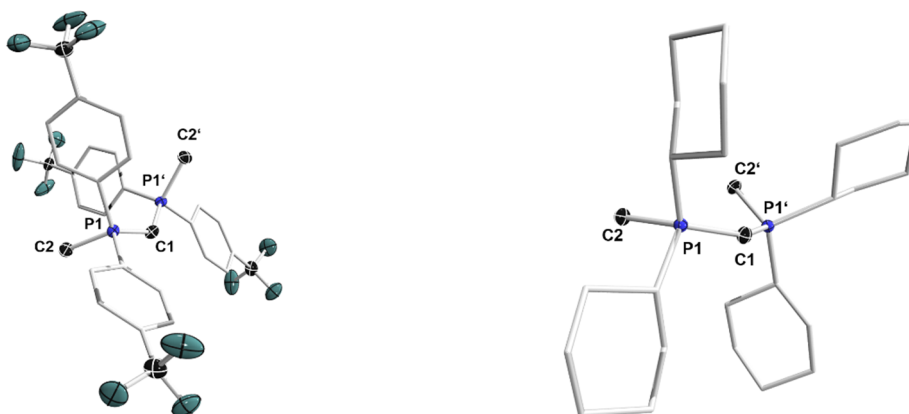
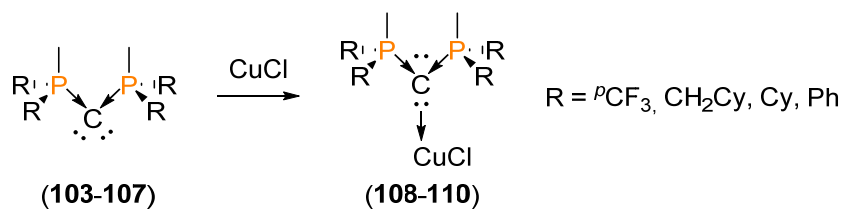


Abbildung 50: Molekülstrukturen von 103 (links) und 106 (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurden alle Wasserstoff- sowie die Kohlenstoffatome der Cy-Gruppen und der Ph-Ringe nicht dargestellt. Die durch Symmetrie generierten Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (103) $\text{P1}-\text{C1}$ 1.637(3), $\text{P1}-\text{C2}$ 1.831(6), $\text{P1}-\text{C1}-\text{P1}'$ 135.06° ; (106) $\text{P1}-\text{C1}$ 1.647(3), $\text{P1}-\text{C2}$ 1.817(1), $\text{P1}-\text{C1}-\text{P1}'$ 126.92° .

Die in den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **103** und **106** detektierten Signale stehen in Übereinstimmung mit bekannten freien Carbodiphosphoranen.^[266]

2.8.2 Koordination neuartiger Carbodiphosphorane an Kupfer(I)-Chlorid

In ersten Versuchen wurden **103-107** analog zu den Arbeiten von ZYBILL ET AL. und SCHMIDBAUR ET AL. mit einem Äquivalent CuCl umgesetzt (siehe Schema 43).^[248h, 253]



Schema 43: Umsetzungen der neuartigen Carbodiphosphorane mit CuCl.

Die entstehenden Reaktionsgemische wurden anschließend mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Dabei konnte bei allen Umsetzungen eine Verschiebung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals zum niederfrequenten Bereich beobachtet werden (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Umsetzung freier CDP mit CuCl.

$[\{\text{Me}_2(\text{R}_4)\text{P}_2(\text{C})\}\text{CuCl}]$	${}^p\text{CF}_3$	CH_2Cy	Cy	Ph
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	11.45 / 26.17	21.66 / 26.48	18.26	6.10

Die Reaktionen von **106** und **107** mit CuCl verliefen selektiv und die Isolierung der entsprechenden CDP-CuCl-Komplexe erfolgte mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 70%. Bei der Reaktion von **103**, **104** und **105** war stets die Bildung mehrerer Spezies zu beobachten, was auf mögliche Nebenreaktionen wie zum Beispiel die oxidative Halogenierung des Carbodiphosphorans hinweisen könnte.^[253]

Im Falle von **103**, **106** und **107** konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Bildung der CuCl-Komplexe $[(\text{MeR}_2\text{P})_2\text{C}]\text{CuCl}$ ($\text{R} = {}^p\text{CF}_3$ (**108**), Cy (**109**), Ph (**110**)) bestätigt werden (siehe Abbildung 51). Eine Isolierung ausreichender Mengen des CuCl-Komplexes **108** für eine vollständige Charakterisierung war nicht erfolgreich.

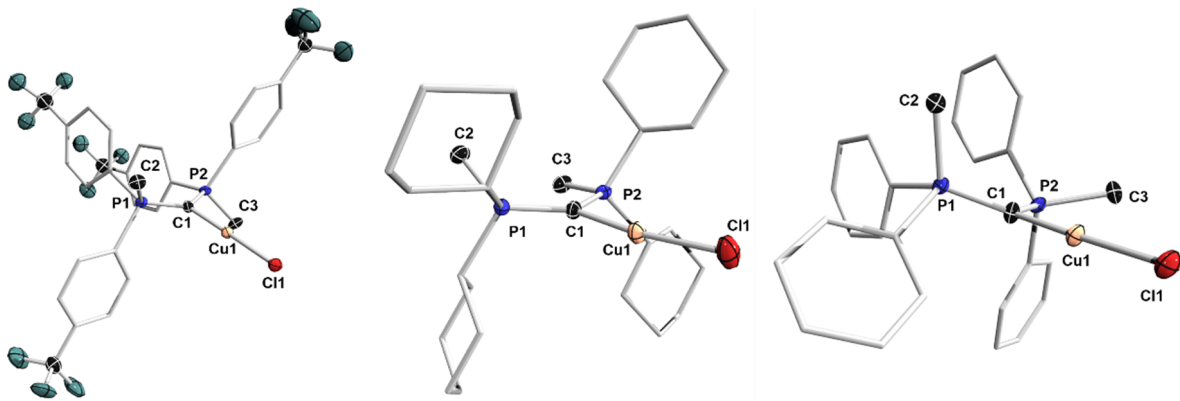


Abbildung 51: Molekülstrukturen von **108** (links), **109** (Mitte) und **110** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurden alle Wasserstoff- sowie die Kohlenstoffatome der Cy-Gruppen und der Ph-Ringe nicht dargestellt. Weiterhin sind im Falle von **108** die Fehlorderungen der CF₃-Gruppe sowie THF-Moleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**108**) C1-Cu1 1.898(4), P1-C1 1.671(4), P2-C1 1.675(4), P1-C2 1.803(1), P2-C3 1.803(2), P1-C1-P2 129.47°; (**109**) C1-Cu1 1.908(3), P1-C1 1.683(2), P2-C1 1.670(2), P1-C2 1.826(2), P2-C3 1.823(1), P1-C1-P2 131.39°; (**110**) C1-Cu1 1.897(7), P1-C1 1.688(6), P2-C1 1.687(9), P1-C2 1.809(1), P2-C3 1.807(1), P1-C1-P2 123.31.

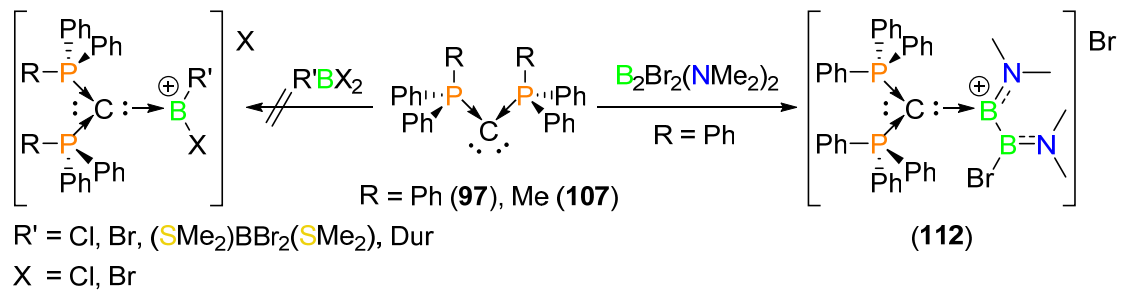
Die erhaltenen Molekülstrukturen zeigen die Bildung der mononuklearen CDP-CuCl-Komplexe, in welchen das Kupfer(I)-Atom in Analogie zum bekannten Komplex des Hexaphenylcarbodiphosphorans [$\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}\}\text{CuCl}$] eine fast lineare Koordination aufweist, (C1-Cu1-Cl1 178.69 (**108**) 171.73 (**109**), 177.58(5) (**110**)).^[253] Eine Betrachtung der P1-C1-P2-Winkel (129.47 (**108**), 131.39° (**109**), 123.31 (**110**)) deutet auf eine trigonal planare Anordnung der Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom hin. Aufgrund der selektiven Reaktion von **106** und **107** scheinen diese CDP zusammen mit **97** geeignete Liganden zur Koordination weiterer Substrate zu sein.

2.8.3 Reaktivität ausgewählter Carbodiphosphorane gegenüber borhaltigen Substraten

Aufgrund ihrer spektroskopisch einfacheren ¹H-NMR-Spektren wurden die folgenden Untersuchungen mit **97** und **107** durchgeführt. Vorausgehende Untersuchungen im Arbeitskreis BRAUNSCHWEIG^[267] zeigten, dass eine Koordination von **97** an halogenhaltige Borane möglich ist. Dabei konnte die Bildung von CDP-Boran-Addukten durch NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

Darauf aufbauend wurden die ersten Umsetzungen der ausgewählten CDP mit weiteren Halogenboranen wie BX₃ (X = Cl, Br), B₂Br₄·(SMe₂)₂ und DurBBr₂ durchgeführt (siehe Schema **44** links). Diese führten in allen Fällen zu unselektiven Reaktionen, wobei durch Analyse der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren stets die Bildung der protonierten Carbodiphosphorane detektiert werden konnte. Im Falle der Umsetzung von **107** und B₂Br₄·(SMe₂)₂ konnte dieser

Zersetzungsprozess durch die Kristallstruktur des Bisphosphoniumsalzes mit zwei BBr_4 -Anionen bestätigt werden.



Schema 44: Umsetzungen der neuartigen Carbodiphosphorane mit borhaltigen Substraten.

Da eine Koordination der CDP an die ausgewählten Halogenborane nicht möglich zu sein scheint, wurde in nachfolgenden Reaktionen **97** bzw. **107** mit $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2$ (**111**) versetzt (siehe Schema 44 rechts). Hierbei wurde angenommen, dass **111** durch die Amino-Substituenten am Boratom eine mögliche Stabilisierung der entstehenden Addukte ermöglicht und somit eine Isolierung von Borenium-Kationen erlaubt.

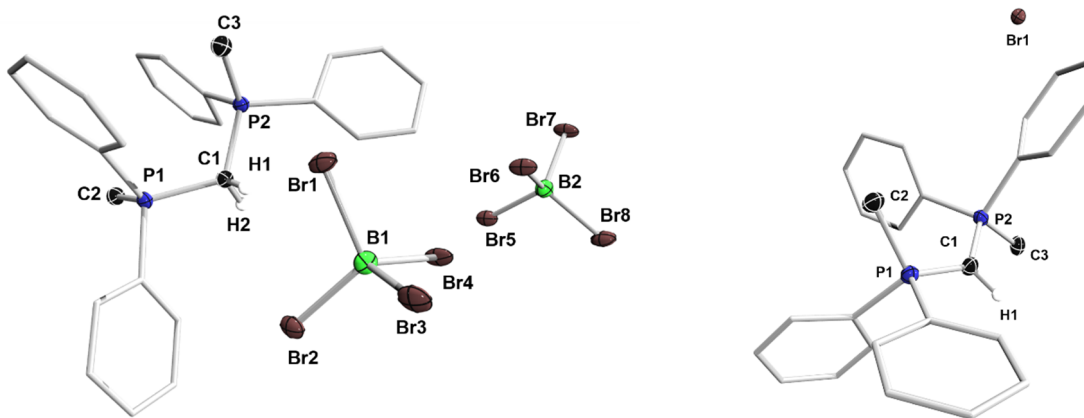


Abbildung 52: Molekülstrukturen von $\text{Me}(\text{Ph}_2)\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{Me}][\text{BBr}_4]_2$ (links) und $[\text{Me}(\text{Ph}_2)\text{PCHP}(\text{Ph}_2)\text{Me}][\text{Br}]$ (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurden alle Wasserstoffatome sowie die Kohlenstoffatome der Ph-Ringe nicht abgebildet. Aufgrund von unzureichender Qualität der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten kann keine Diskussion der Bindungslängen bzw. -winkel erfolgen.

Auch bei Umsetzungen von **111** mit **97** oder **107** war eine Zersetzung der Verbindungen in den NMR-Spektren feststellbar. Lediglich bei der Reaktion von **97** mit **111** konnten einzelne Kristalle erhalten werden, die nach Vermessen mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse auf die erfolgreiche Bildung eines Borenium-Kations (**112**) hinweisen (siehe Abbildung 52 links).^[254b]

Nach mechanischer Trennung wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen der Kristalle in Benzol durchgeführt, wobei wiederum Zersetzungsprodukte detektiert wurden. Nach langsamen Abdampfen dieser Lösung wurden erneut Kristalle erhalten, die diesen Prozess durch die Bildung von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{CH}(\text{PPh}_3)]\text{Br}$ bestätigt (siehe Abbildung 52 rechts).

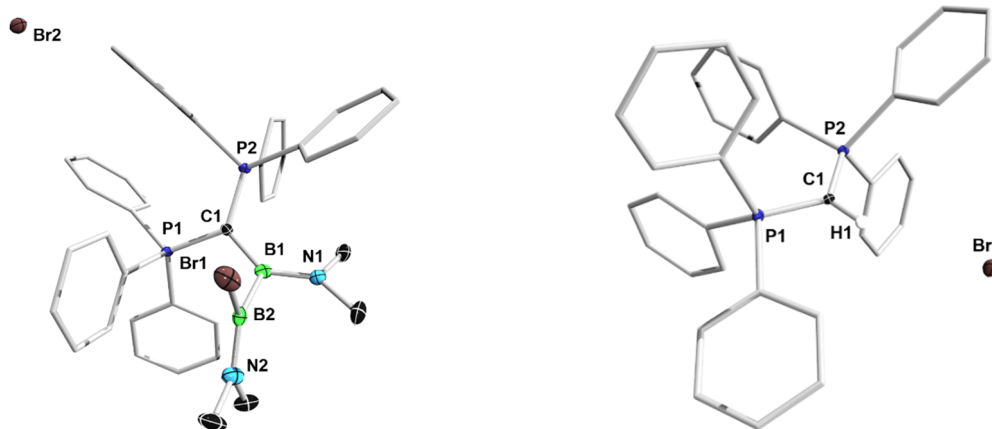


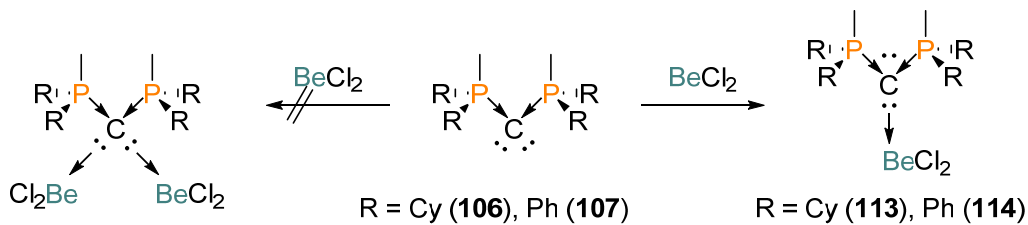
Abbildung 53: Molekülstrukturen von **112** (links) und $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{CH}(\text{PPh}_3)]\text{Br}$ (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht sind alle Wasserstoffatome sowie die Kohlenstoffatome der Ph-Ringe nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: (**112**) B1-B2 1.728(4), B2-Br1 2.004(6), B2-N1 1.377(4), B1-N1 1.401(8), B1-C1 1.591(2), P1-C1 1.728(8), P2-C1 1.731(7), P1-C1-P2 121.28, C1-B1-N1 123.76, C1-B1-B2 122.67, N2-B2-B1 113.53, B2-B1-N1 130.51.

Die Molekülstruktur von **112** im Festkörper zeigt, dass das Boratom erwartungsgemäß in einer trigonalen Koordinationsgeometrie vorliegt ($\Sigma \angle \text{B1} = 359.9^\circ$). Im Vergleich zu bekannten CDP-Lewis-Basen-Addukten mit Bor z.B. $[\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}\} \cdot \text{H}_3\text{B}]$ (C1-B1 1.673(4) Å)^[252] ist der erhaltene B–C-Abstand in **112** (1.591(2) Å) deutlich kürzer. Unter Betrachtung des Dihydridoborenium-Kations von ALCARAZO ET AL. (1.5030(17) Å)^[250a] ist dieser Abstand länger aber im Bereich bekannter Amino-stabilisierter Borenium-Kationen (B1-C1 1.566 Å).^[255a]

2.8.4 Umsetzung von Carbodiphosphoranen mit BeCl_2

Umsetzung von **97** oder **107** mit Halogenboranen zeigten entweder eine Zersetzung der Addukte und Borenium-Kationen oder eine unselektive Reaktion. Somit sollte in weiteren Untersuchungen die Koordination der Carbodiphosphorane an BeCl_2 , welches isoelektronisch zu Borkationen ist, untersucht werden.^[268] Durch vorhergehende Studien konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung von **97** mit BeCl_2 zur Bildung eines monomeren Adduktes

führt.^[269] Daher wurden äquimolare Mengen von **106** und **107** mit BeCl_2 in Benzol vermischt. Nach Isolierung eines weißen Feststoffes konnten durch NMR-Spektroskopie breite Signale im ^9Be -NMR-Spektrum detektiert werden ($\delta^9\text{Be} = 13.2$ (**106**), 14.4 (**107**)), die in Kombination mit den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen bei 24.1 ppm (**106**) bzw. 15.8 ppm (**107**) ebenfalls die Bildung eines monomeren Komplexes nahelegen (siehe Schema **45**).^[269]



Schema 45: Umsetzungen von **107** und **108** mit BeCl_2 .

Durch Lösen der Reaktionsgemische in 1,2-Difluorbenzol und anschließendes Überschichten mit Pentan, konnten Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. In diesen Strukturen $[\{(\text{MeR}_2\text{P})_2\text{C}\}\text{BeCl}_2]$ ($\text{R} = \text{Cy}$ (**113**), Ph (**114**)) kann das 1:1-Verhältnis des Liganden zu BeCl_2 weiter bestätigt werden (siehe Abbildung **54**). Ein Vergleich der erhaltenen Strukturparameter dieser Komplexe mit denen des analogen Hexaphenylcarbodiphosphorans zeigen eine Übereinstimmung.^[269]

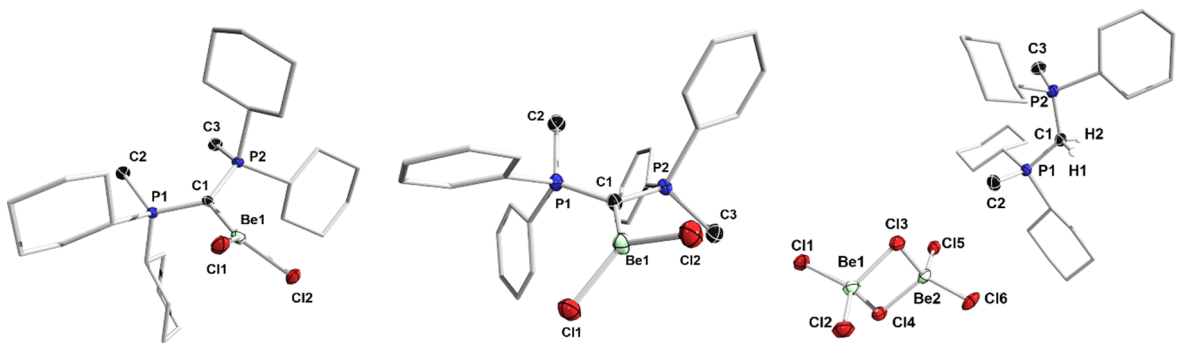


Abbildung 54: Molekülstrukturen von **113** (links), **114** (Mitte) und $[\text{Me}(\text{Cy})_2\text{P}]\text{CH}_2\text{P}(\text{Cy})_2\text{Me}[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersicht wurden keine Wasserstoffatome sowie die Kohlenstoffatome der Cy-Gruppen bzw. Ph-Ringe dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (**113**) C1–Be1 1.720(3), Cl1–Be1 1.931(3), P1–C1 1.701(2); P2–C1–P1 119.71(11), P2–C1–Be1 120.38(14), Cl2–Be1–Cl1 115.29(13); (**114**): C1–Be1 1.743(5), Cl1–Be1 1.956(4), P1–C1 1.704(3); P2–C1–P1 125.16(17), P2–C1–Be1 117.1(2), Cl2–Be1–Cl1 112.29(19); $[\text{Me}(\text{Cy})_2\text{P}]\text{CH}_2\text{P}(\text{Cy})_2\text{Me}[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$) Aufgrund von unzureichender Qualität der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Daten kann keine Diskussion der Bindungslängen bzw. -winkel erfolgen.

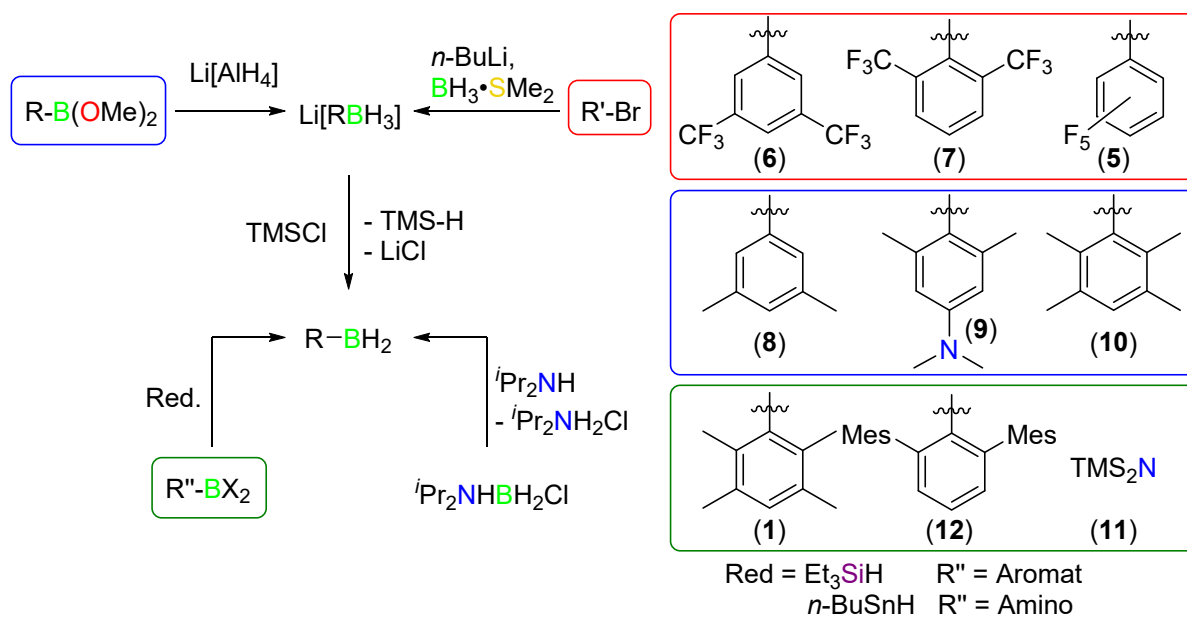
Versuche, Komplexe mit zwei BeCl_2 -Einheiten pro Carbodiphosphoran darzustellen, führten zur Bildung von **113** und **114** und zu Redox-Prozessen. Die Zersetzung der CDP und des BeCl_2

konnten im Falle der Umsetzung von **106** in Form isolierter Kristalle bestätigt werden. In diesen ist die Bildung des zweifach protonierten Bisphosphoniumsalzes zu sehen, welches ein Be_2Cl_6 -Dianion als Gegenion besitzt.

Zusammenfassend ist die Methylierung von Diphosphane zu Bisphosphoniumsalzen mit MeI möglich. Diese können im Anschluss selektiv zu freien Carbodiphosphoranen deprotoniert werden. Dabei lassen sich die meisten Verbindungen in guten Ausbeuten isolieren. Anschließende Reaktionen mit CuCl führten nur mit **97**, **107** und **108** zur selektiven Bildung mononuklearer Komplexe. Die Isolierung von Borenium-Kationen unter Verwendung von Carbodiphosphoranen war nicht erfolgreich, da die Zersetzung der Reaktionspartner beobachtet werden kann. Bei der Reaktion ausgewählter CDP mit BeCl_2 konnten Verbindungen erhalten werden, die in ihren spektroskopischen Eigenschaften mit literaturbekannten Komplexen übereinstimmen. Leider konnte in keiner Reaktion die Koordination von zwei Äquivalenten BeCl_2 an CDP beobachtet werden.

3 Zusammenfassung

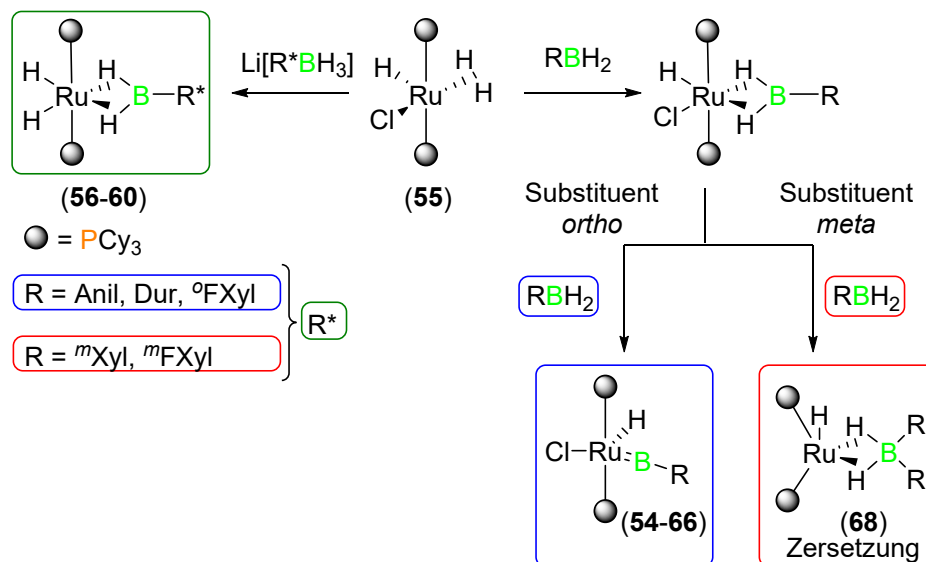
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten neuartige Dihydroborane (RBH₂) über bekannte Syntheseprotokolle dargestellt werden. Einige dieser Verbindungen zeigen in Lösung Zersetzungsreaktionen unter Isomerisation und können nur in Form von metallorganischen Borhydriden isoliert und aufbewahrt werden. Die Umwandlung dieser Spezies zu Dihydroboranen erfolgt durch bekannte Umsetzungen mit TMSCl und ist für alle Derivate durchgängig möglich (siehe Schema 46).



Scheme 46: Darstellungsmethoden der in dieser Arbeit verwendeten borhaltigen Substrate.

Basierend auf den Arbeiten von SABO-ETIENNE ET AL. erfolgte eine Umsetzung der in dieser Arbeit dargestellten borhaltigen Substraten mit [Ru(PCy₃)₂(H₂)HCl] (**55**). Da die verwendeten Borane eine systematische Variation bezüglich ihrer elektronischen als auch sterischen Eigenschaften aufweisen, konnten Erkenntnisse über den Einfluss der Substituenten R am borhaltigen Substrat auf die Koordination im Komplex gesammelt werden. Im Falle der Umsetzung von (**55**) mit den hergestellten metallorganischen Borhydriden konnten in allen Fällen die Bildung von Dihydrido-bis(σ)-Borankomplexen beobachtet werden (siehe Schema 47 rot). Unter Verwendung von Dihydroboranen war nur im Falle von ortho-substituierten Substraten eine Darstellung von Borylenkomplexen möglich (siehe Schema 47 blau). Wie durch quantenmechanische Berechnungen bestätigt, führen die sterischen Einflüsse bei letzterer Reaktion zu einer Destabilisierung der Bis(σ)-Koordination und leisten somit einen wichtigen Beitrag bei der Aktivierung von Dihydroboranen zu Borylenkomplexen. Den elektronischen

Eigenschaften der Substituenten kommt dabei nur ein vernachlässigbarer Einfluss zu. Ein ähnliches Phänomen konnte bereits bei der Darstellung kationischer Platin-Borylenkomplexe beobachtet werden.^[174]



Schema 47: Umsetzung von MOB und Dihydroboranen mit 55.

Unter Verwendung von Metallkomplexen der Gruppe 9 (Rh, Ir) konnte selbst durch Variation der Liganden am Metallzentrum nur in vereinzelten Fällen die selektive Koordination der Dihydroborane unter Bildung von Boratkomplexen wie **26** und **35** festgestellt werden. Bei Reaktionen des 14-Valenzelektronen-Komplexes [Rh(PCy₃)₂Cl]₂ (**28**) kann durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, die Koordination und Umwandlung eines Dihydroborans zu einem Borylen-Komplex unter Bildung des Rh-Cluster **30** beobachtet werden (siehe Abbildung 55).

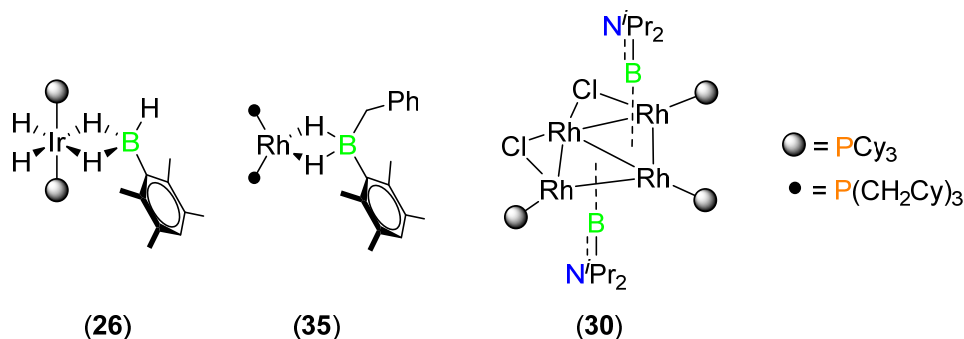
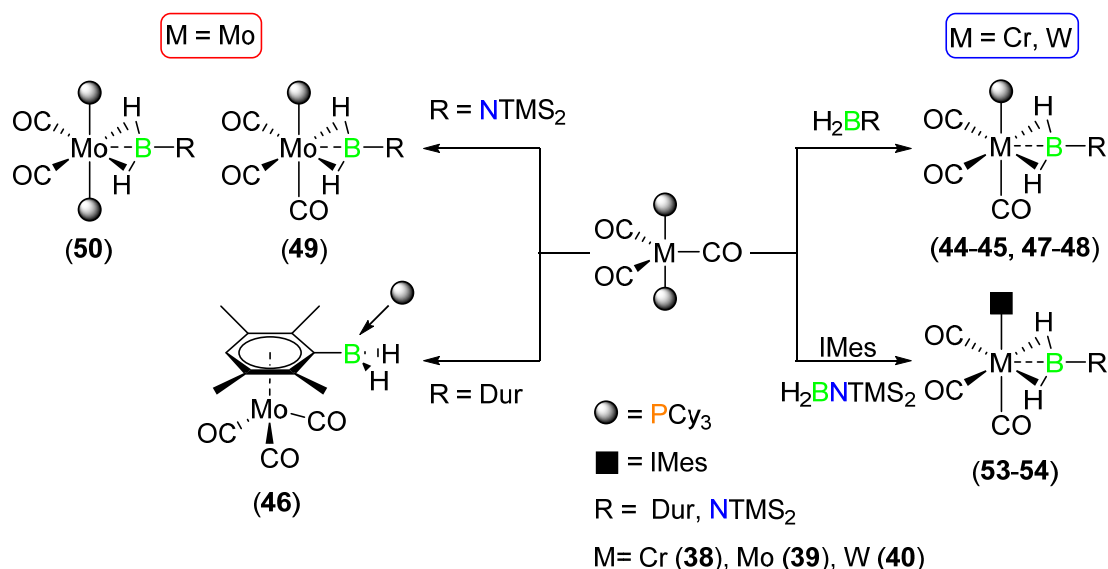


Abbildung 55: Durch Umsetzung von Rh- und Ir-Komplexen mit Dihydroboranen erhaltene Komplexe.

Zwar ist diese Reaktion nicht selektiv und eine Isolierung einzelner Produkte war nicht erfolgreich, jedoch konnte eine ähnliche Reaktion bereits für 14-Valenzelektronen-Platinkomplexe beobachtet werden.^[29]

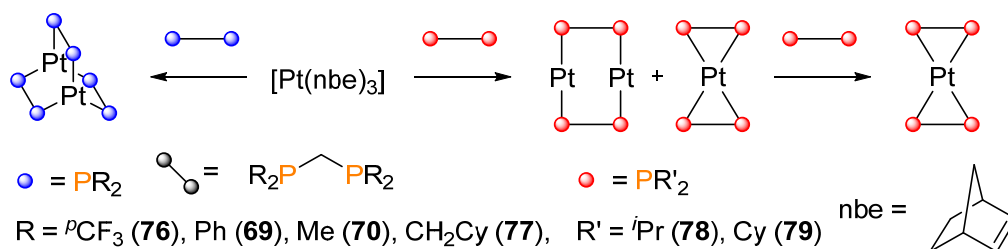
Die Bildung von Boratkomplexen konnte durch den Einsatz von Vorstufen Kubas-artiger Diwasserstoffkomplexe **38-40** unterbunden werden. Neben der Darstellung von Bis(σ)-Borankomplexen wurde die Bildung bekannter Nebenprodukte beobachtet, die eine Isolierung größerer Mengen der Komplexe erschwerte. Bei Umsetzungen der Chrom- und Wolframkomplexe **38** und **40** mit den Dihydroboranen DurBH₂ und TMS₂NBH₂ kann durch Isolierung isostruktureller Komplexe auf ein identisches Reaktionsverhalten geschlossen werden (siehe Schema **48** blau). Entgegen dessen werden bei Reaktionen der Dihydroborane mit dem Molybdän-Komplex **39** andere Produkte isoliert, was möglicherweise auf die labilere Koordination von Liganden an das 4d-Metall in organometallischen Verbindungen zurückzuführen ist (siehe Schema **48** rot).^[164] Zwar liegen die Metall-Bor-Bindungslängen der erhaltenen Bis(σ)-Borankomplexe im Bereich bekannter Borylenkomplexe, jedoch kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und quantenmechanischer Berechnungen die Bindungssituation in diesen Komplexen als klassische Bis(σ)-Borankomplexe beschrieben werden.



Schema 48: Isolierte Produkte bei der Umsetzung Kubas-artiger Komplexe mit **1** und **10**.

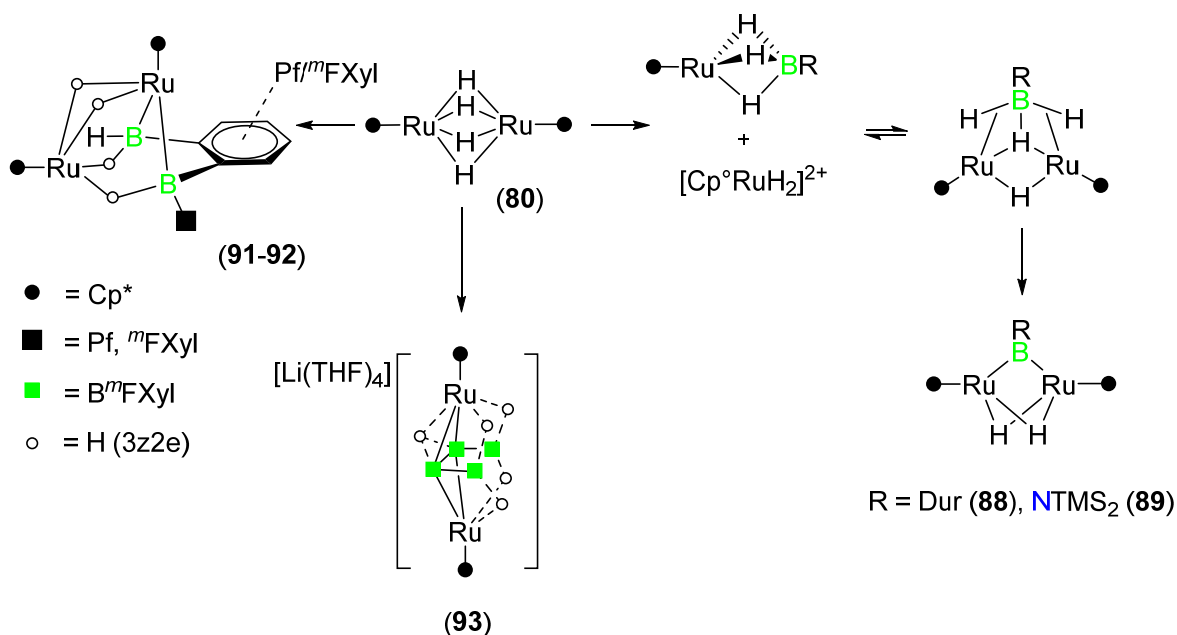
Neben Untersuchungen an monometallischen Systemen erfolgte auch die Synthese neuartiger dinuklearer Platinkomplexe (siehe Schema **49**) und das Studium ihrer Reaktivität gegenüber

DurBH₂ und TMS₂NBH₂. Durch Umsetzung von [Pt(nbe)₃] mit diversen methylenverbrückten Diphosphanen konnten die neuartigen dinuklearen Pt-Komplexe **76** und **77** dargestellt werden. Im Falle der sterisch anspruchsvolleren Diphosphate dipm (**74**) und dcpm (**75**) wird die Darstellung durch NMR-Spektroskopie vermutet. Die Annahme, dass der sterische Einfluss der Substituenten am Phosphor eine Auswirkung auf das Koordinationsverhalten als chelatisierender oder verbrückender Ligand zu haben scheint, konnte bestätigt werden. Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte soweit keine Beteiligung der elektronischen Eigenschaften der Liganden auf das Koordinationsverhalten der Diphosphate beobachtet werden. Anschließend Umsetzungen der dinuklearen Platinkomplexe mit ausgewählten Dihydroboranen führten nur zur Zersetzung der Komplexe und Substrate.



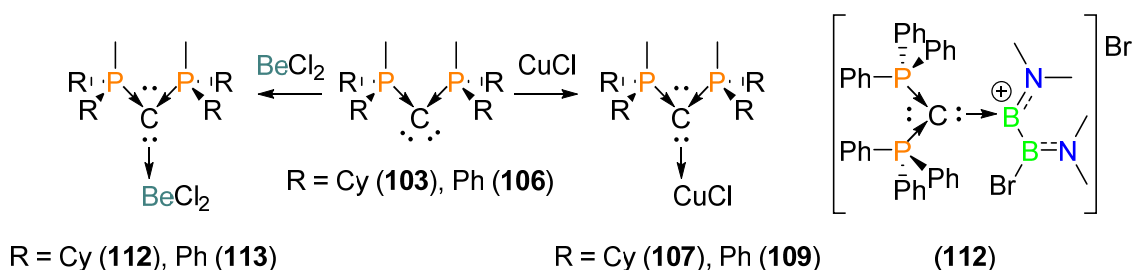
Schema 49: Darstellung neuer dinuklearer Pt-Phosphankomplexe.

Bei der Reaktion des dinuklearen Polyhydridkomplexes [Cp*₂Ru(μ-H)₄RuCp*] (**80**) mit ausgewählten Dihydroboranen konnte in Abhängigkeit der eingesetzten Borane sowohl die Darstellung von Borylen- als auch clusterartigen Komplexen beobachtet werden (siehe Schema **50**). Im Falle der Reaktionen von **80** mit elektronenreicheren Boranen scheint die Reaktion über bekannte Mechanismen zu verlaufen, die zum Teil schon bei Reaktionen mit ausgewählten Silanen beobachtet werden konnten. Im Falle von elektronenärmeren Boranen reagiert **80** unter Bildung von Metallaboranen, welche in Übereinstimmung zu bekannten Systemen stehen. Der anionische Komplex [Li(THF)₄][(Cp*₂Ru)₂(B^mFxy)₄H₅] (**93**) wurde zusammen mit *nido*-1,2-[(Cp*₂Ru)₂(μ-H)B₄H₉] von FEHLNER ET AL. durch quantenmechanische Berechnungen eingehender untersucht. Zwar weist dieser Komplex durch Vergleich mit isostrukturellen Komplexen, Merkmale von Metallaboranen auf, doch erscheint beim Betrachten der Mayer-Bindungs-Ordnung die Darstellung des Komplexes über die erfolgreiche Dehydrokupplung von Dihydroboranen unter Bildung von B–B-Bindungen zu erfolgen.



Schema 50: Erhaltene Produkte bei der Umsetzung von **80** mit **1**, **10** sowie **5** und **7**

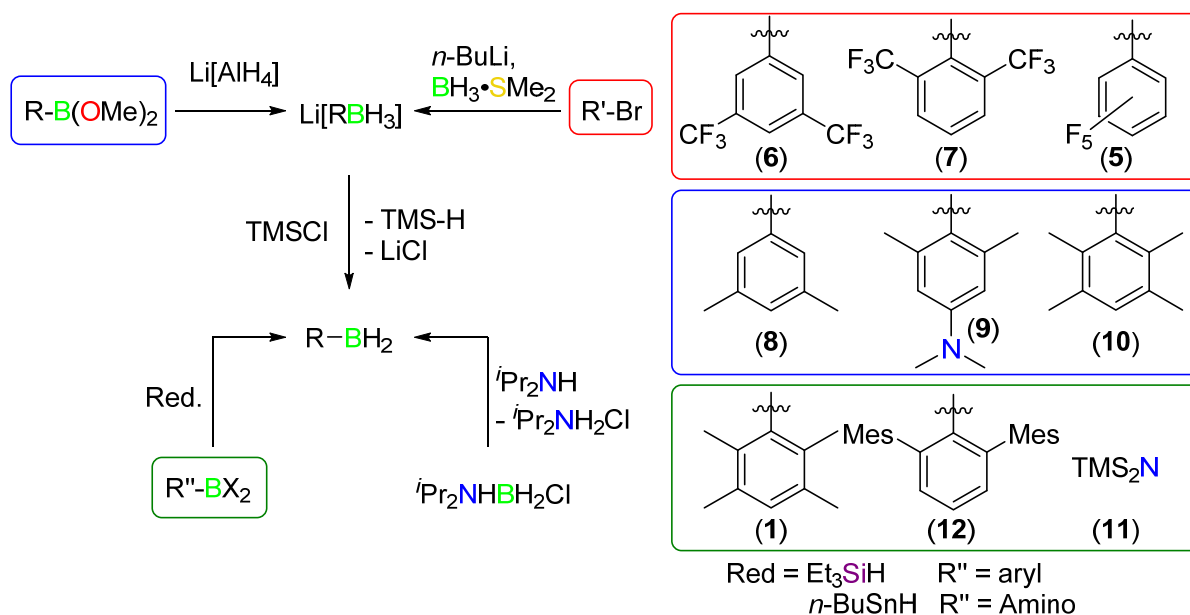
Die Darstellung neuartiger Carbodiphosphorane erfolgte durch die einfache Methylierung von methylenverbrückten Diphosphanen und anschließende Deprotonierung mit KHMDS. Durch Umsetzung dieser Verbindungen mit CuCl konnte nur mit bestimmten Carbodiphosphoranen eine selektive Darstellung und Isolierung der mononuklearen Kupfer(I)-Komplexe ermöglicht werden. Die Umsetzungen der Carbodiphosphorane mit borhaltigen Substraten wie B₂Br₂(NMe₂)₂ zur Darstellung von Borenium-Kationen waren nur teilweise erfolgreich, wobei die erhaltenen Produkte in Lösung nicht stabil sind und sich bereits nach kurzer Zeit zersetzen. Eine Koordination des isoelektronischen BeCl₂ führte zur selektiven Bildung der monomeren Carbodiphosphorankomplexe, die in guten Ausbeuten isoliert werden konnten (siehe Schema **51**).



Schema 51: Beobachtete und isolierte Spezies bei der Umsetzung neuartige CDP mit ausgewählten Substraten.

4 Summary

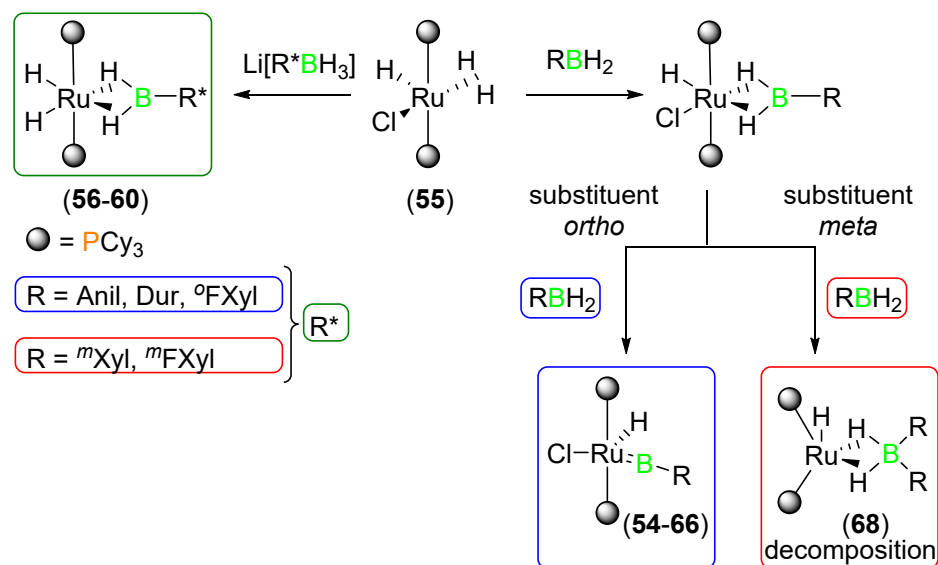
The present work has focused on the synthesis of new dihydroboranes (RBH₂) accessible by adaptations of known synthetic protocols. Most of those compounds have to be isolated and stored in form of metal organic borohydrides (MOB) to prevent decomposition via isomerisation. The activation by usage of TMSCl, producing the desired dihydroborane, is applicable for all MOB and therefore conforms with examples in literature (see Scheme 1).



Scheme 1: Known synthetic protocols used for the synthesis of new MOB and dihydroboranes in this work.

While the reactions of MOB and [Ru(PCy₃)₂(H₂)HCl] (**55**) resulted in the selective formation of bis(σ) borane complexes (see Scheme 2 green) the conversion of dihydroboranes towards borylene complexes by **55** was only observed in a few cases. Through systematic variation of substituents on the boron containing substrates, some light could be shed on the steric and electronic effect of the boron substituent on the formation of borylene complexes. In case of *ortho* substitution, a conversion of dihydroboranes to borylene complexes was observed (see Scheme 2 blue), while in the case of *meta* substitution only decomposition of the starting materials was detectable. This observation was verified by quantum mechanical investigations in which increasing steric bulk of the boron-containing substrate was shown to lead to a destabilization of the intermediate bis(σ) borane complexes, resulting in formation of a borylene complex. Electronic effects seem to play a minor role in these transformations. A similar

observation has previously been demonstrated in the synthesis of cationic platinum borylene complexes starting from dihaloboranes.^[174]



Scheme 2: Products observed in the reaction of **55** with MOB and dihydroboranes.

In most cases, the usage of group 9 metal complexes for the coordination and activation of dihydroboranes resulted in unselective reactions. Even by varying the ligand sphere of the metal center, only a few reactions resulted in selective formation and isolation of borate complexes like **26** and **35**. In the case of the 14 valence electron complex $[\text{Rh}(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]_2$ (**28**), a successful coordination and conversion of a dihydroborane towards a borylene complexes could be proven by X-ray diffraction in Rh-Cluster **30**. Similar reactivity has previously been observed for 14 valence electron Pt complexes.^[29] Since the reaction was unselective, the isolation and characterization of products was not successful (see Figure 1).

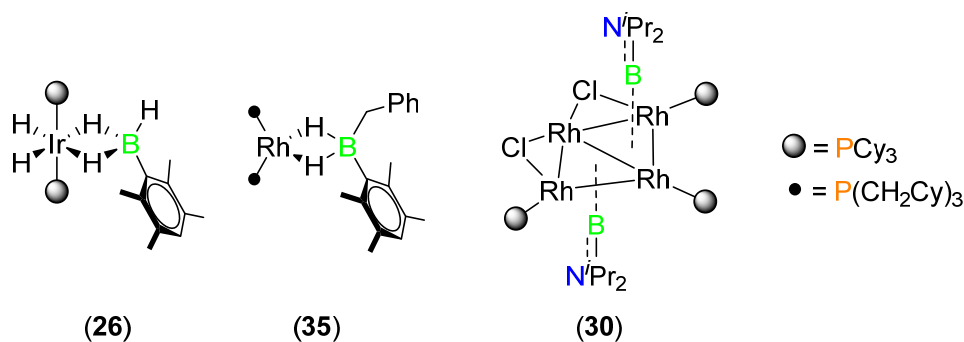
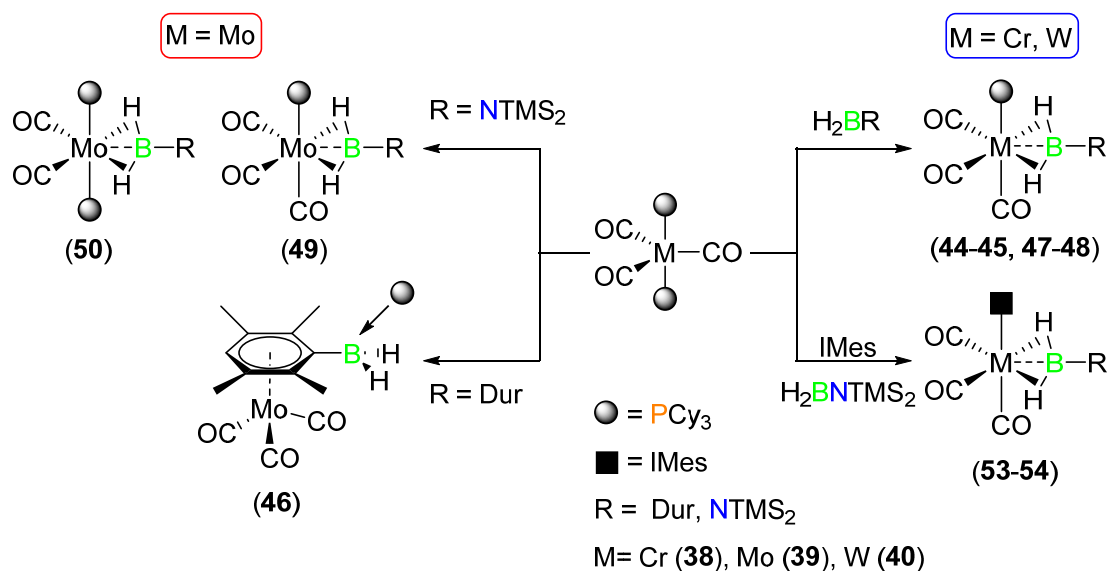


Figure 1: Observed complexes by reactions of Rh- and Ir-complexes with selected dihydroboranes.

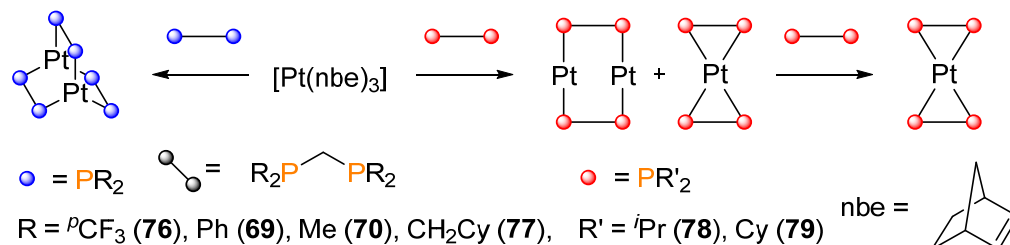
Reacting precursors of Kubas-type dihydrogen complexes with dihydroboranes successfully suppress the formation of borate complexes. Alongside bis(σ) borane complexes, side reactions were observed that led to the formation of several known side products. For this reason, the isolation of the desired complexes in higher quantities to allow further reactivity studies was unsuccessful. Since the chromium and tungsten complexes **38** and **40** reacted in a similar fashion, the isolation of isostructural complexes was possible for both metals (see Scheme 3 blue). In contrast, molybdenum complex **39** shows different reactivity towards dihydroboranes, which was verified by isolated complexes (see Scheme 3 red). This difference in outcome may be attributed to the enhanced lability of 4d transition metal complexes.^[164] Due to the short M-B bond distances in those new complexes, further analysis via quantum mechanical calculations were conducted. In addition to analysis by X-ray diffraction, high resolution mass spectrometry and NMR studies, the results of the calculations led to the classification of these compounds as classical bis(σ) borane complexes.



Scheme 3: Products observed by the reaction of Kubas-type complexes with dihydroboranes **1** and **10**.

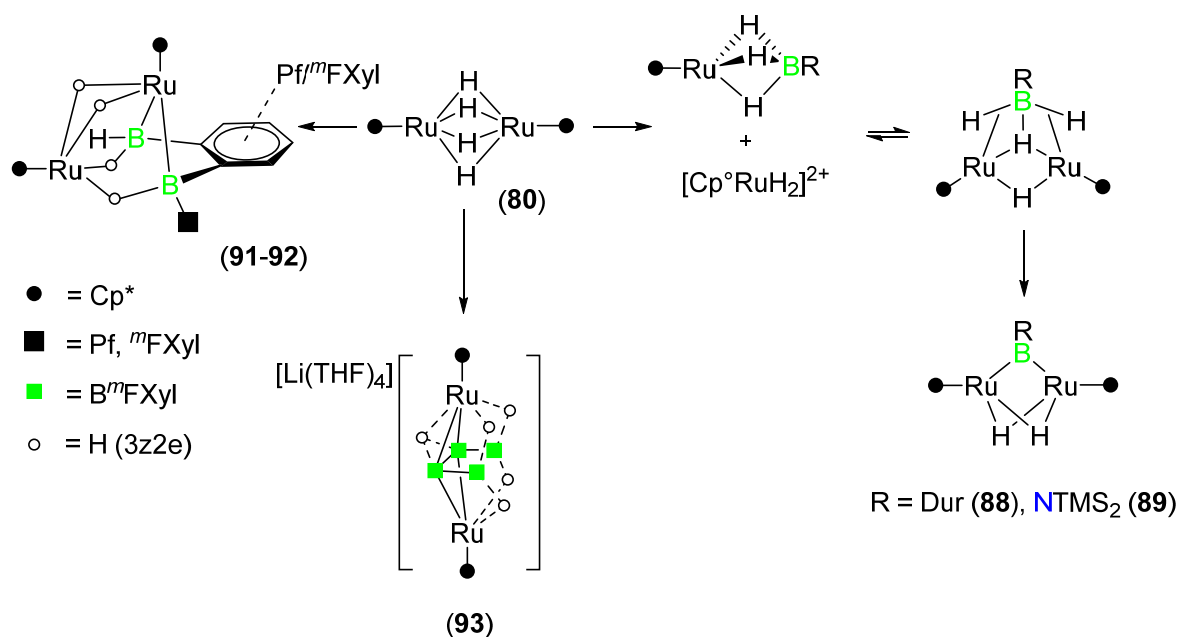
Alongside monometallic systems, the synthesis of new dinuclear platinum complexes (see Scheme 4) and their reactivity towards dihydroboranes were investigated. Reactions of [Pt(nbe)₃] with different substituted methylene bridged diphosphines led to the formation of dinuclear platinum complexes **76** and **77**. In the case of the sterically demanding phosphines dipm (**74**) and dcpm (**75**) the formation of such dinuclear complexes was only indicated by NMR-spectroscopy. These results can be summarised by saying that, while the steric demand of the substituents on the phosphorus atom seem to influence the choice of bridging or chelating

coordination modes, electronic factors seem to have no impact on this behaviour. Subsequent reactions of the new dinuclear complexes with dihydroboranes resulted in the complete decomposition of both reaction partners in all cases.



Scheme 4: Synthesis of new dinuclear Pt-phosphine complexes.

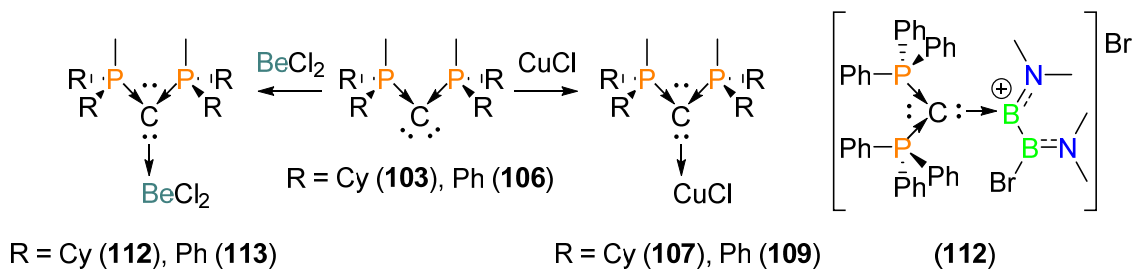
In contrast, reactions of polyhydrido complex **80** with selected dihydroboranes led to the isolation of several complexes, indicating that product formation is substrate-dependent (see Scheme 5). Using DurBH_2 or TMS_2NBH_2 , the synthesis of borylene complexes was successful and these reactions seem to follow an analogous mechanism to that known for dihydrosilanes. The reaction of complex **80** with electron-poor dihydroboranes **5** and **7** led to metallaborane-like complexes similar to literature known structures. In the case of the anionic complex $[\text{Li}(\text{THF})_4][(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{B}^m\text{FXyl})_4\text{H}_5]$ (**93**) further comparison to isostructural complexes support its metallaborane-like nature.



Scheme 5: Products obtained by the reaction of **80** with **1**, **10**, **5** and **7**.

Comparison of Mayer bond indices obtained by quantum mechanical calculations for **93** and *nido*-1,2-[(Cp**Ru*)₂(μ -H)B₄H₉] led to the conclusion that formation of complex **93** might occur via dehydrocoupling of the in situ generated dihydroborane ^mFXylBH₂ with the construction of B–B single bonds.

By adapting synthetic protocols of SCHMIDBAUER ET AL., an easy and straightforward method for the synthesis of new methyl-substituted carbodiphosphoranes was developed. Methylation and subsequent deprotonation of methylene-bridged diphosphines led to the isolation of free carbodiphosphoranes in high yields. Some of these compounds (see Scheme 6) show a selective formation of copper(I) complexes by the reaction with CuCl. In addition, the reaction of selected carbodiphosphoranes with B₂Br₂(NMe₂)₂ lead to the formation of a borenium cation, which was observed via NMR spectroscopy and x-ray diffraction. This species decompose rapidly in solution by forming protonated phosphonium salts. Substitution of borenium cations with beryllium dichloride selectively afforded mononuclear complexes, which resemble those of known complexes reported by PETZ ET AL..



Scheme 6: Observed and isolated species from the reaction of new CDP with selected substrates.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Experimente wurden, wenn nicht anders angegeben, aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit in trockener Argonatmosphäre (Reinheitsstufe 4.8 oder 5.0) mit üblichen Schlenk- und Gloveboxtechniken durchgeführt. Besonders empfindliche Experimente wurden in J-Young-NMR-Rohren durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel (Benzol, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Toluol, Fluorbenzol, 1,2-Difluorbenzol, Aceton, Diethylether, DMSO, Pentan, Hexan) wurden nach Standardmethoden getrocknet und über Molekularsieb (3 oder 4 Å) unter Argon gelagert. Zudem wurden Lösungsmittel verwendet, die über die MBraun-Lösungsmitteltrocknungsanlage SPS (engl. solvent purification system) getrocknet wurden. Deuterierte Lösungsmittel (C_6D_6 , Tol- D_8 , CD_2Cl_2 , THF- D_8) wurden durch dreimaliges Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast und ebenfalls unter Argon und über Molekularsieb (3 oder 4 Å) gelagert. Für photolytische Bedingungen stand eine Hg/Xe-Lampe *Thermo Oriel 66900* (550 Watt) als Strahlungsquelle zur Verfügung.

5.1 Analytische Methoden

Alle **NMR-spektroskopischen Messungen** wurden entweder auf einem *Bruker Avance 200-* (1H : 200.13 MHz, ^{11}B : 64.20 MHz), *Bruker Avance 300-* (1H : 300.1 MHz, ^{11}B : 96.3 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 121.51 MHz) *Bruker Avance 400-* (1H : 400.1 MHz, 9Be : 56.2 MHz, ^{11}B : 128.4 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 100.6 MHz, ^{19}F : 376.5 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 161.96 MHz) oder *Bruker Avance 500-* NMR-Spektrometer (1H : 500.1 MHz, ^{11}B : 160.5 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 125.8 MHz, ^{19}F : 470.6 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 202.46 MHz, $^{195}Pt\{^1H\}$) durchgeführt.

Die einzelnen Multiplizitäten sind wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sep = Septett, m = Multipllett, br = breit.

VT-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden entweder an einem *Bruker Avance 300-* oder *Bruker Avance 500-* NMR-Spektrometer durchgeführt.

Die Heteroatom-NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, $\{^1H\}$ -Breitbandentkoppelt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (δ) in ppm beziehen sich in

Lösungs-NMR-Experimenten auf den externen Standard: SiMe₄ (¹H, ¹³C), BeSO₄·(H₂O)₄ (⁹Be), BF₃·OEt₂ (¹¹B), 85% H₃PO₄ (³¹P) oder 1.2 M Na₂[PtCl₆] in D₂O (¹⁹⁵Pt).

Die Verbrennungsanalysen (C, H, N, S) wurden mit einem *Vario Micro Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH*, oder *CHNS-932 der Firma Leco* durchgeführt.

Die Bestimmungen einer **hochauflösenden Masse** wurden an einem HRMS-Gerät „*Exactive Plus*“ mit Orbitrap-Detektor von Thermo Scientific durchgeführt. Als Ionenquelle fungierte eine LIFDI 700 Einheit der Firma Linden CMS.

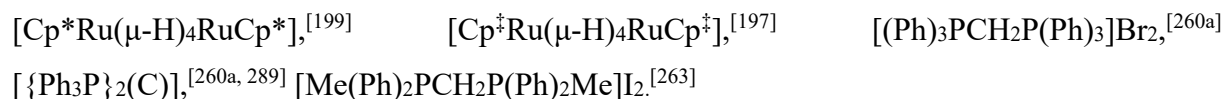
IR-Spektren wurden mit einem *JASCO FT/IR-6200* oder *Bruker Alpha-P* Spektrometer aufgenommen.

5.3 Ausgangsverbindungen

Cyclopentadien, Diisopropylamin und TMSCl wurden käuflich erworben und durch Destillation unter Argon-Atmosphäre gereinigt. *n*-Bu₃SnH, BH₃·SMe₂, 2-Butin, 3,3-Dimethyl-but-1-en (Neohexen) wurden durch dreimaliges Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast und unter Argon gelagert.

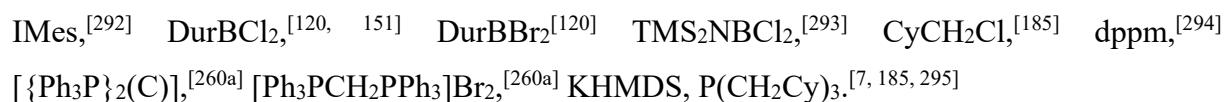
Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt:

4-Brom-*N,N,3,5*-tetramethylanilin,^[270] DurBH₂,^[30b] Li[DurBH₃],^[30b] Li[^mFXylBH₃],^[108] ⁱPr₂NBH₂,^[109] TMS₂NBH₂,^[126] Na[BAR^F₄],^[271] PⁱPr₃,^[272] PCy₃,^[272] Cl₂PCH₂PCl₂,^[273] dmpm,^[273] dcpm,^[188] dipm,^[186a, 274] [Rh(COE)Cl₂]₂,^[275] [Ir(COE)Cl₂]₂,^[276] [CpRh(CO)₂],^[149b] [CpRh(PⁱPr₃)(CO)],^[149c] [Rh(PⁱPr₃)₂Cl]₂,^[277] [Rh(PCy₃)₂Cl]₂,^[278] [Rh(PⁱPr₃)₂H₂Cl],^[140b] [Rh(PCy₃)₂H₂Cl],^[140a, 140c] [Ir(PCy₃)Cl₂H],^[142] [Ir(PCy₃)H₅],^[142] [Rh(PMe₃)Cl],^[145] [Rh(PMe₃)₄]Cl,^[145a] [Rh(PMe₃)Me],^[145a] [Rh(IMes)(IMes[‘])HCl],^[146] [Ir(IMes)(IMes[‘])HCl],^[147] [Cp*[‘]RhCl₂]₂,^[279] [CpRh(PⁱPr₃)HCl],^[140b] [CpRh(PⁱPr₃)H_{3/2}]₂PF₆,^[140b] [Cp*[‘]Rh(H)₂TMS₂],^[150] [RuCl(μ-Cl)(η³:η³-C₁₀H₁₆)₂],^[280] [Ru(PCy₃)₂(H₂)HCl],^[281] [Cr(C₁₀H₈)(CO)₃],^[282] [Mo(Chpt)(CO)₃],^[283] [W(NCEt)₃(CO)₃],^[284] [W(Chpt)(CO)₃],^[284] [Cr(PCy₃)₂(CO)₃],^[285] [Mo(PCy₃)₂(CO)₃],^[161a] [W(PCy₃)₂(CO)₃],^[161a] Li₂[COT],^[286] [PtCl₂(COD)₂],^[286] [Pt(nbe)₃],^[184a, 287] [Cp*[‘]RuCl₂]₂,^[288]



PMe_3 wurde nach einer Vorschrift von Dr. Justin Wolf dargestellt. Cp^* wurde nach einer Vorschrift von Dr. Daniel Ertler dargestellt. 5-Iod-1,3-bis(trifluormethyl)-benzol [$^\circ\text{FXyl-I}$]^[290] wurde nach einer modifizierten Methode von MSc. Florian Rauch dargestellt. $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2]$ erfolgte in Anlehnung an bekannte Synthesemethoden,^[291] wobei die Reaktion in einer Hochdruckapparatur (Autoklav) mit 15 Bar CO-Druck erfolgte.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt und Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

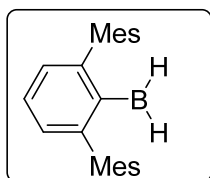


Alle hier nicht aufgeführten Chemikalien wurden käuflich erworben und in der gegebenen Qualität eingesetzt.

5.4 Synthese und Charakterisierung

5.4.1 Dihydroborane und metallorganische Borhydride

Dimesitylphenylboran (2)



Eine Lösung von Dimesitylphenyldichlorboran (1.00 g, 2.63 mmol, 1.0 Äq.) und Et_3SiH (1.26 ml, 0.92 g, 7.82 mmol, 3.0 Äq.) wird 20 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Absetzen des Feststoffes wird die Lösung abgenommen und der farblose Feststoff mit Pentan gewaschen. Das gewünschte Produkt kann in Form eines weißen Feststoffes isoliert werden. **Ausbeute** 68% (0.58 g, 1.79 mmol).

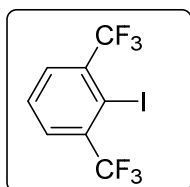
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 1.81$ (s, 12H, $\text{CH}_3^{\text{ortho-Mes}}$), 2.24 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{para-Mes}}$) 3.36 (br m, 2H, B-H), 6.83 (m, 4H, $\text{CH}^{\text{meta-Mes}}$), 6.85 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{meta-Terph}}$), 7.14 (tr, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 1H, $\text{CH}^{\text{para-Terph}}$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 18.1$ (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K) $\delta(\text{ppm}) = 20.6$ (CH_3 , $\text{CH}_3^{\text{ortho-Mes}}$), 21.3 (CH_3 , $\text{CH}_3^{\text{para-Mes}}$), 127.4 (CH, $\text{CH}^{\text{meta-Terph}}$), 128.6 (CH, $\text{CH}^{\text{meta-Mes}}$), 129.5 (CH, $\text{CH}^{\text{para-Terph}}$), 135.7 (C_q , $\text{C}_q^{\text{ortho-Mes}}$), 136.2 (C_q), 140.5 (C_q), 146.4 (C_q).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{B}$ [MW = 326.29 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] (+ V_2O_5): C 87.10, H 8.33, gefunden (%): C 88.35, H 8.34.

2-Iod-1,3-bis(trifluormethyl)-benzol



KO^tBu (17.95 g, 160.0 mmol, 2.0 Äq.) wird in 250 mL THF gelöst und auf -78 °C gekühlt und MeLi (1.6 M in Et_2O , 80.0 mmol, 1.0 Äq.) über einen Tropftrichter langsam hinzugegeben. Nach Beenden der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 30 min bei -78 °C gerührt. 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol (12.3 mL, 80.0 mmol, 1.0 Äq.) wird über 30 min tropfenweise hinzugegeben, wobei die Lösung erst intensiv rot und sich dann tief violett verfärbt. Nach 2-3 h Rühren bei -78 °C wird fein gemahlene I_2 (20.3 g, 80.0 mmol, 1.0 Äq.) als Feststoff hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird hinter einem Sprengschild langsam über Nacht auf Raumtemperatur gebracht, wobei sich das Reaktionsgemisch in eine braune Lösung mit gelben Feststoff umwandelt. Zum

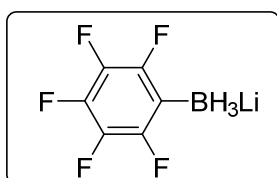
Reaktionsgemisch werden 5 mL MeOH und 200 mL Pentan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über ein Silicapad filtriert, das mit ausreichend Pentan nachwaschen werden sollte (ca. 1 L), um größeren Ausbeutenverlusten vorzubeugen. Die organischen Fraktionen werden am Rotationsverdampfer eingengt und das erhaltene braune Öl noch einmal über Silica filtriert. Aus der erhaltenen roten Lösung kristallisiert das Produkt als farbloser Feststoff aus. **Ausbeute** 25% (6.7 g, 19.7 mmol). Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.^[290]

Darstellung elektronenarmer metallorganischer Borhydride

Allgemeine Methode

Die Darstellung erfolgt analog zur literaturbekannten Synthese von $\text{Li}[\text{mFXylBH}_3]$.^[108] Die Isolierung der Produkte in Form eines weißen Feststoffes, konnte durch mehrmaliges Einfrieren der entstandenen Öle in flüssigen Stickstoff unter Vakuum ermöglicht werden. Alternativ können die Produkte durch langsames Abdampfen einer Lösung in Et_2O oder THF in Form von farblosen Kristallen erhalten werden. Diese wandeln sich jedoch schnell in ein farbloses Öl um.

Lithium Pentafluorphenylborat (5) $\text{Li}[\text{PFBH}_3] \cdot 1.5 \text{ Et}_2\text{O}$



Pentafluorphenylbromid (1.57 ml, 11.8 mmol, 1.0 Äq.)
 $n\text{-BuLi}$ (7.38 mL, 11.8 mmol, 1.0 Äq.)
 $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (1.2 mL, 11.8 mmol, 1.0 Äq.)

Aufgrund einer unbestimmten Menge koordinierenden Lösungsmittels ist eine genaue Berechnung der Ausbeute nicht möglich (*für weitere Reaktionen wurden 1.5 Äq. angenommen*).

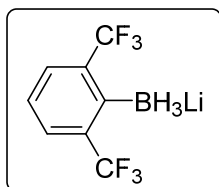
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 1.11$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 80.1$ Hz, 3H, BH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -34.6$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 80.5$ Hz, BH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 119.8$ (C_q , $\text{C}_q\text{-B}$), 137.5 (m, $^1J_{\text{C-F}} = 243.9$ Hz, C_q , C_q^{meta}), 138.8 (m, $^1J_{\text{C-F}} = 243.9$ Hz, C_q , C_q^{para}), 149.3 (m, $^1J_{\text{C-F}} = 243.9$ Hz, C_q , $\text{C}_q^{\text{ortho}}$).

^{19}F -NMR (470.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -164.94$ (m, 2F, F^{meta}). 161.60 (t, $^2J_{\text{F-F}} = 20.3$ Hz, 1F, F^{para}), 133.32 (m, 2F, F^{ortho}).

Lithium 1,3-bis(trifluormethyl)-phenyl-2-borat (7) $\text{Li}[\text{FXylBH}_3] \cdot 1.5 \text{Et}_2\text{O}$



2-Iod-1,3-bis(trifluormethyl)benzol (1 g, 2.94 mmol, 1.0 Äq.)

n-BuLi (1.84 mL, 2.94 mmol, 1.0 Äq.)

$\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (0.28 mL, 2.94 mmol, 1.0 Äq.)

Aufgrund einer unbestimmten Menge koordinierenden Lösungsmittels ist eine genaue Berechnung der Ausbeute nicht möglich (*für weitere Reaktionen wurden 1.5 Äq. angenommen*).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 1.72$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 79.8$ Hz, 3H, B-H), 6.82 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, CH, CH^{para}), 7.75 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, CH, CH^{meta}).

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -30.8$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 79.8$ Hz, BH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 123.6$ (CH, CH^{para}), 126.8 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 274.5$ Hz, C_q , CF_3), 128.6 (CH, CH^{meta}), 136.4 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 27.5$ Hz, C_q , CCF_3), 156.5 (C_q , $\text{C}_q\text{-B}$).

^{19}F -NMR (376.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -58.40$ (s).

ESI-MS (Toluol) positiv m/z : $[\text{M-2H-Li+THF}]^+$ 297.0861 (berechnet: 297.0885).

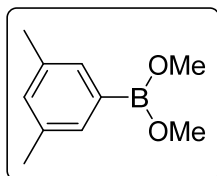
Darstellung monosubstituierter Dimethylborsäureester

Allgemeine Vorschrift

Mg wird mit wenig Et_2O überschichtet und anschließend mit 1,2-Dibromethan versetzt. Nach Abwarten der Gasentwicklung und erneuter Zugabe von etwas Et_2O wird ein Teil des halogenierten Aromaten pur zum Reaktionsgemisch gegeben. Der restliche Anteil wird in 50 mL Et_2O verdünnt und unter stetigem Rühren hinzu getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 1 h zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Nach Transferieren der hergestellten Grignard-Lösung in einen Tropftrichter erfolgt eine tropfenweise Zugabe zu einer Lösung aus 3 Äquivalenten $\text{B}(\text{OMe})_3$ in 50 mL Et_2O bei -30 °C. Aus der vorher klaren Lösung entsteht dabei eine weiße Suspension. Die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Umkehrfritte filtriert und die klare Lösung

im Vollvakuum eingeengt. Durch Destillation (3 mmHg) des verbliebenden Öls kann das Produkt isoliert werden.

3,5-Dimethylphenyl-dimethylborat



Mg (1.6 g, 66.6 mmol, 1.1 Äq.)
 1,2-Dibromethan (0.5 mL, 5.8 mmol, 0.09 Äq.)
 1-Brom-3,5-Dimethylbenzol (8 mL 60 mmol, 1.0 Äq.)
 B(OMe)₃ (20 mL, 180 mol, 3.0 Äq.)

Ausbeute: 43% (4.6 g, 25.8 mmol)

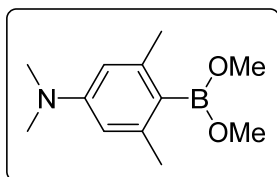
(Ölbadtemperatur 130-150 °C, Kopftemperatur 87-92 °C)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 2.18 (m, 6H, CH₃, CH₃^{meta}), 3.60 (s, 6H, CH₃, OCH₃), 6.90 (s, 2H, CH, CH^{para}) 7.34 (s, 2H, CH, CH^{ortho}).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 29.2 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 21.4 (CH₃, CH₃^{meta}), 52.4 (CH₃, OCH₃), 131.6 (CH, CH^{para}), 131.9 (CH, CH^{ortho}), 133.1 (C_q, C-B), 136.9 (C_q, C_qCH₃).

N,N,3,5-Tetramethylanilin-4-dimethylborat



Mg (1.6 g, 66.6 mmol, 1.0 Äq.)
 1,2-Dibromethan (0.5 mL, 5.8 mmol, 0.09 Äq.)
 Brom-*N,N*,3,5-tetramethylanilin (13.65 g 60 mmol, 1.0 Äq.)
 B(OMe)₃ (20 mL, 180 mol, 3.0 Äq.)

Ausbeute: 37% (4.9 g, 22.1 mmol, 36%)

(Ölbadtemperatur 120°C, Kopftemperatur 75-80 °C)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 2.32 (s, CH₃, CH₃^{ortho}), 2.60 (s, 6H, CH₃, NCH₃), 3.52 (s, 6H CH₃, OCH₃), 6.4 (s, CH, CH^{meta}).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 31.8 (br s).

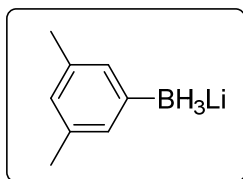
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 22.6 (CH₃, CH₃^{ortho}) 40.3 (CH₃, NCH₃), 51.9 (CH₃, OCH₃), 111.4 (CH, CH^{meta}), 123.7 (C_q, C-B), 140.2 (C_q), 151.3 (C_q)

Darstellung elektronenreicher metallorganischen Borhydriden

Allgemeine Vorschrift

1 Äquivalent des Dimethylborats wird in Et₂O gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend werden 1.1 Äquivalente festes LiAlH₄ im Argon-Gegenstrom hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und 1 h gerührt. Filtration des Reaktionsgemisches über Celite ergibt eine klare Lösung, die im Vakuum eingeeengt wird. Der entstehende weiße Feststoff wird dreimal mit ca. 5 mL Pentan gewaschen und erneut im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten. Für die NMR-spektroskopische Untersuchung wurde ein Tropfen Et₂O oder THF zu einer gesättigten Lösung der Produkte in C₆D₆ gegeben, um die Löslichkeit zu erhöhen.

Lithium-3,5-Dimethylphenyl-borat (8) Li⁺[XylBH₃]⁻·1.5 THF



3,5-Dimethylphenyl-Dimethylborat (1.55 g, 8.71 mmol, 1.0 Äq.)

LiAlH₄ (0.36 g, 9.57 mmol, 1.1 Äq.)

Ausbeute: 82% (0.9 g, 7.15 mmol)

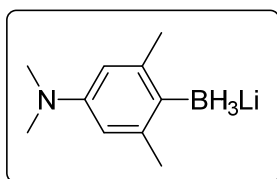
(M·1.5 Et₂O) [MW = 237.11 g·mol⁻¹] 43% (3.79 mmol)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆ / Et₂O, 296 K): δ(ppm) = 1.62 (q, 3H, ¹J_{H-B} = 75.4 Hz, B-H), 2.38 (s, 6H, CH₃, CH₃^{meta}), 6.19, (s, 1H, CH, CH^{para}), 6.61 (s, 2H, CH, CH^{ortho}).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆ / Et₂O, 296 K): δ(ppm) = -25.2 (q, ¹J_{B-H} = 75.4 Hz, BH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆ / Et₂O, 296 K): δ(ppm) = 21.9 (CH₃, CH₃^{meta}), 126.0 (CH, CH^{para}), 134.0 (CH, CH^{ortho}), 135.7 (C_q, CCH₃) 149.9 (C_q, C_q-B).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*: [M-H+THF]⁺ 190.1343 (berechnet: 190.1529) [M-BH₂Li]⁺ 106.0770 (berechnet: 106.0783)

Lithium *N,N,3,5*-Tetramethylanilin-4-borat (9) $\text{Li}[\text{AnilBH}_3] \cdot 1.5 \text{ THF}$ 

N,N,3,5-Tetramethylanilin-4-Dimethylborat (1.53 g, 6.92 mmol, 1.0 Äq.)
 LiAlH_4 (0.29 g, 7.62 mol, 1.1 Äq.)

Ausbeute: 72% (0.84 g, 4.97 mmol)

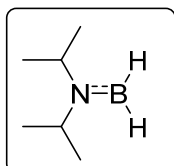
(M·1.5 THF) [MW = 280.18 g·mol⁻¹] 43% (2.99 mmol)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆ / THF, 296 K): δ(ppm) = 1.43 (q, ¹J_{B-H} = 76.2 Hz, 3H, B-H), 2.78 (s, 6H, CH₃, CH₃^{ortho}), 2.80 (s, 6H, CH₃, NCH₃), 6.80 (s, 2H, CH, CH^{ortho}).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆ / THF, 296 K): δ(ppm) = -30.9 (q, ¹J_{B-H} = 76.2 Hz, BH₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆ / THF, 296 K): δ(ppm) = 25.6 (CH₃, CH₃^{ortho}), 41.8 (CH₃, CH₃^{ortho}), 113.4 (CH, CH^{meta}), 138.7 (C_q, C_q-B), 142.5 (C_q), 148.9 (C_q).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*: [M-H+THF]⁺ 233.1929 (berechnet: 233.1951) [M-Li-H]⁺ 161.1359 (berechnet: 161.1376).

***N,N*-Diisopropylaminoboran (12)**

Die Darstellung erfolgt anhand eines literaturbekannten Protokolls,^[109] jedoch wird das Produkt nicht wie beschrieben direkt weiter verwendet, sondern unter verminderten Druck (30 mmHg) aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert.

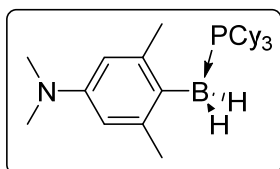
Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.^[133]

5.4.2 Phosphan→Boran-Addukte**Allgemeine Vorschrift**

Zu einer Lösung des metallorganischen Borhydrids in Et₂O wird bei Raumtemperatur ein leichter Überschuss TMSCl gegeben. Bereits bei der Zugabe entsteht aus der vorher klaren farblosen Lösung eine milchig weiße Suspension. Nach 20 min werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und das Reaktionsgemisch mit frischem Et₂O versetzt. Nach Filtration über Celite kann erneut eine klare farblose Lösung erhalten werden, zu der eine

stöchiometrische Menge PCy₃ gegeben wird. Der ausfallende weiße Feststoff wird von der Lösung getrennt und mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Cy₃P→BH₂Anil (15)



Li[AnilBH₃] \cdot 1.5 THF (100 mg, 0.36 mmol, 1.0 Äq.)

PCy₃ (101 mg, 0.36 mmol, 1.0 Äq.)

Ausbeute: 75% (119 mg, 0.27 mmol)

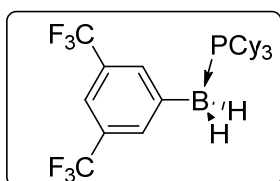
¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 0.96-1.13 (m, 9H, Cy), 1.30-1.46 (m, 6H, Cy), 1.48-1.56 (m, 3H, Cy), 1.56-1.68 (m, 6H, Cy), 1.80-1.89 (m, 6H, Cy), 1.89-2.01 (m, 3H, Cy), 2.72 (s, 6H, CH₃, NCH₃), 2.80 (s, 6H, CH₃, CH₃^{ortho}), 6.75 (s, 2H, CH, CH^{meta}).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = -30.0 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 26.1 (CH₃, CH₃^{ortho}-Anil), 26.6 (CH₂, CH₂-Cy), 27.9 (CH₂, CH₂-Cy), 28.3 (CH₂, CH₂-Cy), 33.5 (CH, CH-Cy), 41.0 (CH₃, NCH₃-Anil), 113.5 (CH, CH^{meta}-Anil), 113.6 (CH, CH^{meta}-Anil), 143.7 (C_q-Anil), 143.8 (C_q-Anil), 149.2 (C_q-Anil).

³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 13.3 (br s).

Cy₃P→BH₂^mFXyl (16)



Li[^mFXylBH₃] \cdot 1.5 Et₂O (165 mg, 0.48 mmol, 1.0 Äq.)

PCy₃ (134 mg, 0.48 mmol, 1.0 Äq.)

Ausbeute: 29% (68 mg, 0.14 mmol)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 0.90-1.05 (m, 9H, Cy), 1.10-1.23 (m, 6H, Cy), 1.47-1.61 (m, 9H, Cy), 1.65-1.76 (m, 9H, Cy), 2.45 (br m, 2H, B-H), 7.76 (s, 1H, CH, CH^{para}), 8.20 (s, 2H, CH, CH^{ortho}).

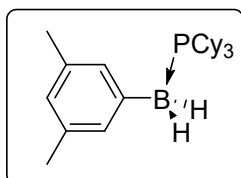
¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = -28.3 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 26.3 (d, ⁵J_{C-P} = 1.3 Hz, CH₂, CH₂-Cy), 27.4 (d, ³J_{C-P} = 10.0 Hz, CH₂, CH₂-Cy), 28.2 (d, ⁴J_{C-P} = 2.7 Hz, CH₂, CH₂-Cy), 30.9 (d, ¹J_{C-P} = 28.2 Hz, CH, CH-Cy), 118.5 (CH, CH^{para}-^mFXyl), 125.1 (q, ¹J_{C-F} = 272.5 Hz, C_q, CF₃-^mFXyl), 130.0 (m, ²J_{C-F} = 31.9 Hz, C_q, CCF₃-^mFXyl), 136.7 (m, CH, CH^{ortho}-^mFXyl), 153.6 (C_q, C_q-B).

^{19}F -NMR (376.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -62.19$ (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 15.1$ (br s).

$\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2^m \text{Xyl}$ (18)

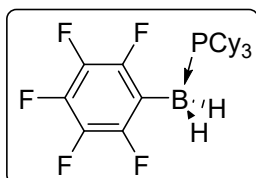


Diese Verbindung wurde bei der Reaktion von **17** und **55** als Nebenprodukt detektiert.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_7H_8 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -28.0$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, C_7H_8 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 15.0$ (br s).

$\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2 \text{Pf}$ (19)

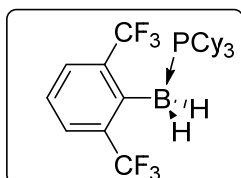


Diese Verbindung wurde bei der Reaktion von **17** und **55** als Nebenprodukt detektiert.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_7H_8 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -26.8$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, C_7H_8 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 15.8$ (br s).

$\text{Cy}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2^o \text{FXyl}$ (20)

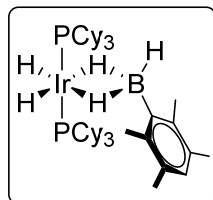


Diese Verbindung wurde bei der Reaktion von **17** und **55** als Nebenprodukt detektiert.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_7H_8 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -29.9$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, C_7H_8 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 12.1$ (br s).

5.4.4 Darstellung von Rh- und Ir-Komplexen

[Ir(PCy₃)₂H₂(κ²-H₃BDur)] (26)


Zu einer Lösung von [Ir(PCy₃)₂H₅] (200 mg, 0.26 mmol, 1.0 Äq.) in Benzol, wird DurBH₂ (40 mg, 0.26 mmol, 1.0 Äq.) gegeben. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch über Nacht auf 60 °C erhitzt. Dabei wird aus der zuvor weißlich grauen Suspension eine orangene Lösung mit weißem Feststoff. Abkühlen des Reaktionsgemisches und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum ergibt einen braunen Feststoff. Dieser wird mit Pentan gewaschen und der zurückbleibende weiße Feststoff wird im Vakuum getrocknet. **Ausbeute:** 64% (150 mg, 0.16 mmol).

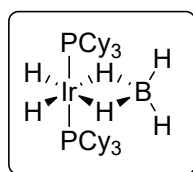
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -19.83 (m, ²J_{H-P} = 16.5 Hz, 2H, Ir-H), -6.37 (br s, 2H, κ²-B-H), 1.11-1.44 (m, 24H, Cy), 1.55-1.79 (m, 21H, Cy), 1.79-1.93 (m, 12H, Cy), 2.22 (m, 9H, Cy), 2.33 (s, 6H, CH₃-Dur), 2.57 (s, 6H, CH₃-Dur), 6.91 (s, CH, CH^{para}), 8.47 (br s, 1H, B-H).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 20.6 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 18.7 (CH₃, CH₃-Dur), 20.7 (CH₃, CH₃-Dur), 26.9 (CH₂, CH₂-Cy), 27.2 (CH₂, CH₂-Cy), 27.9 (CH₂, CH₂-Cy), 28.1 (CH₂, CH₂-Cy), 30.9 (CH₂, CH₂-Cy), 31.2 (CH₂, CH₂-Cy), 36.9 (CH, CH-Cy), 37.9 (CH, CH-Cy), 129.2 (CH, CH^{para}-Dur), 132.3 (C_q, C_q-Dur), 133.7 (C_q, C_q-Dur), 155.6 (C_q, C_q-B).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 33.8 (m).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M-4H]⁺ 898.5390 (berechnet: 898.5458). [M-6H]⁺ 896.5368 (berechnet: 896.5301).

[Ir(PCy₃)₂H₂(κ²-H₂BH₂)] (27)


Zu einer Lösung von [Ir(PCy₃)₂H₅] (200 mg, 0.26 mmol, 1.0 Äq.) in Benzol, wird ein Überschuss TMS₂NBH₂ (122 mg, 0.70 mmol, 2.7 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf 60 °C erhitzt. Dabei wird aus der zuvor weißlich grauen Suspension eine orangene Lösung mit weißem Feststoff. Abkühlen des Reaktionsgemisches und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum ergibt einen braunen Feststoff. Dieser wird mit Pentan gewaschen und der

zurückbleibende weiße Feststoff wird im Vakuum getrocknet. **Ausbeute:** 84% (168 mg, 0.21 mmol).

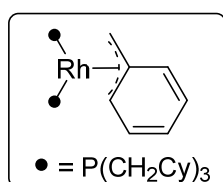
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -19.18$ (m, $^2J_{\text{H-P}} = 14.8$ Hz, 2H, Ir-*H*), -6.84 (br s, 2H, $\kappa^2\text{-B-H}$), $1.16\text{-}1.32$ (m, 18H, *Cy*), $1.54\text{-}1.68$ (m, 18H, *Cy*), $1.73\text{-}1.83$ (m 12H, *Cy*), $2.13\text{-}2.25$ (18H, *Cy*), 7.41 (br s, 2H, B-*H*).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 14.2$ (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 27.2$ (CH_2 , $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 28.0 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 5.2$ Hz, CH_2 , $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 30.9 (CH_2 , $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 36.2 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 13.6$ Hz, CH, CH-Cy)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 32.7$ (s).

$[\text{Rh}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3\}_2(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (34)



$[\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2]_2$ (302 mg, 0.42 mmol, 1.0 Äq.) wird zusammen mit $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$ (530 mg, 1.64 mmol, 3.9 Äq.) in 40 mL Aceton gelöst und bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Dabei tritt eine kräftige Rotfärbung und Bildung eines roten Feststoffes auf. Die Lösung wird gekühlt, das Aceton

abgenommen und der Feststoff zweimal mit je 15 mL kalten Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Reaktionsgemisch wird in 30 mL Et_2O suspendiert und mit Benzylgrignard (2.50 mL, 1.68 mmol, 4.0 Äq.) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung verfärbt sich dabei von rot zu orange-rot. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Feststoff in 60 mL Pentan gelöst und die unlöslichen Bestandteile durch Filtration abgetrennt. Das aufgefangene Filtrat wird solange mit Pentan gewaschen, bis sich die Lösung nicht mehr verfärbt. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **Ausbeute:** 98% (691 mg, 0.41 mmol).

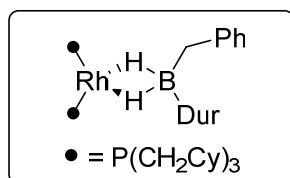
$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{ppm}) = 0.71$ (m, 10H, PCH_2Cy), $0.96\text{-}1.25$ (m, 14H, PCH_2Cy), $1.26\text{-}1.43$ (m, 10H, PCH_2Cy), $1.49\text{-}1.93$ (m, 30H, PCH_2Cy), 1.96 (m, 4H, PCH_2Cy), 2.11 (m, 6H, PCH_2Cy), 3.12 (m, 6H, PCH_2Cy), 6.11 (d, 2H, CH, $\text{CH}^{\text{ortho}}\text{-Ph}$), 6.79 (m, 1H, CH, $\text{CH}^{\text{para}}\text{-Ph}$), 7.30 (t, 2H, CH, $\text{CH}^{\text{meta}}\text{-Ph}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{ppm}) = 10.2$ (dd, $^1J_{\text{Rh-P}} = 175.7$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 24.6$ Hz), 21.5 (dd, $^1J_{\text{Rh-P}} = 258.4$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 24.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.13 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{ppm}) = 14.0$ (CH, CH_2Cy), 26.8 (CH_2 , CH_2Cy), 26.9 (CH_2 , CH_2Cy), 33.5 (CH_2 , CH_2Cy) 35.3 (CH, CH_2Cy), 35.6 (CH, CH_2Cy), 36.4 (dd, CH_2 ,

CH₂-Ph), 37.6 (CH₂, CH₂Cy), 65.9 (CH₂, CH₂Cy), 106.1 (d, ²J_{C-P} = 7.7 Hz, CH, CH^{ortho}-Ph), 115.8 (C_q, C^{ipso}-Ph), 117.8 (CH, CH^{para}-Ph), 131.8 (CH, CH^{meta}-Ph).

[Rh{P(CH₂Cy)₃}₂(κ²-H₂B(Dur)(C₇H₇))] (35)



[Rh{P(CH₂Cy)₃}₂(η³-C₇H₇)] (418 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.) wird in 30 mL THF gelöst und auf -30 °C gekühlt. Im Anschluss wird DurBH₂ (75.0 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.) im Argon Gegenstrom zugegeben und die Reaktionslösung 30 min gerührt. Dabei findet ein Farbumschlag von orange nach dunkelrot statt. Das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt einen schaumigen roten Feststoff. Dieser wird in geringen Mengen Pentan (ca. 10 mL) gelöst, und das Rohprodukt in Form von violetten Kristallen erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, THF) {O₁P = -20 ppm, SW 40 ppm}: δ(ppm) = -5.90 (br s, κ²-B-H).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, THF): δ(ppm) = -29.5 (br s), 43.2 (br s).

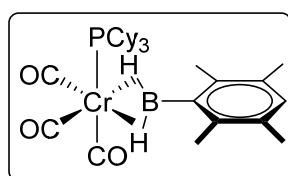
³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, THF) δ(ppm) = 27.8 (d, ¹J_{Rh-P} = 164.8 Hz).

Elementaranalyse berechnet (%) für C₅₉H₉₃P₂BRh [MW = 984.10 g·mol⁻¹] (+V₂O₅): C 72.09, H 10.50, gefunden (%): C 71.94, H 10.23

5.4.4 Darstellung von Gruppe 6 Komplexen

Allgemeine Vorschrift

In einem NMR-Rohr wird $[M(PCy_3)_2(CO)_3]$ (1.0 Äq.) und $DurBH_2$ (2.0 Äq.) oder TMS_2NBH_2 (\varnothing 100 mg) in ca. 0.4 mL Pentan suspendiert. Anschließend wird das NMR-Rohr in einer möglichst waagerechten Position aufbewahrt, um die Kristallisationsfläche zu erhöhen. Die am Anfang blass violette Lösung wird nach 3 Tagen hell gelb und es können orangene Kristalle erhalten werden, die mechanisch vom Rest des Reaktionsgemisches getrennt werden.

 $[Cr(PCy_3)(CO)_3(\sigma^2-H_2BDur)]$ (44)

$[Cr(PCy_3)_2(CO)_3]$ (50 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.)

$DurBH_2$ (21 mg, 0.144 mmol, 2.0 Äq.)

Ausbeute: 25% (10 mg, 17.8 mmol)

Die Verbindung ist in Lösung nicht stabil und zeigt bereits nach wenigen Stunden erste Anzeichen von Zersetzung.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ (ppm) = -8.27 (br s, 2H, σ^2 -B-H), 1.01-1.20 (m, 8H, Cy), 1.32-1.46 (m, 6H, Cy), 1.46-1.59 (m, 4H, Cy), 1.59-1.79 (m, 6H, Cy), 1.89-1.99 (m, 9H, Cy), 2.02 (s, 6H, CH_3 , CH_3 -Dur), 2.56 (s, 6H, CH_3 , CH_3 -Dur), 6.86 (s, 1H, CH, CH^{para} -Dur).

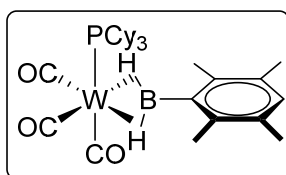
^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ (ppm) = 56.1 (br s).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ (ppm) = 19.2 (CH_3 , CH_3 -Dur), 20.2 (CH_3 , CH_3 -Dur), 26.6 (s, CH_2 , CH_2 -Cy), 27.8 (d, $^2J_{C-P}$ = 10.06 Hz, CH_2 , CH_2 -Cy), 30.5 (s, CH_2 , CH_2 -Cy), 35.7 (d, $^1J_{C-P}$ = 14.26 Hz, CH, CH -Cy), 133.5 (C_q , C_q -Dur), 135.6 (s, CH, CH^{para} -Dur), 141.0 (C_q , C_q -Dur), 221.7 (d, $^2J_{C-P}$ = 6.3 Hz, C_q , CO^{ax}), 235.7 (d, $^2J_{C-P}$ = 15.8 Hz, $CO^{äqu}$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ (ppm) = 69.5 (s).

IR (cm^{-1}): $\nu(C-H)$ 2923 (s), $\nu(C-H)$ 2848 (s), $\nu(CO)$ 1970 (vs), 1864 (vs).

ESI-MS (Toluol) positiv m/z , $[M]^+$ 562.2839 (berechnet: 562.2839), $[M-3 CO]^+$ 478.2992 (berechnet: 478.2992).

[W(PCy₃)(CO)₃(σ²-H₂BDur)] (45)


[W(PCy₃)₂(CO)₃] (50 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.)

DurBH₂ (18 mg, 0.123 mmol, 2.0 Äq.)

Ausbeute: 22% (11.3 mg, 16.3 μmol)

Die Verbindung ist in Lösung nicht stabil und zeigt bereits nach wenigen Stunden erste Anzeichen von Zersetzung.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -4.26 (br s, 2H, σ²-B-H), 0.99-1.19 (m, 9H, Cy), 1.31-1.43 (m, 6H, Cy), 1.48-1.57 (m, 3H, Cy), 1.57-1.69 (m, 6H, Cy), 1.75-1.87 (m, 3H, Cy), 1.90-1.99 (m, 6H, Cy), 2.02 (s, 6H, CH₃, CH₃-Dur), 2.53 (s, 6H, CH₃, CH₃-Dur), 6.90 (s, 1H, CH, CH^{para}-Dur).

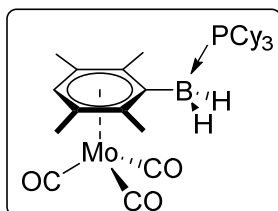
¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 64.4 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 19.2 (CH₃, CH₃-Dur), 20.2 (CH₃, CH₃-Dur), 26.6 (CH₂, CH₂-Cy), 27.6 (d, ²J_{C-P} = 10.5 Hz, CH₂-Cy), 30.9 (s, CH₂, CH₂-Cy), 35.8 (d, ¹J_{C-P} = 18.2 Hz, CH, CH-Cy), 133.8 (C_q, C_q-Dur), 135.6 (CH, CH^{para}-Dur), 140.3 (C_q, C_q-Dur), 205.4 (d, ²J_{C-P} = 18.3 Hz, CO^{ax}) 219.9 (d, ²J_{C-P} = 7.5 Hz, CO^{äqu}).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 47.1 (s).

IR (cm⁻¹): ν(C-H) 2923 (s), ν(C-H) 2854 (s), ν(CO) 1972 (vs), 1862 (vs).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M]⁺ 694.2943 (berechnet: 694.2943).

[Mo(CO)₃(η⁶-Dur)BH₂·PCy₃] (46)


[Mo(PCy₃)₂(CO)₃] (50 mg, 0.067 mmol, 1.0 Äq.)

DurBH₂ (20 mg, 0.134 mmol, 2.0 Äq.)

Ausbeute: 13% (6 mg, 10 μmol)

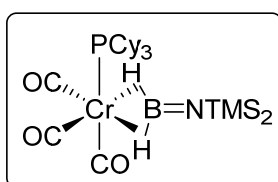
¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 0.81-1.00 (m, 9H, Cy), 1.29-1.42 (m, 3H, Cy), 1.46-1.52 (m, 3H, Cy), 1.52-1.58 (m, 6H, Cy), 1.58-1.66 (m, 9H, Cy), 1.72-1.82 (m, 6H, Cy), 1.97 (s, CH₃, CH₃-Dur), 2.41 (s, CH₃, CH₃-Dur), 2.46 (br m, 2H, B-H), 5.29 (s, CH, CH^{para}-Dur).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -32.8 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 20.8$ (CH_3 , CH_3 -Dur), 20.9 (CH_3 , CH_3 -Dur), 26.4 (CH_2 , CH_2 -Cy), 27.7 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 9.6$ Hz, CH_2 , CH_2 -Cy), 28.3 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2.9$ Hz, CH_2 , CH_2 -Cy), 33.3 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 26.1$ Hz, CH , CH -Cy), 100.3 (s, CH , CH^{para} -Dur), 110.8 (C_q , C_q -Dur), 115.0 (C_q , C_q -Dur), 226.0 (C_q , CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 13.7$ (br s.).

[Cr(PCy₃)(CO)₃(σ^2 -H₂BNTMS₂)] (47)



[Cr(PCy₃)₂(CO)₃] (50 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.)

TMS₂NBH₂ (100 mg, 0.58 mmol, 8.3 Äq.)

Ausbeute: 24% (10.2 mg 17.3 mmol)

Die Verbindung ist in Lösung nicht stabil und zeigt bereits nach wenigen Stunden erste Anzeichen von Zersetzung.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -9.38$ (br s, 2H, σ^2 -B-H), 0.26 (s, 18H, CH_3 -TMS), 1.08-1.31 (m, 9H, Cy), 1.31-1.47 (m, 6H, Cy), 1.47-1.65 (m, 3H, Cy), 1.65-1.82 (m, 6H, Cy), 1.82-2.08 (m, 9H, Cy).

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 44.5$ (br s).

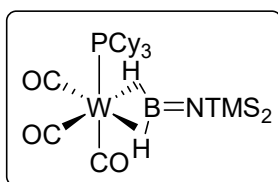
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 2.7$ (CH_3 , CH_3 -TMS), 26.7 (CH_2 , CH_2 -Cy), 27.8 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 9.8$ Hz, CH_2 , CH_2 -Cy), 30.4 (CH_2 , CH_2 -Cy), 36.2 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 13.6$ Hz, CH , CH -Cy), 224.4 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 4.9$ Hz, CO^{ax}), 235.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 15.0$ Hz, $\text{CO}^{\text{äqu}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 68.2$ (s).

IR (cm^{-1}): ν (C-H) 2922 (s), (C-H) 2850 (s), (CO) 1958, (vs) 1861 (vs).

ESI-MS (Toluol) positiv m/z , $[\text{M}]^+$ 589.2800 (berechnet: 589.2800).

[W(PCy₃)(CO)₃(σ^2 -H₂BNTMS₂)] (48)



[W(PCy₃)₂(CO)₃] (50 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.)

TMS₂NBH₂ (100 mg, 0.58 mmol, 9.6 Äq.)

Ausbeute: 26% (11.2 mg, 15.5 mmol)

Die Verbindung ist in Lösung nicht stabil und zeigt bereits nach wenigen Stunden erste Anzeichen von Zersetzung.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -5.63 (br. s, 2H, σ²-B-H), 0.25 (s, 18H, CH₃, CH₃-TMS), 1.08-1.23 (m, 9H, Cy), 1.31-1.42 (m, 6H, Cy), 1.53-1.61 (m, 3H, Cy), 1.66-1.74 (m, 6H, Cy), 1.77-1.87 (m, 3H, Cy), 1.93-2.03 (m, 6H, Cy),

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 53.3 (br s).

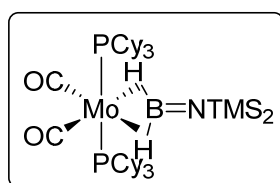
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 2.8 (CH₃, CH₃-TMS), 26.7 (CH₂, CH₂-Cy), 27.8 (d, ²J_{C-P} = 10.3 Hz, CH₂-Cy), 30.9 (CH₂, CH₂-Cy), 36.3 (d, ¹J_{C-P} = 17.5 Hz, CH, CH-Cy), 205.2 (d, ²J_{C-P} = 21.2 Hz, CO^{ax}), 218.9 (d, ²J_{C-P} = 6.8 Hz, CO^{äqu}).R

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 44.1 (s).

IR (cm⁻¹): ν(C-H) 2924 (s), ν(C-H) 2851 (s), ν(B-H) 1962, ν(CO) 1856.

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M]⁺ 721.2905 (berechnet: 721.2904).

[Mo(PCy₃)₂(CO)₂(σ²-H₂BNTMS₂)] (50)



[Mo(PCy₃)₂(CO)₃] (50 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.)

TMS₂NBH₂ (100 mg, 0.58 mmol, 8.6 Äq.)

Ausbeute: 20% (12.3 mg, 13.8 mmol)

Die Verbindung ist in Lösung nicht stabil und zeigt bereits nach wenigen Stunden erste Anzeichen von Zersetzung.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -6.24 (br s, 2H, σ²-B-H), 0.38 (s, 18H, CH₃, CH₃-TMS), 1.17-1.42 (m, 18H, Cy), 1.57-1.72 (m, 18H, Cy), 1.79-1.89 (m, 12H, Cy), 2.12-2.22 (m, 6H, Cy), 2.23-2.33 (m, 12H, Cy).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 38.9 (br s).

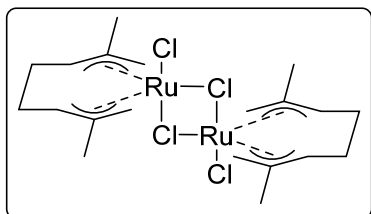
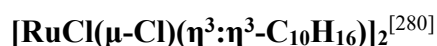
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 3.5 (CH₃, CH₃-TMS), 26.9 (s, CH₂, CH₂-Cy), 28.2 (t, ³J_{C-P} = 4.7 Hz, CH₂, CH₂-Cy), 31.0 (s, CH₂, CH₂-Cy), 39.6 (t, ¹J_{C-P} = 6.9 Hz, CH, CH-Cy), 217.5 (C_q, CO^{ax}), 239.3 (t, ²J_{C-P} = 11.9 Hz, C_q, CO^{äqu}).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 54.7 (s).

IR (cm⁻¹): ν(C-H) 2923 (s), ν(C-H) 2848 (s), ν(CO) 1871, 1802 (vs).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M]⁺ 887.4826 (berechnet: 887.4819) [M-H₂BNTMS₂]⁺ 714.3592 (berechnet: 714.3592).

5.4.5 Darstellung von Ru-Komplexen

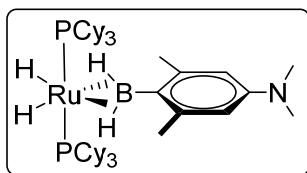


Die Synthese stellt eine modifizierte Version der in der Literatur beschriebenen Vorschrift dar. ^[280] RuCl₃·3 H₂O (3 g, 11.5 mol, 1.0 Äq.) wird in 200 mL entgastem ^tPrOH gelöst. Zu dieser Lösung wird 2-Methylbuta-1,3-dien (Isopren) (100 mL, 1 mol, 86.9 Äq.) hinzugefügt und der Kolben verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird 3 Tage auf 60 °C erhitzt und danach alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das dunkel braune, sehr viskose Öl wird mit Pentan versetzt, woraufhin das Produkt als brauner Feststoff erhalten wird. Verbliebenes Öl wird wiederum mit Pentan versetzt, um weiteren Feststoff zu erhalten. Die erhaltenen Feststoffe werden anschließend auf einer Fritte gesammelt, mit Pentan nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. **Ausbeute:** 76% (5.4 g, 8.76 mmol).

5.4.5.1 Darstellung von Dihydrid-bis(σ)-Borankomplexen

Allgemeine Vorschrift

[Ru(PCy₃)₂(H₂)HCl] (120 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) wird in Toluol gelöst. Zu der orangenen Lösung wird tropfenweise eine etherische Lösung des Borates (RRH₃Li·1.5 Et₂O, 1.2 Äq.) getropft. In Fällen wo die Stöchiometrie aufgrund des koordinierenden Lösungsmittels im MOB nicht bekannt war, wurde die Reaktion durch schrittweise Zugabe des Borates mit anschließender Reaktionskontrolle durch NMR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei findet sofort eine Gasentwicklung statt und die Lösung ist nach 3-5 min gelb. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff in möglichst wenig Toluol gelöst und filtriert. Der zurückbleibende weißlich gelbe Feststoff wird noch zweimal mit wenig Toluol nachgewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff wird mit wenig Pentan gewaschen. Aus der Waschlösung können in den meisten Fällen geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse, erhalten werden. Weiterhin können durch Lösen der Komplexe in Benzol und Übersichten dieser Lösungen mit Pentan ebenfalls Kristalle erhalten werden.

[Ru(PCy₃)₂H₂(σ²-H₂BAnil)] (56)Li[AnilBH₃] \cdot 1.5 THF (57.15 mg, 0.204 mmol, 1.2 Äq.)**Ausbeute:** 52% (72 mg, 0,09 mmol)

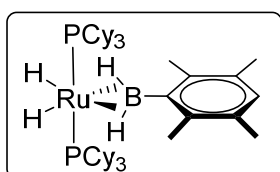
¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = -11.35 (m, 2H, Ru-*H*), -6.04 (br m, 2H, σ^2 -B-*H*), 1.13-1.38 (m, 18H, *Cy*), 1.55-1.73 (m, 18H, *Cy*), 1.73-1.94 (m, 18H, *Cy*), 2.20 (m, 12H, *Cy*), 2.47 (s, 6H, CH₃, CH₃^{ortho}-Anil), 3.06 (s, 6H, CH₃, NCH₃-Anil).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 66.4 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 24.3 (CH₃, NCH₃-Anil), 27.3 (CH₂, CH₂-*Cy*), 28.3 (CH₂, CH₂-*Cy*), 30.9 (CH₂, CH₂-*Cy*), 39.4 (CH₂, CH₂-*Cy*), 39.5 (CH₃, CH₃^{ortho}-Anil), 112.0 (CH, CH^{meta}-Anil), 130.0 (C_q, C_q-B), 146,7 (C_q, C_q-Anil), 151.6 (C_q, C_q-Anil).

³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 83.2 (s).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M-4H]⁺ 821.4898 (berechnet: 821.4903), [M-3H+Cl]⁺ 857.4667 (berechnet: 857.4669).

[Ru(PCy₃)₂H₂(σ²-H₂BDur)] (57)Li[DurBH₃] \cdot 1.5 THF (54 mg, 0.204 mmol, 1.2 Äq.)**Ausbeute:** 87% (120 mg, 0,15 mmol)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = -11.16 (t, ²*J*_{P-H} = 25.8 Hz, 2H, Ru-*H*), -5.95 (br s, 2H, σ^2 -B-*H*), 1.16-1.34 (m, 18H, *Cy*), 1.53-1.73 (m, 18H, *Cy*), 1.73-1.95 (m, 18H, *Cy*), 2.15 (s, 6H, CH₃, CH₃-Dur), 2.16-2.25 (m, 12H, *Cy*), 2.95 (s, 6H, CH₃, CH₃-Dur), 6.91 (s, 1H, CH^{para}-Dur).

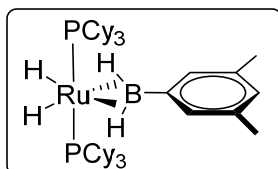
¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 57.7 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 19.1 (CH₃, CH₃-Dur) 20.7 (CH₃, CH₃-Dur), 27.3 (CH₂, CH₂-*Cy*), 28.3 (CH₂, CH₂-*Cy*), 30.9 (CH₂, CH₂-*Cy*), 39.4 (CH, CH-*Cy*), 133.5 (C_q, C_q-Dur), 134.6 (CH, CH^{para}-Dur), 140.8 (C_q, C_q-Dur). 141.9 (C_q, C_q-B).

³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 83.7 (s).

ESI-MS (Toluol) positiv m/z , $[M]^+$ 810.4866 (berechnet: 810.5107), $[M-4H]^+$ 806.4794 (berechnet: 806.4794).

[Ru(PCy₃)₂H₂(σ²-H₂B^{*m*}Xyl)] (58)



Li[^{*m*}XylBH₃] \cdot 1.5 THF (48.4 mg, 0.204 mmol, 1.2 Äq.)

Ausbeute: 61% (82 mg, 0.10 mmol)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = -11.27 (t, ² J_{P-H} = 25.9 Hz, 2H, Ru-H), -5.66 (br s, 2H, σ²-B-H), 1.17-1.33 (m, 18H, Cy), 1.56-1.71 (m, 18H, Cy), 1.75-1.92 (m, 18H, Cy), 2.19 (m, 12H, Cy), 2.23 (s, 6H, CH₃, CH₃^{meta-*m*}Xyl), 6.86 (s, 1H, CH^{para-*m*}Xyl), 7.75 (s, 2H, CH^{ortho-*m*}Xyl)

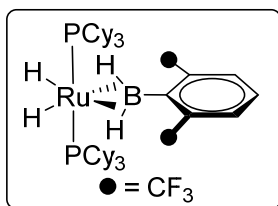
¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 63.1 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 21.3 (CH₃, CH₃^{meta}), 27.3 (CH₂, CH₂-Cy), 28.2 (CH₂, CH₂-Cy), 30.9 (CH₂, CH₂-Cy), 39.1 (CH, CH-Cy), 132.1 (CH, CH^{para-*m*}Xyl), 134.2 (CH, CH^{ortho-*m*}Xyl), 137.1 (C_q, C_q-^{*m*}Xyl), 145.1 (C_q, C_q-B).

³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, C₆D₆, 296 K): δ (ppm) = 81.4 (s).

ESI-MS (Toluol) positiv m/z , $[M-3H]^+$ 779.4500 (berechnet: 779.4559) $[M-4H]^+$ 778.4467 (berechnet: 778.4481), $[M-3H+Cl]^+$ 814.4235 (berechnet: 814.4247).

[Ru(PCy₃)₂H₂-(σ²-H₂B^{*o*}FXyl)] (59)



Li[^{*o*}FXylBH₃] \cdot 1.5 Et₂O (70 mg, 0.204 mmol, 1.2 Äq.)

Ausbeute: 36% (55 mg, 0.06 mmol)

Nach Lösen der Kristalle scheinen zwei Spezies in Lösung vorzuliegen die in den ¹H-, ¹¹B-, ¹⁹F-, ³¹P{¹H}-NMR-Spektren jeweils zwei Signalsätze aufweisen.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 340 K): δ (ppm) = -17.13 (br s, Ru-H), -11.76 (br s, Ru-H), -5.65 (br s, 2H, σ²-B-H), 1.19-1.37 (m, 1H, Cy), 1.56-1.90 (m, 36H, Cy), 2.11-2.29 (m, 12H, Cy), 6.77 (t, ³ J_{H-H} = 7.9 Hz, CH, CH^{para-*o*}FXyl), 7.52 (d, ³ J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H, CH^{meta-*o*}FXyl).

^{11}B -NMR (128.5 MHz, C_6D_6 , 296 / 340 K): $\delta(\text{ppm}) = 16.5$ (br s), 48.2 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 27.2$ (CH_2 , $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 28.3 (CH_2 , $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 30.8 (CH_2 , $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 39.4 (CH , $\text{CH}\text{-Cy}$), 125.3 (q^* , $^1J_{\text{C-F}} = 275.7$ Hz, C_q , CF_3), 127.6 (CH , $\text{CH}^{\text{para-}o}\text{FXyl}$), 128.6 (br s, CH , $\text{CH}^{\text{meta-}o}\text{FXyl}$), 129.0 (br s, C_q , $\text{C}_q\text{-B}$), 136.7 (q , $^2J_{\text{C-F}} = 29.7$ Hz, C_q , $\text{CCF}_3\text{-}^o\text{FXyl}$).

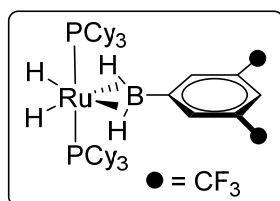
^{19}F -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -54.65$ (s), -56.12 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 80.1$ (s), 81.2 (s).

*Nur Dublett detektierbar

ESI-MS (Toluol) positiv m/z , $[\text{M-H} + \text{Li}]^+$ 896.4398 (berechnet: 896.4310) $[\text{M-4H}]^+$ 886.3929 (berechnet: 886.3915).

[Ru(PCy₃)₂H₂($\sigma^2\text{-H}_2\text{B}^m\text{FXyl}$)] (60)



$\text{Li}[^m\text{FXylBH}_3] \cdot 1.5 \text{ Et}_2\text{O}$ (70 mg, 0.204 mmol, 1.2 Äq.)

Ausbeute: 62% (94 mg, 0.11 mmol)

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -11.61$ (m, 2H, Ru-H), -5.31 (br s, 2H, $\sigma^2\text{-B-H}$), 1.14-1.23 (m, 18H, Cy), 1.46-1.58 (m, 12H, Cy), 1.58-1.66 (m, 6H, Cy), 1.72-1.84 (m, 18H, Cy), 2.06-2.15 (m, 12H, Cy), 7.78 (s, 1H, $\text{CH}^{\text{para-}m}\text{FXyl}$), 8.48 (s, 2H, $\text{CH}^{\text{ortho-}m}\text{FXyl}$)

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 66.4$ (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 27.1$ (CH_2 , $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 28.1 (CH_2 , $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 30.9 (CH_2 , $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 38.9 (CH , $\text{CH}\text{-Cy}$), 122.9 (CH , $\text{CH}^{\text{para-}m}\text{FXyl}$), 124.2 (q , $^1J_{\text{C-F}} = 272.9$ Hz, C_q , $\text{CF}_3\text{-}^m\text{FXyl}$), 131.5 (q , $^2J_{\text{C-F}} = 32.7$ Hz, C_q , $\text{CCF}_3\text{-}^m\text{FXyl}$), 135.3 (CH , $\text{CH}^{\text{ortho-}m}\text{FXyl}$), 147.9 (C_q , $\text{C}_q\text{-B}$).

^{19}F -NMR (376.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -62.68$ (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 81.2$ (s).

ESI-MS (Toluol) positiv m/z , $[\text{M} + \text{H}]^+$ 891.4399 (berechnet: 891.4306), $[\text{M-BH}_3 + \text{Li}]^+$ 884.4168 (berechnet: 884.4139).

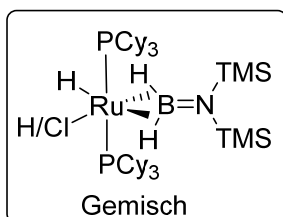
5.4.5.2 Darstellung von Borylenkomplexen

Allgemeine Vorschrift

Wird bei der Reaktion ein metallorganisches Borhydrid verwendet, so wird dieses bei Raumtemperatur in Et₂O gelöst und ca. 2 Äq. TMSCl hinzugegeben. Innerhalb von Sekunden tritt eine Trübung der Reaktionslösung auf und es entsteht eine Suspension mit weißem Feststoff. Nach ca. 20 min werden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches schnell bei verminderten Druck (30 mmHg) entfernt. Es verbleibt ein farbloses Öl oder ein weißer Feststoff. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in Et₂O gelöst und kann für die weitere Reaktion genutzt werden.

Im Falle von TMS₂NBH₂, ⁱPr₂NBH₂ und DurBH₂ entfällt die Aktivierung und das Dihydroboran wird mit 1.5 Äq. eingesetzt.

[Ru(PCy₃)₂(H₂)HCl] (120 mg, 0,17 mmol, 1 Äq.) wird in Toluol gelöst. Zu der orangenen Lösung wird die frisch zubereitete Dihydroboran-Lösung (1.5 Äq.) in Et₂O tropfenweise zugegeben. In Fällen wo die Stöchiometrie aufgrund des koordinierenden Lösungsmittels im MOB nicht bekannt ist, wird die Reaktion durch schrittweise Zugabe des Dihydroborans mit anschließender Reaktionskontrolle durch NMR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei wird sofort eine Gasentwicklung beobachtet und die Lösung geht innerhalb von 3-5 min in eine klare gelbe bis orangene Lösung über. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff wird in möglichst wenig Toluol gelöst und über Celite filtriert, wobei ein weißlich gelber Feststoff zurückbleibt. Dieser wird noch zweimal mit wenig Toluol nachgewaschen. Die organischen Phasen werden vereint und das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene Feststoff wird mit wenig Pentan gewaschen. Durch langsames Abdampfen der Waschlösung können in den meisten Fällen geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse, erhalten werden. Weiterhin können durch Lösen der Komplexe in Benzol und Überschichten dieser Lösungen mit Pentan ebenfalls Kristalle erhalten werden.

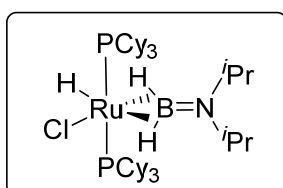
[Ru(PCy₃)₂HX-(σ²-H₂BNTMS₂)] (X = H 61) und (X = Cl 62)

 TMS₂NBH₂ (44 mg, 0.255 mmol, 1.5 Äq.)

Ausbeute: Bestimmung nicht möglich

¹H-NMR (400.1 MHz, C₇H₈, 296 K) {O₁P = -20 ppm, SW 40 ppm}: δ(ppm) = -17.15 (t, ²J_{P-H} = 18.0 Hz, Ru-H, HCl-Isomer), -11.45 (t, ²J_{P-H} = 25.7 Hz, Ru-H, H₂-Isomer), -6.83 bis -7.34 (br s, σ²-B-H).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₇H₈, 296 K): δ(ppm) = 34.0 (br s), 53.9 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, C₇H₈, 296 K): δ(ppm) = 46.6 (s) (HCl-Isomer), 77.8 (s) (H₂-Isomer).

[Ru(PCy₃)₂HCl(BN^{*i*}Pr₂)] (63)

^{*i*}Pr₂NBH₂ (29 mg, 0.255 mmol, 1.5 Äq.)

Ausbeute: 75% (104 mg, 0,13 mmol)

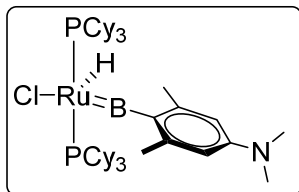
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -18.23 (br s, 1H, Ru-H), -10.19 (m, ²J_{H-P} = 20.2 Hz, σ²-B-H), 1.05 (d, ³J_{H-H} 6.7 Hz, 6H, CH₃-^{*i*}Pr), 1.15-1.28 (m, 12H, Cy) 1.30 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 6H, CH₃-^{*i*}Pr), 1.32-1.45 (m, 6H, Cy), 1.59-1.89 (m, 30H, Cy), 2.21-2.37 (m, 18H, Cy), 3.18 (sep, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, CH-^{*i*}Pr), 3.49 (sep, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, CH-^{*i*}Pr).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 53.4 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 23.2 (CH₃, CH₃-^{*i*}Pr), 25.2 (CH₃, CH₃-^{*i*}Pr), 27.3 (CH₂, CH₂-Cy), 28.2 (m, ¹J_{P-C} = 4.5 Hz, CH, CH-Cy), 30.7 (CH₂, CH₂-Cy), 30.8 (CH₂, CH₂-Cy), 36.2 (t, ¹J_{P-C} = 9.6 Hz, CH, CH-Cy), 46.1 (CH, CH-^{*i*}Pr), 48.9 (CH, CH-^{*i*}Pr).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 55.4 (s).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M]⁺ 811.4653 (berechnet 811.4826), [M-2H]⁺ 809.4657 (berechnet: 809.4669).

[Ru(PCy₃)₂HCl(BAnil)] (64)Li[AnilBH₃]·1.5 THF (71 mg, 0,255 mmol, 1.5 Äq.)**Ausbeute:** 50% (73 mg, 0.085 mmol)

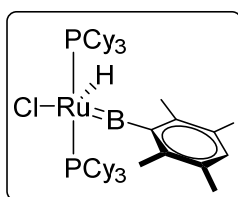
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -15.15 (t, ²J_{P-H} = 18.3 Hz, 1H, Ru-H), 1.13-1.28 (m, 12H, Cy), 1.28-1.39 (m, 12H, Cy), 1.65 (m, 6H, Cy), 1.70-1.85 (m, 24H, Cy), 2.38-2.51 (m, 12H, Cy; s, 6H, NCH₃-Anil), 2.89 (s, 3H, CH₃^{ortho}-Anil), 3.25 (s, 3H, CH₃^{ortho}-Anil), 6.22 (m, 2H, CH^{meta}-Anil).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 110.9 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 23.4 (CH₃, CH₃^{ortho}-Anil), 24.4 (CH₃, CH₃^{ortho}-Anil), 27.1 (CH₂, CH₂-Cy), 28.1 (CH₂, CH₂-Cy), 28.4 (CH₂, CH₂-Cy), 30.6 (CH₂, CH₂-Cy), 31.1 (CH, CH-Cy), 37.1 (CH, CH-Cy), 39.4 (CH₃, NCH₃), 110.4 (CH, CH^{meta}-Anil), 111.1 (CH, CH^{meta}-Anil), 128.6 (C_q, C_q-B), 142.5 (C_q, C_qCH₃-Anil), 146.3 (C_q, C_qCH₃-Anil), 151.4 (C_q, C_qN-Anil).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 50.2 (s).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M]⁺ 857.4633 (berechnet: 857.4669).

[Ru(PCy₃)₂HCl(BDur)] (65)DurBH₂ (37 mg, 0.255 mmol, 1.5 Äq.)**Ausbeute:** 74% (106 mg, 0.13 mmol)

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -14.61 (t, ²J_{P-H} = 18.5 Hz, 1H, Ru-H), 1.13-1.35 (m, 12H, Cy), 1.25-1.39 (m, 6H, Cy), 1.56-1.83 (m, 30H, Cy), 1.98-2.03 (m, 6H, Cy), 2.03 (s, 6H CH₃-Dur), 2.04 (s, 3H, CH₃-Dur) 2.33-2.48 (m, 12H, Cy), 2.85 (s, 3H, CH₃-Dur), 3.25 (s, 3H, CH₃-Dur), 6.81 (s, CH, CH^{para}-Dur).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 110.1 (br s).

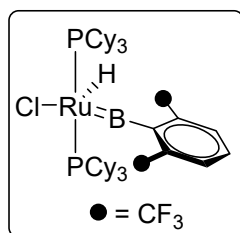
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 19.5 (CH₃, CH₃-Dur), 19.5 (CH₃, CH₃-Dur), 19.8 (CH₃, CH₃-Dur), 21.5 (CH₃, CH₃-Dur), 27.0 (CH₂, CH₂-Cy), 28.0 (CH₂,

CH₂-Cy), 28.3 (CH₂, CH₂-Cy), 30.5 (CH₂, CH₂-Cy), 30.9 (CH₂, CH₂-Cy), 36.9 (CH, CH-Cy), 133.8 (CH, CH^{para}-Dur), 134.0 (C_q, C_qCH₃-Dur), 134.6 (C_q, C_qCH₃-Dur), 136.6 (C_q, C_qCH₃-Dur), 138.8 (C_q, C_q-B), 140.6 (C_q, C_qCH₃-Dur).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 50.8 (s).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z* [M]⁺ 842.4542 (berechnet: 842.4560), [M-Cl]⁺ 807.4821 (berechnet: 807.4872), [M-Cl-H]⁺ 806.4788 (berechnet: 806.4794).

[Ru(PCy₃)₂HCl(B^oFXyl)] (66)



Li[^oFXylBH₃]·1.5 Et₂O (88 mg, 0.255 mmol, 1.5 Äq.)

Ausbeute: 54% (86 mg, 0.09 mmol)

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -15.52 (m, 1H, Ru-H), 1.03 (m, 6H, Cy), 1.23 (m, 6H, Cy), 1.35 (m, 6H, Cy), 1.61 (m, 18, Cy), 1.80 (m, 12H, Cy), 1.96 (m, 6H, Cy), 2.43 (m, 6H, Cy), 2.55 (m, 6H, Cy), 6.71 (t, ³J_{H-H} = 7.93 Hz, 1H, CH^{para}-^oFXyl), 7.25 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 1H, CH^{meta}-^oFXyl), 7.35 (d, ³J_{H-H} = 7.93 Hz, 1H, CH^{meta}-^oFXyl).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 98.8 (br s).

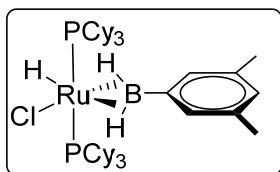
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 27.1 (CH₂, CH₂-Cy), 27.9 (CH₂, CH₂-Cy), 28.3 (CH₂, CH₂-Cy), 28.0 (CH₂, CH₂-Cy), 30.2 (CH₂, CH₂-Cy), 31.0 (CH₂, CH₂-Cy), 36.3 (CH, CH-Cy), 124.4 (q*, ¹J_{C-F} = 275.8 Hz, CF₃-^oFXyl), 124,7 (q*, ¹J_{C-F} 276,7 Hz, CF₃-^oFXyl), 129.3 (CH, CH^{meta}-^oFXyl), 129.8 (CH, CH^{para}-^oFXyl), 130.5 (CH, CH^{meta}-^oFXyl), 133.1 (q*, ²J_{C-F} = 30,8 Hz, C_q, CCF₃-^oFXyl), 137.2 (q*, ²J_{C-F} = 30.5 Hz, C_q, CCF₃-^oFXyl), 141.6 (C_q, C_q-B).

¹⁹F-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -54.67 (s), -53.63 (m).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 46.5 (s).

*Nur Dublett detektierbar

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M+H]⁺ 923.3718 (berechnet: 923.3760), [M-H]⁺ 921.3698 (berechnet: 921.3604), [M-Cl]⁺ 887.3958 (berechnet: 887.3993).

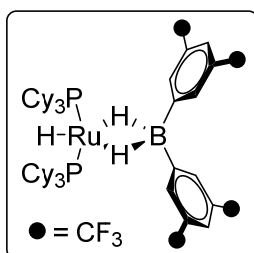
[Ru(PCy₃)₂HCl(B^mXyl)] (67)

 Li[^mXylBH₃]·1.5 THF (60 mg, 0.255 mmol, 1.5 Äq.)

Ausbeute: Konnte aufgrund von Zersetzung nicht bestimmt werden

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K) {O₁P = -20 ppm, SW 40 ppm}: δ(ppm) = -12.04 (br s, Ru-H), 7.74 (br s σ²-B-H).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 46.7 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 53.6 (s).

[Ru(PCy₃)₂H(κ²-H₂B(^mFXyl)₂)] (68)

 Li[^mFXylBH₃]·1.5 Et₂O (88 mg, 0.255 mmol, 1.5 Äq.)

Ausbeute: 45% (85 mg, 0.077 mmol)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -5.92 (br s, 2H, σ²-B-H), 1.01-1.23 (m, 18H, Cy), 1.36-1.55 (m, 12H, Cy), 1.55-1.64 (m, 6H, Cy), 1.66-1.74 (m, 18H, Cy), 1.74-1.91 (m, 12H, Cy), 7.81 (s, 2H, CH^{para}-^mFXyl), 8.30 (br m, 4H, CH^{ortho}-^mFXyl).

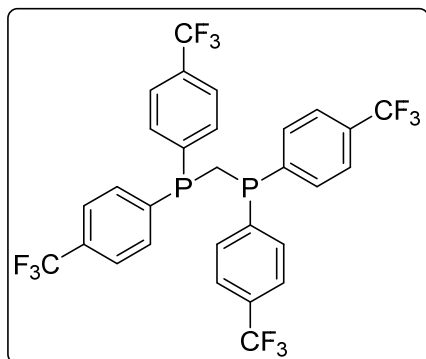
¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 26.7 (CH₂, CH₂-Cy), 28.0 (CH₂, CH₂-Cy), 30.7 (CH₂, CH₂-Cy), 31.2 (CH₂, CH₂-Cy), 39.2 (CH, CH-Cy), 120.7 (CH, CH^{para}-^mFXyl), 124.8 (q, ¹J_{C-F} = 272.9 Hz, C_q, CF₃-^mFXyl), 130.8 (q, ²J_{C-F} = 32.3 Hz, C_q, CCF₃-^mFXyl), 133.36 (CH, CH^{ortho}-^mFXyl), 153.1 (C_q, C_q-B).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -62.25 (s).

³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 50.2 (s).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M]⁺ 1102.4143 (berechnet: 1102.4289), [M-2H]⁺ 1100.4133 (berechnet; 1100.4132).

5.4.6 Darstellung neuer Methylen-verbrückter Diphosphane

Bis(di-4-trifluormethylphenyl)-phosphinomethan (71) [(^pCF₃)₂PCH₂P(^pCF₃)₂]

Mg (8.4 g, 0.35 mol, 4.7 Äq.) wird mit Et₂O überschichtet und die Lösung lokal mit 1,2-Dibrommethan (1 mL, 0.016 mol, 0.2 Äq.) versetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird ein kleiner Teil 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol (4.25 g, 0.02 mol, 0.03 Äq.) pur und der Rest (70 g, 0,311 mol. 4.2 Äq.) in Et₂O verdünnt tropfenweise zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach

Beenden der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung in einen Tropftrichter überführt und tropfenweise zu Bis(dichlorophosphino)methan (16 g, 0.074 mol, 1.0 Äq.) in Et₂O bei -30 °C gegeben. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über -20 °C steigt. Nach Beenden der Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird entgaste HCl (aq.) hinzugegeben und die entstehenden Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Et₂O gewaschen und die etherischen Phasen vereinigt. Diese werden einmal mit verdünnter HCl gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das erhaltene gelb rote Reaktionsgemisch in entgastem n-Propanol umkristallisiert. Ausbeute 66% (32.2 g, 0.049 mmol).

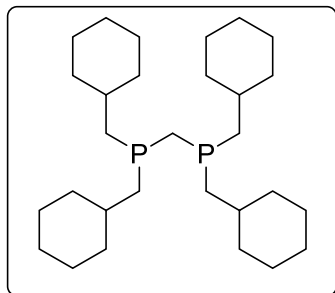
¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 2.40 (m, 2H, CH₂), 7.01-7.06 (m, 8H, CH^{ortho}), 7.21-7.25 (m, 8H, CH^{meta}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 26.9 (t, ¹J_{C-P} = 24.9 Hz, CH₂, PCH₂P), 124.6 (q, ¹J_{C-F} = 272.3 Hz, C_q, CF₃-*p*CF₃), 125.5 (CH, CH^{ortho}-*p*CF₃), 131.5 (q, ²J_{C-F} = 32.6 Hz, C_q, CCF₃-*p*CF₃), 133.4 (CH, CH^{meta}-*p*CF₃), 142.6 (C_q, C_q-P).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -62.62 (s).

³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -21.3 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₉H₁₈F₁₂P₂ (MW = 656.39 g·mol⁻¹): C 53.07, H 2.76 gefunden (%): C 52.9, H 2.72.

Bis(dicyclohexylmethyl)-phosphinomethan (73) [(CyCH₂)₂PCH₂P(CH₂Cy)₂]

Mg (16 g, 0.66 mol, 44 Äq.) wird mit Et₂O überschichtet und die Lösung lokal mit 1,2-Dibromethan (1 mL, 0.02 mol, 0.1 Äq.) versetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird ein kleiner Teil Chloromethylcyclohexan (7.5 g, 0.06 mol, 0.4 Äq.) pur und der Rest (80 g, 0.6 mol, 4.0 Äq.) in Et₂O verdünnt tropfenweise zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach Beenden der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf -30 °C wird innerhalb von 3 h Bis(dichlorophosphino)methan (32.7 g, 0.15 mol, 1.0 Äq.) in Et₂O zugetropft, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur nicht über -20 °C steigt. Nach Beenden der Zugabe wird das Reaktionsgemisch zuerst auf Raumtemperatur gebracht und im Anschluss 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird entgaste HCl (aq.) hinzugegeben und die entstehenden Phasen getrennt. Die etherische Phase wird dreimal mit verd. HCl gewaschen und die wässrige Phase vereinigt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Et₂O gewaschen und im mit ca. 100 mL Et₂O überschichtet. Unter Eisbadkühlung wird konzentrierter Ammoniak (NH₃) zugegeben bis ein pH von 14 festgestellt wird. Danach werden die Phasen getrennt, die wässrige Phase noch zweimal mit weiteren 100 mL Et₂O gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Nach Trocknen dieser mit Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Der ölige Rückstand wird mit MeOH gewaschen. Ausbeute 54% (37.6 g, 0.081 mol).

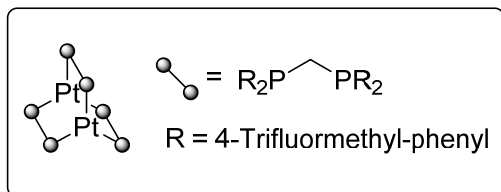
¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.95-1.10 (m, 8H, CH₂-Cy), 1.10-1.20 (m, 4H, CH₂-Cy), 1.20-1.33 (m, 8H, CH₂-Cy), 1.33-1.42 (m, 4H, CH₂-Cy), 1.44 (m, 2H, P-CH₂-P), 1.48-1.65 (m, 8H, exo-CH₂; 4H, CH₂-Cy), 1.65-1.75 (m, 8H, CH₂-Cy), 2.00 (m, 8H, CH₂-Cy).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 26.9 (CH₂, CH₂-Cy), 30.5 (t, ¹J_{C-P} = 24.7 Hz, CH₂, P-CH₂-P), 35.5 (CH₂, CH₂-Cy), 36.4 (CH, CH-Cy), 40.2 (CH₂, exo-CH₂).

³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -47.9 (s).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M+2H]⁺ 466.3804 (berechnet: 466.3857), [M-CH₂Cy]⁺ 368.2750 (berechnet: 368.2762), [M-2CH₂Cy]⁺ 272.1811 (berechnet: 272.1823)

5.4.7 Darstellung dinuklearer Pt-Komplexe [Pt₂(μ₂-PCP)₃]

[Pt₂(PCP)₃] (PCP = Bis(di-4-trifluormethylphenyl)-phosphinomethan) (76)


Zu einer Lösung aus [Pt(nbe)₃] (200 mg, 0.42 mmol, 1.0 Äq.) in Benzol wird unter stetigem Rühren eine Lösung von [(^pCF₃)₂PCH₂P(^pCF₃)₂] (413 mg, 0.628 mmol, 1.5 Äq.) hinzugegeben. Bereits nach

wenigen Tropfen entsteht eine intensiv dunkel rote Lösung. Nach Beenden der Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 10 min bei RT gerührt. Dabei fällt ein rot orangener Feststoff aus. Dieser wurde von der Lösung getrennt und mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 81% (402 mg, 0.17 mmol).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 3.40 (t, ¹J_{C-P} = 17.3 Hz, 6H, P-CH₂-P), 6.93-6.98 (m, 24H, CH^{ortho}), 7.20-7.26 (s, 24H, CH^{meta}).

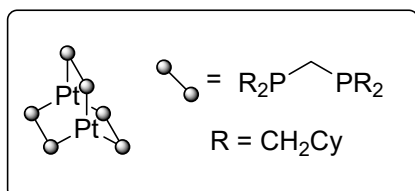
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 26.8 (CH₂, P-CH₂-P) 124.9 (q, ¹J_{C-F} = 271.6 Hz, CF₃), 125.2 (CH, CH^{ortho}), 130.9 (q, ²J_{C-F} = 32.5 Hz, C_q, CCF₃), 133.2 (CH, CH^{para}), 145.9 (C_q, C_q-P).

¹⁹F-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -63.58 (s).

³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 39.8 (Spinsystem höherer Ordnung, ¹J_{P-Pt} = 4553 Hz).

¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR (107.5 MHz, CD₃CN, 296 K): δ(ppm) = -4551 (m, ¹J_{P-Pt} = 4553 Hz).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M+H]⁺ 2359.1464 (berechnet: 2359.1450) [M]⁺ 2358.1428 (berechnet: 2358.1372).

[Pt₂(μ²-PCP)₃] (PCP = Bis(dimethylcyclohexyl)-phosphinomethan) (77)


Zu einer Lösung aus [Pt(nbe)₃] (500 mg, 1.05 mmol, 1.0 Äq.) in Benzol wird unter stetigem Rühren eine Lösung von [(CyCH₂)₂PCH₂P(CH₂Cy)₂] (730 mg, 1.57 mmol, 1.5 Äq.) hinzugegeben. Bereits nach wenigen Tropfen

entstand eine intensiv dunkel rote Lösung. Nach Beenden der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 10 min bei RT gerührt. Dabei fiel ein roter Feststoff aus. Beim langsamen Abdampfen der Lösung kann weiterer Feststoff gewonnen werden. Die erhaltenen Feststoffe

werden vereinigt und im Anschluss mit weiterem Benzol und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 77% (724 mg, 0.41 mmol).

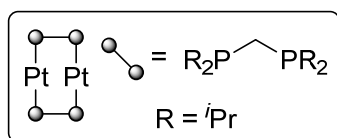
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm})$ = durch Überlagerung der Signale ist keine genaue Zuordnung möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm})$ = 26.9 (PCH_2Cy), 27.0 (PCH_2Cy), 36.2 (PCH_2Cy), 36.3 (PCH_2Cy), 36.4 (PCH_2Cy), 40.4 (CH, CH-Cy), 42.2 (CH_2 , P- CH_2 -P), 48.8 (PCH_2Cy).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm})$ = 20.4 (Spinsystem höherer Ordnung, $^1J_{\text{P-Pt}}$ = 4247 Hz).

ESI-MS (Toluol) positiv m/z , $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1784.0477 (berechnet: 1784.0476), $[\text{M}]^+$ 1783.0460 (berechnet: 1783.0398).

$[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-PCP})_2]$ (PCP = Bis(Diisopropyl)-phosphinomethan) (78)

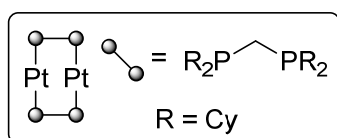


Zu einer Lösung aus $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ (100 mg, 0.21 mmol, 1.0 Äq.) in Benzol wird unter stetigem Rühren eine Lösung von dipm (52 mg, 0.21 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Bereits nach wenigen Tropfen

entstand eine rote Lösung. Nach Beenden der Zugabe wird das Reaktionsgemisch für weitere 10 min bei RT gerührt. Durch langsames Abdampfen der Lösung entsteht ein hoch viskoses Öl. Eine Isolierung des Komplexes war nicht erfolgreich.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.9 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm})$ = -3.0 (s, dipm), -2.2 ($^1J_{\text{Pt-P}}$ = 3086 Hz), 24.3, (m, $^1J_{\text{Pt-P}}$ = 2468 Hz), 41.1 (m, $^1J_{\text{Pt-P}}$ = 3421 Hz), 58.8 (m, $^1J_{\text{Pt-P}}$ = 4337 Hz).

$[\text{Pt}_2(\mu^2\text{-PCP})_2]$ (PCP = Bis(Dicyclohexyl)-phosphinomethan) (79)



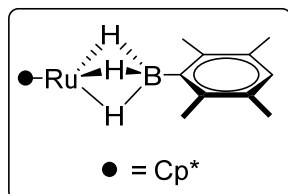
Zu einer Lösung aus $[\text{Pt}(\text{nbe})_3]$ (100 mg, 0.21 mmol, 1.0 Äq.) in Benzol wird unter stetigem Rühren eine Lösung von dcpm (85.8 mg, 0.21 mmol, 1.0 Äq) hinzugegeben. Bereits nach

wenigen Tropfen entstand eine rote Lösung. Nach Beenden der Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 10 min bei RT gerührt. Eine Isolierung des Komplexes war nicht erfolgreich.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -11.5$ (s, dcpm), 14.9 (m, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2453$ Hz), 30.0 (m, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2987$ Hz), 47.2 (m, $^1J_{\text{Pt-P}} = 4330$ Hz).

5.4.8 Darstellung von borhaltigen Ru-Komplexen ausgehend von (80)

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\kappa^3\text{-H}_3\text{BDur})]$ (83)



DurBH₂ (60 mg, 0.42 mmol, 2 Äq.) wird unter stetigem Rühren zu einer Lösung aus $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*]$ (100 mg, 0.21 mmol, 1 Äq.) in THF gegeben. Nach der starken Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch 30 min bei 60 °C gerührt. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile durch Vakuum entfernt und das rote Reaktionsgemisch in möglichst wenig Pentan gelöst. Durch langsames Abdampfen der Lösung können gelbe Kristalle erhalten und mechanisch getrennt werden. Diese werden schnell mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. **Ausbeute:** 32% (51 mg, 0.13 mmol).

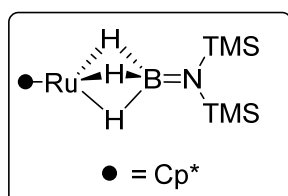
^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -9.04$ (br. s, 3H, $\kappa^3\text{-B-H}$), 1.96 (s, 15H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^*$), 2.06 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 2.49 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 6.86 (s, 1H, $\text{CH}^{\text{para}}\text{-Dur}$).

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 25.5$ (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 12.2$ (CH_3 , $\text{CH}_3\text{-Cp}^*$), 19.3 (CH_3 , $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 20.4 (CH_3 , $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 84.7 (C_q , $\text{C}_q\text{-Cp}^*$), 132.8 (CH , $\text{CH}^{\text{para}}\text{-Dur}$), 139.1 (C_q , $\text{C}_q\text{-Dur}$).

ESI-MS (Toluol) positiv m/z , $[\text{M-3H}]^+$ 381.1322 (berechnet: 381.1328); $[\text{M-BH}_2]^+$ 371.1316 (berechnet: 371.1313).

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\kappa^3\text{-H}_3\text{BNMTS}_2)]$ (84)



TMS_2NBH_2 (75 mg, 0.42 mmol, 2 Äq.) wird unter stetigem Rühren zu einer Lösung aus $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*]$ (100 mg, 0.21 mmol, 1 Äq.) in THF gegeben. Nach der starken Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch 30 min bei 60 °C gerührt. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile durch Vakuum entfernt und das rote Reaktionsgemisch in möglichst wenig Pentan gelöst. Durch langsames Abdampfen der Lösung können gelbe Kristalle erhalten und mechanisch getrennt werden. Diese werden schnell mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. **Ausbeute:** 24% (52 mg, 0,1 mmol).

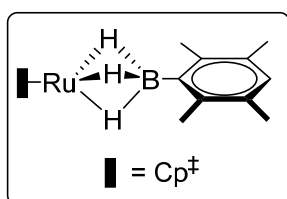
Der Komplex zersetzt sich beim erneuten Lösen unter Dissoziation von TMS-H.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -10.38$ (br. s, 3H, $\kappa^3\text{-B-H}$), 0.23 (s, 18H, $\text{CH}_3\text{-TMS}$), 2.01 (s, 15H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^*$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 31.6$ (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 2.9$ (CH_3 , $\text{CH}_3\text{-TMS}$), 12.3 (CH_3 , $\text{CH}_3\text{-Cp}^*$), 86.3 (C_q , $\text{C}_q\text{-Cp}^*$).

$[\text{Cp}^\ddagger\text{Ru}(\kappa^3\text{-H}_3\text{BDur})]$ (85)

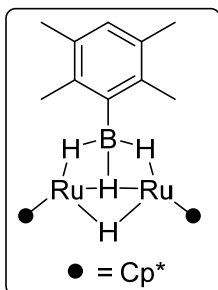


DurBH₂ (44 mg, 0.3 mmol, 2 Äq.) wird unter stetigem Rühren zu einer Lösung aus $[\text{Cp}^\ddagger\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^\ddagger]$ (100 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) in THF gegeben. Nach der starken Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch 30 min bei 60 °C gerührt. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile durch Vakuum entfernt und das rote Reaktionsgemisch in möglichst wenig Pentan gelöst. Eine Isolierung des Komplexes war nicht möglich.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 340 K): $\delta(\text{ppm}) = -9.15$ (br. s, 3H, $\kappa^3\text{-B-H}$), 1.32 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^\ddagger$), 1.47 (s, 19H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^\ddagger$), 2.08 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 2.48 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 4.68 (s, CH-Cp^\ddagger), 6.89 (s, 1H, CH^{para}).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 30.7$ (br s).

$[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\kappa^3\text{-H}_3\text{BDur})]$ (88)

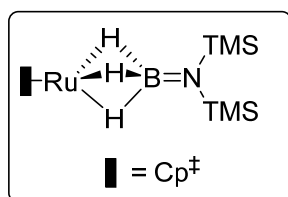


Konnte durch Säulenchromatographie bei der Darstellung von **88** als eine Fraktion erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = -8.77$ (br s, 3H, $\kappa^3\text{-B-H}$), 1.81 (s, 30H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^*$), 2.28 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$), 2.36 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Dur}$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 62.7$ (br s).

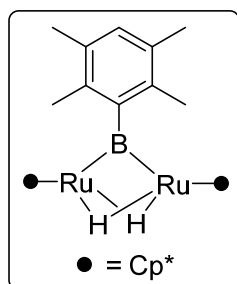
ESI-MS (Toluol) positiv m/z , $[\text{M-3H+Cl}]^+$ 654.1301 (berechnet 654.1312).

[Cp[†]Ru(μ-H)₃BNM₂S₂] (90)

TMS₂NBH₂ (52 mg, 0.3 mmol, 2 Äq.) wird unter stetigem Rühren zu einer Lösung aus [Cp[†]Ru(μ-H)₄RuCp[†]] (100 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) in THF gegeben. Nach der starken Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch weitere 30 min bei 60 °C gerührt. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile durch Vakuum entfernt und das rote Reaktionsgemisch in möglichst wenig Pentan gelöst. Eine Isolierung des Komplexes war nicht möglich.

¹H-NMR (400.1 MHz, THF, 340 K) {O₁P = -20 ppm, SW 40 ppm}: δ(ppm) = -10.35 (br s, 3H, κ³-B-H).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, THF, 296 K): δ(ppm) = 34.0 (br s).

[(Cp*₂RuH)₂(μ²-BDur)] (89)

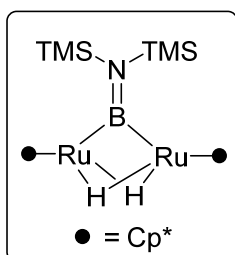
[Cp*₂Ru(μ-H)₄RuCp*₂] (100 mg, 0.21 mmol, 1 Äq.) und DurBH₂ (30 mg, 0.21 mmol, 1 Äq.) werden in ein Young-NMR-Rohr gegeben und mit THF (0.5 mL) versetzt, wobei eine starke Gasentwicklung beobachtet wird. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das verschlossene NMR-Rohr für 3 d auf 60 °C erhitzt und in dieser Zeit des Öfteren geschüttelt. Dabei findet ein allmählicher Farbumschlag von tiefrot zu intensiv gelb statt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei ein schwarzes Reaktionsgemisch erhalten wird. Dieses wird mit Pentan extrahiert, wobei ein dunkler Feststoff anfällt, der mit Benzol aufgenommen wird. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird das Produkt erhalten.
Ausbeute: 11% (15 mg, 0.024 mmol).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -12.28 (s, 2H, Ru-H), 1.68 (s, 30H, CH₃-Cp*), 2.24 (s, 6H, CH₃-Dur), 2.91 (s, 6H, CH₃-Dur), 6.97 (s, 1H, CH^{para}-Dur).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 127.4 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 11.4 (CH₃, CH₃-Cp*), 19.3 (CH₃, CH₃-Dur), 19.6 (CH₃, CH₃-Dur), 89.6 (C_q, C_q-Cp*), 130.9 (CH, CH^{para}-Dur), 133.5 (C_q, C_q-Dur), 133.9 (C_q, C_q-Dur).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M]⁺ 620.1532 (berechnet: 620.1701); [M-2H]⁺ 618.1540 (berechnet: 618.1545).

[(CpRuH*)₂(μ²-BNTMS₂)] (90)**

[Cp**Ru*(μ-*H*)₄*Ru*Cp*] (100 mg, 0.21 mmol, 1 Äq) und TMS₂NBH₂ (36 mg, 0.21 mmol, 1 Äq) werden in ein Young-NMR-Rohr gegeben und mit THF (0.5 mL) versetzt, wobei eine starke Gasentwicklung beobachtet wird. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das verschlossene NMR-Rohr für 3 d auf 60 °C erhitzt und in dieser Zeit des Öffern

geschüttelt. Dabei findet ein allmählicher Farbumschlag von tiefrot zu intensiv gelb statt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei ein schwarzes Reaktionsgemisch erhalten wird. Dieses wird mit Pentan extrahiert, wobei ein dunkler Feststoff anfällt, der mit Benzol aufgenommen wird. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird das Produkt erhalten.
Ausbeute: 10% (13 mg, 0.021 mmol).

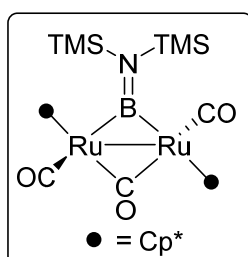
Beim Lösen des Komplexes lässt sich eine teilweise Zersetzung unter Dissoziation von TMS-H feststellen.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -13.17 (s, 2H, Ru-*H*), 0.56 (s, 18H, CH₃-TMS), 1.90 (s, 30H, CH₃-Cp*).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 91.5 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 4.4 (CH₃, CH₃-TMS), 12.5 (CH₃, CH₃-Cp*), 87.4 (C_q, C_q-Cp*).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M]⁺ 647.1647 (berechnet: 647.1662); [M-H]⁺ 646.1656 (berechnet: 646.1584).

[(CpRu*(CO))₂(μ²-CO)(μ²-BNTMS₂)] (91)**

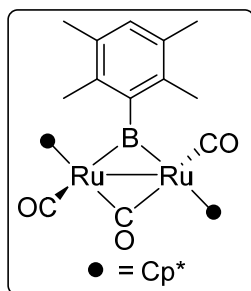
In einem Young-NMR-Rohr wird [(Cp**RuH*)₂(μ²-BNTMS₂)] (13 mg, 0.02 mmol, 1.0 Äq.) in C₆D₆ gelöst und die Lösung eingefroren. Die Argon-Atmosphäre wird gegen CO ausgetauscht und das Röhrchen verschlossen und vorsichtig auf Raumtemperatur gebracht. Nach 3 d bei RT ist die Reaktion beendet und alle flüchtigen Bestandteile werden im

Vakuum entfernt. Das feste Reaktionsgemisch wird in Pentan aufgenommen, wobei durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels gelbe Kristalle erhalten werden. Ausbeute 41% (6 mg, 0.008 mmol)

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.^[215]

ESI-MS (Toluol) positiv m/z , $[M]^+$ 729.1351 (berechnet: 729.1353).

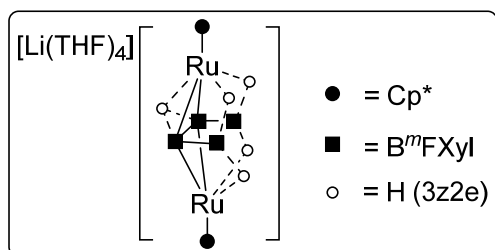
$\{[Cp^*Ru(CO)]_2(\mu^2-CO)(\mu^2-BDur)\}$



In einem Young-NMR-Rohr wird $[(Cp^*RuH)_2(\mu^2-BDur)]$ (10 mg, 0.016 mmol, 1.0 Äq.) in C_6D_6 gelöst und die Lösung eingefroren. Die Argon-Atmosphäre wird gegen CO ausgetauscht und das Röhrchen verschlossen und vorsichtig auf RT gebracht. Nach 3 d bei RT oder $60^\circ C$ ist eine unselektive Reaktion festzustellen.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): δ (ppm) = 1.8(br s), 19.3 (br s), 30.8 (br s), 157.4 (br s).

$Nido-[Cp^*Ru]_2(B^mFXyl)_4H_5][Li(THF)_4]$ (94)



Zu einer Lösung von $Li[mFXylBH_3] \cdot 1.5 Et_2O$ (362 mg, 1.05 mmol, 5.0 Äq.) in THF wird $TMSCl$ (2 mL $c = 1 \text{ mmol} \cdot \text{mL}$, 10.0 Äq.) hinzugegeben, woraufhin die vorher klare Lösung schlagartig zu einer milchigen Suspension wird. Nach 20 min

werden alle flüchtigen Bestandteile schnell im Vakuum (30 mmHg) entfernt, wobei ein farbloses Öl mit weißen Feststoff erhalten wird. Dieses Öl wird in neuem THF gelöst und in einen Kolben mit $[Cp^*Ru(\mu-H)_4RuCp^*]$ (100 mg, 0.21 mmol, 1 Äq.) gegeben. Nach der starken Gasentwicklung wird der Kolben verschlossen und 2 d auf $60^\circ C$ erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und das verbleibende Öl in Benzol aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird wieder im Vakuum eingengt und der ölige Rückstand mit Pentan aufgenommen. Nach 5 min kann die Bildung von rotem Feststoff sowie Kristallen beobachtet werden. Die Kristalle werden mechanisch getrennt und dreimal mit 2 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 15% (51 mg, 0.03 mmol).

¹H-NMR (500.1 MHz, THF-D₈, 296 K): δ(ppm) = -9.64 (br s, 2H, B-*H*-Ru), -8.31 (br s, 2H, B-*H*-Ru), -6.69 (br s, 1H, κ³-(Ru)-B-*H*-B), 1.53 (s, 30H, CH₃-Cp^{*}), 1.69 (m, 16H, CH₂-THF), 3.54 (m, 16H, CH₂-THF), 7.34 (s, 2H, CH^{para}-*m*FXyl), 7.39 (s, 2H, CH^{para}-*m*FXyl), 7.44 (s, 4H, CH^{ortho}-*m*FXyl), 7.63 (s 4H, CH, CH^{ortho}-*m*FXyl).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, THF-D₈, 296 K): δ(ppm) = -31 (br s), 28 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, THF-D₈, 296 K): δ(ppm) = 9.9 (CH₃, CH₃-Cp^{*}), 25.2 (THF), 67.0 (THF), 115.0 (CH, CH^{para}), 115.8 (CH, CH^{para}), 124.4 (q^{*}, ¹J_{C-F} = 271.9 Hz, CF₃) 124.6 (q^{*}, ¹J_{C-F} = 272.6 Hz, CF₃), 125.7 (C_q), 127.7 (q^{*}, ²J_{C-F} = 31.3 Hz, CCF₃), 127.8 (q^{*}, ²J_{C-F} = 31.6 Hz), 136.4 (CH, CH^{ortho}), 137.01 (CH, CH^{ortho}).

¹⁹F-NMR (125.8 MHz, THF-D₈, 296 K): δ(ppm) = -63.54 (s), -63.23 (s).

*Nur Dublett detektierbar

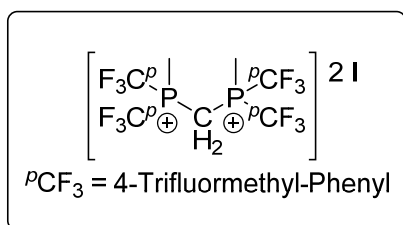
ESI-MS (THF/Toluol) positiv *m/z*, [M] 1375.1788 (berechnet: 1375.1754) [M-H] 1374.1786 (berechnet: 1374.1675).

5.4.9 Darstellung von Bisphosphoniumsalzen [Me(R₂)PCH₂P(R₂)Me]I₂

Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Lösung des methylenverbrückten Diphosphans in THF wird ein Überschuss MeI im Argon-Gegenstrom gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der entstehende weiße wachsartige Feststoff mit Ausnahme von **96** in geringen Mengen MeOH umkristallisiert.

Methylen-bis(methyl-di-4-trifluormethylphenyl)-phosphoniumdiodid (**98**)



[(*p*CF₃)₂PCH₂P₂(*p*CF₃)] (2.5 g, 3.8 mmol, 1.0 Äq.)

MeI (5 mL, 11.4g, 80,3 mmol, 21.1 Äq.)

Ausbeute: 61% (2.2 g, 2.33 mmol)

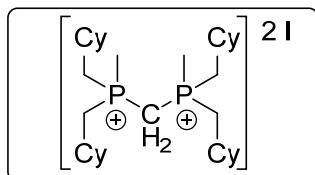
¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-D₆, 296 K): δ(ppm) = 3.33 (br. m, 6H, CH₃), 7.99 (br. s, 8H, CH^{ortho}), 8.20 (br s, 8H CH^{meta}).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, DMSO-D₆, 296 K): δ(ppm) = -62.43 (s).

³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, DMSO-D₆, 296 K): δ(ppm) = 21.1 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{31}H_{24}F_{12}I_2P_2 \cdot (THF)$ (MW = 1012.38 $g \cdot mol^{-1}$) + V_2O_5 :
C 41.52, H 3.29; gefunden (%) C 41.56, H 3.29.

Methylen-bis(methyl-dicyclohexylmethylen)-phosphoniumdiiodid (100)



$[(CyCH_2)_2PCH_2P(CH_2Cy)_2]$ (1.46 g, 3.1 mmol, 1.0 Äq.)

MeI (5 mL, 11.4 g, 80,3 mmol, 26 Äq.)

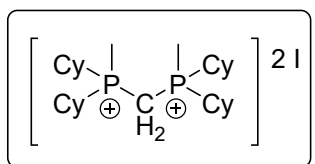
Ausbeute: 80% (1,86 g, 2.48 mmol)

1H -NMR (500 MHz, DMSO- D_6 , 298 K): δ (ppm) = 1.09-1.25 (m, 12H, CH_2Cy), 1.25-1.41 (m, 8H, CH_2Cy), 1.55-1.82 (m, 21H, CH_2Cy), 1.82-1.97 (br s, 4H, CH_2Cy), 2.28 (m, 6H, CH_2Cy), 2.48-2.50 (m, 6H, CH_2Cy), 3.93 (t, 2H, P- CH_2 -P).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (DMSO- D_6 , 202 MHz, 298 K): δ (ppm) = 32.5 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für $[M + 2 H_2O]$ $C_{31}H_{64}I_2O_2P_2$ (MW = 784,61 $g \cdot mol^{-1}$):
C 47.46, H 8.22; gefunden (%): C 47.66, H 7.66.

Methylen-bis(methyl-dicyclohexyl)-phosphoniumdiiodid (101)



Dcpm (1.2 g, 2.9 mmol, 1.0 Äq.)

MeI (5 mL, 11.4 g, 80,3 mmol, 27 Äq.)

Ausbeute: 72% (1.4 g, 2.11 mmol)

1H -NMR (500 MHz, DMSO- D_6 , 298 K): δ (ppm) = 1.25–1.44 (m, 12H, Cy), 1.44–1.64 (m, 8H, Cy), 1.66–1.76 (m, 4H, Cy), 1.80–1.91 (m, 8H, Cy), 1.94–2.04 (m, 8H, Cy), 2.18–2.24 (m, 6H, CH_3), 2.58–2.68 (m, 4H, Cy), 3.68 (t, 2H, P- CH_2 -P).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (DMSO- D_6 , 125.8 MHz, 298 K): δ (ppm) = 2.6 (m, CH_3 -P), 6.9 (t, $^1J_{P-C}$ = 40.6 Hz, P- CH_2 -P), 24.5 (CH_2 , CH_2 -Cy), 25.1 (CH_2 , CH_2 -Cy), 25.4 (CH, CH-Cy), 25.6 (CH_2 , CH_2 -Cy), 32.8 (CH, CH-Cy),

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (DMSO- D_6 , 202 MHz, 298 K): δ (ppm) = 37.6 (s).

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{27}H_{52}I_2P_2$ (MW = 692.49 $g \cdot mol^{-1}$): C 46.83, H 7.57;
gefunden (%): C 46.93, H 8.07.

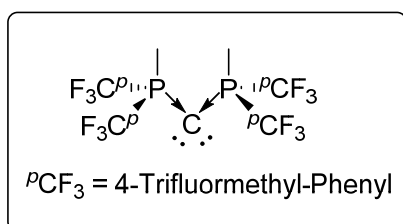
Deprotonierung von Bisphosphoniumsalzen mit KHMDS

Das Bisphosphoniumsalz wird in Et₂O bei Raumtemperatur vorgelegt und langsam KHMDS (1.9 Äq.) zugegeben. Dabei kann die Bildung eines weißen Feststoffes festgestellt werden.

Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei RT gerührt und über Celite filtriert, wobei eine klare Lösung erhalten wird.

Sowohl das Hexamethylderivat als auch [Me(CyCH₂)₂P(C)P(CH₂Cy)₂Me] wird an dieser Stelle als Reaktionsgemisch verwendet. Bei den anderen Derivaten werden an dieser Stelle alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Dabei bilden sich bereits beim Anlegen des Vakuums Kristalle. Der erhaltene Feststoff wird einmal mit wenig Et₂O und dreimal mit 5 mL Pentan gewaschen.

[{Me(^pCF₃)₂P}₂C] (103)



[Me(^pCF₃)₂PCH₂P₂(^pCF₃)Me]₂ (2.00 g, 2.1 mmol, 1.0 Äq.)

KHMDS (0.82 g, 4.14 mmol, 1.9 Äq.)

Ausbeute: 73% (1.05 g, 1.53 mmol)

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 1.49 (Spinsystem höherer Ordnung, 6H, CH₃), 7.27 (m, 8H, CH^{ortho}), 7.40 (m, 8H CH^{para}).

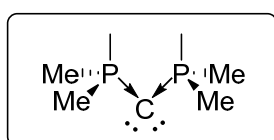
¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = 14.9 (t, ¹J_{C-P} = 99.5 Hz, P-C-P), 20.6 (AXX', ¹J_{C-P} = 33.9 Hz, CH₃-P), 124.6 (q, ¹J_{F-C} = 272.4 Hz, C_q, CF₃), 125.0 (CH, CH^{ortho}), 131.2 (CH, CH^{meta}), 131.8 (m, ²J_{C-F} = 32.7 Hz, C_q, CCF₃), 142.3 (m, ¹J_{C-P} = 46,8 Hz, C_q, C_q-P).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -62.62 (s).

³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, C₆D₆, 296 K): δ(ppm) = -13.5 (s).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M+H]⁺ 685.1018 (berechnet: 685.1083)

[{Me(Me)₂P}₂C] (104)



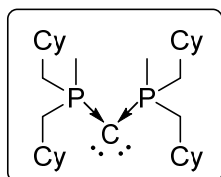
[Me₃PCH₂PMe₃]₂ (210.0 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq)

KHMDS (189.5 mg, 0.95 mmol, 1.9 Äq)

Das Produkt stellt ein farbloses Öl dar, welches im Vakuum entfernt werden würde. Daher wird dieses Produkt stets *in situ* generiert und anhand des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals charakterisiert.^[260b]

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, THF, 298 K): $\delta(\text{ppm}) = -29.6$ (s).

[{Me(CyCH₂)₂P}₂C] (105)



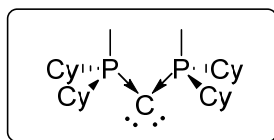
[Me(CyCH₂)₂PCH₂P(CH₂Cy)₂Me]₂I₂ (378.8 mg, 0.5 mmol, 1.1 Äq.)

KHMDS (189.5 mg, 0.95 mmol, 1.9 Äq.)

Das Produkt kann nur in Form eines mit Lösungsmitteln kontaminierten farblosen Öls erhalten werden. Daher wird dieses Produkt stets *in situ* generiert und direkt weiterverwendet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, THF, 298 K): $\delta(\text{ppm}) = -20.3$ (br s).

[{Me(Cy)₂P}₂C] (106)



[Me₃PCH₂PMe₃]₂I₂ (3.00 g, 4.3 mmol, 1.0 Äq.)

KHMDS (1.71 g, 8.23 mmol, 1.9 Äq.)

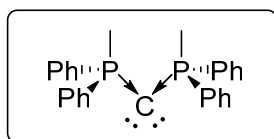
Ausbeute: 43% (0.8 g, 1.83 mmol)

^1H -NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 1.16$ (Spinsystem höherer Ordnung, 6H, CH₃), 1.30–1.37 (m, 12H, Cy), 1.50–1.56 (m, 4H, Cy), 1.61–1.63 (m, 8H, Cy), 1.78 (br, 4H, Cy), 1.84–1.96 (m, 12H, Cy), 2.30 (d, $J = 5.2$ Hz, 4H, Cy).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta(\text{ppm}) = -11.6$ (t, $^1J_{\text{P-C}} = 132.5$ Hz, P-C-P), 14.2 (AXX', $^1J_{\text{P-C}} = 20.7$ Hz, CH₃-P), 26.6 (CH₂, CH₂-Cy), 27.1 (CH₂, CH₂-Cy), 27.4 (CH₂, CH₂-Cy), 27.5 (m, CH₂-Cy), 39.2 (AXX', $^1J_{\text{P-C}} = 36.9$ Hz, CH-Cy).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C₆D₆, 161.9 MHz, 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 4.3$ (s).

ESI-MS (Toluol) positiv m/z , $[\text{M}+\text{H}]^+$ 437.3445 (berechnet: 437.3466).

[{Me(Ph)₂P}₂C] (107)


[Me(Ph)₂PCH₂P(Ph)₂Me]I₂ (2.00 g, 3.0 mmol, 1.0 Äq.)

KHMDS (1.14 g, 5.6 mmol, 1.9 Äq.)

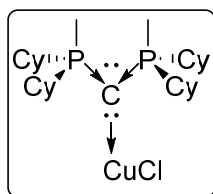
Ausbeute: 73% (0.9 g, 2.19 mmol)

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.^[261]

5.4.10 Darstellung von mononuklearen Carbodiphosphoran-CuCl-Komplexen

Allgemeine Vorschrift

Zu einer THF-haltigen Lösung des Carbodiphosphorans wurden äquimolare Mengen CuCl unter stetigem Rühren portionsweise hinzugegeben. Nach 10 min wird durch die Zugabe von Pentan das Produkt aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt. Der Feststoff wird isoliert, mit weiterem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch langsames Abdampfen einer THF-haltigen Lösung können Kristalle erhalten werden.

[{(Me₂(Cy)₂P)₂C}CuCl] (109)


CuCl (25 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq.)

[C(PCy₂Me)₂] (111 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq.)

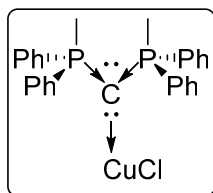
Ausbeute: 72% (153 mg, 0.18 mmol).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 0.71 (m, 6H, CH₃), 1.01-1.26 (m, 16H Cy), 1.35-1.44 (m, 4H, Cy), 1.48-1.68 (m, 16H, Cy), 1.75 (m, 4H, Cy), 2.22 (m, 4H Cy).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 9.4 (m, CH₃, CH₃-P), 26.0 (CH₂, CH₂-Cy), 26.5 (CH₂, CH₂-Cy), 26.7 (CH₂, CH₂-Cy), 26.8 (CH₂, CH₂-Cy), 38.4 (CH, CH-Cy).

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 18.3 (s).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M]⁺ 534.2325 (berechnet: 534.2372) [M-CuCl+H]⁺ 437.3418 (berechnet: 437.3466).

[{(Me(Ph)₂P)₂C}CuCl] (110)


CuCl (52 mg, 0.53 mmol, 1.0 Äq.)

[C(PPh₂Me)₂] (207 mg, 0.51 mmol, 1.0 Äq.)

Ausbeute: 58% (153 mg, 0.3 mmol).

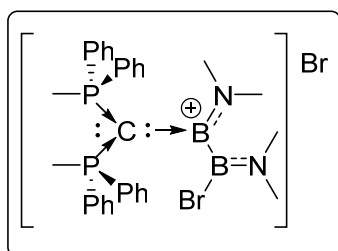
¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 1.49 (m, 6H CH₃), 6.91 (m, 8H, CH^{ortho}-Ph), 6.97 (m, 4H CH^{para}-Ph), 7.46 (m, 8H, CH^{meta}-Ph).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 21.9 (CH₃, CH₃-P), 128.5 (t, CH, CH^{ortho}-Ph), 130.6 (CH, CH^{para}-Ph), 132.0 (CH, CH^{meta}-Ph), 135.7 (m, C_q, C_q^{Ph}-P).

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 6.1 (s).

ESI-MS (Toluol) positiv *m/z*, [M]⁺ 510.0428 (berechnet 510.0494), [M-CuCl+H]⁺ 413.1528 (413.1588).

5.4.11 Umsetzung freier Carbodiphosphorane mit borhaltigen Substraten

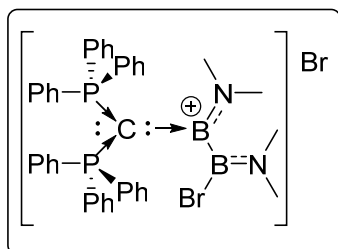
[{(MePh₂P)₂C}B₂Br₂(NMe₂)₂]Br


Zu einer Lösung von [Me(Ph)₂(C)(Ph)₂Me] (45 mg, 0.111 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Rühren eine Lösung von B₂Br₂(NMe₂)₂ (30 mg, 0.111 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol hinzu getropft, wobei sich ein weißer Feststoff bildet. Dekantieren der Lösung und Waschen mit Pentan ergibt einen wachsartigen weißen Feststoff. Dieser ist

mäßig in Benzol und Toluol und sehr gut in 1,2-Difluorbenzol und DCM löslich. Bereits nach kurzer Zeit kann die Zersetzung des Produktes detektiert werden.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₇H₈, 296 K): δ(ppm) = 42.2 (br s), 30.2 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, C₇H₈, 298 K): δ(ppm) = 17.1 (s).

$\{[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}]\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2\}\text{Br}$ (111)


Zu einer Lösung von $[\text{Me}(\text{Ph})_2(\text{C})(\text{Ph})_2\text{Me}]$ (60 mg, 0.111 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Rühren eine Lösung von $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2$ (30 mg, 0.111 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol hinzuge tropft, wobei sich ein weißer Feststoff bildet. Dekantieren der Lösung und Waschen mit Pentan ergibt einen wachsartigen weißen Feststoff. Dieser ist

mäßig in Benzol und Toluol und sehr gut in 1,2-Difluorbenzol und DCM löslich. Bereits nach kurzer Zeit kann die Zersetzung des Produktes detektiert werden.

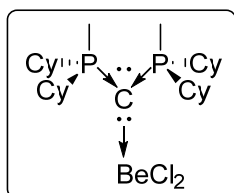
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_7H_8 , 296 K): $\delta(\text{ppm}) = 40.9$ (br s), 31.5 (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.9 MHz, C_7H_8 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 19.9$ (s).

 5.4.12 Darstellung von mononuklearen Carbodiphosphan- BeCl_2 -Komplexen

Allgemeine Vorschrift:

Benzol wird zu einer Mischung aus BeCl_2 (1 Äq.) und dem entsprechenden Carbodiphosphan (1.1 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch 1 h in ein Ultraschallbad gestellt. Dabei entsteht ein farbloses Reaktionsgemisch, aus dem weißer Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abgetrennt, mit weiterem Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird dieser in 1,2-Difluorbenzol gelöst und mit Pentan überschichtet, wobei die Addukte $[\text{BeCl}_2\{\text{C}(\text{PR}_2\text{Me})_2\}]$ in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

 $\{[(\text{Me}(\text{Cy})_2\text{P})_2\text{C}]\text{BeCl}_2\}$ (113)


BeCl_2 (40 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.)

$[\text{C}(\text{PMe}_2\text{Cy})_2]$ (240.1 mg, 0.55 mmol, 1.1 Äq.)

Ausbeute: 42% (120 mg, 0.23 mmol)

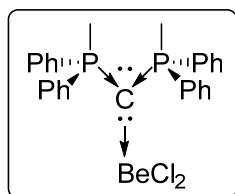
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 0.87$ (d, 6H, CH_3), 0.99–1.02 (m, 12H, Cy), 1.32–1.38 (m, 16H, Cy), 1.73–1.81 (m, 12H, Cy), 2.30–2.36 (m, 4H, Cy).

$^9\text{Be NMR}$ (56.2 MHz, 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$, 298 K): $\delta = 13$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{ NMR}$ (162 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(\text{ppm}) = 24.1$ (s).

HRMS (LIFDI): berechnet für $C_{27}H_{51}BeCl_2P_2 [M+H]^+$ 516.2965; gefunden 516.2957.

[{(Me(Ph)₂P)₂(C)}BeCl₂] (114)



BeCl₂ (40 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.)

[C(PPh₂Me)₂] (227.1 mg, 0.55 mmol, 1.1 Äq.)

Ausbeute: 56% (152 mg, 0.31 mmol).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 2.06 (m, 6H, CH₃), 6.93–6.98 (m, 8H, CH^{ortho}), 7.02 (m, 4H, CH^{para}), 7.39–7.45 (m, 8H, CH^{meta}).

⁹Be-NMR (56.2 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 14 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 19.2 (m, CH₃-P), 128.5 (m, CH, CH^{ortho}), 130.7, 130.8 (m, CH, CH^{para}), 132.7 (m, CH, CH^{meta}), 133.1 (m, C_q, C_q^{Ph-P}).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(ppm) = 15.8 (s).

HRMS (LIFDI): Berechnet für $C_{27}H_{27}BeCl_2P_2 [M+H]^+$ 492.1087; gefunden 492.1082.

6 Quantenmechanische Rechnungen

Quantenmechanischen Rechnungen wurden in Kooperation mit Herrn Prof. Dr. Ashwini K. Phukan (Kapitel 2.3) und Herrn Dr. Jörn Nitsch (Kapitel 2.5 und Kapitel 2.7) durchgeführt.

Kapitel 2.7

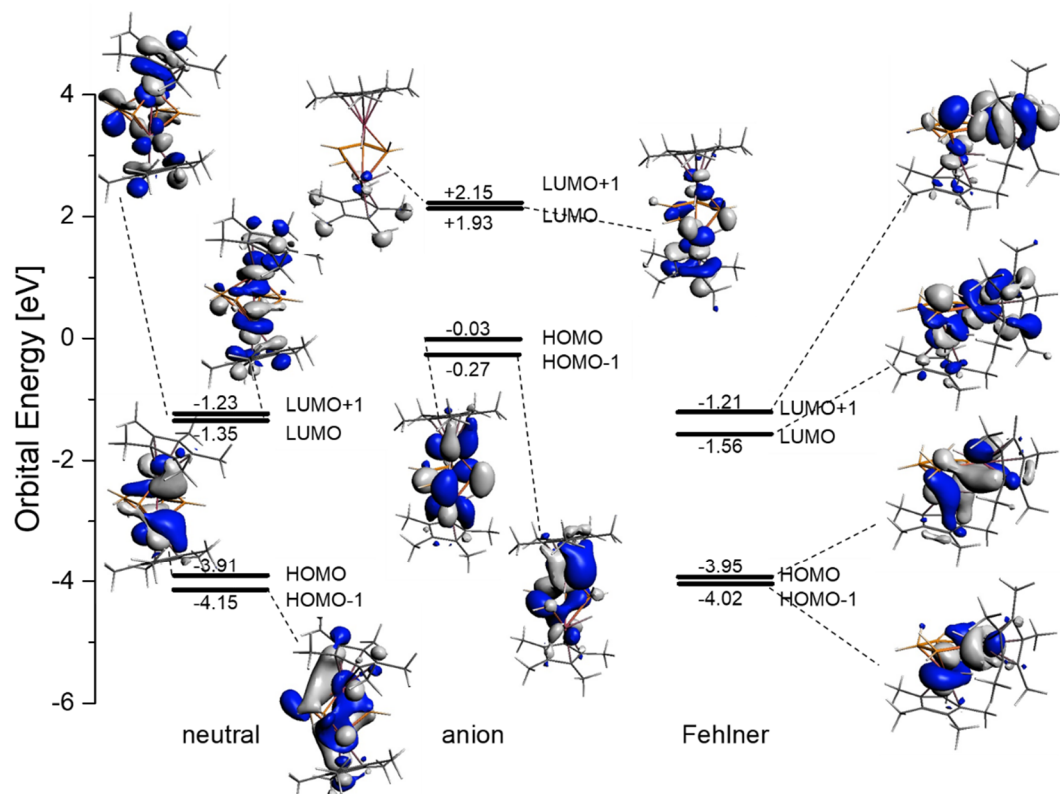


Abbildung 56: Grenzorbitale des B_4Ru_2 Modellkomplexes **95** (links), **93** (Mitte) und nido-1,2- $[(Cp^*Ru)_2(\mu-H)B_4H_9]$ (rechts). Oberfläche bei einem Isowert von $\pm 0.03 [e a_0^{-3}]^{1/2}$.

7 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die **Einkristall-Röntgenstrukturanalysen** wurden entweder an einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mit Hilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) durchgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelXL-Software-Paket* verfeinert und durch Fouriertechniken erweitert.^[296] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der Pov-Ray-Software erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in entnommen werden.

Daten zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Tabelle 12: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 1, 2 und 4.

Verbindung	1	2	4
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₂₀ H ₃₀ B ₂	C ₄₈ H ₅₄ B ₂	C ₁₆ H ₉ BF ₁₀ O
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	292.06	652.53	418.04
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	5.6382(14)	10.6120(5)	10.566(9)
b [Å]	5.8154(12)	22.1014(11)	14.545(13)
c [Å]	13.667(5)	16.9004(9)	10.723(10)
α [°]	77.947(13)	90	90
β [°]	86.406(16)	91.061(2)	109.58(3)
γ [°]	80.54(3)	90	90
Volumen [Å ³]	432.1(2)	3963.1(3)	1553(2)
Z	1	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.122	1.094	1.788
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.061	0.060	0.192
<i>F</i> (000)	160	1408	832
Beugungsbereich	1.524 bis 26.022°	1.517 bis 26.854°	2.046 bis 26.017°
Gesammelte Reflexe	10472	87268	13418
Unabhängige Reflexe	1692	8508	3045
Minimale/maximale Transmission	0.6654/0.7454	0.6331/0.7454	0.5223/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	1692 / 112 / 0	8508 / 479 / 0	3045 / 257 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.043	1.030	1.047
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0445, wR ² = 0.1280	R ₁ = 0.0637, wR ² = 0.1151	R ₁ = 0.0348, wR ² = 0.0888
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0499, wR ² = 0.1332	R ₁ = 0.1355, wR ² = 0.1406	R ₁ = 0.0446, wR ² = 0.0970
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.307 / -0.173	0.279 / -0.282	0.342 / -0.207

Tabelle 13: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 7, 9 und 15.

Verbindung	7	9	15
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₂₀ H ₃₀ BF ₆ LiO ₃	C ₄₈ H ₅₄ B ₂	C ₂₈ H ₄₉ BNP
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	450.19	652.53	441.46
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pn</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.316(3)	10.6120(5)	18.445(2)
b [Å]	9.658(2)	22.1014(11)	17.870(3)
c [Å]	12.3817(18)	16.9004(9)	17.916(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	91.691(11)	91.061(2)	118.105(4)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	1113.5(5)	3963.1(3)	5209.1(15)
Z	2	4	8
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.343	1.094	1.126
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.119	0.060	0.121
<i>F</i> (000)	472	1408	1952
Beugungsbereich	2.109 bis 26.020°	1.517 bis 26.854°	2.274 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	11658	87268	107494
Unabhängige Reflexe	4071	8508	10255
Minimale/maximale Transmission	0.2666/0.7454	0.6331/0.7454	0.6827/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	4071 / 289 / 2	8508 / 479 / 0	10255 / 579 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.029	1.030	1.045
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0404, wR ² = 0.1098	R ₁ = 0.0637, wR ² = 0.1151	R ₁ = 0.0401, wR ² = 0.0985
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0416, wR ² = 0.1114	R ₁ = 0.1355, wR ² = 0.1406	R ₁ = 0.0473, wR ² = 0.1028
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.441 / -0.224	0.279 / -0.282	0.385 / -0.293

Tabelle 14: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 16, 18 und 19.

Verbindung	16	18	19
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₂₆ H ₃₈ BF ₆ P	C ₂₆ H ₄₄ BP	C ₄₈ H ₇₀ B ₂ F ₁₀ P ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	506.34	398.39	920.60
Temperatur [K]	100(2)	105(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.552(5)	19.215(5)	16.365(7)
b [Å]	17.523(12)	14.924(3)	9.149(5)
c [Å]	16.322(8)	17.457(5)	17.271(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	105.31(2)	103.157(11)	116.050(10)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	2635(3)	4875(2)	2323.0(19)
Z	4	8	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.276	1.086	1.316
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.159	0.122	0.167
<i>F</i> (000)	1072	1760	976
Beugungsbereich	1.739 bis 26.777°	1.972 bis 26.021°	2.289 bis 26.021°
Gesammelte Reflexe	25393	26066	27516
Unabhängige Reflexe	5607	4795	4561
Minimale/maximale Transmission	0.6543/0.7454	0.6656/0.7454	0.6511/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5607 / 313 / 0	4795 / 261 / 0	4561 / 286 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.053	1.065	1.047
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0450, wR ² = 0.1120	R ₁ = 0.0394, wR ² = 0.0949	R ₁ = 0.0452, wR ² = 0.1201
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0543, wR ² = 0.1174	R ₁ = 0.0472, wR ² = 0.0993	R ₁ = 0.0602, wR ² = 0.1314
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.698 / -0.462	0.321 / -0.255	0.692 / -0.400

Tabelle 15: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 26, 30 und 35.

Verbindung	26	30	35
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₄₆ H ₈₃ BIrP ₂	C ₁₃₇ H ₂₆₆ B ₄ Cl ₄ N ₄ P ₆ Rh ₈	C ₅₉ H ₁₀₀ BP ₂ Rh
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	901.07	3163.66	985.04
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.8860(14)	16.634(3)	10.203(4)
b [Å]	28.106(5)	21.594(5)	11.983(4)
c [Å]	16.3445(19)	22.056(3)	24.442(8)
α [°]	90	94.522(6)	80.90(3)
β [°]	100.796(9)	107.665(7)	79.71(2)
γ [°]	90	96.997(9)	71.146(19)
Volumen [Å ³]	4461.1(11)	7437(2)	2766.2(18)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.342	1.413	1.183
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.094	1.047	0.402
<i>F</i> (000)	1884	3308	1068
Beugungsbereich	1.926 bis 26.020°	1.857 bis 26.022°	1.703 bis 26.732°
Gesammelte Reflexe	92186	151506	78501
Unabhängige Reflexe	8774	29301	11735
Minimale/maximale Transmission	0.5843/0.7454	0.6835/0.7454	0.6462/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	8774 / 470 / 2	29301 / 1539 / 184	11735 / 636 / 402
GOF von <i>F</i> ²	1.138	1.046	1.059
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0227, wR ² = 0.0520	R ₁ = 0.0323, wR ² = 0.0649	R ₁ = 0.0296, wR ² = 0.0680
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0246, wR ² = 0.0529	R ₁ = 0.0434, wR ² = 0.0686	R ₁ = 0.0372, wR ² = 0.0716
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.240 / -0.600	1.108 / -0.614	0.513 / -0.416

Tabelle 16: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 36, 44 und 45.

Verbindung	36	44	45
CCDC-Nummer		1900288	1900289
Empirische Formel	$C_{16}H_{35}RhSi_2$	$C_{31}H_{48}BCrO_3P$	$C_{31}H_{48}BO_3PW$
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	386.53	562.47	694.32
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	10.370(5)	14.102(7)	16.450(8)
b [Å]	12.200(7)	11.655(7)	12.072(4)
c [Å]	15.320(9)	19.155(12)	16.639(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	103.083(14)	110.355(12)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	1938.1(18)	3067(3)	3097.9(19)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.325	1.218	1.489
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.994	0.454	3.809
$F(000)$	816	1208	1408
Beugungsbereich	2.134 bis 26.022°	1.482 bis 26.022°	2.133 bis 26.750°
Gesammelte Reflexe	48047	33055	30293
Unabhängige Reflexe	3814	6049	6568
Minimale/maximale Transmission	0.6558/0.7457	0.5913/0.7454	0.5648/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Parameter/ Einschränkungen	3814 / 191 / 0	6049 / 344 / 0	6568 / 344 / 0
GOF von F^2	1.099	1.018	0.992
Finale R-Werte [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0129, wR ² = 0.0332	R ₁ = 0.0356, wR ² = 0.0873	R ₁ = 0.0274, wR ² = 0.0590
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0136, wR ² = 0.0339	R ₁ = 0.0466, wR ² = 0.0950	R ₁ = 0.0382, wR ² = 0.0639
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.336 / -0.248	0.423 / -0.357	0.915 / -0.738

Tabelle 17: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 46, 47 und 48.

Verbindung	46	47	48
CCDC-Nummer	1900291	1900293	1900292
Empirische Formel	C ₃₁ H ₄₈ BMoO ₃ P	C ₂₇ H ₅₃ BCrNO ₃ PSi ₂	C ₂₇ H ₅₁ BNO ₃ PSi ₂ W
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	606.41	589.66	719.49
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	11.923(2)	9.6278(16)	9.6360(12)
b [Å]	14.877(3)	9.7338(15)	9.6564(13)
c [Å]	17.664(3)	10.4069(12)	10.640(2)
α [°]	90	79.107(5)	80.215(7)
β [°]	103.707(8)	72.428(6)	72.265(6)
γ [°]	90	62.087(5)	62.141(10)
Volumen [Å ³]	3044.0(10)	820.3(2)	833.3(2)
<i>Z</i>	4	1	1
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.323	1.194	1.434
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.513	0.497	3.612
<i>F</i> (000)	1280	318	366
Beugungsbereich	1.812 bis 26.022°	2.056 bis 26.022°	2.387 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	51113	33764	18062
Unabhängige Reflexe	6009	6432	5769
Minimale/maximale Transmission	0.6810/0.7454	0.6666/0.7454	0.5222/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	6009 / 344 / 0	6432 / 340 / 3	5769 / 332 / 3
GOF von <i>F</i> ²	0.981	0.867	1.075
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0279, wR ² = 0.0713	R ₁ = 0.0203, wR ² = 0.0540	R ₁ = 0.0188, wR ² = 0.0461
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0323, wR ² = 0.0741	R ₁ = 0.0206, wR ² = 0.0543	R ₁ = 0.0188, wR ² = 0.0461
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.382 / -0.488	0.490 / -0.190	1.284 / -1.194

Tabelle 18: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 49, 50 und 51.

Verbindung	49	50	51
CCDC-Nummer		1900290	
Empirische Formel	$C_{27}H_{53}BMoNO_3PSi_2$	$C_{49}H_{98}BMoNO_2P_2Si_2$	$C_{46}H_{63}MoN_2O_5P$
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	633.60	958.15	850.89
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P1</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	9.619(2)	21.137(5)	11.087(3)
b [Å]	9.646(3)	19.824(4)	13.287(3)
c [Å]	10.642(2)	25.366(12)	29.855(7)
α [°]	80.417(13)	90	90
β [°]	72.222(8)	90	97.419(17)
γ [°]	62.267(7)	90	90
Volumen [Å ³]	831.8(4)	10629(6)	4360.9(18)
Z	1	8	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.265	1.198	1.296
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.541	0.388	0.383
<i>F</i> (000)	336	4160	1800
Beugungsbereich	2.011 bis 26.704°	2.055 bis 26.021°	2.058 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	16404	81782	47062
Unabhängige Reflexe	6069	10469	8594
Minimale/maximale Transmission	0.6855/0.7454	0.6622/0.7454	0.6510/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	6069 / 339 / 3	10469 / 641 / 446	8594 / 543 / 144
GOF von <i>F</i> ²	1.070	1.020	1.051
Finale R-Werte [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0446, wR ² = 0.0995	R ₁ = 0.0431, wR ² = 0.0874	R ₁ = 0.0304, wR ² = 0.0761
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0488, wR ² = 0.1020	R ₁ = 0.0772, wR ² = 0.1028	R ₁ = 0.0326, wR ² = 0.0777
Max./Min.	1.802 / -0.902	0.830 / -0.602	0.796 / -0.402
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]			

Tabelle 19: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 52, 53 und 54.

Verbindung	52	53	54
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₄₃ H ₅₇ N ₂ O ₄ PW	C ₃₀ H ₄₄ BCrN ₃ O ₃ Si ₂	C ₃₀ H ₄₄ BN ₃ O ₃ Si ₂ W
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	880.72	613.67	745.52
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	10.378(4)	11.659(5)	11.896(5)
b [Å]	12.994(5)	14.349(9)	14.388(5)
c [Å]	16.254(6)	19.899(11)	19.867(8)
α [°]	79.283(15)	90	90
β [°]	78.514(15)	90.838(19)	91.741(14)
γ [°]	68.966(9)	90	90
Volumen [Å ³]	1989.1(13)	3329(3)	3399(2)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.470	1.225	1.457
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.987	0.449	3.502
<i>F</i> (000)	900	1304	1504
Beugungsbereich	1.692 bis 26.021°	1.750 bis 26.022°	1.969 bis 26.019°
Gesammelte Reflexe	72411	20828	33562
Unabhängige Reflexe	7829	6568	6697
Minimale/maximale Transmission	0.6252/0.7454	0.6875/0.7454	0.6027/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	7829 / 509 / 180	6568 / 379 / 0	6697 / 379 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.065	1.032	1.033
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0301, wR ² = 0.0553	R ₁ = 0.0390, wR ² = 0.0916	R ₁ = 0.0348, wR ² = 0.0796
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0406, wR ² = 0.0586	R ₁ = 0.0548, wR ² = 0.0998	R ₁ = 0.0519, wR ² = 0.0863
Max./Min.	1.064 / -1.356	0.372 / -0.366	3.194 / -1.002
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]			

Tabelle 20: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 56, 57 und 58.

Verbindung	56	57	58
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₄₆ H ₈₄ BNP ₂ Ru	C ₄₆ H ₈₃ BP ₂ Ru	C ₄₄ H ₇₉ BP ₂ Ru
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	824.96	809.94	781.89
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pn</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.6335(15)	9.560(3)	12.453(3)
b [Å]	12.607(2)	13.615(4)	13.336(2)
c [Å]	19.960(4)	16.967(4)	14.969(2)
α [°]	79.589(12)	90	66.157(6)
β [°]	76.551(9)	90.551(9)	72.914(4)
γ [°]	72.347(8)	90	67.116(7)
Volumen [Å ³]	2230.7(7)	2208.4(10)	2067.1(7)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.228	1.218	1.256
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.454	0.457	0.486
<i>F</i> (000)	892	876	844
Beugungsbereich	2.113 bis 26.021°	1.918 bis 26.022°	2.004 bis 26.021°
Gesammelte Reflexe	45429	22145	75918
Unabhängige Reflexe	8782	7914	8144
Minimale/maximale Transmission	0.6833/0.7454	0.6689/0.7454	0.6721/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	8782 / 531 / 180	7914 / 467 / 2	8144 / 447 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.067	1.051	1.015
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0290, wR ² = 0.0658	R ₁ = 0.0210, wR ² = 0.0458	R ₁ = 0.0329, wR ² = 0.0721
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0348, wR ² = 0.0685	R ₁ = 0.0228, wR ² = 0.0469	R ₁ = 0.0400, wR ² = 0.0751
Max./Min.	0.406 / -0.352	0.366 / -0.324	0.547 / -0.528
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]			

Tabelle 21: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 59, 60 und 61.

Verbindung	59	60	61
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₄₄ H ₇₃ BF ₆ P ₂ Ru	C ₄₄ H ₇₃ BF ₆ P ₂ Ru	C ₄₂ H ₈₈ BNP ₂ RuSi ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	889.84	889.84	837.13
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	10.4022(19)	43.702(11)	10.7285(12)
b [Å]	12.879(2)	11.707(4)	12.1959(14)
c [Å]	18.200(4)	17.081(5)	19.523(3)
α [°]	96.503(11)	90	91.652(5)
β [°]	96.075(15)	93.093(15)	96.108(6)
γ [°]	113.545(7)	90	111.832(8)
Volumen [Å ³]	2190.1(7)	8727(5)	2351.3(5)
Z	2	8	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.349	1.355	1.182
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.486	0.488	0.480
<i>F</i> (000)	940	3760	908
Beugungsbereich	1.920 bis 26.020°	2.147 bis 26.018°	2.020 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	42495	38404	91022
Unabhängige Reflexe	8592	8602	9227
Minimale/maximale Transmission	0.6813/0.7454	0.6580/0.7457	0.7155/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	8592 / 499 / 0	8602 / 603 / 504	9227 / 489 / 132
GOF von <i>F</i> ²	1.071	1.072	1.057
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0227, wR ² = 0.0510	R ₁ = 0.0361, wR ² = 0.0859	R ₁ = 0.0217, wR ² = 0.0520
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0258, wR ² = 0.0528	R ₁ = 0.0393, wR ² = 0.0876	R ₁ = 0.0233, wR ² = 0.0533
Max./Min.	0.412 / -0.412	0.919 / -0.584	0.744 / -0.643
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]			

Tabelle 22: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 62, 63 und 64.

Verbindung	62	63	64
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₄₂ H ₈₇ BClNP ₂ RuSi ₂	C ₅₂ H ₉₄ BClNP ₂ Ru	C ₉₂ H ₁₆₂ B ₂ Cl ₂ N ₂ P ₄ Ru ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	871.57	942.55	1714.77
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	15.859(6)	10.501(2)	21.139(4)
b [Å]	13.141(6)	12.532(2)	21.509(5)
c [Å]	23.232(10)	20.384(4)	19.849(5)
α [°]	90	78.568(7)	90
β [°]	101.83(2)	86.497(8)	93.006(13)
γ [°]	90	80.883(7)	90
Volumen [Å ³]	4739(4)	2594.7(8)	9013(4)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.222	1.206	1.264
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.534	0.449	0.510
F(000)	1880	1018	3680
Beugungsbereich	1.791 bis 26.022°	2.040 bis 26.021°	2.125 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	23752	108988	293362
Unabhängige Reflexe	4683	10211	17773
Minimale/maximale Transmission	0.6892/0.7454	0.7132/0.7454	0.4398/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	4683 / 338 / 369	10211 / 537 / 18	17773 / 1063 / 502
GOF von F ²	1.174	1.177	1.085
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0506, wR ² = 0.1029	R ₁ = 0.0382, wR ² = 0.0841	R ₁ = 0.0430, wR ² = 0.1142
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0589, wR ² = 0.1065	R ₁ = 0.0407, wR ² = 0.0852	R ₁ = 0.0538, wR ² = 0.1239
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.667 / -0.850	1.115 / -0.517	1.134 / -1.510

Tabelle 23: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 65, 66 und 68.

Verbindung	65	66	68
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₄₆ H ₈₀ BClP ₂ Ru	C ₅₀ H ₇₆ BClF ₆ P ₂ Ru	C ₅₂ H ₇₅ B ₁ F ₁₂ PRu ₁
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	842.37	1000.37	551.47
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	15.321(4)	17.679(4)	22.640(11)
b [Å]	14.947(3)	15.004(5)	15.981(6)
c [Å]	20.1812(19)	19.256(5)	16.143(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	99.326(7)	107.793(17)	116.000(14)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	4560.6(15)	4864(2)	5250(4)
Z	4	4	8
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.227	1.366	1.396
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.502	0.500	0.437
<i>F</i> (000)	1808	2104	2300
Beugungsbereich	1.916 bis 26.022°	1.928 bis 26.019°	1.620 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	110109	56360	25857
Unabhängige Reflexe	8984	9582	5166
Minimale/maximale Transmission	0.7069/0.7454	0.6805/0.7454	0.5937/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	8984 / 468 / 2	9582 / 553 / 0	5166 / 396 / 716
GOF von <i>F</i> ²	1.059	0.980	1.028
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0239, wR ² = 0.0535	R ₁ = 0.0257, wR ² = 0.0701	R ₁ = 0.0426, wR ² = 0.1024
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0273, wR ² = 0.0550	R ₁ = 0.0283, wR ² = 0.0723	R ₁ = 0.0539, wR ² = 0.1120
Max./Min.	0.667 / -0.263	1.200 / -0.509	0.915 / -0.627
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]			

Tabelle 24: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 76, 83 und 84.

Verbindung	76	83	84
CCDC-Nummer		1901323	1901325
Empirische Formel	C ₁₀₂ H ₆₅ F ₄₀ P ₆ Pt ₂	C ₂₀ H ₃₁ BRu	C ₄₈ H ₁₀₈ B ₃ N ₃ Ru ₃ Si ₆
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	2626.54	383.33	1231.55
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	13.614(3)	14.0513(11)	11.0723(3)
b [Å]	14.328(2)	9.0914(6)	39.2952(11)
c [Å]	28.232(4)	15.5354(11)	15.7311(4)
α [°]	87.880(9)	90	90
β [°]	76.732(13)	105.009(2)	104.7130(10)
γ [°]	66.154(10)	90	90
Volumen [Å ³]	4892.8(16)	1916.9(2)	6620.0(3)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.783	1.328	1.236
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.079	0.813	0.814
<i>F</i> (000)	2566	800	2592
Beugungsbereich	1.966 bis 26.022°	1.743 bis 26.748°	1.902 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	101816	50151	70209
Unabhängige Reflexe	19256	4087	13062
Minimale/maximale Transmission	0.5869/0.7454	0.4053/0.7454	0.6644/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	19256 / 1510 / 972	4087 / 220 / 6	13062 / 637 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.036	1.117	1.181
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0287, wR ² = 0.0658	R ₁ = 0.0423, wR ² = 0.0995	R ₁ = 0.0321, wR ² = 0.0662
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0346, wR ² = 0.0700	R ₁ = 0.0562, wR ² = 0.1057	R ₁ = 0.0365, wR ² = 0.0677
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.830 / -1.252	1.054 / -1.218	0.616 / -0.603

Tabelle 25: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 88, 89 und 90.

Verbindung	88	89	90
CCDC-Nummer	1901326	1901322	1901321
Empirische Formel	C ₃₀ H ₄₇ BRu ₂	C ₃₀ H ₄₅ BRu ₂	C ₂₆ H ₅₀ BNRu ₂ Si ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	620.62	618.61	645.80
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.058(6)	9.0544(4)	8.715(4)
b [Å]	21.491(15)	16.0188(7)	10.255(5)
c [Å]	14.900(10)	19.7565(9)	33.449(14)
α [°]	90	79.476(2)	90
β [°]	91.81(3)	89.887(2)	90
γ [°]	90	79.142(2)	90
Volumen [Å ³]	2899(3)	2765.3(2)	2990(2)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.422	1.486	1.435
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.057	1.108	1.105
<i>F</i> (000)	1280	1272	1336
Beugungsbereich	1.664 bis 26.020°	1.049 bis 29.878°	2.077 bis 26.806°
Gesammelte Reflexe	64949	14311	32950
Unabhängige Reflexe	5708	14311	6362
Minimale/maximale Transmission	0.6643/0.7454	0.564610/0.745944	0.6615/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5708 / 419 / 579	14311 / 636 / 16	6362 / 311 / 270
GOF von <i>F</i> ²	1.040	1.049	1.058
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0352, wR ² = 0.0781	R ₁ = 0.0387, wR ² = 0.0919	R ₁ = 0.0372, wR ² = 0.0709
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0470, wR ² = 0.0857	R ₁ = 0.0476, wR ² = 0.0970	R ₁ = 0.0465, wR ² = 0.0740
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.249 / -0.621	1.640 / -1.827	0.688 / -0.744

Tabelle 26: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 91, 92 und 93.

Verbindung	91	92	93
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₂₉ H ₄₈ BNO ₃ Ru ₂ Si ₂	C ₃₂ H ₃₅ B ₂ F ₉ Ru ₂	C ₃₆ H ₃₈ B ₂ F ₁₂ Ru ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	727.81	814.36	922.42
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2/ <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.3687(18)	10.778(3)	11.529(3)
b [Å]	11.2565(19)	10.862(3)	11.8839(20)
c [Å]	15.736(3)	15.701(4)	13.519(2)
α [°]	90	102.618(8)	93.952(10)
β [°]	93.929(7)	100.888(6)	100.897(11)
γ [°]	90	111.587(18)	97.095(11)
Volumen [Å ³]	1655.6(5)	1592.8(7)	1796.8(6)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.460	1.698	1.705
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.013	1.023	0.929
<i>F</i> (000)	748	812	920
Beugungsbereich	2.458 bis 26.021°	2.125 bis 26.857°	2.135 bis 26.019°
Gesammelte Reflexe	37848	63280	36171
Unabhängige Reflexe	3256	6824	7070
Minimale/maximale Transmission	0.6282/0.7454	0.6761/0.7454	0.6322/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	3256 / 182 / 0	6824 / 431 / 0	7070 / 488 / 0
GOF von <i>F</i> ²	0.988	1.078	1.052
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0250, wR ² = 0.0669	R ₁ = 0.0212, wR ² = 0.0497	R ₁ = 0.0364, wR ² = 0.0797
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0265, wR ² = 0.0682	R ₁ = 0.0267, wR ² = 0.0524	R ₁ = 0.0491, wR ² = 0.0869
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.590 / -0.620	1.334 / -0.356	1.196 / -0.878

Tabelle 27: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 94, 95 und 99.

Verbindung	94	95	99
CCDC-Nummer	1901327	1901324	
Empirische Formel	C ₆₈ H ₇₉ B ₄ F ₂₄ LiO ₄ Ru ₂	C ₅₂ H ₄₆ B ₄ F ₂₄ Ru ₂	C ₁₅ H ₄₅ I ₄ OP ₄
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1668.63	1372.27	872.99
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbcn</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	12.595(4)	12.806(4)	18.964(9)
b [Å]	18.767(5)	12.874(4)	12.675(6)
c [Å]	30.916(6)	18.308(6)	12.900(5)
α [°]	90	74.912(12)	90
β [°]	90	72.123(10)	90
γ [°]	90	79.048(12)	90
Volumen [Å ³]	7308(3)	2753.5(15)	3101(2)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.517	1.655	1.870
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.520	0.666	4.230
<i>F</i> (000)	3384	1364	1660
Beugungsbereich	1.947 bis 26.022°	2.092 bis 26.021°	1.933 bis 26.372°
Gesammelte Reflexe	174797	48153	74804
Unabhängige Reflexe	14385	10831	3172
Minimale/maximale Transmission	0.6919/0.7454	0.6477/0.7454	0.4866/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	14385 / 964 / 84	10831 / 908 / 660	3172 / 130 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.062	1.017	1.146
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0261, wR ² = 0.0653	R ₁ = 0.0405, wR ² = 0.0863	R ₁ = 0.0225, wR ² = 0.0567
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0269, wR ² = 0.0660	R ₁ = 0.0556, wR ² = 0.0941	R ₁ = 0.0251, wR ² = 0.0591
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.987 / -0.482	0.946 / -0.704	0.879 / -0.844

Tabelle 28: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **100**, **101** und **102**.

Verbindung	100	101	102
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₆₄ H ₁₂₆ I ₄ O ₂ P ₄	C ₂₈ H ₅₆ I ₂ OP ₂	C ₃₁ H ₂₂ F ₁₂ P ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	1559.12	724.46	684.42
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2/ <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
a [Å]	24.025(13)	19.726(9)	24.233(5)
b [Å]	23.294(10)	7.889(4)	11.237(4)
c [Å]	13.093(6)	20.716(8)	12.083(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	103.30(4)	91.66(2)	115.694(17)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	7131(6)	3223(2)	2965.0(15)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.452	1.493	1.533
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.876	2.069	0.244
<i>F</i> (000)	3192	1472	1384
Beugungsbereich	1.742 bis 26.021°	1.405 bis 26.371°	1.865 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	65094	70337	26207
Unabhängige Reflexe	14055	6601	2924
Minimale/maximale Transmission	0.3527/0.7457	0.6749/0.7454	0.6856/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	14055 / 693 / 12	6601 / 358 / 285	2924 / 218 / 127
GOF von <i>F</i> ²	1.030	1.328	1.024
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0394, wR ² = 0.0911	R ₁ = 0.0705, wR ² = 0.1536	R ₁ = 0.0436, wR ² = 0.1064
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0515, wR ² = 0.0979	R ₁ = 0.0757, wR ² = 0.1559	R ₁ = 0.0496, wR ² = 0.1109
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.344 / -0.735	2.750 / -2.409	0.665 / -0.464

Tabelle 29: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 103, 107 und 108.

Verbindung	103	107	108
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₃₁ H ₂₂ F ₁₂ P ₂	C ₂₇ H ₅₀ P ₂	C ₇₄ H ₆₈ Cl ₂ Cu ₂ F ₂₄ O ₃ P ₄
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	684.42	436.61	1783.14
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Tetragonal	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P4 ₂	C2/c
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	24.233(5)	14.2946(6)	29.958(11)
b [Å]	11.237(4)	14.2946(6)	10.140(4)
c [Å]	12.083(4)	6.3898(4)	25.319(11)
α [°]	90	90	90
β [°]	115.694(17)	90	95.54(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	2965.0(15)	1305.66(14)	7655(5)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.533	1.111	1.547
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.244	0.178	0.814
F(000)	1384	484	3616
Beugungsbereich	1.865 bis 26.022°	2.015 bis 26.003°	1.366 bis 26.020°
Gesammelte Reflexe	26207	33978	40808
Unabhängige Reflexe	2924	2581	7559
Minimale/maximale Transmission	0.6856/0.7454	0.7187/0.7454	0.6159/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	2924 / 218 / 127	2581 / 133 / 1	7559 / 588 / 420
GOF von F ²	1.024	1.079	0.901
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0436, wR ² = 0.1064	R ₁ = 0.0220, wR ² = 0.0568	R ₁ = 0.0604, wR ² = 0.1540
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0496, wR ² = 0.1109	R ₁ = 0.0224, wR ² = 0.0570	R ₁ = 0.0688, wR ² = 0.1630
Max./Min.	0.665 / -0.464	0.288 / -0.183	1.970 / -2.071
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]			

Tabelle 30: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 109, 110 und 111.

Verbindung	109	110	112
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₂₇ H ₅₀ ClCuP ₂	C ₅₄ H ₅₂ Cl ₂ Cu ₂ P ₄	C ₄₁ H ₄₂ B ₂ Br ₂ N ₂ P ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	535.60	1022.81	806.14
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	12.0004(16)	14.011(2)	9.972(4)
b [Å]	19.882(5)	17.669(2)	10.558(6)
c [Å]	12.020(2)	19.485(3)	18.022(9)
α [°]	90	90	85.118(14)
β [°]	97.815(8)	90	87.765(9)
γ [°]	90	90	84.542(7)
Volumen [Å ³]	2841.2(9)	4823.7(11)	1880.9(15)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.252	1.408	1.423
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.988	1.162	2.272
<i>F</i> (000)	1152	2112	824
Beugungsbereich	1.993 bis 26.022°	2.090 bis 26.020°	2.314 bis 26.020°
Gesammelte Reflexe	55705	177874	45425
Unabhängige Reflexe	5593	4749	7392
Minimale/maximale Transmission	0.6759/0.7454	0.6753/0.7457	0.6130/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	5593 / 282 / 0	4749 / 282 / 0	7392 / 446 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.055	1.050	1.009
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0285, wR ² = 0.0700	R ₁ = 0.0239, wR ² = 0.0657	R ₁ = 0.0476, wR ² = 0.1036
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0336, wR ² = 0.0727	R ₁ = 0.0268, wR ² = 0.0684	R ₁ = 0.0882, wR ² = 0.1177
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.549 / -0.376	0.455 / -0.416	0.817 / -1.159

Tabelle 31: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 113 und 114.

Verbindung	113	114
CCDC-Nummer		
Empirische Formel	C ₂₇ H ₅₀ BeCl ₂ P ₂	C ₂₇ H ₂₆ BeCl ₂ P ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	516.52	492.33
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pc</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>		
a [Å]	8.6215(18)	9.277(3)
b [Å]	8.448(2)	9.693(2)
c [Å]	19.765(4)	15.639(4)
α [°]	90	93.499(12)
β [°]	93.760(10)	94.021(10)
γ [°]	90	117.980(9)
Volumen [Å ³]	1436.5(6)	1231.8(6)
Z	2	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.194	1.327
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.351	0.407
<i>F</i> (000)	560	512
Beugungsbereich	2.065 bis 28.338°	2.393 bis 26.022°
Gesammelte Reflexe	17672	25152
Unabhängige Reflexe	6068	4847
Minimale/maximale Transmission	0.5425/0.7457	0.6562/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/Parameter/ Einschränkungen	6068 / 291 / 2	4847 / 291 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.104	1.026
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0354, wR ² = 0.0900	R ₁ = 0.0340, wR ² = 0.0811
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0361, wR ² = 0.0904	R ₁ = 0.0446, wR ² = 0.0863
Max./Min.	0.622 / -0.427	0.394 / -0.326
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]		

8 Literaturverzeichnis

- [1] a) P. J. Dunn, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*; b) G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* **2003**, *77*, 287-297.
- [2] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, , **1998**.
- [3] R. A. Sheldon, *J. Chem. Technol. Biot.* **1997**, *68*, 381-388.
- [4] a) I. T. Horvath, P. T. Anastas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2169-2173; b) C. J. Li, B. M. Trost, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 13197-13202.
- [5] a) J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1239-1245; b) J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363-375.
- [6] F. Gauvin, J. F. Harrod, H. G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363-405.
- [7] 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.
- [8] a) K. Lee, T. J. Clark, A. J. Lough, I. Manners, *Dalton Trans.* **2008**, 2732-2740; b) R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 775-788.
- [9] R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629-5641.
- [10] D. Mannig, H. Noth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878-879.
- [11] a) B. D. Karstedt, Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes, U.S. Patent 3,775,452A, **1973**; b) Y. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603-20616.
- [12] a) S. Bourg, R. J. P. Corriu, M. Enders, J. J. E. Moreau, *Organometallics* **1995**, *14*, 564-566; b) N. Peulecke, D. Thomas, W. Baumann, C. Fischer, U. Rosenthal, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6655-6656; c) L. Rosenberg, C. W. Davis, J. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5120-5121; d) A. D. Sadow, T. D. Tilley, *Organometallics* **2001**, *20*, 4457-4459; e) J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 1-52; f) H. G. Woo, S. Y. Kim, M. K. Han, E. J. Cho, I. N. Jung, *Organometallics* **1995**, *14*, 2415-2421.
- [13] J. A. Reichl, D. H. Berry, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *43*, 197-265.
- [14] T. D. Tilley, *Accounts. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22-29.
- [15] M. D. Fryzuk, L. Rosenberg, S. J. Rettig, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 345-364.
- [16] I. Ojima, S. Inaba, T. Kogure, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C7-C8.
- [17] M. D. Curtis, P. S. Epstein, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 213-255.
- [18] a) E. A. Zarate, C. A. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4068-4070; b) R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1917-1919.
- [19] a) M. D. Fryzuk, L. Rosenberg, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 2537-2539; b) W. D. Wang, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1833-1841.
- [20] A. Stock, A. Brand, H. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *4*, 643-657.
- [21] a) T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265-3266; b) G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5299-5301.
- [22] E. Firinci, H. C. Soyleyici, E. Giziroglu, E. Temel, O. Buyukgungor, Y. Sahin, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1465-1468.
- [23] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52*, 3574-3583; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, S. Mozo, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1630-1638.
- [24] a) E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 182-182; b) E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7793-7800.
- [25] S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2001**, *40*, 2168-2171.
- [26] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530-4534.
- [27] H. C. Johnson, C. L. McMullin, S. D. Pike, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52*, 9776-9780.

- [28] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 12613-12616.
- [29] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 76-79.
- [30] a) A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Acta. Crystallogr. C* **2011**, *67*, M355-M358; b) N. Arnold, S. Mozo, U. Paul, U. Radius, H. Braunschweig, *Organometallics* **2015**, *34*, 5709-5715.
- [31] a) C. J. Stevens, R. Dallanegra, A. B. Chaplin, A. S. Weller, S. A. Macgregor, B. Ward, D. McKay, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3011-3020; b) D. Vidovic, D. A. Addy, T. Kramer, J. McGrady, S. Aldridge, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 8494-8497.
- [32] M. A. Esteruelas, F. J. Fernandez-Alvarez, A. M. Lopez, M. Mora, E. Onate, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5600-5601.
- [33] a) M. O'Neill, D. A. Addy, I. Riddlestone, M. Kelly, N. Phillips, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11500-11503; b) G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12878-12879.
- [34] a) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, I. Fernandez, S. Izquierdo, E. Onate, *Organometallics* **2013**, *32*, 2744-2752; b) A. D. Zdetsis, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8823-8829; c) E. D. Jemmis, B. V. Prasad, S. Tsuzuki, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5530-5535.
- [35] K. D. Hesp, M. A. Rankin, R. McDonald, M. Stradiotto, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7471-7473.
- [36] a) S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, R. T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 304-305; b) R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, P. Nguyen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4367-4368; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924-3957; d) K. Burgess, W. A. Van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350-9359.
- [37] T. B. Marder, L. Z., *Contemporary Metal Boron Chemistry I*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2008**.
- [38] R. T. Baker, D. W. Ovenall, R. L. Harlow, S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Organometallics* **1990**, *9*, 3028-3030.
- [39] G. Alcaraz, E. Clot, U. Helmstedt, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8704-8705.
- [40] G. Alcaraz, A. B. Chaplin, C. J. Stevens, E. Clot, L. Vendier, A. S. Weller, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2010**, *29*, 5591-5595.
- [41] a) C. Y. Tang, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 921-925; b) D. A. Addy, J. I. Bates, M. J. Kelly, I. M. Riddlestone, S. Aldridge, *Organometallics* **2013**, *32*, 1583-1586.
- [42] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52*, 3574-3583; b) H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563-567; c) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1415.
- [43] H. Wang, J. Zhang, H. K. Lee, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3888-3891.
- [44] a) S. Lachaize, W. Essalah, V. Montiel-Palma, L. Vendier, B. Chaudret, J. C. Barthelat, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2005**, *24*, 2935-2943; b) J. F. Hartwig, S. R. Degala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661-3662; c) G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685-2722; d) D. R. Lantero, D. H. Motry, D. L. Ward, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10811-10812; e) D. Liu, K. C. Lam, Z. Lin, *Organometallics* **2003**, *22*, 2827-2831; f) S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Lin, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2665-2677.
- [45] V. Montiel-Palma, M. Lumbierres, B. Donnadiou, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5624-5625.
- [46] a) G. Alcaraz, M. Grellier, S. Sabo-Etienne, *Accounts. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1640-1649; b) M. Blug, D. Grunstein, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, X. F. Le Goff, P. Le Floch, N. Mezailles, *Chem. Commun.* **2009**, 4432-4434.
- [47] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451-452.
- [48] a) P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155-284; b) D. M. Heinekey, A. Lledos, J. M. Lluch, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 175-182.

- [49] a) R. H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1993**, *32*, 789-805; b) G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37-68; c) G. J. Kubas, *Catal. Lett.* **2005**, *104*, 79-101.
- [50] a) T. Arliguie, B. Chaudret, R. H. Morris, A. Sella, *Inorg. Chem. Commun.* **1988**, *27*, 598-599; b) R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3124-3125; c) R. H. Crabtree, M. Lavin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1661; d) G. J. Kubas, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 6901-6907; e) G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152-4205; f) G. J. Leigh, N. Winterton, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, in *Modern Coordination Chemistry: The Legacy of Joseph Chatt*, The Royal Society of Chemistry, **2002**, pp. 45-58; g) B. Chaudret, G. Chung, O. Eisenstein, S. A. Jackson, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2314-2316.
- [51] a) R. H. Crabtree, *Accounts. Chem. Res.* **1990**, *23*, 95-101; b) G. J. Kubas, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *7*, 17-40.
- [52] a) D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913-926; b) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8750-8769.
- [53] R. A. Henderson, *Transition Met. Chem.* **1988**, *13*, 474-480.
- [54] a) M. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *C79*, 18; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [55] M. T. Bautista, L. D. Bynum, C. K. Schauer, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 988.
- [56] S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 381-407.
- [57] G. J. Kubas, *Accounts. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120-128.
- [58] M. T. Bautista, K. A. Earl, P. A. Maltby, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, A. Sella, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7031-7036.
- [59] P. A. Maltby, M. Schlaf, M. Steinbeck, A. J. Lough, R. H. Morris, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, R. C. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5396-5407.
- [60] T. A. Luther, D. M. Heinekey, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 127-132.
- [61] D. G. Hamilton, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4126-4133.
- [62] a) U. Weber, H. Thiele, *NMR Spectroscopy: Modern Spectral Analysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH **2007**; b) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [63] R. H. Morris, R. J. Wittebort, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 243-250.
- [64] R. Bau, T. F. Koetzle, *Pure. Appl. Chem.* **1978**, *50*.
- [65] a) R. Gelabert, M. Moreno, J. M. Lluch, A. Lledos, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5632-5640; b) R. Gelabert, M. Moreno, J. M. Lluch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6315-6325.
- [66] a) R. Bau, M. H. Drabnis, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 27-50; b) M. A. Esteruelas, L. A. Oro, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577-588.
- [67] F. Maseras, A. Lledos, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 601-636.
- [68] a) S. Schlecht, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9435-9443; b) J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, X. He, O. Eisenstein, R. Bosque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936-10937.
- [69] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957-5026.
- [70] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 7170-7179.
- [71] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 263-293.
- [72] G. J. Kubas, **2002**.
- [73] a) Z. Xu, Z. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 139-162; b) M. Shimoi, S.-I. Nagai, M. Ichikawa, Y. Kawano, K. Katoh, M. Uruichi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11704-11712.
- [74] H. Nöth, R. Hartwimmer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2238-2245.
- [75] M. Shimoi, K. Katoh, Y. B. Kawano, G. Kodama, H. Ogino, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *659*, 102-106.
- [76] P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2010**, *29*, 3987-3990.
- [77] M. Hata, Y. Kawano, M. Shimoi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4482-4483.
- [78] Y. Gloaguen, G. Alcaraz, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2839-2841.
- [79] M. V. Campian, E. Clot, O. Eisenstein, U. Helmstedt, N. Jasim, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, D. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4375-4385.

- [80] C. N. Muhoro, X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 503-5046.
- [81] T. J. Hebden, M. C. Denney, V. Pons, P. M. Piccoli, T. F. Koetzle, A. J. Schultz, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10812-10820.
- [82] C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1997**, *36*, 1510-1512.
- [83] a) Y. Gloaguen, G. Alcaraz, A. S. Petit, E. Clot, Y. Coppel, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17232-17238; b) G. Alcaraz, A. B. Chaplin, C. J. Stevens, E. Clot, L. Vendier, A. S. Weller, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2010**, *29*, 5591-5595.
- [84] a) G. Alcaraz, L. Vendier, E. Clot, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 918-920; b) Y. Gloaguen, G. Bénac-Lestrille, L. Vendier, U. Helmstedt, E. Clot, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2013**, *32*, 4868-4877.
- [85] C. Y. Tang, N. Phillips, M. J. Kelly, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11999-12001.
- [86] a) T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14432-14433; b) R. Dallanegra, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, *48*, 6875-6878.
- [87] G. Benac-Lestrille, U. Helmstedt, L. Vendier, G. Alcaraz, E. Clot, S. Sabo-Etienne, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11039-11045.
- [88] a) G. J. Rowlands, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1865-1882; b) M. Shibusaki, N. Yoshikawa, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2187-2209; c) R. M. Haak, S. J. Wezenberg, A. W. Kleij, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2713-2723; d) I. Bratko, M. Gomez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10664-10681; e) I. G. Powers, C. Uyeda, *Acs. Catal.* **2016**, *7*, 936-958; f) E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985-13011; g) M. Shibusaki, M. Kanai, S. Matsunaga, N. Kumagai, *Accounts. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1117-1127; h) S. Matsunaga, M. Shibusaki, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1044-1057.
- [89] a) D. L. J. Broere, S. Demeshko, B. de Bruin, E. A. Pidko, J. N. H. Reek, M. A. Siegler, M. Lutz, J. I. van der Vlugt, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5879-5886; b) J. Park, S. Hong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6931-6943; c) W. Yu, M. D. Porosoff, J. G. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5780-5817; d) Y. Nakajima, S. Sakaki, Y. Nakao, H. Suzuki, *Organometallics* **2012**, *31*, 5342-5348.
- [90] P. Buchwalter, J. Rose, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28-126.
- [91] N. P. Mankad, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5822-5829.
- [92] Y. Oonishi, A. Gomez-Suarez, A. R. Martin, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52*, 9767-9771.
- [93] a) M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, W. J. Peng, S. A. Laneman, G. G. Stanley, *Science* **1993**, *260*, 1784-1788; b) J. M. Serrano-Becerra, A. F. G. Maier, S. Gonzalez-Gallardo, E. Moos, C. Kaub, M. Gaffga, G. Niedner-Schatteburg, P. W. Roesky, F. Breher, J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4515-4522; c) T. Kuzutani, Y. Torihata, H. Suzuki, T. Takao, *Organometallics* **2016**, *35*, 2543-2556.
- [94] H. Steinlagen, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1996**, *35*, 2339-2342.
- [95] a) S. A. Laneman, G. G. Stanley, *Adv. Chem. Ser.* **1992**, 349-366; b) R. C. Matthews, D. K. Howell, W. J. Peng, S. G. Train, W. D. Treleaven, G. G. Stanley, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1996**, *35*, 2253-2256.
- [96] A. S. K. Hashmi, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger, *Organometallics* **2012**, *31*, 644-661.
- [97] B. M. Trost, J. Jaratjaronphong, V. Reutrakul, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2778-2779.
- [98] Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations Vol. 6: Boron Compounds, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [99] H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694-5695.
- [100] S. Nagase, N. K. Ray, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4536-4537.
- [101] a) H. C. Brown, G. J. Klender, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 204-214; b) G. Zweifel, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2066-2072; c) H. C. Brown, A. W. Moerikofer, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1478-&.
- [102] a) A. Pelter, K. Smith, D. Buss, Z. Jin, *Heteroatom. Chem.* **1992**, *3*, 275-277; b) M. Srebnik, T. E. Cole, P. V. Ramachandran, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 6085-6096; c) H. C. Brown, E. Negishi, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2791-2798.
- [103] a) Baker R. Thomas, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8777-8784; b) 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.

- [104] K. Smith, A. Pelter, Z. Jin, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1994**, *33*, 851-853.
- [105] C. M. Bateman, H. Beal, J. E. Barker, B. L. Thompson, D. Donovan, B. J. Grant, J. Shooter, J. H. Arakawa, S. Johnson, C. J. Allen, J. L. Yates, R. Kato, C. W. K. Tinsley, L. N. Zakharov, E. R. Abbey, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3784-3787.
- [106] T. Wartik, Schlesinger H. I., *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 835-839.
- [107] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 567-607.
- [108] K. Samigullin, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2014**, *33*, 3564-3569.
- [109] H. D. S. Guerrand, M. Vaultier, S. Pinet, M. Pucheault, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 1167-1174.
- [110] a) T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8634-8648; b) H. C. Johnson, T. N. Hooper, A. S. Weller, *Top. Organometal. Chem.* **2015**, *49*, 153-220; c) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079-4124.
- [111] L. Pasumansky, D. Haddenham, J. Clary, W., G. Fisher, B., C. T. Goralski, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1898-1905.
- [112] a) J. R. Schwier, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1546-1552; b) Brown Herbert C., T. E. Cole, M. Srebnik, K. Kim, Won., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4925-4930; c) R. Soundararajan, D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2274-2275.
- [113] D. J. Pasto, B. Lepeska, V. Balasubramaniyan, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6090-6096.
- [114] T. E. Cole, R. K. Bakshi, M. Srebnik, B. Singaram, H. C. Brown, *Organometallics* **1986**, *5*, 2303-2307.
- [115] R. Soundararajan, D. S. Matteson, *Organometallics* **1995**, *14*, 4157-4166.
- [116] N. Arnold, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2015**.
- [117] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981-7988.
- [118] P. Geymayer, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1964**, *3*, 633-633.
- [119] M. Baudler, A. Marx, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, *474*, 18-30.
- [120] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 853-854.
- [121] a) R. J. Wehmschulte, A. A. Diaz, M. A. Khan, *Organometallics* **2003**, *22*, 83-92; b) K. Chernichenko, Kótai Bianka, I. Pápai, V. Zhivonitko, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2014**, *54*, 1749-1753.
- [122] a) E. A. Jacobs, R. Chandrasekar, D. A. Smith, C. M. White, M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 44-48; b) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *52*, 1-76.
- [123] a) A. M. Fuller, D. L. Hughes, S. J. Lancaster, C. M. White, *Organometallics* **2010**, *29*, 2194-2197; b) M. Hoshi, K. Shirakawa, M. Okimoto, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8475-8478.
- [124] A. Sundaraman, F. Jäkle, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 134-142.
- [125] C. W. Chiu, Y. Kim, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 60-61.
- [126] W. R. Nutt, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2469-2473.
- [127] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, *622*, 2048-2052.
- [128] a) A. Staubitz, A. P. Soto, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 6212-6215; b) T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 8116-8118; c) M. E. Sloan, A. Staubitz, T. J. Clark, C. A. Russell, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3831-3841; d) C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279-293.
- [129] a) A. Staubitz, A. P. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023-4078; b) A. Staubitz, M. E. Sloan, A. P. M. Robertson, A. Friedrich, S. Schneider, P. J. Gates, J. S. A. D. Gunne, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13332-13345; c) A. Staubitz, A. P. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079-4124.
- [130] a) T. J. Clark, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2849-2853; b) L. J. Sewell, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3598-3610; c) L. J. Sewell, M. A. Huertos, M. E. Dickinson, A. S. Weller, G. C. Lloyd-Jones, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4509-4516.
- [131] C. A. Jaska, K. Temple, A. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, *0*, 962-963.
- [132] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9776-9785.
- [133] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424-9434.
- [134] I. Gottker-Schnetmann, P. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804-1811.
- [135] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048-12049.

- [136] a) A. P. Robertson, E. M. Leitaó, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19322-19325; b) A. P. Robertson, E. M. Leitaó, T. Jurca, M. F. Haddow, H. Helten, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12670-12683.
- [137] N. Blaquiere, S. Diallo-Garcia, S. I. Gorelsky, D. A. Black, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14034-14035.
- [138] T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15440-15456.
- [139] a) A. Kumar, H. C. Johnson, T. N. Hooper, A. S. Weller, A. G. Algarra, S. A. Macgregor, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2546-2553; b) H. C. Johnson, A. P. Robertson, A. B. Chaplin, L. J. Sewell, A. L. Thompson, M. F. Haddow, I. Manners, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11076-11079.
- [140] a) L. J. Sewell, A. B. Chaplin, J. A. B. Abdalla, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7437-7439; b) H. Werner, J. Wolf, A. Hohn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395-407; c) B. R. James, M. Preece, S. D. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *34*, L219-L221.
- [141] M. Y. Darensbourg, *Inorganic Synthesis*, Vol. 32, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1998**.
- [142] S. Brinkmann, R. H. Morris, R. Ramachandran, S.-H. Park, R. H. Crabtree, B. P. Patel, B. J. Pistorio, *Inorganic Synthesis*, Vol. 32, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1990**.
- [143] A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 581-584.
- [144] a) M. J. Ingleson, M. F. Mahon, P. R. Raithby, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4784-4785; b) M. J. Ingleson, S. K. Brayshaw, M. F. Mahon, G. D. Ruggiero, A. S. Weller, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3162-3171.
- [145] a) R. T. Price, R. A. Andersen, E. L. Muetterties, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 407-417; b) R. A. Jones, F. M. Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 511-518.
- [146] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2000**, *19*, 1194-1197.
- [147] C. Y. Tang, W. Smith, D. Vidovic, A. L. Thompson, A. B. Chaplin, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 3059-3066.
- [148] a) H. Werner, M. Schafer, O. Nurnberg, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 27-38; b) M. D. Fryzuk, D. H. Mcconville, S. J. Rettig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 245-256.
- [149] a) D. Hanh Nguyen, N. Lassauque, L. Vendier, S. Mallet-Ladeira, C. Le Berre, P. Serp, P. Kalck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 326-336; b) E. O. Fischer, K. Bittler, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1961**, *16b*, 225-226; c) T. E. Bitterwolf, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *122*, 175-184.
- [150] J. Ruiz, B. E. Mann, C. M. Spencer, B. F. Taylor, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1963-1966.
- [151] A. Eckert, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2064-2068.
- [152] D. R. Lantero, D. L. Ward, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9699-9708.
- [153] a) K. Katoh, M. Shimoi, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 670-675; b) M. Shimoi, K. Katoh, H. Ogino, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 811-812.
- [154] Y. Kawano, K. Yamaguchi, S. Y. Miyake, T. Kakizawa, M. Shimoi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6920-6931.
- [155] N. Merle, G. Koicok-Kohn, M. F. Mahon, C. G. Frost, G. D. Ruggiero, A. S. Weller, M. C. Willis, *Dalton Trans* **2004**, 3883-3892.
- [156] R. Ramalakshmi, K. Saha, D. K. Roy, B. Varghese, A. K. Phukan, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17191-17195.
- [157] a) G. J. Kubas, C. J. Unkefer, B. I. Swanson, E. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7000-7009; b) G. J. Kubas, J. E. Nelson, J. C. Bryan, J. Eckert, L. Wisniewski, K. Zilm, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2954-2960.
- [158] 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.
- [159] M. Al-Afyouni, A. Kayser, F. Hung-Low, J. W. Tye, C. A. Bradley, *Polyhedron* **2016**, *114*, 385-392.
- [160] F. G. Moers, J. G. A. Reuvers, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, *93*, 246-247.
- [161] a) H. J. Wasserman, G. J. Kubas, R. R. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2294-2301; b) G. J. Kubas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 61.

- [162] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Horl, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52*, 10120-10123; b) M. Nutz, B. Borthakur, C. Prankevicius, R. D. Dewhurst, M. Schafer, T. Dellermann, F. Glaab, M. Thaler, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6843-6847.
- [163] a) M. A. Esteruelas, I. Fernández, C. García-Yebra, J. Martín, E. Oñate, *Organometallics* **2017**, *36*, 2298-2307; b) J. C. Babon, M. A. Esteruelas, I. Fernandez, A. M. Lopez, E. Onate, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4482-4491.
- [164] a) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4350-4356; b) J. R. Graham, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 2082-2085.
- [165] a) R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 2578-2592; b) V. Rodriguez, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, J. Thoburn, S. Ulrich, H.-H. Limbach, J. Eckert, J.-C. Barthelat, K. Hussein, C. J. Marsden, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3475-3485.
- [166] Y. Gloaguen, G. Alcaraz, A. F. Pecharman, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, *48*, 2964-2968.
- [167] S. Lachaize, A. Caballero, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2007**, *26*, 3713-3721.
- [168] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *46*, 5254-5274.
- [169] a) A. F. Borowski, B. Donnadieu, J.-C. Daran, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Chem. Commun.* **2000**, 543-544; b) A. Toner, J. Matthes, S. Grundemann, H. H. Limbach, B. Chaudret, E. Clot, S. Sabo-Etienne, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 6945-6950; c) A. Caballero, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2007**, *26*, 1191-1195.
- [170] F. Delpech, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, J.-C. Daran, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3167-3168.
- [171] A. E. Nako, A. J. White, M. R. Crimmin, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12530-12534.
- [172] M. L. Christ, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Organometallics* **1994**, *13*, 3800-3804.
- [173] a) D. A. Addy, N. Phillips, G. A. Pierce, D. Vidovic, T. Krämer, D. Mallick, E. D. Jemmis, G. Reid, S. Aldridge, *Organometallics* **2012**, *31*, 1092-1102; b) G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. L. Thompson, E. D. Jemmis, S. De, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 2947-2960.
- [174] N. Arnold, H. Braunschweig, P. B. Brenner, R. Dewhurst, T. Kramer, K. Radacki, *Organometallics* **2015**, *34*, 2343-2347.
- [175] J. V. Z. Krevor, L. Yee, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4305-4310.
- [176] a) Y. Pan, J. T. Mague, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3842-3843; b) Y. Yamamoto, T. Ohno, K. Itoh, *Organometallics* **2003**, *22*, 2267-2272; c) M. C. Grossel, M. P. Brown, C. D. Nelson, A. Yavari, E. Kallas, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, C13-C16; d) P. Hofmann, H. Heiss, P. Neiteler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 880-882; e) N. Simhai, C. N. Iverson, B. L. Edlbach, W. D. Jones, *Organometallics* **2001**, *20*, 2759-2766; f) L. Manojlovicmuir, K. W. Muir, M. C. Grossel, M. P. Brown, C. D. Nelson, A. Yavari, E. Kallas, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, *0*, 1955-1963; g) L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1155-1156.
- [177] S. S. M. Ling, I. R. Jobe, McLennan A. J., L. Manojlovicmuir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* **1985**, 566-567.
- [178] L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, A. A. Frew, S. S. M. Ling, M. A. Thomson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1984**, *3*, 1637-1645.
- [179] a) S. S. M. Ling, R. J. Puddephatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *77*, L95-L96; b) I. R. Mckeer, M. Cowie, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L107-L109; c) D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3543-3555.
- [180] C.-S. Chin, M. S. Sennett, P. J. Wier, L. Vaska, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *31*, L443-L444.
- [181] R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 99.
- [182] a) S. S. Ling, Dissertation, The University of Western Ontario, Ontario Kanada **1985**; b) K. A. Azam, R. J. Puddephatt, M. P. Brown, A. Yavari, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C31-C34; c) A. L. Balch, C. T. Hunt, C.-L. Lee, M. M. Olmstead, J. P. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3764-3772; d) C. H. Lindsay, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2267-2270.
- [183] K. A. Azam, G. Ferguson, S. S. M. Ling, M. Parvez, R. J. Puddephatt, D. Srokowski, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2799-2802.

- [184] a) N. Arnold, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**; b) L. E. Crascall, J. L. Spencer, *Inorg. Syn.* **1990**, *28*, 126-132.
- [185] P. Brenner, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2012**.
- [186] a) I. Pernik, J. F. Hooper, A. B. Chaplin, A. S. Weller, M. C. Willis, *Acc. Catal.* **2012**, *2*, 2779-2786; b) J. Wolf, M. Manger, U. Schmidt, G. Fries, D. Barth, B. Weberndörfer, Vicic, David A. , W. D. Jones, H. Werner, *J. Chem. Soc.* **1999**, 1867-1876.
- [187] F. Schager, K.-J. Haack, R. Mynott, A. Ruffinowska, K.-R. Pörschke, *Organometallics* **1998**, *17*, 807-814.
- [188] F. L. Joslin, J. T. Mague, D. M. Roundhill, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1713-1715.
- [189] M. Hackett, J. A. Ibers, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1436-1448.
- [190] a) D. Sharmila, K. Yuvaraj, S. K. Barik, D. K. Roy, K. K. Chakrahari, R. Ramalakshmi, B. Mondal, B. Varghese, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15219-15225; b) H. Suzuki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 1009-1023.
- [191] a) D. V. Khoroshun, A. Inagaki, H. Suzuki, S. F. Vyboishchikov, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9910-9911; b) H. Kameo, H. Suzuki, *Organometallics* **2008**, *27*, 4248-4253.
- [192] a) H. Kameo, Y. Ito, R. Shimogawa, A. Koizumi, H. Chikamori, J. Fujimoto, H. Suzuki, T. Takao, *Dalton Trans* **2017**, *46*, 5631-5643; b) H. Kameo, Y. Nakajima, H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 10159-10162.
- [193] Y. Ohki, T. Kojima, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 2654-2656.
- [194] a) T. Takao, M.-a. Amako, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 3406-3422; b) Y. Ohki, N. Uehara, H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**, *41*, 4085-4087; c) T. Yanagi, H. Suzuki, M. Oishi, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1403-1405.
- [195] J.-i. Ito, T. Shima, H. Suzuki, *Organometallics* **2006**, *25*, 1333-1336.
- [196] H. Suzuki, H. Omori, D. H. Lee, Y. Yoshida, Y. Morooka, *Organometallics* **1988**, *7*, 2243-2245.
- [197] R. Shimogawa, T. Takao, H. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *801*, 6-9.
- [198] a) T. Takao, S. Yoshida, H. Suzuki, M. Tanaka, *Organometallics* **1995**, *14*, 3855-3868; b) H. Suzuki, T. Takao, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 476-478.
- [199] H. Suzuki, H. Omori, D. H. Lee, Y. Yoshida, M. Fukushima, M. Tanaka, Y. Morooka, *Organometallics* **1994**, *13*, 1129-1146.
- [200] C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059-4066.
- [201] T. Takao, S. Yoshida, H. Suzuki, *Organometallics* **2005**, *24*, 521-532.
- [202] M. A. Peldo, A. M. Beatty, T. P. Fehlner, *Organometallics* **2003**, *22*, 3698-3702.
- [203] X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1275-1287.
- [204] R. Okamura, K.-i. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772-4774.
- [205] H. Suzuki, T. Kakigano, K.-i. Tada, M. Igarashi, K. Matsubara, A. Inagaki, M. Oshima, T. Takao, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2005**, *78*, 67-87.
- [206] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458-4461.
- [207] J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1988**, *27*, 424-426.
- [208] a) T. Takao, H. Suwa, R. Okamura, H. Suzuki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1825-1831; b) K. Yuvaraj, M. Bhattacharyya, R. Prakash, V. Ramkumar, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8889-8896.
- [209] a) K. Yuvaraj, D. K. Roy, K. Geetharani, B. Mondal, V. P. Anju, P. Shankhari, V. Ramkumar, S. Ghosh, *Organometallics* **2013**, *32*, 2705-2712; b) K. Geetharani, S. K. Bose, B. Varghese, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11357-11366.
- [210] J. Matthes, S. Gründemann, G. Buntkowsky, B. Chaudret, H. H. Limbach, *Appl. Mag. Reson.* **2012**, *44*, 247-265.
- [211] S. W. Kirtley, M. A. Andrews, R. Bau, G. W. Grynkewich, T. J. Marks, D. L. Tipton, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7154-7162.
- [212] R. Shimogawa, T. Takao, H. Suzuki, *Organometallics* **2013**, *33*, 289-301.

- [213] S. K. Bose, D. K. Roy, P. Shankhari, K. Yuvaraj, B. Mondal, A. Sikder, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2337-2343.
- [214] B. S. Kang, U. Koelle, U. Thewalt, *Organometallics* **1991**, *10*, 2569-2573.
- [215] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1523-1529.
- [216] a) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3851; b) D. L. Coombs, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 4213-4217.
- [217] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, 856-857.
- [218] T. Takao, N. Obayashi, B. Zhao, K. Akiyoshi, H. Omori, H. Suzuki, *Organometallics* **2011**, *30*, 5057-5067.
- [219] H. Yan, A. M. Beatty, T. P. Fehlner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 66-80.
- [220] H. Yan, A. M. Beatty, T. P. Fehlner, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**, *41*, 2578-2581.
- [221] X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3900-3901.
- [222] a) A. Schnurr, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2010**, *29*, 6012-6019; b) X. Zhao, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10304-10308.
- [223] J. Ho, K. J. Deck, Y. Nishihara, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10292-10299.
- [224] S. K. Bose, K. Geetharani, B. Varghese, S. M. Mobin, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9058-9064.
- [225] K. J. Deck, Y. Nishihara, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8408-8409.
- [226] B. Mondal, R. Bag, S. Ghosh, *Organometallics* **2018**, *37*, 2419-2428.
- [227] S. Ghosh, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614-615*, 92-98.
- [228] S. K. Bose, K. Geetharani, V. Ramkumar, S. M. Mobin, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13483-13490.
- [229] H. Brunner, G. Gehart, W. Meier, J. Wachter, B. Wrackmeyer, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 313-324.
- [230] C. Ting, L. Messerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3449-3450.
- [231] J. Cugny, H. W. Schmalle, H. Berke, *CCDC 249351, Experimental Crystal Structure Determination* **2014**.
- [232] a) F. Ramirez, B. Hansen, N. B. Desai, N. Mckelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539-8; b) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45*, 8038-8042.
- [233] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52*, 176-186.
- [234] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1474-1481.
- [235] a) S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10160-10170; b) G. Parkin, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 791; c) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Commun.* **2008**, 1584-1586.
- [236] W. Petz, G. Frenking, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *30*, 49-92.
- [237] a) P. J. Quinlivan, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5493-5497; b) C. A. Dyker, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 265-266.
- [238] a) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 391-402; b) W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1-58; c) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295-301.
- [239] G. Frenking, R. Tonner, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 869-878.
- [240] V. H. Gessner, F. Meier, D. Uhrich, M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16729-16739.
- [241] W. Petz, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *291*, 1-27.
- [242] a) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260-3272; b) G. Frenking, R. Tonner, *Pure. Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597-614.
- [243] R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901-3905.
- [244] W. Petz, F. Weller, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **1999**, *18*, 619-626.
- [245] a) A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. D*, **1971**, 582a; b) A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 617.
- [246] L. F. Dahl, L. B. Handy, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7327-7337.

- [247] a) G. Frenking, B. Neumüller, W. Petz, R. Tonner, F. Öxler, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 2986-2987; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 2984-2985; author reply 2986-2987.
- [248] a) W. Petz, C. Kutschera, B. Neumüller, *Organometallics* **2005**, *24*, 5038-5043; b) W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4094-4099; c) W. Petz, B. Neumüller, S. Klein, G. Frenking, *Organometallics* **2011**, *30*, 3330-3339; d) W. Petz, B. Neumüller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4889-4895; e) W. Petz, B. Neumüller, *Polyhedron* **2011**, *30*, 1779-1784; f) A. El-Hellani, C. Bour, V. Gandon, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1865-1870; g) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2847-2854; h) C. Zybilla, G. Mueller, *Organometallics* **1987**, *6*, 2489-2494; i) J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887-5900; j) K. Kubo, N. D. Jones, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5314-5315; k) K. Kubo, H. Okitsu, H. Miwa, S. Kume, R. G. Cavell, T. Mizuta, *Organometallics* **2017**, *36*, 266-274.
- [249] a) S. Khan, G. Gopakumar, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52*, 5644-5647; b) W. Petz, C. Kutschera, S. Tschan, F. Weller, B. Neumüller, *Z. anorg. allg. Chem.* **2003**, *629*, 1235-1244; c) W. Petz, K. Dehnicke, B. Neumüller, *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, *637*, 1761-1768.
- [250] a) B. Ines, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 8400-8403; b) J. Sundermeyer, K. Weber, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organometallics* **1994**, *13*, 2560-2562.
- [251] M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3140-3142.
- [252] W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, R. Tonner, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4507-4517.
- [253] H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1983**, *22*, 729-730.
- [254] a) W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142-5163; b) P. Koelle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 399-418.
- [255] a) N. Kuhn, A. Kuhn, J. Lewandowski, M. Speis, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2197-2201; b) A. H. Cowley, Z. Lu, J. N. Jones, J. A. Moore, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2562-2564.
- [256] a) C. W. Chiu, F. P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 1723-1725; b) C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2008**, *27*, 1657-1659; c) K. Matsumoto, N. Matsumoto, A. Ishii, T. Tsukuda, M. Hasegawa, T. Tsubomura, *Dalton Trans.* **2009**, 6795-6801.
- [257] X. Zheng, B. Wang, G. E. Herberich, *Organometallics* **2002**, *21*, 1949-1954.
- [258] a) B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659-667; b) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057-1060.
- [259] a) D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1315-1318; b) X. Zheng, G. E. Herberich, *Organometallics* **2000**, *19*, 3751-3753.
- [260] a) M. Gruber, W. Bauer, H. Maid, K. Schöll, R. R. Tykwinski, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *468*, 152-158; b) O. Gasser, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6281-6282.
- [261] M. S. Hussain, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1976**, *31*, 721-726.
- [262] H. Schmidbaur, O. Gasser, M. S. Hussain, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3501-3507.
- [263] A. J. Carty, R. K. Harris, *Chem. Commun.* **1967**, 234.
- [264] J. C. Duchamp, M. Pakulski, A. H. Cowley, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6803-6809.
- [265] a) H. Schmidbaur, G. Hasslberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angew. Chem. Int. Edit.* **1979**, *18*, 408-409; b) U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrla, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3070-3078.
- [266] H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3517-3527.
- [267] P. Bissinger, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2013**.
- [268] M. A. Celik, G. Frenking, B. Neumüller, W. Petz, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 1024-1032.
- [269] W. Petz, K. Dehnicke, N. Holzmann, G. Frenking, B. Neumüller, *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, *637*, 1702-1710.
- [270] a) S. Ladouceur, D. Fortin, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5625-5641; b) E. Zysman-Colman, K. Arias, J. S. Siegel, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 440-447.
- [271] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.

- [272] K. Issleib, A. Brack, *Z. anorg. allg. Chem.* **1954**, 277, 258-270.
- [273] S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, A. L. Balch, J. C. Linehan, D. E. Oram, *Inorganic Synthesis, Vol. 25*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1989**.
- [274] P. J. W. Elder, T. Chivers, R. Thirumoorathi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 2867-2876.
- [275] A. Van Der Ent, A. L. Onderdelinden, R. A. Schunn, *Inorg. Syn.* **1990**, 28, 90-92.
- [276] J. L. Herd , C. V. Senoff, *Inorg. Nuc. Chem. Letters* **1971**, 7, 1029-1031.
- [277] a) C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1828; b) H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, C63-C70.
- [278] a) H. L. M. van Gaal, F. G. Moers, J. J. Steggerda, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, C43-C45; b) H. L. M. van Gaal, F. L. A. Van den Bekerom, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 134, 237-248.
- [279] a) C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey, *Inorganic Synthesis, Vol. 29*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1990**; b) K. Fujita, Y. Takahashi, M. Owaki, K. Yamamoto, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2785-2788.
- [280] a) D. N. Cox, R. Roulet, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1360-1365; b) L. Porri, M. C. Gallazzi, A. Colombo, G. Allegra, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 4187-4189.
- [281] H. Werner, W. St er, S. Jung, B. Webernd rfer, J. Wolf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002, 1076-1080.
- [282] M. Uemura, T. Minami, K. Hirotsu, Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 469-477.
- [283] F. A. Cotton, J. A. McCleverty, J. E. White, R. B. King, A. F. Fronzaglia, M. B. Bisnette, **1990**, 45-47.
- [284] G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 692-694.
- [285] A. A. Gonzalez, S. L. Mukerjee, S. J. Chou, Z. Kai, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4419-4421.
- [286] T. Yoshida, S. Otsuka, D. G. Jones, J. L. Spencer, P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *Inorganic Synthesis, Vol. 28*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1990**.
- [287] L. E. Crascall, J. L. Spencer, R. A. Doyle, R. J. Angelici, *Inorganic Synthesis, Vol. 28*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1990**.
- [288] N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.* **1984**, 13, 1161-1164.
- [289] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3539-3540.
- [290] A. Castello-Mico, S. A. Herbert, T. Leon, T. Bein, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2016**, 55, 401-404.
- [291] J. W. Kang, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 393-&.
- [292] X. Bantreil, S. P. Nolan, *Nat. Pro.* **2011**, 6, 69-77.
- [293] a) P. Geymayer, E. G. Rochow, *Monatsh. Chem.* **1966**, 97, 437-&; b) B. L. Li, M. A. Goodman, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1368-1371.
- [294] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
- [295] D. Christendat, I. S. Butler, D. F. R. Gilson, R. Hynes, F. G. Morin, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3775-3779.
- [296] G. M. Sheldrick, *Acta. Crystallogr. A* **2008**, 64, 112-122.