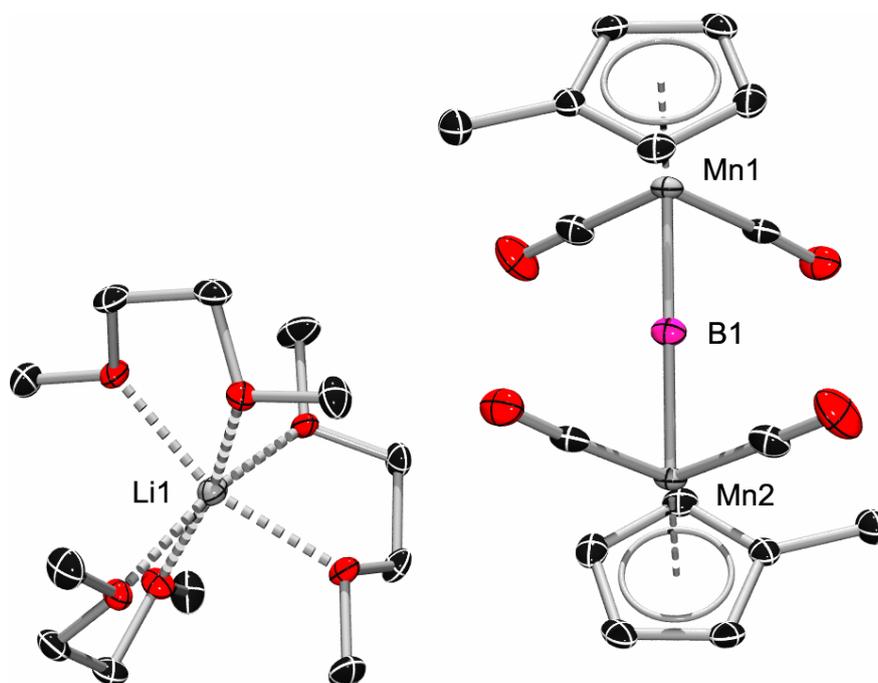


# Synthese, Struktur und Reaktivität von Borylenkomplexen des Mangans



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

vorgelegt von  
Michael Burzler  
aus Dettelbach

Würzburg 2007



Eingereicht am: 24. Oktober 2007  
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig  
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Malisch  
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig  
2. Prüfer: Prof. Dr. Wolfgang Malisch  
3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 7. Februar 2008

Doktorurkunde ausgehändigt am: 19. Februar 2008



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 2004 bis September 2007 im Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355.

H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787.

H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8217–8219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071–8073.

## **Mein Dank gilt:**

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig für die interessante Themenstellung, die forschersche Freiheit und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Meinem Laborkollegen Dr. Carsten Kollann für die stets gute Zusammenarbeit im Labor 221, die große Hilfsbereitschaft und die Unterstützung bei vielen chemischen Problemen.

Stephanie Metz und Markus Steeger für die rege Mitarbeit im Rahmen ihres F-Praktikums.

Dr. Christian Burschka, Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Fabian Seeler und Dr. Thomas Kupfer für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Berthold Fertig für das Anfertigen meiner vielen Glasgeräte.

Dr. Rüdiger Bertermann und Marie-Luise Schäfer für den NMR-Service und Liselotte Michels für die Elementaranalysen.

Dr. Krzysztof Radacki für die quantenchemischen Berechnungen.

Dr. Carsten Kollann und Melanie Forster für die Durchsicht und zuverlässige Korrektur dieses Manuskripts.

Allen (ehemaligen) Mitgliedern des Arbeitskreises Braunschweig für die lockere Atmosphäre und die stets gute Zusammenarbeit, insbesondere Dr. George Whittell, Dr. Matthias Lutz und Dr. Daniela Rais.

Meinen Eltern und meiner Freundin Susanne, die mich während meines Studiums und in der Zeit des Zusammenschreibens immer unterstützt haben.

## Abkürzungsverzeichnis

Ar <sup>f</sup>	3,5-Trifluormethylphenyl	ppm	parts per million
br	breit	RT	Raumtemperatur
Bu	Butyl	s	Singulett
<i>t</i> Bu	Tertiärbutyl	THF	Tetrahydrofuran
Cat	Catechol	VE	Valenzelektronen
Cat'	3,5-Dimethylcatechol	WBI	Wiberg Bond Index
Cat*	3,5-Di-tertiärbutylcatechol		
Cp	Cyclopentadienyl		
Cy	Cyclohexyl		
Cym	Cymantrenyl		
d	Dublett		
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid		
DFT	Dichtefunktionaltheorie		
DME	Dimethoxyethan		
EA	Elementaranalyse		
ELF	Elektronenlokalisationsfunktion		
Et	Ethyl		
Fc	Ferrocenyl		
h	Stunde		
<i>i</i> Pr	Isopropyl		
IR	Infrarot		
m	Multiplett		
Me	Methyl		
Mes	Mesityl		
mt	2-Sulfanyl-methylimidazol		
NBO	Natural Bond Orbital		
NMR	Kernmagnetische Resonanz		
OTf	Trifluormethylsulfonat		
OTs	4-Toluolsulfonat		
Ph	Phenyl		
Pin	Pinakol		

# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>EINLEITUNG</b>	1
<b>I</b>	<b>Borankomplexe</b>	2
<b>II</b>	<b>Borylkomplexe</b>	3
1.	Catecholborylkomplexe	4
1.1.	Anwendungen von Catecholborylkomplexen	4
1.1.1.	Metallkatalysierte Hydroborierung	4
1.1.2.	Metallkatalysierte Diborierung	6
1.1.3.	C–H-Aktivierung durch Borylkomplexe	7
2.	Diboran(4)ylkomplexe	7
3.	Silylborylkomplexe	8
4.	Dihalogenborylkomplexe	9
<b>III</b>	<b>Borylenkomplexe</b>	13
1.	Terminale Borylenkomplexe	13
1.1.	Neutrale terminale Borylenkomplexe	13
1.2.	Kationische terminale Borylenkomplexe	16
2.	Verbrückte Borylenkomplexe	19
2.1.	Homodinukleare Borylenkomplexe	19
2.2.	Heterodinukleare Borylenkomplexe	22
2.3.	Dreifach verbrückte Borylenkomplexe	22
2.4.	Halbverbrückende Borylenliganden	23
3.	Basenstabilisierte Borylenkomplexe	24
3.1.	Basenstabilisierte terminale Borylenkomplexe	24
3.2.	Basenstabilisierte verbrückte Borylenkomplexe	24
3.3.	Basenstabilisierte Metallaborylenkomplexe	25
<b>IV</b>	<b>Zielsetzung</b>	26
<b>B</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	27
<b>I</b>	<b>Synthese neuer Diborane</b>	27

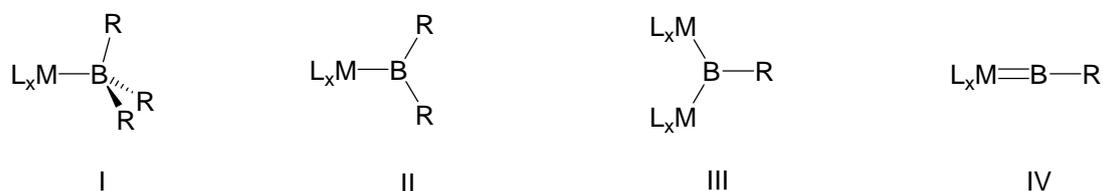
1.	Darstellung von $B_2Fc_2(NMe_2)_2$ ( <b>83</b> )	27
2.	Versuche zur Darstellung von $B_2Cym_2(NMe_2)_2$ ( <b>84</b> )	28
3.	Versuche zur Darstellung von $B_2Fc_2Cl_2$	29
<b>II</b>	<b>Umsetzungen von <math>K[(\eta^5-C_5H_4R)Mn(CO)_2H]</math> (<math>R = H, Me</math>) mit <math>B_2X_2Cl_2</math> (<math>X = tBu, Mes</math>)</b>	<b>30</b>
1.	Umsetzung von $K[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2H]$ mit $B_2(tBu)_2Cl_2$	30
2.	Umsetzung von $K[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2H]$ mit $B_2Mes_2Cl_2$	35
3.	Postulierter Reaktionsmechanismus	38
<b>III</b>	<b>Reaktivität verbrückter Borylenkomplexe</b>	<b>39</b>
1.	Versuche zur Einführung neuer funktioneller Gruppen am Boratom	39
2.	Untersuchungen zur Darstellung terminaler und basenstabilisierter terminaler Borylenkomplexe	40
3.	Reaktivität verbrückter Borylenkomplexe mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen	43
4.	Verhalten von $[\mu-BCl\{(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2\}_2]$ ( <b>61</b> ) gegenüber Reduktionsmitteln	50
<b>IV</b>	<b>Reaktivität des terminalen Alkylborylenkomplexes <math>[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2BtBu]</math> (<b>86</b>)</b>	<b>52</b>
1.	Reaktivität von $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2BtBu]$ ( <b>86</b> ) mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen	53
2.	Versuche zur photolytischen Übertragung des Borylenliganden auf Alkine	59
3.	Versuche zur 1,2-dipolaren Addition an die Mn–B-Bindung	59
4.	Umsetzungen von $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2BtBu]$ ( <b>86</b> ) mit Doppelbindungssystemen	62
<b>C</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>69</b>
<b>D</b>	<b>SUMMARY</b>	<b>75</b>
<b>E</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>81</b>
<b>I</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>81</b>
1.	Arbeitstechnik und Analytik	81
2.	Ausgangsverbindungen	82
<b>II</b>	<b>Synthese neuer Diborane</b>	<b>82</b>
1.	Synthese von $B_2Fc_2(NMe_2)_2$ ( <b>83</b> )	82

2.	Umsetzung von Cymantrenyllithium mit $B_2(NMe_2)_2Cl_2$	83
3.	Versuche zur Darstellung von $B_2Fc_2Cl_2$	83
<b>III</b>	<b>Umsetzungen von <math>K[(\eta^5-C_5H_4R)Mn(CO)_2H]</math> (<math>R = H, Me</math>) mit <math>B_2X_2Cl_2</math> (<math>X = tBu, Mes</math>)</b>	<b>84</b>
1.	Synthese von $K[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2H]$	84
2.	Umsetzung von $K[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2H]$ mit $B_2(tBu)_2Cl_2$	84
3.	Umsetzung von $K[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2H]$ mit $B_2Mes_2Cl_2$	86
<b>IV</b>	<b>Reaktivität verbrückter Borylenkomplexe</b>	<b>86</b>
1.	Versuche zur Einführung neuer funktioneller Gruppen am Boratom	86
2.	Untersuchungen zur Darstellung terminaler und basenstabilisierter terminaler Borylenkomplexe	88
3.	Reaktivität verbrückter Borylenkomplexe mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen	90
4.	Verhalten von $[\mu-BCl\{(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2\}_2]$ ( <b>61</b> ) gegenüber Reduktionsmitteln	93
<b>V</b>	<b>Reaktivität von <math>[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2BtBu]</math> (<b>86</b>)</b>	<b>94</b>
1.	Reaktivität von $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2BtBu]$ ( <b>86</b> ) mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen	94
2.	Versuche zur photolytischen Übertragung des Borylenliganden auf Alkine	96
3.	Versuche zur 1,2-dipolaren Addition an die Mn–B-Bindung	97
4.	Umsetzungen von $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2BtBu]$ ( <b>86</b> ) mit Doppelbindungssystemen	98
<b>F</b>	<b>ANHANG ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE</b>	<b>101</b>
<b>G</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>105</b>

## A Einleitung

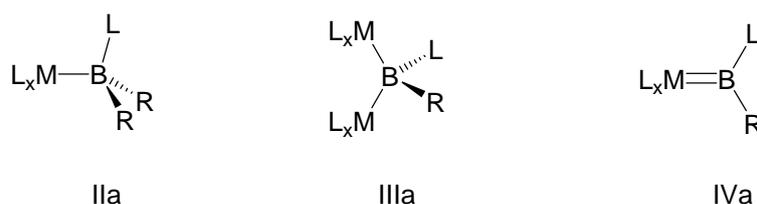
Erstmals berichteten im Jahr 1990 die Arbeitsgruppen von Baker und Marder<sup>[1]</sup> sowie Merola<sup>[2]</sup> über strukturell charakterisierte Iridiumborylkomplexe. Seitdem hat das Interesse und somit die Forschung an Übergangsmetallkomplexen des Bors stark zugenommen. Übergangsmetallkomplexe des Bors zeichnen sich durch elektronenpräzise 2c-2e-Bindungen aus. Diese klassische Bindungssituation ist für die schwereren Elemente der Gruppe 13<sup>[3]</sup> schon lange bekannt ebenso wie für Hauptgruppenelemente wie Kohlenstoff<sup>[4-6]</sup> und Silicium.<sup>[7-10]</sup> Aufgrund der ausgeprägten Eigenschaft des Bors, nichtklassische Mehrzentrenbindungen zu bilden, führt die Reaktion mit Übergangsmetallkomplexen oft zu Elektronenmangelverbindungen, wie z.B. Metallboranen oder Festkörperstrukturen, wie z.B. Übergangsmetallboriden.

Ende der neunziger Jahre wurde die Verbindungsklasse der Borübergangsmetallkomplexe in vier Gruppen eingeteilt: Boran- (I), Boryl- (II) sowie verbrückte (III) und terminale (IV) Borylenkomplexe.<sup>[11]</sup>



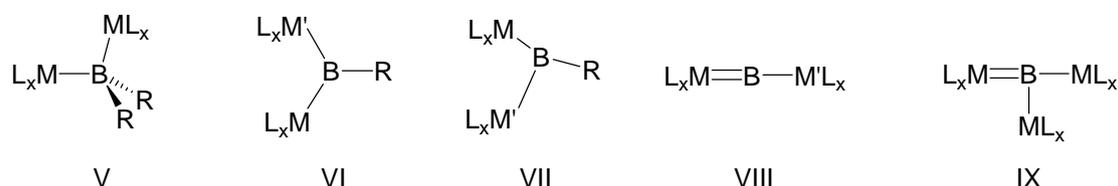
**Bild 1:** Erste Einteilung der Borübergangsmetallkomplexe

Zum Zeitpunkt dieser Veröffentlichung waren jedoch nur Beispiele der Verbindungstypen II und III literaturbekannt und strukturell gesichert. In den folgenden Jahren wurden Beispiele der Klasse I und IV entdeckt; außerdem führten weitere experimentelle Befunde zur Ergänzung der Einteilung um Lewis-Basen-Addukte von Borylkomplexen (IIa), verbrückenden (IIIa) und terminalen (IVa) Borylenkomplexen.



**Bild 2:** Verschiedene Lewis-Basen Addukte von Borübergangsmetallkomplexen

Desweiteren wurden neue Koordinationsmodi wie verbrückte Borylkomplexe (V), heterodinukleare (VI) und halbverbrückte (VII) Borylenkomplexe verwirklicht und Komplexe beschrieben, bei denen ein Boratom an zwei (VIII) oder drei (IX) Übergangsmetallatome koordiniert ist.<sup>[12]</sup>

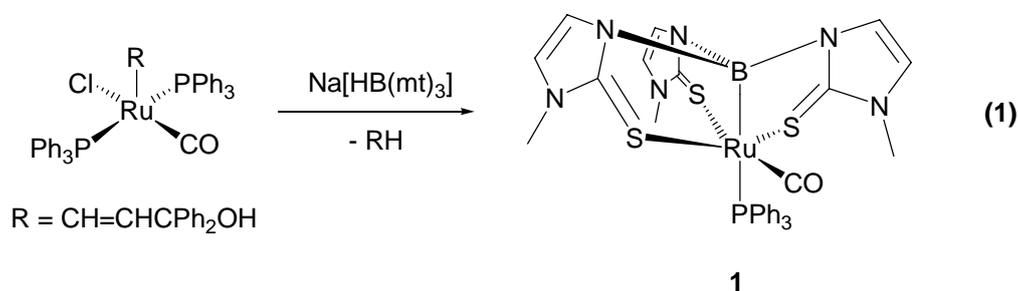


**Bild 3:** Neuartige Koordinationsmodi des Bors

Im folgenden Teil wird anhand wichtiger ausgewählter Beispiele von Borübergangsmetallkomplexen auf die Synthese, Reaktivität und Bedeutung sowie auf bereits realisierte industrielle Anwendungen eingegangen.

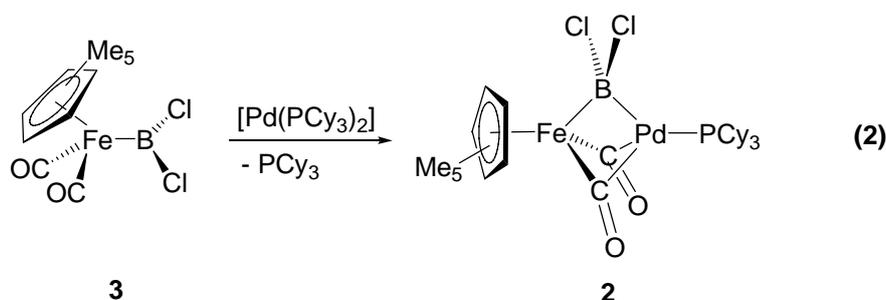
## I Borankomplexe

Borankomplexe  $M-BR_3$  können als Lewis-Säure-Base-Addukte von Lewis-aciden Boranen mit Lewis-basischen Übergangsmetallkomplexen betrachtet werden. Der erste strukturell gesicherte Borankomplex wurde in einer unerwarteten Reaktion erhalten. Durch Reaktion von  $[Ru(CH=CHCPh_2OH)Cl(CO)(PPh_3)_2]$  mit dem Borat  $Na[HB(mt)_3]$  wurde zum ersten Mal eine B–H-Bindungsaktivierung eines Skorpionatliganden unter Ausbildung einer Bor–Metall-Bindung beobachtet.<sup>[13]</sup>



Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt ein Singulett bei 17.1 ppm, welches in dem erwarteten Bereich für ein vierfach koordiniertes Boratom liegt. Die Röntgenstrukturanalyse von **1** bestätigt die Bildung eines tetraedrisch koordinierten Boratoms; der Ru–B-Abstand [2.161(5) Å] liegt im Bereich bekannter Rutheniumborylkomplexe.<sup>[14]</sup>

Ein Sonderfall ist der zweikernige Monoborylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-BCl}_2)\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$  (**2**), der einen symmetrisch verbrückenden Borylliganden trägt und daher auch als Borankomplex aufgefasst werden kann.<sup>[15]</sup> **2** wird durch Umsetzen von  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  mit dem Eisenborylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$  (**3**) erhalten, wobei sich das elektronenreiche  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$ -Fragment als Metallbase an das Lewis-acide Boratom anlagert.



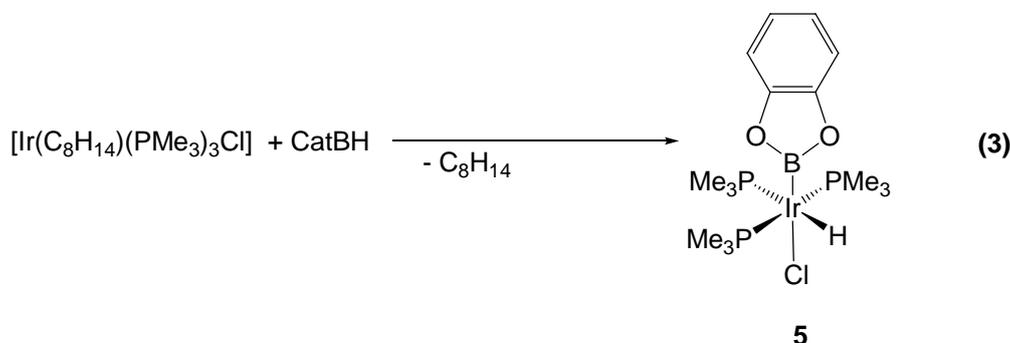
Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **2** ist mit 72 ppm gegenüber **3** (95 ppm) nur leicht hochfeldverschoben und im Vergleich zu dem Signal des 4-Picolin-Basenaddukts  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)(4\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N})]$ <sup>[16]</sup> (**4**) (21 ppm) deutlich entschirmt. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt zwei voneinander unabhängige Moleküle in der Elementarzelle an und belegt an beiden Molekülen die verbrückende Anordnung des  $\text{BCl}_2$ -Liganden.

## II Borylkomplexe

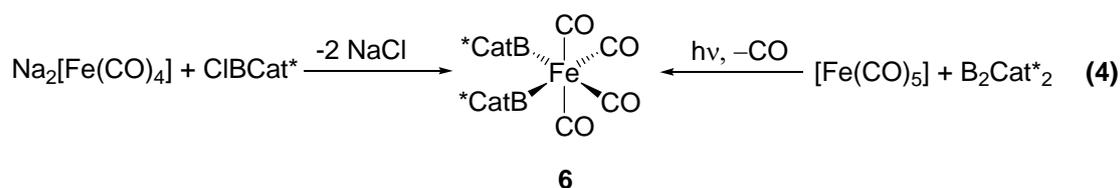
Als Synthesemöglichkeit zur Darstellung von Borylkomplexen wird häufig die oxidative Addition von B–H-, B–B- oder B–Hal-Bindungen an Übergangsmetalle genutzt. Salzeliminierungsreaktionen von anionischen Übergangsmetallkomplexen und Halogenboranen sind eine zweite wichtige Syntheseroute. Mit über hundert, zum größten Teil strukturell charakterisierten Verbindungen stellt sie die zahlenmäßig größte Gruppe der Übergangsmetall-Bor-Komplexe dar. Wegen der kommerziellen Erhältlichkeit und der verbreiteten Anwendung von Catecholboranen in der organischen Synthese sind viele dieser Beispiele Catecholborylkomplexe.

## 1. Catecholborylkomplexe

Die ersten in der Literatur beschriebenen Borylkomplexe, wie z.B.  $[(\text{PMe}_3)_3(\text{H})\text{ClIrBCat}]$  (**5**), wurden im Rahmen von Untersuchungen zur Hydroborierung erhalten und wurden durch oxidative Addition einer B–H-Bindung dargestellt.<sup>[1,2]</sup>



Neben Monoborylkomplexen lassen sich auch Bis- und Trisborylkomplexe darstellen. Am Beispiel von  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{BCat}^*)_2]$  (**6**) lassen sich zwei verschiedene Syntheserouten aufzeigen.<sup>[17]</sup>



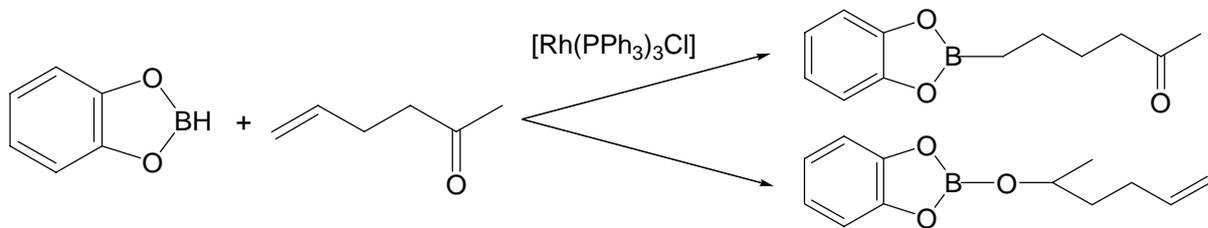
Die erste Synthesemöglichkeit ist die Salzeliminierungsreaktion von  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  mit  $\text{ClBCat}^*$ . Durch die Bildung von  $\text{NaCl}$  und Freiwerden von Gitterenergie bekommt die Reaktion eine thermodynamische Triebkraft. Der zweite Reaktionsweg führt über eine photochemisch induzierte CO-Abspaltung aus Eisenpentacarbonyl. Die B–B-Bindung in  $\text{B}_2\text{Cat}^*_2$  addiert dann oxidativ an das koordinativ ungesättigte  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Fragment. Catecholborylkomplexe haben bereits zu mehreren wichtigen Anwendungen geführt, auf die im Folgenden eingegangen wird.

### 1.1. Anwendungen von Catecholborylkomplexen

#### 1.1.1. Metallkatalysierte Hydroborierung

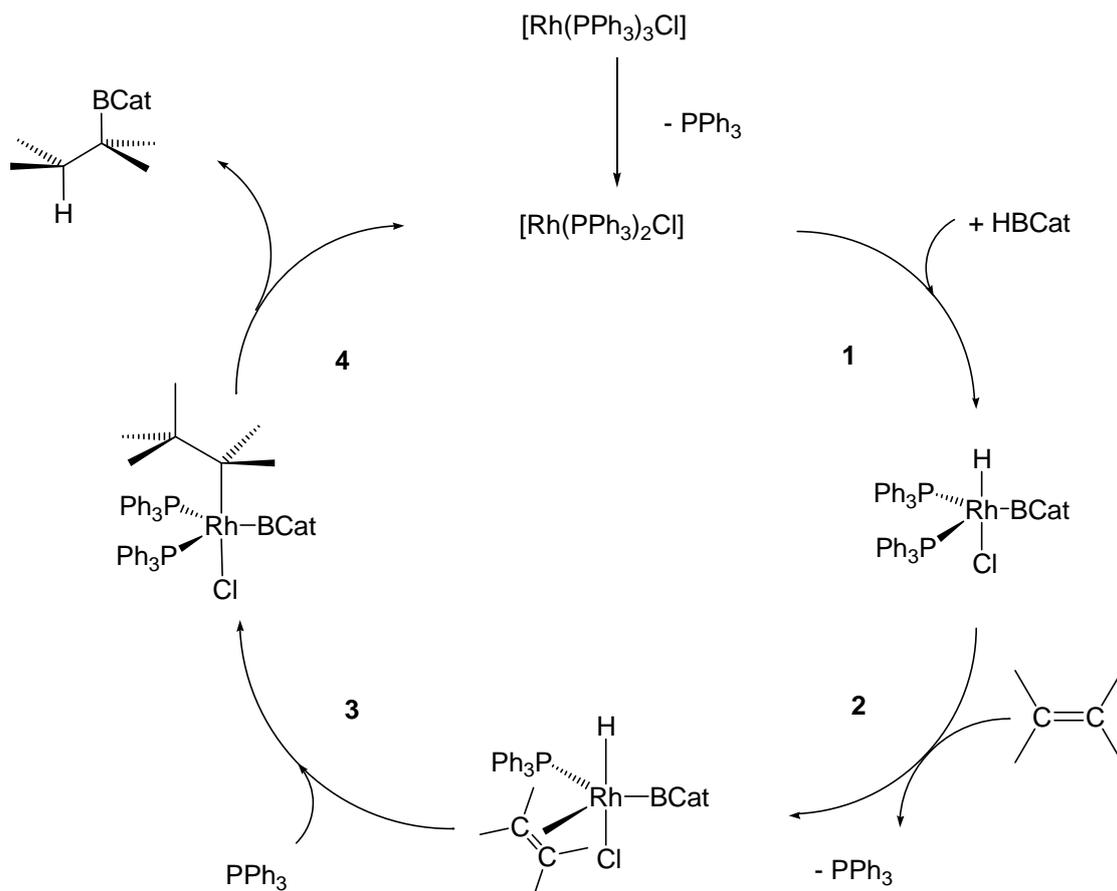
Borylkomplexe spielen eine wichtige Rolle in der Hydroborierung von Olefinen. Nach Arbeiten zur Hydroborierung und Addition von Acrylsäureestern mit Rhodacarboranen<sup>[18]</sup>

wurden im Jahre 1985 Untersuchungen zur Hydroborierung von 5-Hexen-2-on mit Catecholboran und dem Wilkinsonkatalysator  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  durchgeführt.<sup>[19]</sup> Die Reaktion verläuft chemoselektiv und führt ausschließlich zur Hydroborierung des Olefins. In Abwesenheit des Katalysators wird die wesentlich reaktivere Ketogruppe hydroboriert.



**Bild 4:** Reaktivität von Catecholboran und 5-Hexen-2-on mit und ohne  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$

Für den Reaktionsablauf wurde folgender Mechanismus postuliert:

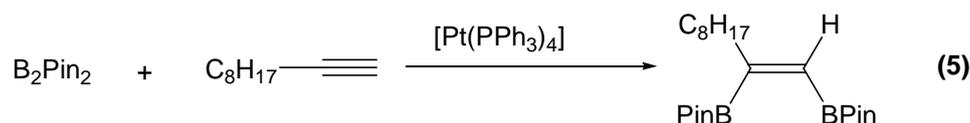


**Bild 5:** Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydroborierung von Alkenen

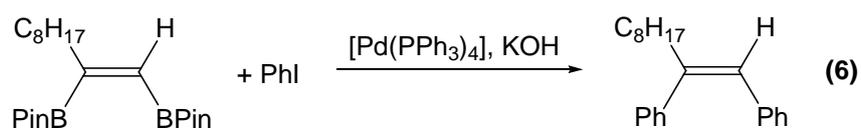
Im ersten Schritt wird durch Phosphanabspaltung die katalytisch aktive Spezies  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]$  erzeugt, an die die B–H-Bindung des Catecholborans oxidativ addiert wird (1). Dann erfolgt die side-on Koordination des Alkens unter einer weiteren Abspaltung eines  $\text{PPh}_3$ -Liganden (2). Anschließend insertiert das Alken unter gleichzeitiger Addition von  $\text{PPh}_3$  in die Rh–H-Bindung (3). Das Alkylboran wird reaktiv eliminiert und so die katalytisch aktive Spezies wieder hergestellt (4).

### 1.1.2. Metallkatalysierte Diborierung

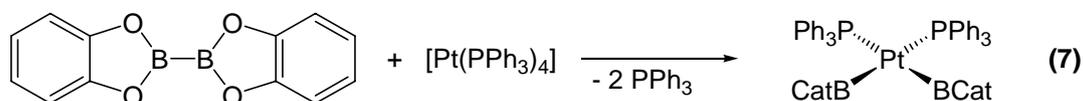
Eine verwandte Reaktion der katalytischen Hydroborierung ist die Diborierungsreaktion. In Gegenwart von katalytischen Mengen  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  wurde  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  an Alkine mit einer Ausbeute von mehr als 80% addiert.<sup>[20]</sup>



Das funktionalisierte Alkin wurde im nächsten Schritt in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion (Suzuki-Miyaura-Kupplung) mit Iodbenzol unter einer C–C-Bindungsknüpfung umgesetzt. Mit einer Stereoselektivität von mehr als 99% und einer Ausbeute von 91% wird das Z-Isomer gebildet.



Für den Reaktionsmechanismus der Diborierungsreaktion wurde ebenfalls ein katalytischer Zyklus postuliert, bei dem ein Platinbisborylkomplex als Zwischenstufe auftritt. Ein Jahr später wurde mit *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BCat})_2]$  (7) ein Bisborylkomplex dargestellt und strukturell charakterisiert, dessen weitere Umsetzung mit einem Alkin und  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  das entsprechende Diborierungsprodukt erzeugt.<sup>[21]</sup>

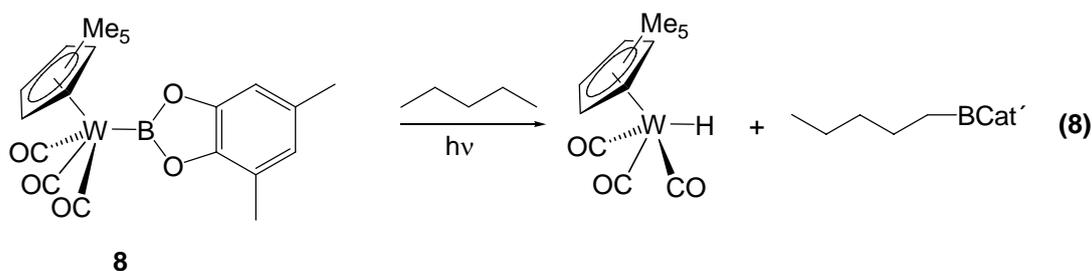


Die Hydro- und Diborierung sowie die Suzuki-Miyaura-Kupplung haben inzwischen eine so große Bedeutung gewonnen, dass die benötigten Borane und Diboran(4)verbindungen im industriellen Maßstab produziert werden. Die Vorteile der Verwendung borhaltiger Synthesebausteine sind einerseits ihre Stabilität und die geringe Toxizität andererseits die Leistungsfähigkeit in Bezug auf Ausbeute und Isomerenreinheit. Diese Eigenschaften machen sie zu wichtigen Reagenzien in der modernen organischen Synthese.<sup>[22,23]</sup>

### 1.1.3. C–H-Aktivierung durch Borylkomplexe

Eine weitere Anwendung ergibt sich in der C–H-Bindungsaktivierung. Alkane sind eine weit verbreitete Substanzklasse, deren gezielte Funktionalisierung jedoch ziemlich schwierig ist.

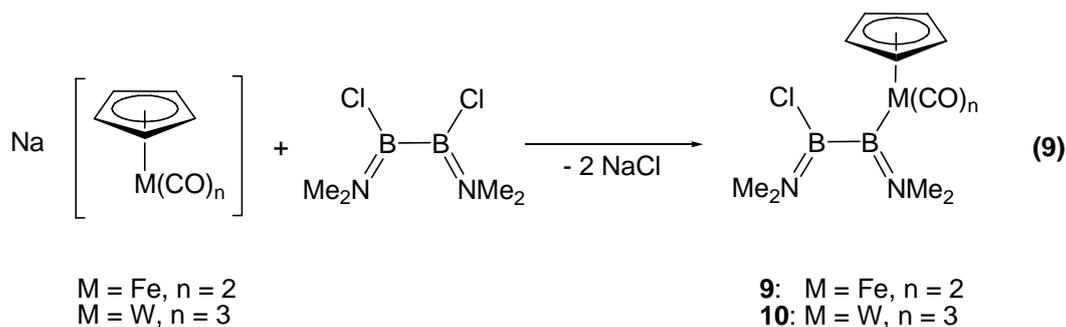
Der Wolframborylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{BCat}']$  (**8**) funktionalisiert Alkane unter photochemischen Bedingungen regioselektiv an ihrer terminalen Position mit Ausbeuten von z.T. mehr als 80%.<sup>[24]</sup>



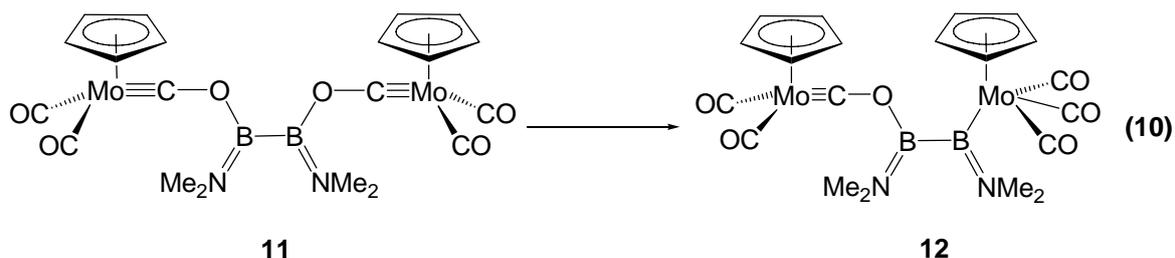
Durch den Einsatz von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6)]$  als Katalysator und  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  ist eine Funktionalisierung auch unter thermischen und katalytischen Bedingungen möglich.<sup>[25]</sup>

## 2. Diboran(4)ylkomplexe

Durch Salzeliminierungsreaktionen wurden durch Umsetzung von je einem Äquivalent  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_n]$  ( $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $n = 2$ ;  $\text{M} = \text{W}$ ,  $n = 3$ ) und  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  die ersten Diboran(4)ylkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n\text{M}\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}\}]$  (**9**:  $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $n = 2$ ; **10**:  $\text{M} = \text{W}$ ,  $n = 3$ ) erhalten.<sup>[26]</sup>

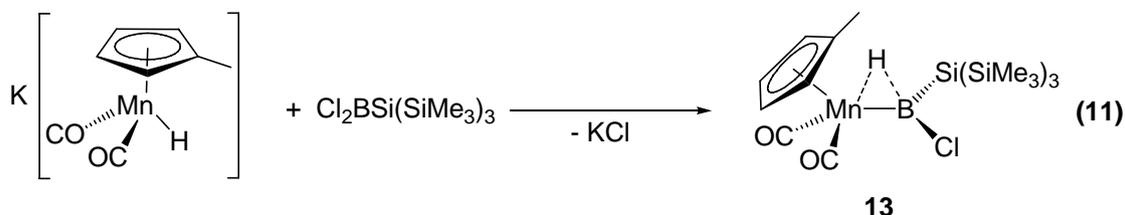


Auf diesem Weg ist es bislang noch nicht gelungen, zwei Metallzentren an das Diboran zu binden. Werden zwei Äquivalente  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$  mit  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{I}_2$  umgesetzt, so wird anstelle einer Metall–Bor-Bindung ein zweikerniger Oxocarbinkomplex **11** durch nucleophilen Angriff der Carbonylsauerstoffatome an das Diboran erhalten.<sup>[27]</sup> Der Oxocarbinkomplex lagert sich dann in den thermodynamisch stabileren Diboran(4)ylkomplex **12** um, wobei sich nur ein Metallzentrum in einer 1,3-Verschiebung umlagert.



### 3. Silylborylkomplexe

Die ersten Silylborylkomplexe, wie z.B.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H})\{\text{B}(\text{Cl})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]$  (**13**), wurden im Rahmen von Untersuchungen zur Metall–Bor-Bindung in Borylkomplexen hergestellt.<sup>[28]</sup>

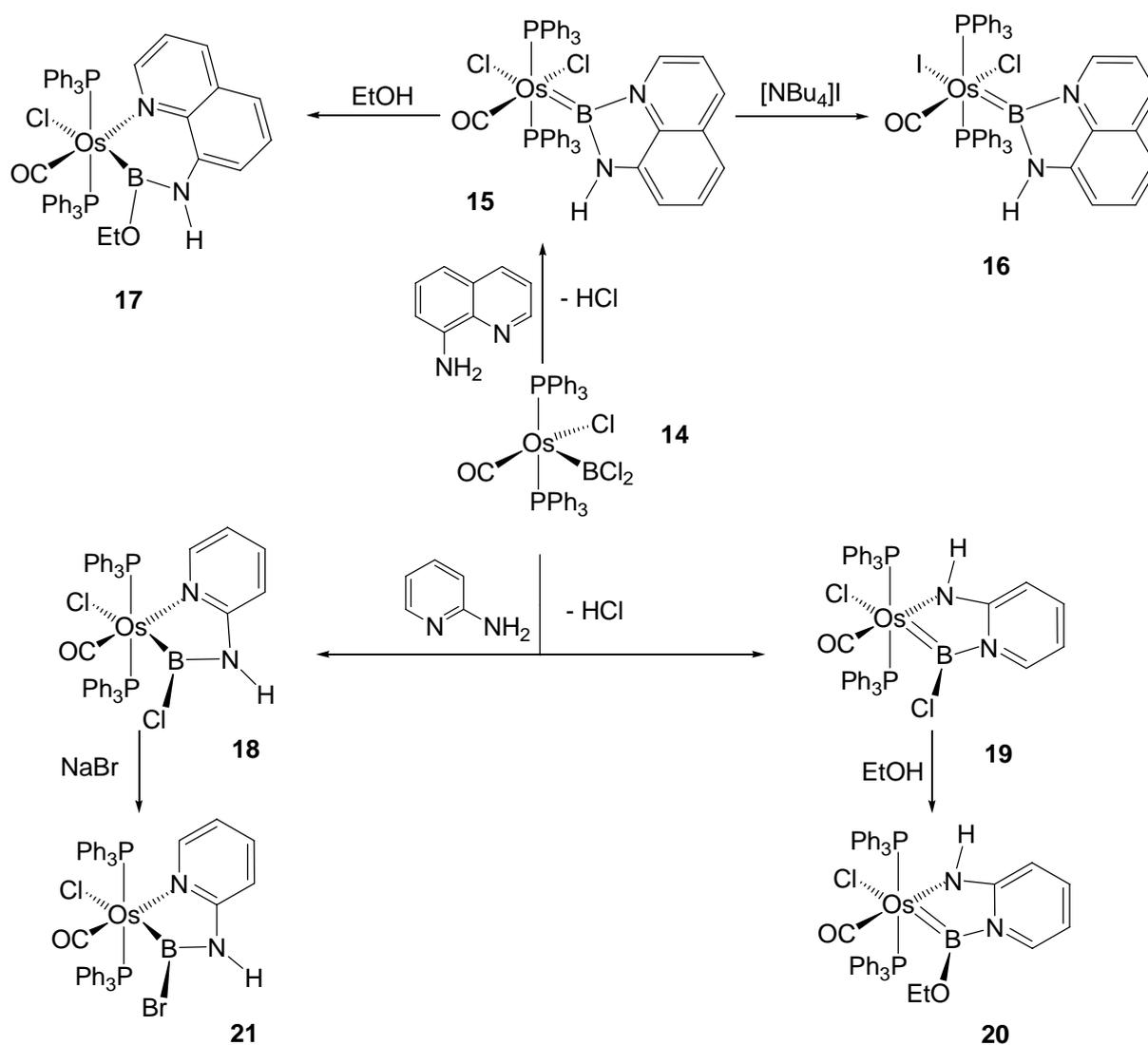


Während Arbeiten aus den sechziger Jahren eine starke  $\pi$ -Rückbindung in Borylkomplexen postulierten,<sup>[29]</sup> konnten diese auch in entsprechenden Silylborylkomplexen nicht nachgewiesen werden trotz Substituenten am Boratom, die kaum als  $\pi$ -Donor fungieren und somit einer entsprechenden  $\pi$ -Rückbindung entgegenwirken könnten.

Versuche zur 1,2-Eliminierung von HCl aus **13** und Bildung eines terminalen Borylenkomplexes schlugen fehl.<sup>[30]</sup> Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurde durch Vergleich der Halbwertsbreite des Signals des hydridischen Wasserstoffatoms in <sup>11</sup>B-entkoppelten und <sup>11</sup>B-gekoppelten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gezeigt, dass ein brückenständiges Wasserstoffatom in **13** vorliegt, welches durch eine 3c-2e-Bindung stabil gebunden ist.<sup>[31]</sup>

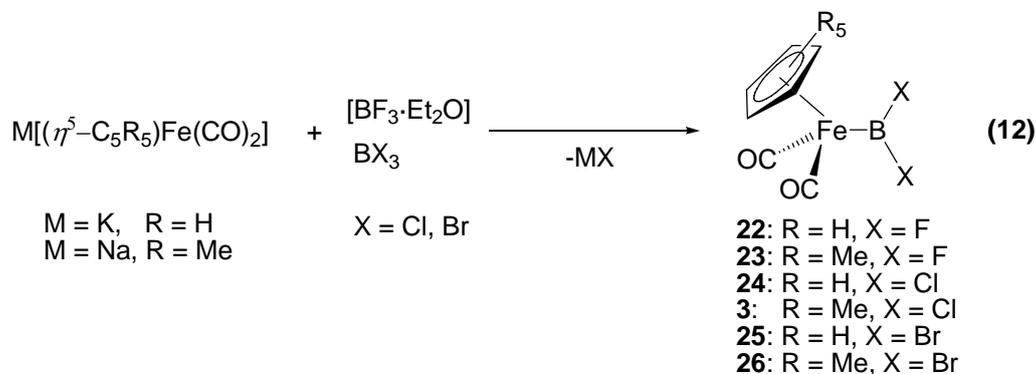
#### 4. Dihalogenborylkomplexe

In der Gruppe der Dihalogenborylkomplexe zeichnet sich der Osmiumdichlorborylkomplex [Os(Cl)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BCl<sub>2</sub>)] (**14**) dadurch aus, dass er eine umfangreiche Chemie durch Substitution des borgebundenen Chloratoms ermöglicht.<sup>[32,33]</sup> Eine Übersicht zeigt Bild 6.

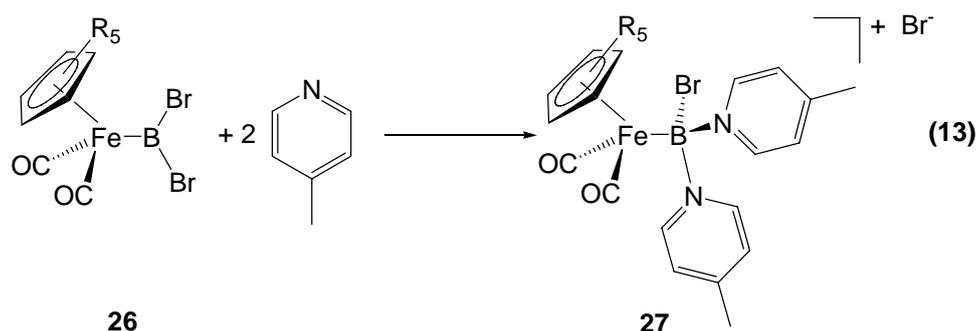


**Bild 6:** Übersicht über die Reaktivität des Osmiumborylkomplexes **12**

Durch Reaktion von **14** mit 8-Aminochinolin entsteht unter HCl-Abspaltung der erste literaturbekannte basenstabilisierte terminale Borylenkomplex **15**. Diese Verbindung ist in gängigen Lösungsmitteln kaum löslich und wurde durch Umsetzen mit Tetrabutylammoniumiodid in den entsprechenden Osmiumiodokomplex **16** überführt, der besser löslich ist und die Gewinnung von Einkristallen zur Strukturbestimmung ermöglichte. **15** und **16** reagieren mit EtOH zu dem Ethoxyborylenkomplex **17**. So behält der terminale Aminoborylenkomplex trotz zusätzlicher Basenstabilisierung den durch theoretische Berechnungen<sup>[34]</sup> vorhergesagten elektrophilen Charakter am Boratom. Die Umsetzung von **14** mit 2-Aminopyridin führt zur Bildung von zwei Produkten, einem Chlorborylenkomplex **18** und einem basenstabilisierten terminalen Chlorborylenkomplex **19**. Das Gemisch aus **19** und **20** lässt sich durch Lösen in Ethanol und fraktionierte Kristallisation auftrennen, wobei sich der basenstabilisierte terminale Ethoxyborylenkomplex **20** bildet, welcher strukturell charakterisiert wurde. Der Chlorborylenkomplex reagiert überraschenderweise nicht mit Ethanol und kann mit NaBr in ein strukturell charakterisiertes Derivat **21** überführt werden. Durch Salzeliminierungsreaktionen von  $M[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  ( $M = \text{K}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ;  $M = \text{Na}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ) mit  $[\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}]$  oder  $\text{BX}_3$  werden die entsprechenden Dihalogenborylenkomplexe dargestellt:<sup>[16]</sup>

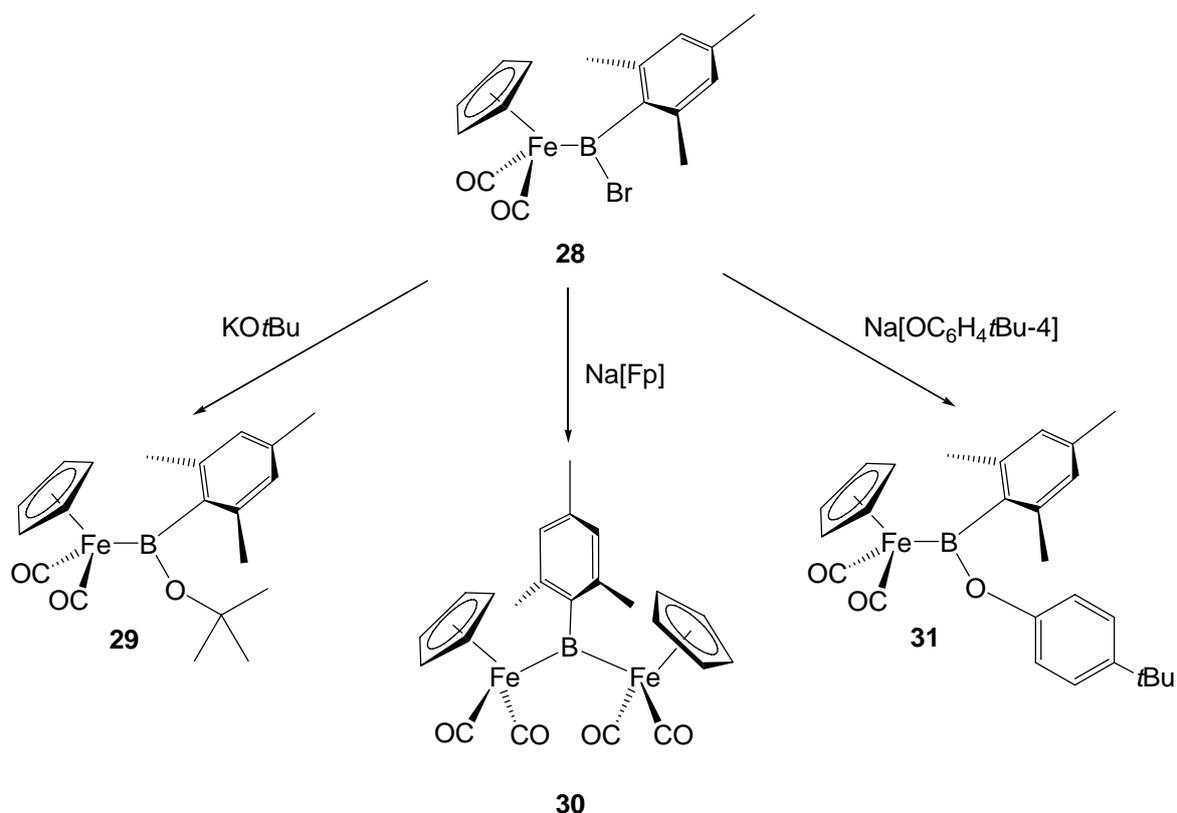


Der Bromborylenkomplex **26** zeichnet sich dadurch aus, dass er im Gegensatz zu **3** und **23** durch eine erhöhte Lewis-Acidität zwei Moleküle 4-Picolin unter Ausbildung des Boronium-Kations **27** addieren kann:



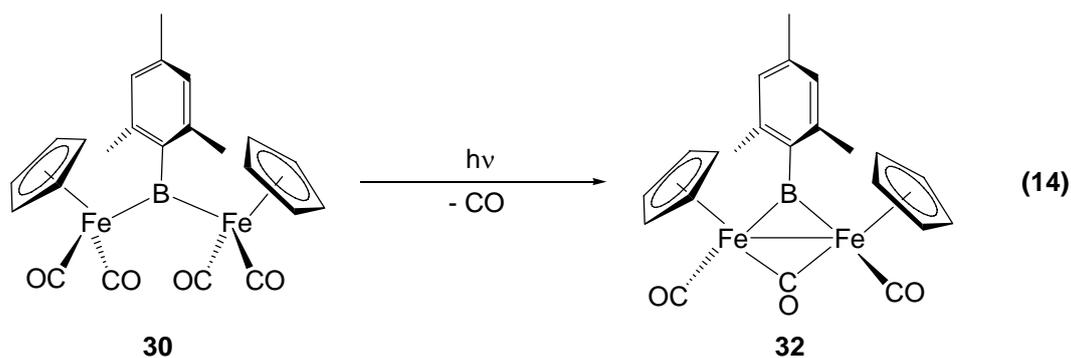
## 5. Aryl(halogen)borylkomplexe

Analog zu den Eisendihalogenborylkomplexen wird der Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Br})\text{Mes}\}]$  (**28**) aus  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  und  $\text{MesBBr}_2$  in einer Salzeliminierungsreaktion dargestellt. Die Mesitylgruppe bietet zwar einen sterischen Schutz, aber keine ausreichende elektronische Stabilisierung, so dass zahlreiche Substitutionsreaktionen am Boratom möglich sind; die in Bild 7 gezeigten Verbindungen beschränken sich auf strukturell charakterisierte Verbindungen.<sup>[35–37]</sup>



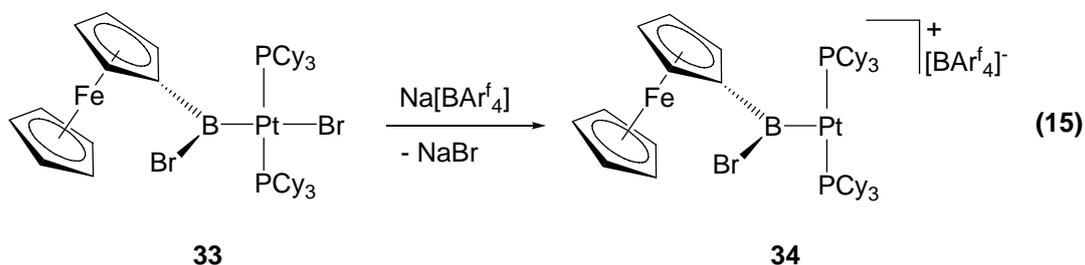
**Bild 7:** Strukturell charakterisierte Derivate des Eisenborylkomplexes **28**

Die Umsetzungen mit den entsprechenden Nucleophilen benötigen Reaktionszeiten von mehreren Tagen sowie Erwärmen der Reaktionslösungen auf 40-50 °C. Die Darstellung des verbrückten Eisenborylenkomplexes **30** erfordert zudem noch einen vierfachen Überschuss an  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ . Durch photochemische CO-Abspaltung wird ein verbrückter Borylenkomplex **32** mit einer Fe–Fe-Bindung und einem verbrückten CO-Liganden erzeugt.<sup>[35]</sup>

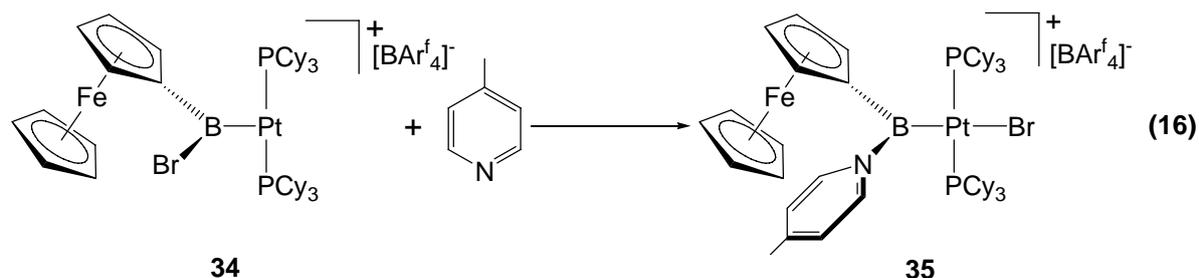


Charakteristisch für beide Komplexe sind die deutlich zu tiefem Feld verschobenen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von 158 ppm für **30** bzw. 162 ppm für **32**, die auf stark entschirmte Boratome mit Elektronenmangel hindeuten.<sup>[35]</sup>

Durch oxidative Addition einer B–Br-Bindung wird der Ferrocenylbromborylkomplex *trans*- $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}]$  (**33**) erhalten. Da der Borylligand ein starker  $\sigma$ -Donor ist, wird der *trans*-ständige Bromidligand durch den *trans*-Effekt labilisiert und kann mit  $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$  unter Bildung des T-förmigen kationischen Platinborylkomplexes *trans*- $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}][\text{BAr}^f_4]$  (**34**) abgespalten werden.<sup>[38]</sup>



Trotz des sowohl elektronisch als auch koordinativ ungesättigten Platinzentrums ist **34** stabil und reagiert wegen der sperrigen  $\text{PCy}_3$ -Liganden und dem stark *trans*-labilisierenden Borylliganden nicht mit den Lewis-Basen THF und Acetonitril. Die Umsetzung mit der stärkeren Base 4-Picolin führt allerdings nicht zur erwarteten Addition an das Platinzentrum, sondern es bildet sich durch Anlagerung des 4-Picolins an das Boratom und einer Bromidwanderung der kationische basenstabilisierte terminale Borylenkomplex *trans*- $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Fc})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me-4})\}]$  (**35**).



### III Borylenkomplexe

1967 gelang es Timms, Fluorborylen BF aus elementarem Bor und BF<sub>3</sub> darzustellen und anhand von Folgeprodukten nachzuweisen.<sup>[39]</sup> Freie Borylene sind hochreaktiv und besitzen eine kurze Lebensdauer, können jedoch in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen erzeugt und stabilisiert werden.

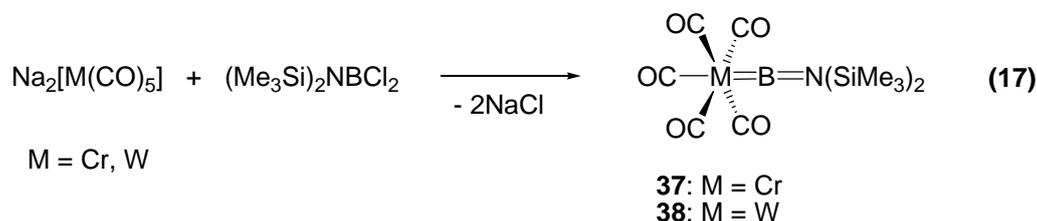
DFT-Studien<sup>[34]</sup> haben gezeigt, dass Borylenliganden aufgrund der guten  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des BR-Liganden zu Komplexen führen, die eine hohe thermodynamische Stabilität besitzen. Allerdings wurde auch der Aufbau einer positiven Partialladung am Boratom vorhergesagt, die das Borzentrum anfällig für nucleophile Angriffe macht. Deshalb benötigt das Boratom zur Stabilisierung einen sterisch anspruchsvollen und/oder  $\pi$ -Donor-Liganden am Boratom. Die besondere Bedeutung von BF zeigt sich darin, dass es neben N<sub>2</sub> der einzige isoelektronische Neutralligand zu CO ist. Obwohl es noch keinen literaturbekannten synthetisierten BF-Komplex gibt, haben bereits theoretische Studien Eingang in Lehrbücher gefunden.<sup>[40,41]</sup> So spaltet die Modellverbindung [Fe(CO)<sub>4</sub>(BF)] zuerst den CO-Liganden anstelle des BF-Liganden ab, da BF bei vergleichbaren  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften ein besserer  $\sigma$ -Donor als CO ist und daher stärker an das Metall gebunden ist.

#### 1. Terminale Borylenkomplexe

##### 1.1. Neutrale terminale Borylenkomplexe

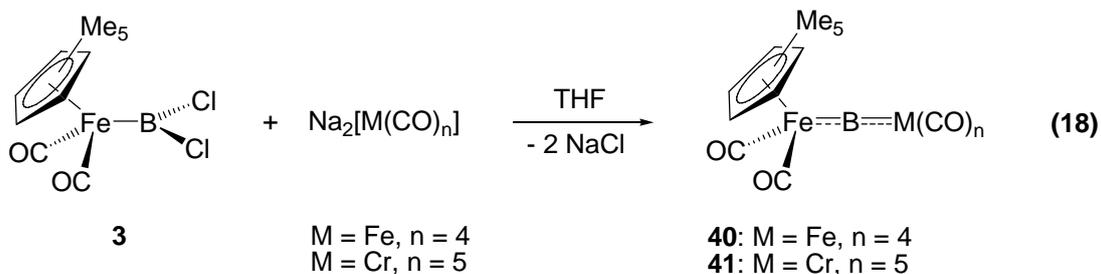
Die ersten strukturell charakterisierten Verbindungen mit einem terminalen Borylenliganden wurden 1998 von den Arbeitsgruppen Cowley und Braunschweig durch Salzeliminierungsreaktionen von dianionischen Übergangsmetallkomplexen mit Dihalogenboranen dargestellt. Der von Cowley berichtete terminale Borylenkomplex [(OC)<sub>4</sub>FeB( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)]<sup>[42]</sup> (**36**) fällt durch ein sechsfach koordiniertes Boratom, einem Fe–B-Abstand [2.010(3) Å], der im Bereich literaturbekannter Fe–B-Einfachbindungen<sup>[43]</sup> liegt, und einer <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebung von –35.5 ppm auf. Daher kann **36** auch als *nido*-

Hexaborancluster beschrieben werden. Die ersten strukturell charakterisierten Metall–Bor-Mehrfachbindungen wurden von Metallen der Gruppe 6 erhalten.<sup>[44]</sup>



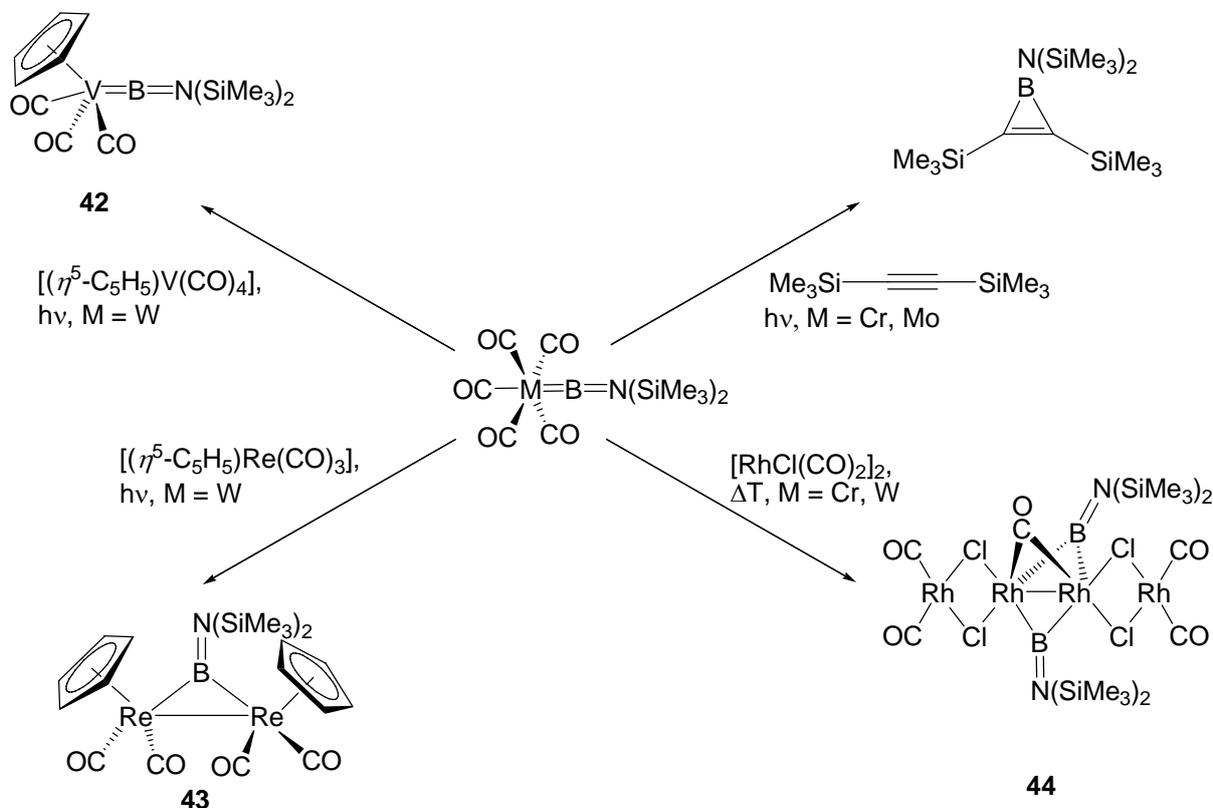
Die <sup>11</sup>B-NMR-Signale von 92.3 ppm für **37** bzw. 86.6 ppm für **38** sind im Vergleich zu **36** stark zu tiefem Feld verschoben. Der W–B-Abstand in **38** [2.151(7) Å] ist um 0.22 Å kürzer als in dem Wolframborylkomplex **10**, was auf Mehrfachbindungsanteile der W–B-Bindung in **38** hinweist. Beide Komplexe werden durch die sperrige (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N-Gruppe am Boratom sowohl sterisch als auch elektronisch stabilisiert. Durch Umsetzung des Dichlorborans (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiBCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>5</sub>] wurde der Borylenkomplex [(OC)<sub>5</sub>CrBSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**39**) erhalten.<sup>[45]</sup> Anstelle eines π-Donors ist zwar eine sterisch anspruchsvolle Gruppe an das Boratom gebunden, die aber nicht den Elektronenmangel am Boratom durch π-Effekte oder Hyperkonjugationseffekte ausgleichen kann. Der Substituenteneinfluss macht sich deutlich bemerkbar. Während **37** ein bei RT stabiler Feststoff ist, zersetzt sich **39** bei RT innerhalb weniger Tage sowohl als Feststoff als auch in Lösung. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von **39** bei 204 ppm ist gegenüber **37** extrem zu tiefem Feld verschoben und weist auf ein stark entschirmtes Boratom hin. Die Cr–B-Bindung [1.878(10) Å] ist um 0.12 Å kürzer als in **37** und deutet auf eine stärkere π-Rückbindung in **39** hin. Kürzlich veröffentlichte ELF-Rechnungen von **37** und **39** zeigen, dass die Cr–B-Bindung in **39** einen π-Anteil von 50% gegenüber 20% in **27** besitzt und der WBI in **39** 0.97 gegenüber dem von 0.74 in **37** beträgt.<sup>[46]</sup> Dies deutet auf einen ausgeprägteren Mehrfachbindungscharakter in **39** im Vergleich zu **37** hin. Die stärkere π-Rückbindung wirkt sich anhand des *trans*-Effekts auf den gegenüberliegenden CO-Liganden aus, dessen C–Cr-Abstand in **39** um 0.03 Å gegenüber dem in **37** verlängert ist.

Als geeignete Vorstufe erwies sich auch der Dihalogeborylkomplex **3**, welcher in einer doppelten Salzeliminierungsreaktion mit Na<sub>2</sub>[M(CO)<sub>n</sub>] (M = Cr, n = 5; M = Fe, n = 4) die Metalloborylenkomplexe [ {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub> } (μ-B) {M(CO)<sub>n</sub> } ] (**40**: M = Cr, n = 5; **41**: M = Fe, n = 4) bildet.<sup>[47]</sup>



Hier ist ein Boratom erstmals nur durch klassische Bindungen an Übergangsmetalle koordiniert. Die Verbindungen **40** und **41** sind bei RT sowohl in Lösung als auch als Feststoff stabil. DFT-Rechnungen für die Bindungssituation haben gezeigt, dass beide Bor–Metall-Bindungen  $\pi$ -Bindungsanteile besitzen, die zur Stabilisierung des Moleküls beitragen.

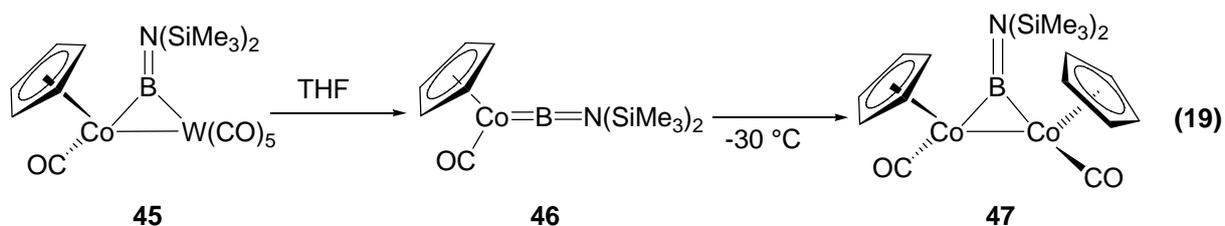
Die Salzeliminierung zur Darstellung terminaler Borylenkomplexe ist auf wenige Beispiele beschränkt. Eine weitere wichtige Darstellungsmethode ergibt sich aus der Eigenschaft von **37** und **38**, als Borylenquelle zu dienen. Somit konnten Borylenkomplexe dargestellt werden, die durch Salzeliminierungsreaktionen entsprechender Vorstufen nicht zugänglich sind. Das Bis(trimethylsilyl)aminoborylen wurde photochemisch bzw. thermisch auf eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen bzw. Hauptgruppenelementverbindungen übertragen.<sup>[48–51]</sup>



**Bild 8:** Übersicht über Borylentferreaktionen

Auffällig ist die Bildung des ersten und bislang einzigen Bisborylenkomplexes **44**. Unter thermischen Bedingungen werden zwei Borylenliganden übertragen. Im Fall von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3]$  wurde anstelle eines zu **42** analogen terminalen Borylenkomplexes ein verbrückter Borylenkomplex **43** erhalten.

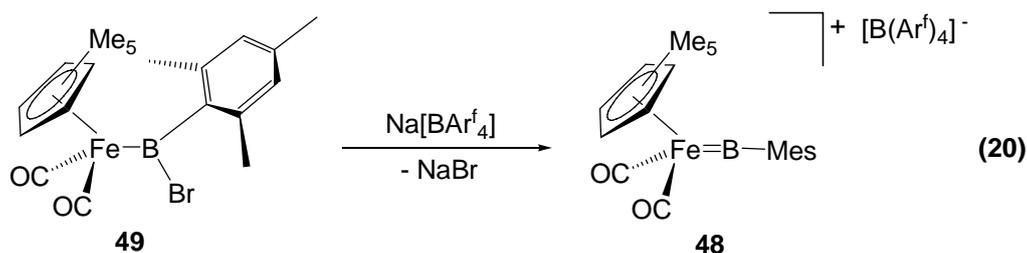
Versuche, den Borylenliganden auf Metalle der Gruppe 8 zu übertragen, führten zur Bildung des heterodinuklearen Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**45**). Die Boryleneinheit wurde in diesem Fall nicht vollständig übertragen. Durch einfaches Lösen in THF lässt sich das  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment innerhalb weniger Stunden abspalten; der entsprechende terminale Cobaltborylenkomplex **46**, der bei Normalbedingungen ein Öl ist, reagiert in einer nichtstöchiometrischen Reaktion selbst bei  $-35\text{ °C}$  in Lösung innerhalb eines Monats zu dem verbrückten Cobaltborylenkomplex **47**, der strukturell charakterisiert wurde.<sup>[52]</sup>



Bemerkenswert ist der Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen von 79 ppm für **46** und 106 ppm für **47**. Somit ist das Signal des terminalen Komplexes gegenüber dem des verbrückten Komplex zu hohem Feld verschoben.

## 1.2. Kationische terminale Borylenkomplexe

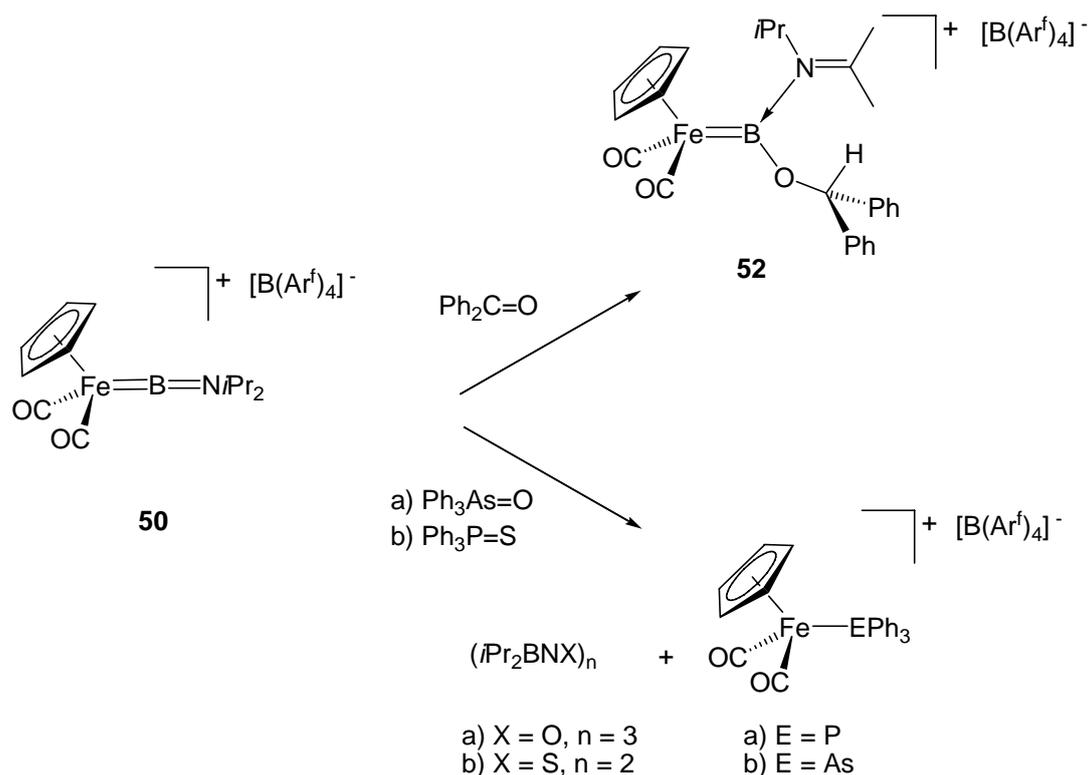
Eine Zugangsmöglichkeit zu kationischen terminalen Borylenkomplexen bildet die Halogenidabstraktion von Halogenborylkomplexen. Der erste kationische Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BMes}][\text{BAr}^f_4]$  (**48**) wurde durch Bromidabstraktion aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Br})\text{Mes}\}]$  (**49**) mit  $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$  erhalten.<sup>[53]</sup>



Trotz der theoretisch vorhergesagten positiven Partialladung am Boratom können durch sterischen Schutz auch kationische Spezies stabilisiert werden. Die Ringelektronen der elektronenreichen Mesitylgruppe gehen mit dem  $p_z$ -Orbital am Boratom  $\pi$ -Wechselwirkungen ein und sorgen somit für eine weitere Stabilisierung von **48**. Wichtig ist das Substitutionsmuster auf beiden Seiten des Boratoms. Denn weder der Austausch der ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Gruppe gegen eine ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Gruppe noch der Austausch der Mesitylgruppe gegen eine Phenylgruppe in zu **49** analogen Ausgangsstoffen führt unter identischen Reaktionsbedingungen zur Bildung eines Borylenkomplexes.

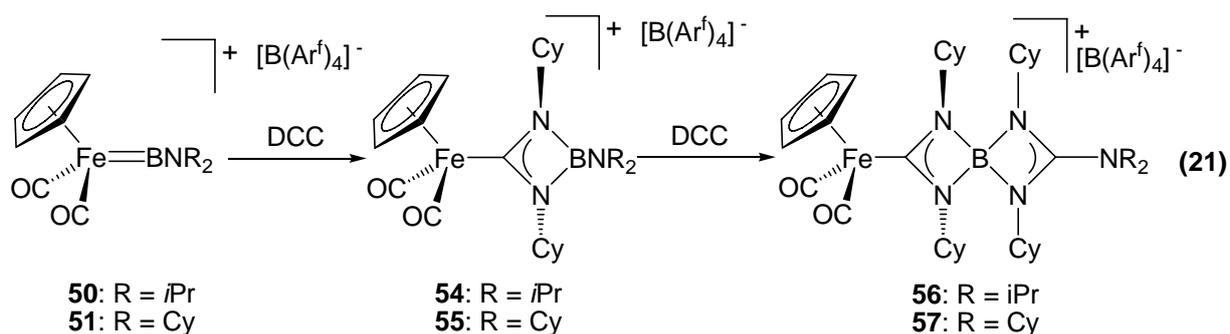
Der Fe–B-Abstand [1.792(8) Å] ist der kürzeste bislang bestimmte Metall–Bor-Abstand. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von 145 ppm ist zu hohem Feld verschoben im Vergleich zu den Signalen der verbrückten Mesitylborylenkomplexen **30** und **32**. Dasselbe Verhalten wurden auch bei den beiden Cobaltborylenkomplexen **46** und **47** beobachtet. Die Reaktivität des Borylenkomplexes ist geprägt durch das Lewis-saure Boratom. So wird mit der Bromidquelle [Ph<sub>4</sub>P]Br aus **48** wieder die Vorstufe **49** erhalten, mit neutralen Liganden wie z.B. Benzophenon reagiert **48** unter Borylenabstaktion und Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-OCPh}_2)][\text{BAr}^f_4]$ .<sup>[54]</sup>

Um die Reaktivität von **48** abzuschwächen wurden die zu **48** homologen Borylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}(\text{NR}_2)][\text{BAr}^f_4]$  (**50**: R = *i*Pr; **51**: R = Cy) mit einer Aminogruppe am Bor dargestellt, welche eine bessere elektronische Stabilisierung durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff ermöglicht.<sup>[55,56]</sup> Während **50** unter Normalbedingungen ein Öl ist, ist **51** ein kristalliner Feststoff und ermöglichte eine Kristallstrukturanalyse. Die Fe–B-Bindung ist durch die  $\pi$ -Donoreigenschaft der Aminogruppe um 0.06 Å länger als in **48**. Die erhöhte Stabilität im Vergleich zu **48** ermöglicht eine Reaktivität, bei der das Boratom am Eisen gebunden bleibt. Die Reaktion von **50** mit Benzophenon führt im Gegensatz zu **48** nicht zu einer Abstraktion des Borylenliganden, sondern es bildet sich ein Addukt, welches bei –50 °C NMR-spektroskopisch charakterisiert werden kann. Bei RT geht es unerwartet eine Meerwein-Ponndorf-Umlagerung ein, wobei ein basenstabilisierter terminaler Alkoxyborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}\{\text{OC}(\text{H})\text{Ph}_2\}\{\text{N}(\textit{iPr})\text{CMe}_2\}]$  (**52**) entsteht, der strukturell charakterisiert worden ist.<sup>[57]</sup> Die Reaktion von **50** mit Ph<sub>3</sub>PS bzw. Ph<sub>3</sub>AsO führt dagegen zu einer Metathesereaktion.<sup>[56]</sup>



**Bild 9:**      Reaktivität des Eisenborylenkomplexes **50** mit polaren Doppelbindungen

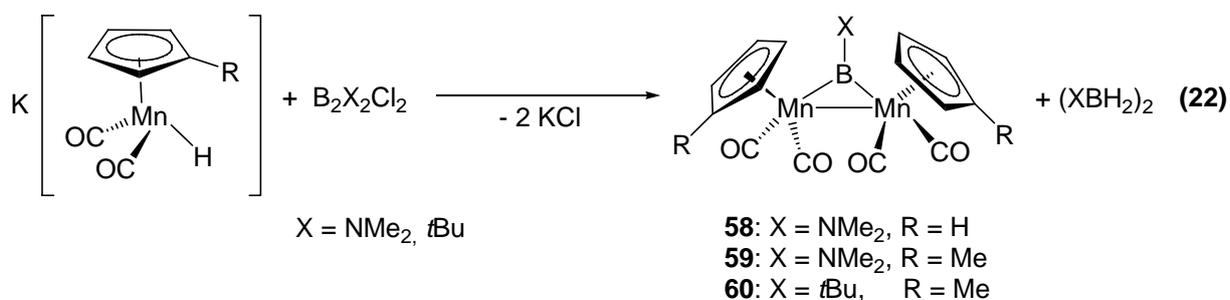
Der Mechanismus über ein Adduktbildung wurde durch die Umsetzung von **50** mit  $\text{Ph}_3\text{PO}$  bestätigt. Die entsprechende Zwischenstufe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{NiPr}_2)(\text{OPPh}_3)\}][\text{BAr}^f_4]$  (**53**) konnte aufgrund ihrer höheren Stabilität spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden. Die Reaktivität von **50** wurde auch mit weiteren polaren Doppelbindungen geprüft. So gelang mit 3,5-Di-*tert*-butyl-ortho-Benzochinon eine [4+1]-Cycloaddition und Übertragung des Borylenliganden auf ein organisches Substrat.<sup>[55]</sup> Mit DCC reagieren **50** und **51** in einer stufenweisen Reaktion. Zuerst bildet sich ein Addukt, das sich dann umlagert und das DCC selektiv in die Fe–B-Bindung insertiert. Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents DCC erfolgt dann eine Insertion in die B–N-Bindung unter Ausbildung eines vierfach koordinierten Boratoms, was zugleich auch Zentralatom einer Spirostruktur ist.<sup>[58]</sup>



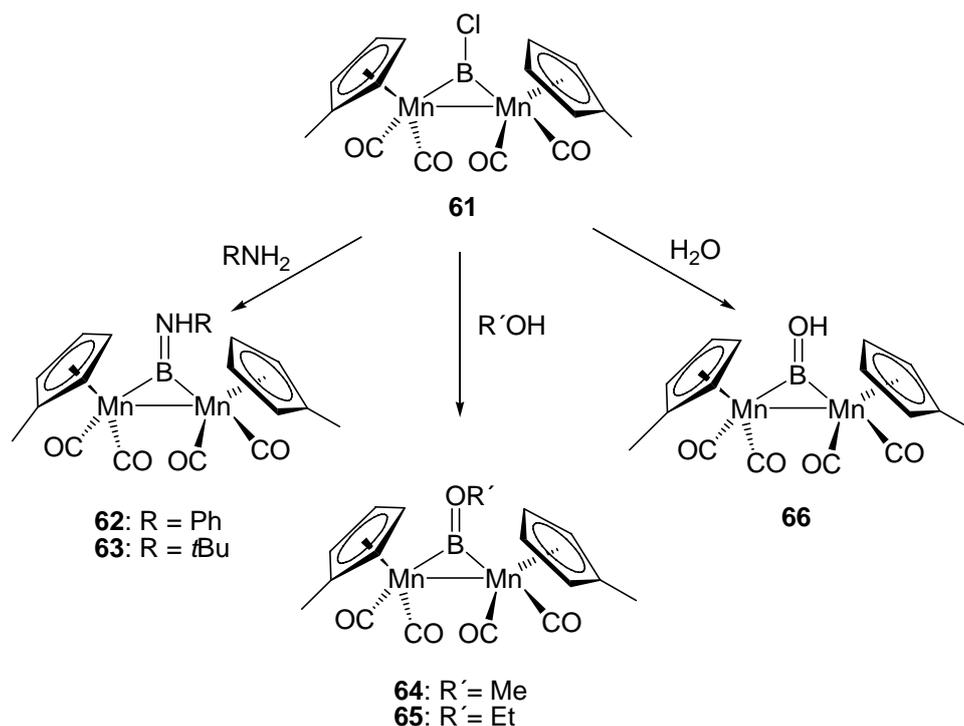
## 2. Verbrückte Borylenkomplexe

### 2.1. Homodinukleare Borylenkomplexe

1995 wurden die ersten Übergangsmetall-Borylenkomplexe aus der Reaktion von  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiPh}_2\text{Me})]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) mit Dihalogenidboranen(4) erhalten.<sup>[59]</sup> In einer komplexen Reaktion bilden sich unter Spaltung der B–B-Bindung die entsprechenden Borylenkomplexe **58**, **59** und **60**, wobei bislang nur **58** strukturell charakterisiert wurde, sowie eine Diboran(6)Verbindung, die NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert wurde. Der Einsatz von  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  verbessert nicht nur die Ausbeute der Reaktion, sondern erlaubt auch gleichzeitig eine stöchiometrische Formulierung der Reaktionsgleichung.<sup>[60]</sup>



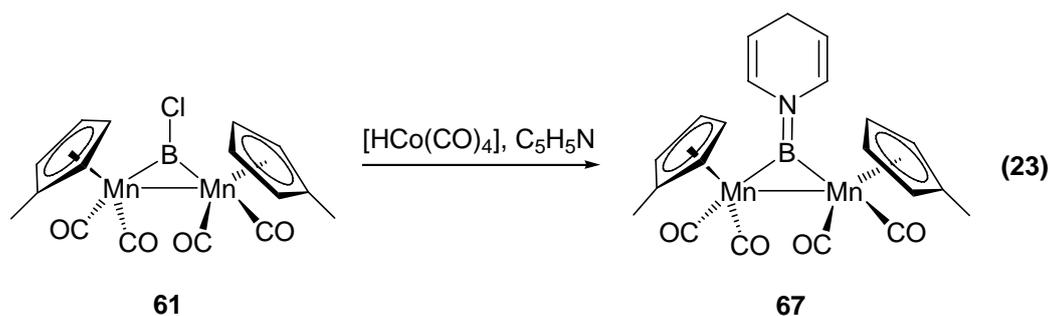
Da **60** der einzige bislang bekannte Alkylborylenkomplex ist, kommt ihm eine besondere Bedeutung zu. Dies zeigt auch die Aufnahme von **60** in Lehrbücher.<sup>[40]</sup> Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von 170 ppm für **60** weist auf ein stark entschirmtes Boratom hin und ist gegenüber dem von **59** (103 ppm) deutlich tieffeldverschoben und liegt im selben Bereich wie die Signale der beiden verbrückten Mesitylborylenkomplexe **30** und **32**. Während **60** wegen seiner Empfindlichkeit nur für kurze Zeit an Luft gehandhabt werden kann, lässt sich **59** sogar durch wässrige Aufarbeitung des Reaktionsansatzes gewinnen.<sup>[61]</sup> **59** wird durch Umsetzung mit etherischer Chlorwasserstofflösung in den reaktiveren Chlorborylenkomplex  $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**61**) überführt. **61** reagiert mit protischen Nucleophilen wie Aminen, Alkoholen und Wasser unter HCl-Abspaltung und Bildung entsprechender Amino- bzw. Alkoxyborylenkomplexe in Ausbeuten von ca. 90%.<sup>[61]</sup>



**Bild 10:** Übersicht über nucleophile Substitutionsreaktionen von **61**

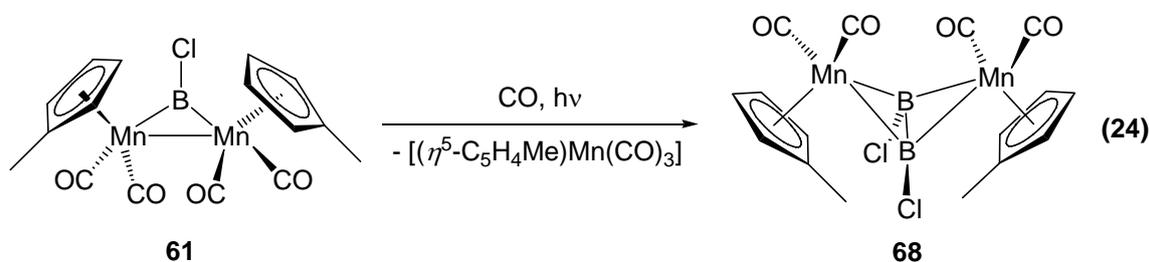
Im Gegensatz hierzu sind keine Substitutionsreaktionen von **61** mit nichtprotischen Nucleophilen bekannt. So lässt sich **60** ausschließlich durch Verwendung des präparativ aufwendig herzustellenden und schlecht handhabbaren Diborans  $\text{B}_2(\textit{t}\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  herstellen. Eine alternative Syntheseroute aus **61** und  $\textit{t}\text{BuLi}$  gelingt nicht, obwohl die Reaktion mit dem Ausfallen von  $\text{LiCl}$  und der Bildung einer stabilen B–C-Bindung gleich eine doppelte thermodynamische Triebkraft besäße. Weiterhin konnte bislang kein verbrückter Fluorborylenkomplex durch Substitution des Chlors durch in der Borchemie üblichen Fluoridierungsreagenzien erhalten werden.<sup>[31]</sup>

Eine unerwartete Reaktion tritt ein, wenn **61** mit  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  und Pyridin umgesetzt wird. Anstelle eines Trimetalloborans, was sich durch nucleophile Substitution und Pyridin als Hilfsbase bilden sollte, bildete sich  $[1-(\mu\text{-B})\text{-}4\text{-H-(NC}_5\text{H}_5)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**67**), welches als Produkt einer formalen 1,4-Hydroborierung von Pyridin betrachtet werden kann.<sup>[62]</sup>



Die Reaktion lässt sich auch mit  $\text{Ti}[\text{PF}_6]$  als Chloridabstraktor durchführen. Versuche in deuterierten Lösungsmitteln und mit deuterierten Reagenzien lassen den Schluss zu, dass nur die Methylcyclopentadienylliganden als Hydridspender in Frage kommen. Der Einsatz des Hydriddonors  $\text{K}[\text{HBET}_3]$  verbesserte einerseits die Ausbeute der Reaktion und verkürzte die Reaktionsdauer, andererseits bildete sich neben dem 1,4-Hydroborierungsprodukt zusätzlich das 1,2-Produkt.<sup>[63]</sup>

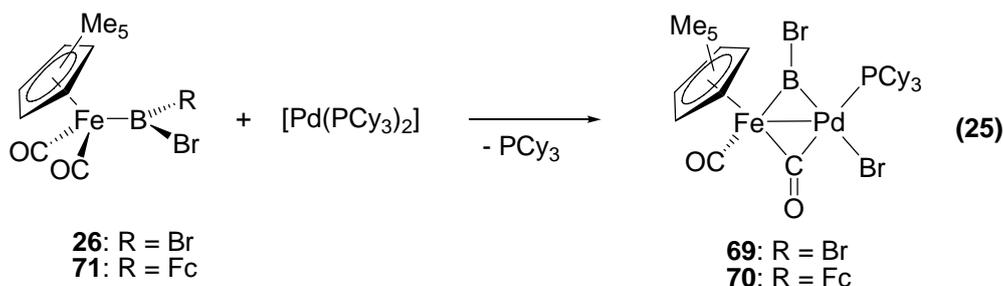
Versuche, den Chlorborylenliganden analog der Aminoborylenkomplexe **37** und **38** durch photolytischen Borylenttransfer auf  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) zu übertragen, führte in allen drei Fällen zur Bildung von  $[\text{B}_2\text{Cl}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**68**). Die Durchführung der Photolyse unter CO-Atmosphäre ermöglichte eine Isolation von **68**.<sup>[64]</sup>



Die Hexacarbonyle der Gruppe 6 dienen in diesem Falle als Kohlenmonoxidquelle. **68** zeichnet sich durch einen kurzen B–B-Abstand [1.695(7) Å] aus, der mit dem in **9** übereinstimmt. Die geometrische Form, der kleine B–B-Abstand und die Wade'schen Regeln<sup>[65]</sup> lassen eine Beschreibung als Dimetalla-*nido*-tetraboran-Derivat zu. Damit gelang es erstmals, aus einem Borylenkomplex, der 2e-2c-Bindungen aufweist, eine Clusterverbindung mit nichtklassischen Bindungen darzustellen. Obwohl der genaue Mechanismus der Reaktion unbekannt ist, kann ein terminaler Chlorborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BCl}]$  als Intermediat durch Abspaltung eines  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragments vermutet werden, der sich dann durch Dimerisierung zu **68** stabilisiert.

## 2.2. Heterodinukleare Borylenkomplexe

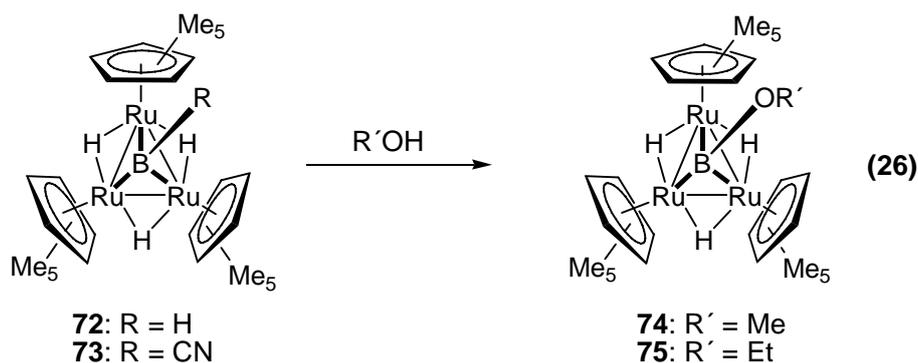
Bislang ist es noch nicht gelungen, heterodinukleare Komplexe durch eine stufenweise Salzeliminierung darzustellen. Durch oxidative Addition einer B–Br-Bindung an  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  wurden die verbrückten Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-BX})(\mu\text{-CO})\text{Pd}(\text{Br})(\text{PCy}_3)]$  (**69**: X = Br; **70**: X = Fc) aus den entsprechenden Bromborylkomplexen **26** und **71** dargestellt.<sup>[66]</sup>



Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei 118 ppm für **69** bzw. 136 ppm für **70** sind im Vergleich zu den Signalen der Edukte tieffeldverschoben, was für die Koordination eines weiteren Metalls an das Boratom spricht. Sie liegen in dem typischen Bereich für verbrückte Borylenkomplexe.

## 2.3. Dreifach verbrückte Borylenkomplexe

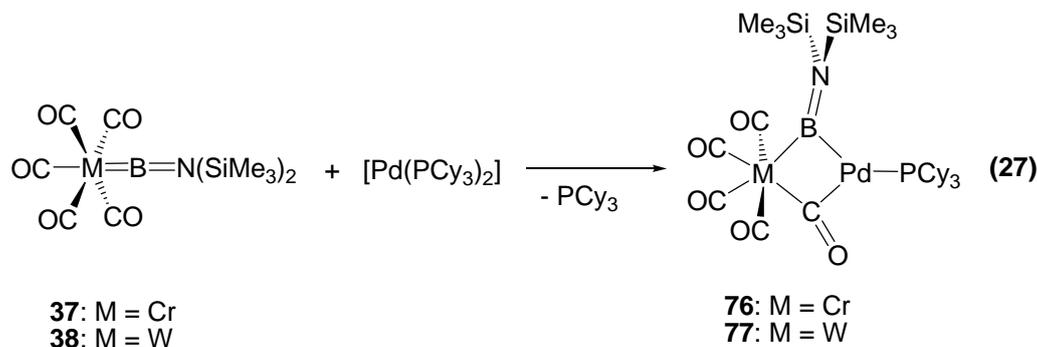
Seit Ende der achtziger Jahre finden Clusterverbindungen von Cobalt und Ruthenium mit dreifach verbrückenden Borylenliganden Eingang in die Literatur.<sup>[67–69]</sup> Während diese Verbindungen z.T. ohne erklärbaren Reaktionsmechanismus und mit schlechten Ausbeuten entstehen, wurden durch Umsatz der kationischen Verbindung  $[(\mu\text{-H})_6\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\}_3]\text{X}$  (X =  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ) mit  $\text{Na}[\text{BRH}_3]$  (R = H, CN) gezielt die Clusterverbindungen  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-BR})]$  (**72**: R = H; **73**: R = CN) in Ausbeuten von 95% für **72** bzw. 72% für **73** dargestellt. Bei allen bislang bekannten  $\mu^3$ -Borylenkomplexe handelt es sich um homotrinnukleare Spezies. Heterotrinnukleare Komplexe sind bislang nicht bekannt. Die Umsetzung von **72** und **73** mit Alkoholen führte zu den Alkoxyborylenkomplexen  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-BOR}')]$  (**74**: R' = Me; **75**: R' = Et).<sup>[70]</sup>



Die entsprechenden  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten ( $\delta = 131$ , **72**;  $117$ , **73**;  $78$ , **74**;  $88$ , **75**) liegen in dem zu erwartenden Bereich für Borylenkomplexe, sind aber für ein vierfach koordiniertes Boratom ungewöhnlich tieffeldverschoben.

#### 2.4. Halbverbrückende Borylenliganden

Durch die Analogie zu CO sollten für den Borylenliganden ähnliche Koordinationsmodi, inklusive einer halbverbrückenden Anordnung möglich sein. Erstmals wurden diese durch Umsetzung der terminalen Aminoborylenkomplexe **37** und **38** mit  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  erhalten.<sup>[71]</sup>



Die Betrachtung der entsprechenden Bindungswinkel von **76** ( $\text{Pd-Cr-CO}$ :  $54.21(6)^\circ$ ,  $\text{Pd-Cr-B}$ :  $49.84(5)^\circ$ ,  $\text{Cr-C-O}$ :  $165.5(16)^\circ$ ,  $\text{Pd-C-O}$ :  $115.20(14)^\circ$ ,  $\text{Cr-B-N}$ :  $152.3(13)^\circ$ ,  $\text{Pd-B-N}$ :  $128.74(12)^\circ$ ) lässt eine Klassifizierung des CO-Liganden als halbverbrückend zu.<sup>[72]</sup> Die entsprechenden Winkel des Borylenliganden liegen in dem Bereich zwischen terminal und symmetrisch-verbrückend. Die Bindungsverhältnisse können wie folgt beschrieben werden: Die elektronisch abgesättigten Borylenkomplexe **37** und **38** verhalten sich wie ein  $\pi$ -Acceptor, während das Lewis-basische  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$ -Fragment Elektronendichte in die  $\pi^*$ -Orbitale von

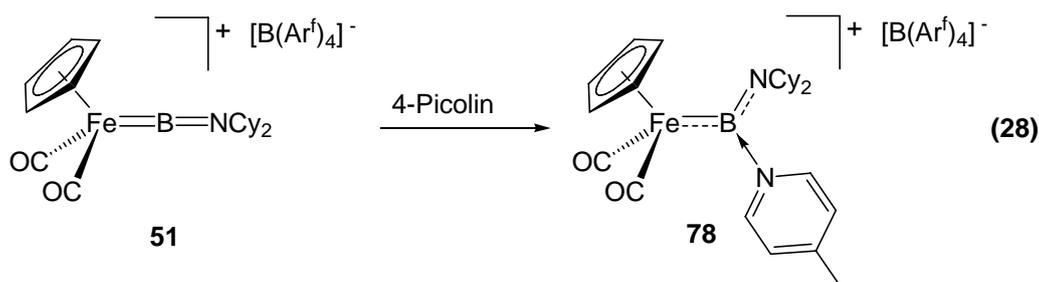
CO und die leeren,  $\pi$ -symmetrischen Orbitale des Borylenliganden abgibt. Um effizientere  $\pi$ -Acceptoreigenschaften zu erlangen, tritt eine partielle Umhybridisierung am Kohlenstoff- und am Boratom auf, die zur Bildung der halbverbrückenden Anordnung beider Liganden führt. Entsprechende Versuche von **37**, ein Basenaddukt mit Pyridin zu erhalten, schlugen fehl.<sup>[30]</sup>

### 3. Basenstabilisierte Borylenkomplexe

Neben den bereits bei der Chemie ihrer Vorstufen erwähnten basenstabilisierten Komplexen gibt es weitere wichtige Beispiele in dieser Gruppe

#### 3.1. Basenstabilisierte terminale Borylenkomplexe

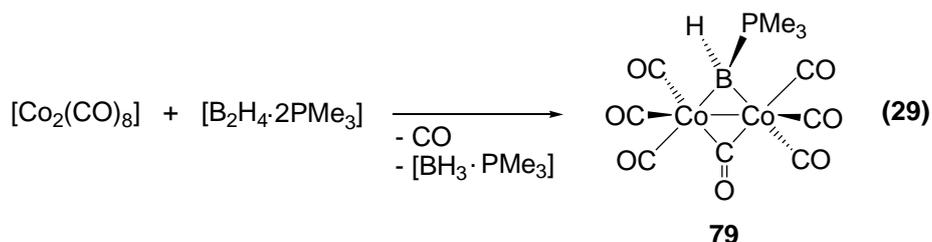
Die Umsetzung von **51** mit 4-Picolin führte zu dem basenstabilisierten Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{NCy}_2)(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me-4})\}][\text{BAr}^f_4]$  (**78**).<sup>[55]</sup>



**51** und **78** erlauben erstmals einen strukturellen Vergleich zwischen einem Borylenkomplex und seinem dazugehörigen Basenaddukt. So wird die Fe–B-Bindung in **51** [1.859(6) Å] durch die Addition der Base auf 2.049(4) Å aufgeweitet. Aufgrund der Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom verlängert sich der B–N-Abstand um 0.07 Å auf [1.391(5) Å], liegt jedoch noch im Bereich von B–N-Doppelbindungen. Die schlechteren  $\pi$ -Rückbindungsmöglichkeiten in **78** wirken sich auf die Carbonylschwingungsbanden aus: Sie sind deutlich um  $\Delta\nu = 52 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben im Vergleich zu **51**.

#### 3.2. Basenstabilisierte verbrückte Borylenkomplexe

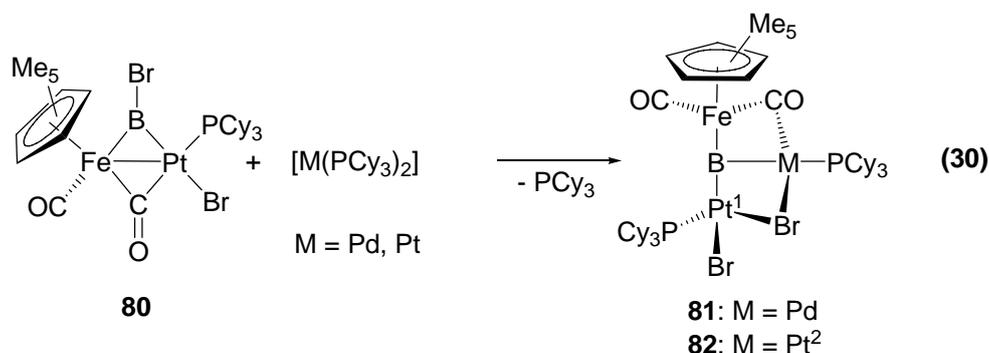
Neben der Bildung der Komplexe **59** und **60** ist die Synthese des einzigen bekannten basenstabilisierten verbrückten Borylenkomplexes  $[\{\mu\text{-BH}(\text{PMe}_3)\}(\mu\text{-CO})\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2]$  (**79**), aus  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  und  $[\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PMe}_3]$  das einzig weitere Beispiel, bei dem ein Borylenkomplex unter Spaltung der B–B-Bindung aus einer Diboranverbindung dargestellt wird.<sup>[73]</sup>



Das Diboran(6) spaltet bereits bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  ein  $\text{BH} \cdot \text{PMe}_3$ -Fragment ab, das mit dem Übergangsmetallcarbonylkomplex reagiert. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von 17.5 ppm liegt in dem für vierfach koordinierte Boratome erwarteten Bereich.

### 3.3. Basenstabilisierte Metallaboralenkomplexe

Durch oxidative Addition einer weiteren B–Br-Bindung in dem zu **69** homologen Platinkomplex  $[(\mu\text{-BBr})(\mu\text{-CO})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})\}\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}(\text{Br})\}]$  (**80**) an  $[\text{M}(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) gelang es zum ersten Mal, Bor über klassische Bindungen an drei Übergangsmetalle zu koordinieren. Es bildeten sich hierbei die Trimetalloborane  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{M}(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Br})\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Br}(\mu_3\text{-B})]$  (**81**:  $\text{M} = \text{Pd}$ ; **82**:  $\text{M} = \text{Pt}$ ).<sup>[74]</sup>



Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei 144 ppm (**81**) bzw. 130 ppm (**82**) sind tieffeldverschoben im Vergleich zu dem Signal von **80** (108 ppm). Das auffälligste strukturelle Merkmal ist die fast lineare Anordnung des Fe–B–Pt<sup>1</sup>-Strukturelements ( $\text{Fe}-\text{B}-\text{Pt}^1 = 168.7(2)^\circ$ , **81**;  $167.1(2)^\circ$ , **82**), die auf eine sp-Hybridisierung des Boratoms hindeutet und an die Metallaboralenkomplexe **40** und **41** erinnert, jedoch eine zusätzlichen Metallbase enthält. Auf der Basis von DFT-Rechnungen und strukturellen Daten können **81** und **82** als basenstabilisierte Metallaboralenkomplexe beschrieben werden.

#### IV Zielsetzung

Die Borylenchemie ist immer noch stark geprägt durch  $\pi$ -Donorliganden am Boratom, die zwar einerseits stabilisierend wirken, aber auch die Reaktivität verringern. Ziel ist es, neue terminale, verbrückte und basenstabilisierte Borylenkomplexe mit weniger starken  $\pi$ -Donorliganden bzw. ohne  $\pi$ -Donorliganden zu synthetisieren und spektroskopisch in Lösung sowie strukturell zu charakterisieren. Zur Umsetzung des Vorhabens sollen neben der Synthese neuer Borane als Edukte auch bereits bekannte Systeme weiter erforscht werden. Dazu werden folgende Möglichkeiten in Betracht gezogen:

- 1.) Der verbrückte Alkylborylenkomplex **60** ist im Gegensatz zu dem terminalen Silylborylenkomplex **39** thermisch stabil. Dessen ungeachtet ist sein chemisches Verhalten bislang nicht untersucht worden.
- 2.) Durch die Modifikation des am Bor gebundenen Substituenten in dem System  $[\mu\text{-BX}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  könnte im Gegensatz zu **61** eine umfangreichere Chemie möglich sein.
- 3.) Der bei der Photolyse von **61** als Intermediat postulierte terminale Chlorborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BCl}]$  könnte durch Zugabe geeigneter Abfangreagenzien stabilisiert werden und somit ein interessantes Edukt darstellen.

Im Hinblick auf die Reaktivität der erhaltenen Borylenkomplexe steht besonders das Verhalten gegenüber Lewis-Basen sowie elektronenreichen, koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen im Blickpunkt.

## **B Allgemeiner Teil**

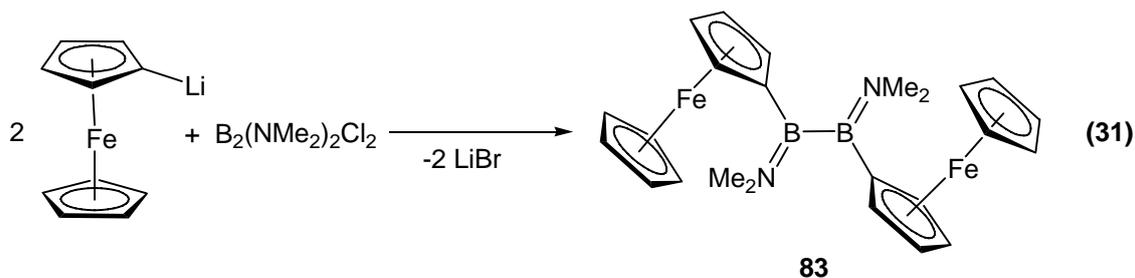
### **I Synthese neuer Diborane**

Bislang sind in der Literatur noch keine Diboran(4)verbindungen bekannt, bei denen zwei Metallzentren an die Diboraneinheit gebunden sind. Im Vorfeld dieser Arbeit wurden durch Salzeliminierungsreaktionen von anionischem Übergangsmetallkomplexen mit Bis(dimethylamino)dihalogendiboranen die ersten Diboranyl(4)komplexe **9** und **10** erhalten. Außer im Falle von **60** führten Salzeliminierungsreaktionen der Lewis-acideren Diborane  $B_2(tBu)_2Cl_2$  und  $B_2Mes_2Cl_2$  zu keiner Verbindung mit einer Metall–Bor-Bindung.

Es wäre daher vorteilhaft, ein Dihalogendiboran(4) zur Verfügung zu haben, das keinen  $\pi$ -Donorsubstituenten wie Stickstoff am Bor gebunden hat, aber gleichzeitig eine elektronische Stabilisierung durch den Liganden bekommt. So soll die Reaktivität gesteigert werden, während gleichzeitig eine elektronische Stabilisierung vorhanden ist. In  $FcBBr_2$  wurden durch DFT-Rechnungen eine Wechselwirkung zwischen den d-Orbitalen am Eisen und dem leeren  $p_z$ -Orbital am Bor festgestellt und anhand der Kristallstruktur durch eine Abwinklung der  $BBr_2$ -Gruppe hin zum Eisen bestätigt.<sup>[75]</sup> Aus diesem Grund sollte der Ferrocenylsubstituent geeignet sein. Als weiterer Ligand wurde der Cymantrenylligand in Erwägung gezogen. In Methylcymantrenyl(3-dibrom)boran wurde kristallographisch ebenfalls eine Abwinklung der  $BBr_2$ -Gruppe hin zum Manganzentrum beobachtet, die elektronische Wechselwirkungen vermuten lassen.<sup>[76]</sup>

#### **1. Darstellung von $B_2Fc_2(NMe_2)_2$ (**83**)**

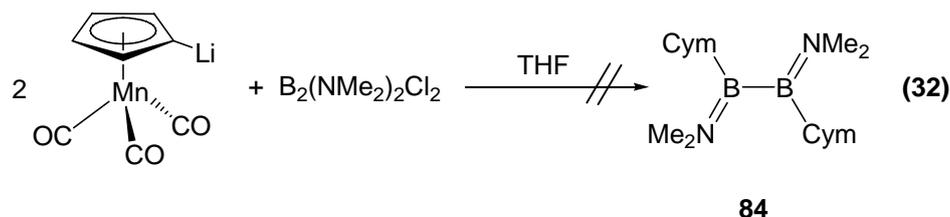
Der erste Schritt zur Synthese von  $B_2Fc_2Cl_2$  erfolgte analog zur Synthese von  $B_2(tBu)_2Cl_2$ .<sup>[77]</sup> **83** wurde durch eine Salzeliminierungsreaktion durch Zugabe von einem Äquivalent  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  zu einer Suspension von zwei Äquivalenten Ferrocenyllithium bei  $-78\text{ °C}$  in Toluol und anschließender Kristallisation aus Hexan als orangener, mäßig luftempfindlicher Feststoff mit einer Ausbeute von 75% erhalten.



Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von 48 ppm ist vergleichbar mit der von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]ferrocenophan<sup>[78]</sup> (44 ppm). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett bei 4.25 ppm und ein Singulett bei 4.05 ppm für die Cp-Protonen im Verhältnis 8:10 an, für die beiden magnetisch nicht äquivalenten Methylgruppen am Stickstoffatom findet man zwei Singuletts bei 2.97 und 2.91 ppm im Verhältnis 6:6. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum entspricht den Erwartungen, wobei der borsubstituierte Cp-Ring vier Signale bei 75.8, 75.5, 71.3 und 71.0 bildet. Im Massenspektrum wird bei  $m/z = 480$  der Molekülpeak mit korrekter Isotopenverteilung und höchster Intensität gefunden. Bei der Reaktion bildeten sich z.T. unidentifizierbare Nebenprodukte, welche von der Qualität des eingesetzten Ferrocenyllithiums abhängen und auch durch mehrmalige Umkristallisation aus Hexan nicht abgetrennt werden konnten. **83** wurde daher ohne weitere Reinigung für die Folgeversuche verwendet.

## 2. Versuche zur Darstellung von $\text{B}_2\text{Cym}_2(\text{NMe}_2)_2$ (**84**)

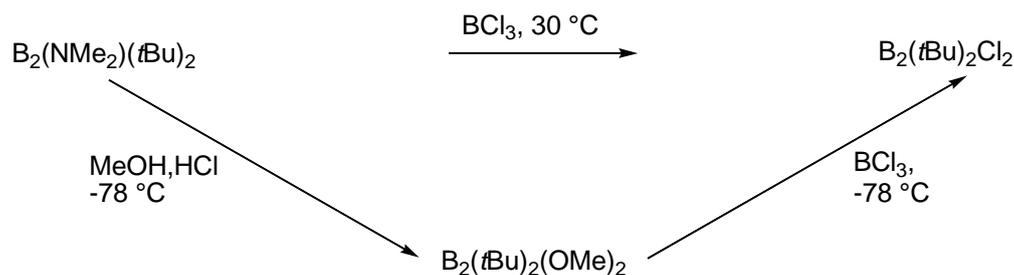
Analog wie bei der Darstellung von **83** wurde zuerst eine Lösung von Cymantrenyllithium, das in isolierter Form unbekannt ist, in THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  nach bekannter Literaturvorschrift<sup>[79]</sup> aus  $n\text{-BuLi}$  und Cymantren dargestellt und in situ mit  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  umgesetzt. Nach Erwärmen auf RT zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein kleines Signal bei 48 ppm, das auf die Bildung des gewünschten Produkts **84** hindeutet und eine dem Signal von **83** ähnliche Verschiebung aufweist. Ein großes Signal bei 30 ppm deutet auf weitere Produkte hin, bei denen es sich um Verbindungen mit B-O-Bindungen, wie z.B. Etherspaltungsprodukte, handeln könnte.



Um Etherspaltungsreaktionen zu vermindern, wurde unter analogen Reaktionsbedingungen Diethylether anstelle von THF als Lösungsmittel verwendet. Nach Aufarbeitung wurden Cymantren und  $B_2Bu_2(NMe_2)_2$ <sup>[80]</sup> NMR-spektroskopisch im Rückstand nachgewiesen, d.h. durch die Änderung des Lösungsmittels deprotoniert das n-BuLi also nicht das Cymantren sondern reagiert mit  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ .

### 3. Versuche zur Darstellung von $B_2Fc_2Cl_2$

Die Darstellung von  $B_2Fc_2Cl_2$  orientierte sich an der Syntheseroute von  $B_2(tBu)_2Cl_2$  (Bild 11).<sup>[77]</sup>



**Bild 11:** Synthese von  $B_2(tBu)_2Cl_2$  nach Klusik<sup>[77]</sup>

$B_2(NMe_2)_2(tBu)_2$  wurde mit Methanol und etherischer HCl in  $B_2(tBu)_2(OMe)_2$  überführt, welches unter milden Bedingungen mit  $BCl_3$  chloriert werden konnte. Eine direkte Umsetzung von  $B_2(NMe_2)_2(tBu)_2$  mit  $BCl_3$  erfordert Temperaturen von etwa 30 °C, bei der sich das gebildete  $B_2(tBu)_2Cl_2$  bereits zersetzt. Als zweite Syntheseroute wurde die Route analog der Darstellung von  $B_2Mes_2(OMe)_2$  aus Mesityllithium und  $B_2(OMe)_4$  in Betracht gezogen.<sup>[81]</sup>

#### 3.1. Umsetzung von $Fc_2B_2(NMe_2)_2$ (83) mit Methanol/etherischer HCl

**83** wurde mit einem Überschuß an Methanol und etherischer HCl bei  $-78$  °C umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurden im Rückstand NMR-spektroskopisch Ferrocen und zwei borhaltige

Verbindungen mit  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen von 30 und 3 ppm gefunden, die deutlich von der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von 63 ppm für  $\text{B}_2(\text{tBu})_2(\text{OMe})_2$  abweichen.

### 3.2. Umsetzung von $\text{B}_2\text{Fc}_2(\text{NMe}_2)_2$ (**83**) mit $\text{BCl}_3$

In einer zweiten Reaktion wurde zu einer Lösung von **83** in Toluol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  eine Maßlösung von  $\text{BCl}_3$  gegeben. Nach Aufarbeitung wurde der Reaktionsrückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei 62, 38 und 7 ppm an, während das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zahlreiche Signale aufweist und so auf eine uneinheitliche Reaktion hinweist. Ein Vergleich mit dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von  $\text{B}_2(\text{tBu})_2\text{Cl}_2$  (84 ppm) lässt keine Bildung von  $\text{B}_2\text{Fc}_2\text{Cl}_2$  erkennen.

### 3.3. Umsetzung von $\text{FcLi}$ mit $\text{B}_2(\text{OMe})_4$

In einer weiteren Reaktion wurde versucht,  $\text{B}_2\text{Fc}_2(\text{OMe})_2$  direkt aus  $\text{FcLi}$  und  $\text{B}_2(\text{OMe})_4$  darzustellen. Zwei Äquivalente  $\text{FcLi}$  wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol suspendiert und mit einem Äquivalent  $\text{B}_2(\text{OMe})_4$  versetzt. Nach Auftauen der Reaktionslösung auf RT wurde im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur ein Signal bei 1 ppm beobachtet, was auf ein vierfach koordiniertes Boratom hindeutet.

Somit gelang zwar die Herstellung von **83**, die Synthese von  $\text{B}_2\text{Fc}_2\text{Cl}_2$  aus **83** ist durch die in der Borchemie üblichen Verfahrensweisen nicht möglich.

## II Umsetzungen von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) mit $\text{B}_2\text{X}_2\text{Cl}_2$ ( $\text{X} = \text{tBu}, \text{Mes}$ )

### 1. Umsetzung von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ mit $\text{B}_2(\text{tBu})_2\text{Cl}_2$

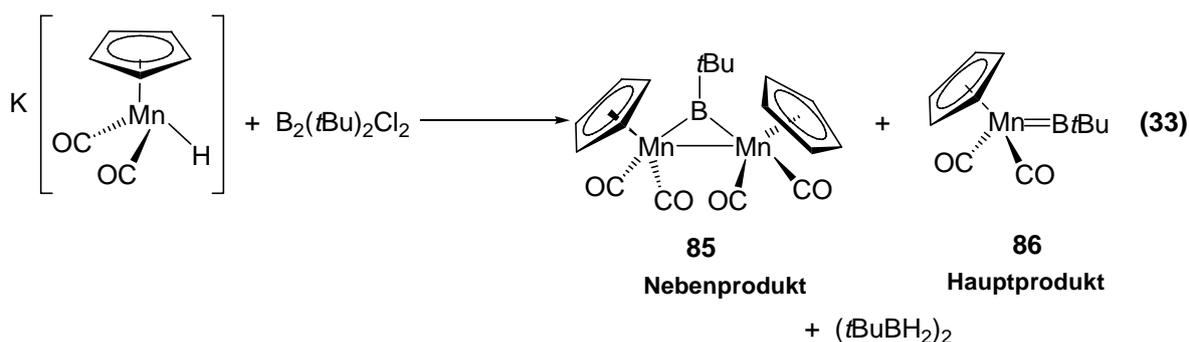
Wie bereits einleitend erwähnt, stellt **60** den einzigen literaturbekannten Alkylborylenkomplex dar, der bislang nur in Lösung charakterisiert wurde. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, **60** auch strukturell zu charakterisieren.

Da alle Versuche fehlschlagen, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der methylsubstituierten Verbindung **60** zu erhalten, wurde die unsubstituierte Verbindung  $[\mu\text{-BtBu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**85**) hergestellt. In Anlehnung an eine bekannte Literaturvorschrift<sup>[60]</sup> wurde zunächst  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  dargestellt und daraufhin eine

Suspension von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  in Toluol bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit  $\text{B}_2(\text{tBu})_2\text{Cl}_2$  versetzt.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung findet sich neben den erwarteten Signalen von 169 ppm für **85** und 24 ppm für  $(\text{tBuBH}_2)_2$  bei 144 ppm ein zusätzliches Signal, das auf eine weitere Verbindung hinweist und den terminalen Alkylborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$  (**86**) repräsentiert (siehe unten). Dagegen treten im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  mit  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  ausschließlich die erwarteten Signale bei 103 ppm für **58** und 4 ppm für  $(\text{Me}_2\text{N})\text{BH}_2$  auf.

Nach Filtration und Abdestillation des Lösungsmittels wurde als Rückstand ein dunkelrotes hochviskoses Öl erhalten. Durch Lösen in wenig Pentan wurde aus einer hochkonzentrierten Lösung des Öls durch Kristallisation bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  ein hellroter Feststoff erhalten, dessen  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung auf ein Gemisch aus 27 Mol-% **85** und 73 Mol-% **86** sowie Spuren von Cymantren hinweist.

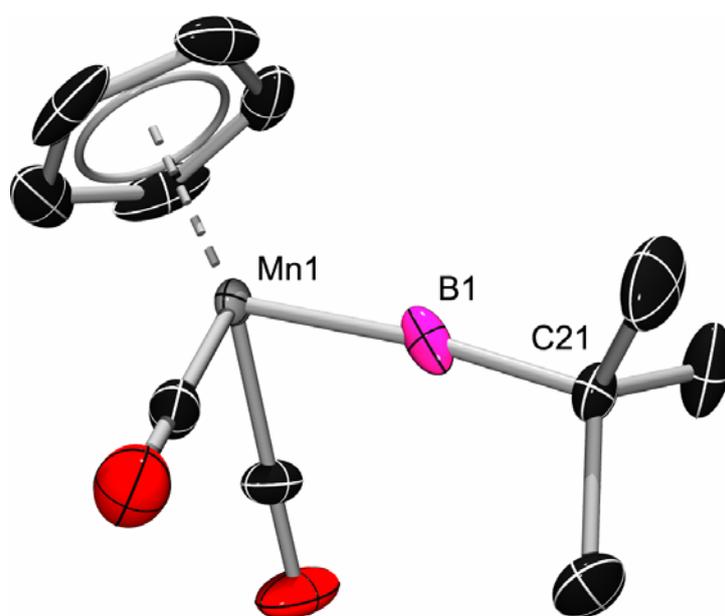


Die Umsetzung des methylsubstituierten Anions  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  mit  $\text{B}_2(\text{tBu})_2\text{Cl}_2$  verläuft analog. Aus dem öligen Rückstand konnte aber nur **60** abgetrennt werden.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$  (**87**) ist löslich in Pentan und das als Nebenprodukt entstandene Methylcymantren kann nicht abgetrennt werden und verhindert die Kristallisation von **87**.

### 1.1. Isolierung und Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**)

**86** konnte auch unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel durch Umkristallisation oder Extraktion aus dem Gemisch aus **85** und **86** nicht isoliert werden. Die Sublimation von **86** hingegen gelang im Hochvakuum bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Höhere Temperaturen führen zur Zersetzung von **85** und **86** und verschlechtern die Ausbeute. Zudem verunreinigt das als Zersetzungsprodukt entstehende Cymantren das sublimierte **86**.

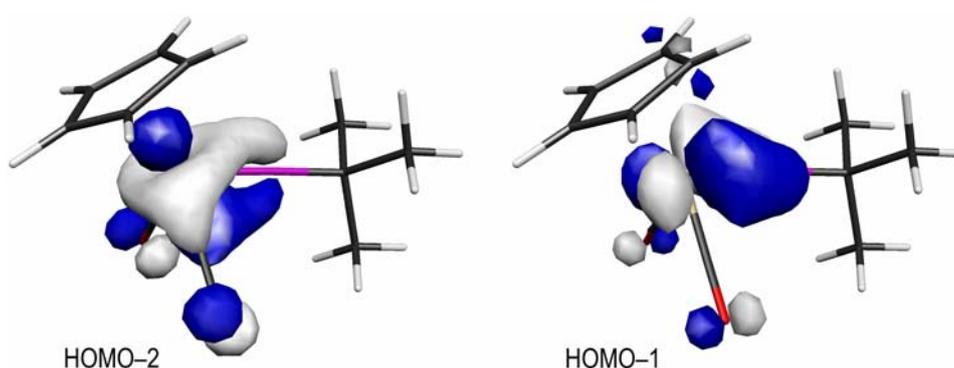
**86** bildet schwachgelbe, fast farblose Kristalle, welche extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, jedoch bei RT unter einer Argonatmosphäre gelagert werden können. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal des terminalen Komplexes **86** (144 ppm) ist gegenüber den Signalen der verbrückten Komplexe **60** und **85** zu hohem Feld verschoben und stimmt gut mit der berechneten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung (153.6 ppm) überein.<sup>[82]</sup> Derselbe Trend findet sich ebenfalls bei dem terminalen kationischen Mesitylborylenkomplex **48** und dessen verbrückten Varianten **30** und **32** bzw. bei den terminalen und verbrückten Cobaltborylenkomplexen **46** und **47**. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **86** weist ein Signal bei 4.26 ppm für die Cp-Protonen und 0.96 ppm für die Protonen der *t*Bu-Gruppe mit einem Integrationsverhältnis von 5:9 auf. Die Carbonylschwingungsbanden im IR-Spektrum ( $\nu = 1968, 1912\text{ cm}^{-1}$ ) liegen im Bereich von Cymantrenderivaten mit  $\pi$ -Akzeptorliganden<sup>[83]</sup> und weisen auf eine  $\pi$ -Rückbindung vom Mangan zum Bor hin, sind im Vergleich zu denen von Cymantren ( $\nu = 2029, 1947\text{ cm}^{-1}$ ) jedoch deutlich rotverschoben. Ein ähnliches Verhalten zeigen der zu **86** isoelektronische kationische Mesitylborylenkomplex **48** ( $\nu = 2055, 2013\text{ cm}^{-1}$ ) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ <sup>[84]</sup> ( $\nu = 2105, 2045\text{ cm}^{-1}$ ). Der Unterschied wurde auf die besseren  $\sigma$ -Donoreigenschaften des Borylenliganden im Vergleich zu CO zurückgeführt.<sup>[53]</sup> Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei  $m/z = 244$  mit korrektem Isotopenmuster. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation der sublimierten Substanz aus Pentan bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.



**Bild 12:** Struktur von **86** im Kristall. (50% Ellipsoidenwahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

**86** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/m$  und nimmt im Kristall eine  $C_s$ -Symmetrie an. Der Mn(1)–B(1)-Abstand [1.809(9) Å] ist kaum größer als der Fe–B-Abstand [1.792(8) Å] in **48** und stellt den kürzesten Metall–Bor-Abstand in einem neutralen Borylenkomplex dar. Die Mn–B-Abstände in dem verbrückten Borylenkomplex **58** und in dem Silylborylkomplex **13** sind 0.22 Å bzw. 0.33 Å länger und die Mn=C-Bindungslänge [1.885(2) Å] in dem Carbenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CPh}_2]$ <sup>[85]</sup> ist ebenfalls um 0.08 Å länger. Dies deutet auf Mehrfachbindungsanteile der Mn–B-Bindung in **86** hin. Der B(1)–C(21)-Abstand [1.531(11) Å] stimmt gut mit dem B–C*t*Bu-Bindungslänge [1.547(5) Å] in dem Alkyl(alkyliden)boran  $t\text{BuB}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[86]</sup> überein, welches auch ein zweifach koordiniertes Boratom besitzt. Das zentrale Mn(1)–B(1)–C(21)-Strukturelement weist einen Winkel von 174.3(7)° auf und ist fast linear angeordnet.

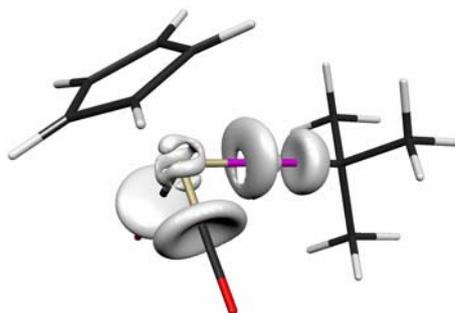
Mit **86** wurde erstmals ein terminaler Alkylborylenkomplex und zugleich der erste terminale Borylenkomplex von Metallen der Gruppe 7 erhalten. Zur genaueren Aufklärung der Bindungssituation in **86** wurden DFT-Rechnungen durchgeführt.<sup>[82]</sup> Die Mn–B-Bindung in **86** weist drei Orbitalwechselwirkungen auf: zunächst eine  $\sigma$ -Hinbindung (HOMO–5), die durch die Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares des *t*Bu-Borylens mit dem LUMO des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragments (überwiegend  $d_{z^2}$ ) charakterisiert ist; zweitens treten das  $\pi$ -symmetrische LUMO und LUMO+1 des Borylens in Wechselwirkung mit dem HOMO–1 und HOMO–2 des Metallfragments, woraus ein Satz von zwei Orbitalen resultiert, die die  $\pi$ -Rückbindung beschreiben (siehe Bild 13).



**Bild 13:** Kohn-Sham-Orbitale der  $\pi$ -Anteile der B–Mn-Bindung in **86**.

Frühere ELF-Berechnungen von Borylenkomplexen belegen die Anwesenheit eines ringartigen Attraktors der Metall–Bor-Bindung und unterstreichen so die Bedeutung orthogonaler  $\pi$ -Komponenten im Bindungsmuster.<sup>[46]</sup> Bei **86** wurden zwei benachbarte

disynaptische V(B,Mn) Basins identifiziert, deren Attraktoren auf der ‘‘Cp-Seite’’ der Metall-Bor-Bindung lokalisiert sind. Diese beiden wechselseitig gebundenen Basins erzeugen einen ringartigen Attraktor, der charakteristisch für eine Mehrfachbindung ist. Die berechnete Wechselwirkungsenergie ( $-\Delta E_{int}$ ) der B–Mn-Bindung ( $93.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ist deutlich höher als die für den Aminoborylenkomplex **37** ( $67.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) gefundene und immer noch größer als die des Silylborylenkomplexes **39** ( $89.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



**Bild 14:** Isofläche  $ELF = 0.8$  für **86**. Die ELF-Beiträge der Cp- und *t*Bu-Gruppen wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

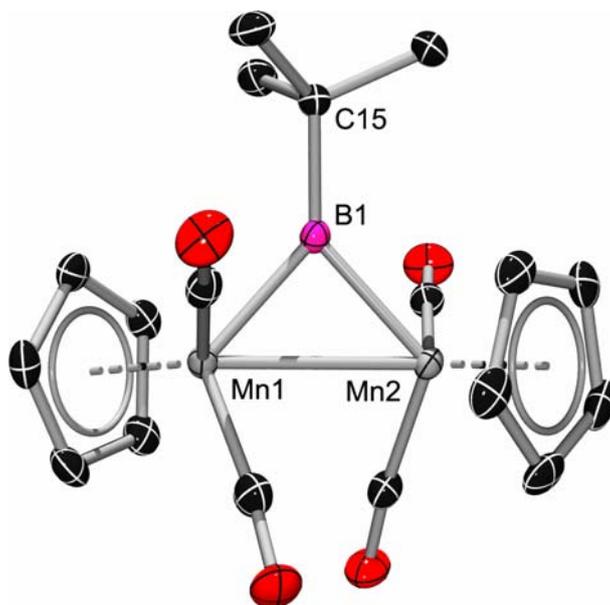
Im Vergleich zu den zuvor erwähnten Gruppe 6-Komplexen ist **86** durch die geringere Differenz der natürlichen Ladungen zwischen Metall ( $-0.63$ ) und Borzentrum ( $+0.86$ ) charakterisiert. Insbesondere die Ladung des Manganatoms ist, vermutlich aufgrund der Anwesenheit des negativ geladenen Cyclopentadienylliganden, deutlich geringer. Dieser Befund deutet auf einen wenig polaren Charakter der Mn–B-Bindung hin. Dies wird auch durch den größeren WBI von 1.1 im Vergleich zu den berechneten Werten für **37** (0.74) und **39** (0.97) bestätigt.

Zusammenfassend besitzt die Mn–B-Bindung in **86** im Vergleich zu den Metall–Bor-Bindungen in **37** und **39** einen deutlich ausgeprägteren Mehrfachbindungscharakter.

Wie das Beispiel von **39** zeigt, üben Borylenliganden ohne  $\pi$ -Donorliganden einen starken *trans*-Effekt aus.<sup>[45]</sup> Dies zeigt sich im Falle von **86** in einem um 17% niedrigeren WBI der Mn–C<sub>Cp</sub>-Bindung für das Kohlenstoffatom in *trans*-Stellung zu dem Borylenliganden im Vergleich zu den Kohlenstoffatomen, die gegenüber den CO-Liganden liegen.

## 1.2. Isolierung und Struktur von $[\mu\text{-}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**85**)

**85** wurde analysenrein aus dem Reaktionsrückstand der Reaktion von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  mit  $\text{B}_2(t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  aus einer verdünnten Lösung in Hexan bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  in Form roter Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Unter diesen Bedingungen kristallisiert **86** nicht mit aus.



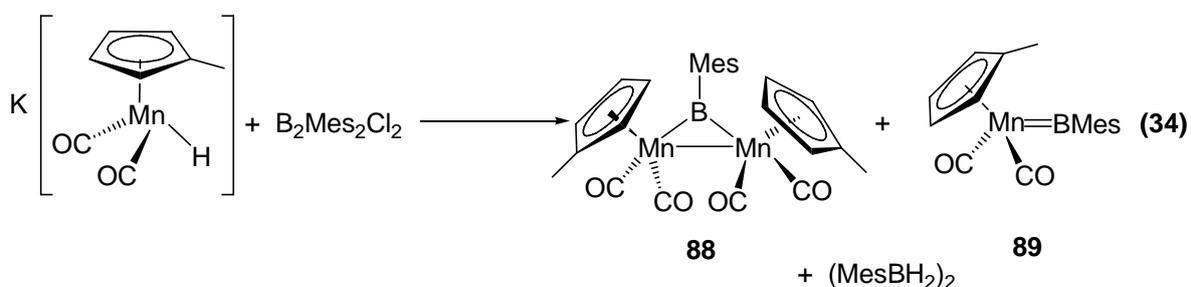
**Bild 15:** Struktur von **85** im Kristall (50% Ellipsoidenwahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

**85** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . und weist den erwarteten zentralen  $\text{Mn}_2\text{B}$ -Dreiring mit einem exocyclischen  $\text{B}(1)\text{-C}(15)$ -Abstand [ $1.610(2)\text{ \AA}$ ] auf, der  $0.08\text{ \AA}$  länger ist als der  $\text{B-C}$ -Abstand in **86** und in den üblichen Bereich von *tert*-Butylboranen fällt.<sup>[87]</sup> Trotz der fehlenden  $\pi$ -Stabilisierung durch den Bor-gebundenen Substituenten, entspricht die Geometrie der zentralen  $\text{Mn}_2\text{B}$ -Einheit mit zwei nahezu identischen  $\text{B-Mn}$ -Abständen von  $2.02\text{ \AA}$  und einer  $\text{Mn}(1)\text{-Mn}(2)$ -Bindungslänge von  $2.7952(5)\text{ \AA}$  derjenigen von **58**, **61** und **65**.

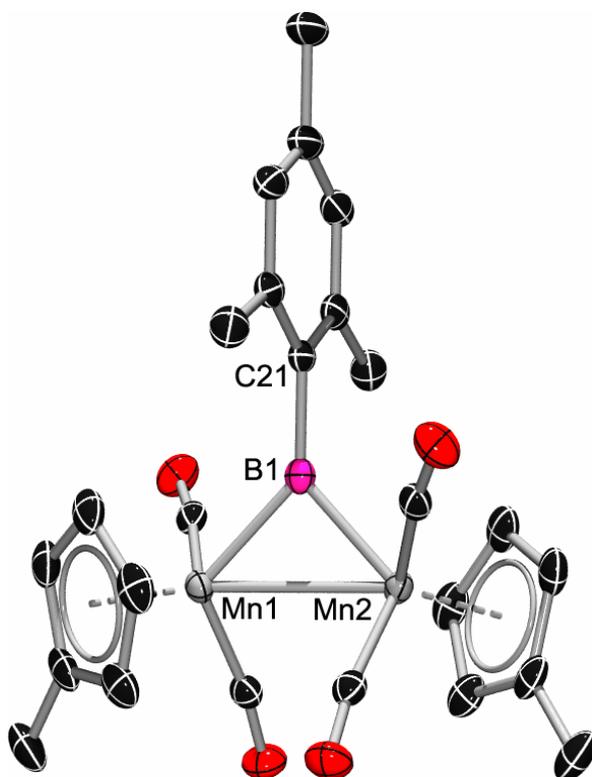
## 2. Umsetzung von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ mit $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$

In Anlehnung an vorige Versuche wurde nun die Reaktivität von  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$  gegenüber  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  überprüft. Im direkten Vergleich beider Liganden ist die Mesitylgruppe sterisch weniger anspruchsvoll als die *t*Bu-Gruppe, kann aber durch die Elektronendichte im Ring als  $\pi$ -Donor fungieren.

In einer analogen Vorgehensweise wurde eine Suspension von  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  in Toluol mit  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$  bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle weist eine ähnliche Struktur wie im vorhergehenden Fall auf und zeigt Signale bei 165, 144 und 24 ppm, die auf die Bildung der Komplexe  $[\mu\text{-BMes}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**88**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BMes}]$  (**89**) sowie  $(\text{MesBH}_2)_2$  hindeuten.



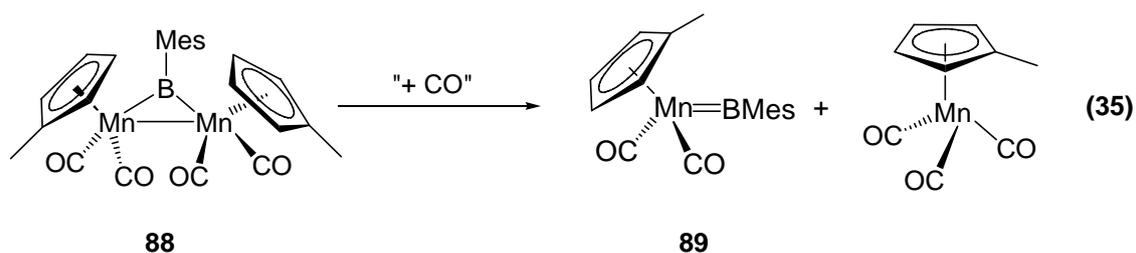
Nach Aufarbeitung aus Hexan bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  wurde ein öliger, schwarzer Rückstand isoliert, welcher durch Umkristallisation oder Extraktion nicht aufgetrennt werden konnte. Durch manuelle Separation wurden rote Kristalle von **88** isoliert, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



**Bild 16:** Struktur von **88** im Kristall. (50% Ellipsoidenwahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

**88** kristallisiert in der Raumgruppe *Pbcn*. Der Geometrie der zentralen  $Mn_2B$ -Einheit mit zwei identischen B–Mn-Abständen von 2.03 Å sowie einer Mn(1)–Mn(2)-Bindungslänge [2.8363(8) Å] entspricht derjenigen von **58**, **61**, **65** und **85**. Der B(1)–C(21)-Abstand [1.578(5) Å] stimmt mit dem der verbrückten Mesitylborylenkomplexe **30** und **32** überein.

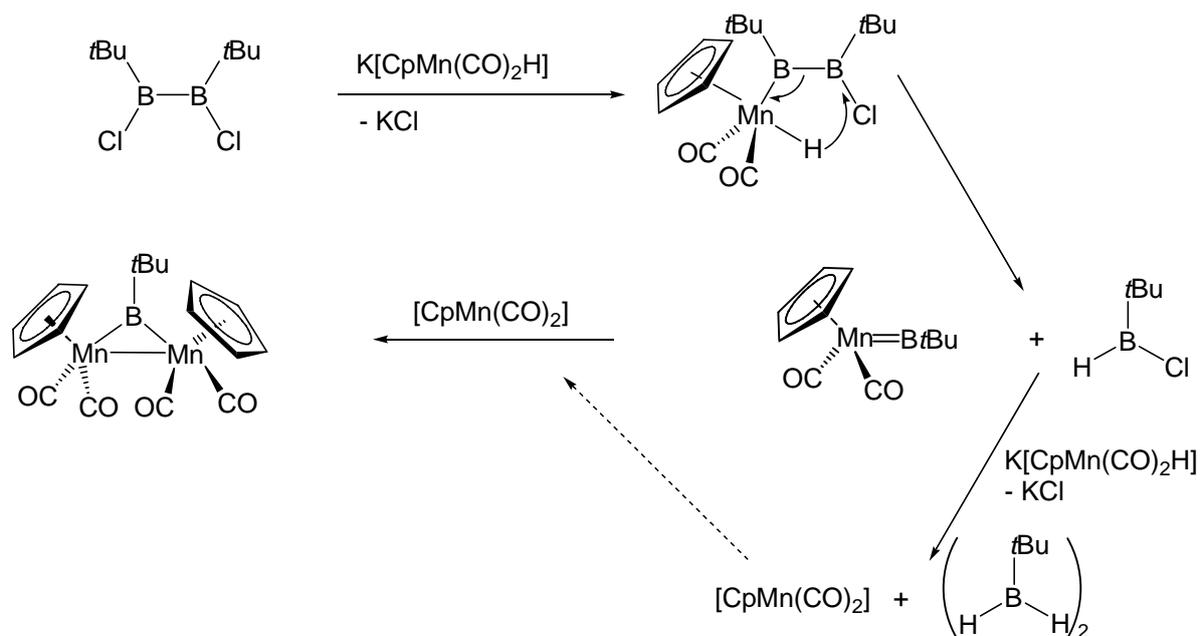
In Lösung ist **88** nicht stabil und zerfällt innerhalb weniger Tage. Als Zerfallsprodukte können Methylcymantren und **89** anhand seiner  $^{11}B$ -NMR-Verschiebung von 144 ppm identifiziert werden.



Ein gegensätzliches Verhalten zeigen **60** und der Chlorborylenkomplex **61**, die in Lösung bei RT über mehrere Wochen stabil sind.

### 3. Postulierter Reaktionsmechanismus

Das Auftreten mehrerer eindeutig identifizierter Produkte bei der Reaktion von  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  mit  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  lässt Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu. Daher kann ein plausibler Reaktionsmechanismus formuliert werden:



**Bild 17:** Postulierter Reaktionsmechanismus der Umsetzung von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  mit  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$

Als einleitender Schritt findet eine Salzeliminierungsreaktion zwischen  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  und dem Diboran statt. Dann erfolgt eine 1,3-Wasserstoffwanderung und eine B–B-Bindungsspaltung, wobei sich der terminale Borylenkomplex und  $t\text{BuB}(\text{H})\text{Cl}$  bilden. Dieses hochreaktive Intermediat reagiert sofort in einer weiteren Salzeliminierung und 1,3-Wasserstoffwanderung zu  $(t\text{BuBH}_2)_2$  und dem koordinativ ungesättigten 16-VE-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ . Ersteres wird NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen, letzterer reagiert mit dem terminalen Komplex zu dem verbrückten Komplex. Reaktionen, bei denen ein  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragment entsteht und mit **86** zu **85** reagiert, sind im Kapitel zur Reaktivität von **86** beschrieben und zeigen, dass das  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragment eine entscheidende Rolle spielt.

Ersetzt man  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  durch  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$ , kann ebenfalls die Bildung der verbrückten und terminalen Komplexe **88** und **89** beobachtet werden (Gleichung 34). Der verbrückte Komplex

**89** ist jedoch instabil (Gleichung 35) und reagiert zu **88** und Methylcymantren. In diesem Fall kann angenommen werden, dass das hochreaktive  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragment zuerst mit **89** zu dem verbrückten Komplex **88** reagiert, **88** jedoch unter thermischen Bedingungen nach unbekanntem Mechanismus zerfällt, wobei die Komplexe **88** bzw. **89** selbst als „CO-Quelle“ zur Bildung von Methylcymantren dienen.

Bei der Reaktion von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  mit  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$  kann spektroskopisch kein terminaler Aminoborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}(\text{NMe}_2)]$  detektiert werden. Eine mögliche Ursache wäre, dass dieser instabil ist und zu dem verbrückten Komplex **58** reagiert. Wie bereits erwähnt wurde dieses Verhalten im Falle des zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}(\text{NMe}_2)]$  isoelektronischen Cobaltborylenkomplexes **46** beobachtet. Ebenfalls wurde bei dem Versuch, den Borylenliganden von **38** auf  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3]$  zu übertragen, der verbrückte Borylenkomplex **43** anstelle eines terminalen Komplexes erhalten.

### III Reaktivität verbrückter Borylenkomplexe

#### 1. Versuche zur Einführung neuer funktioneller Gruppen am Boratom

Zur Modifikation der Gruppe in dem System  $[\mu\text{-BX}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  wurden zwei verschiedene Möglichkeiten in Betracht gezogen. Einerseits wurden in der Borchemie verbreitete Reagenzien mit **61** umgesetzt, andererseits wurde versucht, analog zur Synthese von **61** aus **59** durch Protonierung des Amins und dessen nucleophiler Substitution eine bessere Abgangsgruppe am Boratom zu erhalten.

##### 1.1. Umsetzung von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) mit Trimethylsilylazid

Trimethylsilylazid reagiert mit Halogenboranen bereits bei tiefen Temperaturen unter Chlorsilaneliminierung zur Boraziden.<sup>[88]</sup> Der Chloroborylenkomplex **61** reagierte dagegen nach 24-stündigem Erhitzen unter Reflux in Hexan nicht mit Trimethylsilylazid und wurde aus dem Reaktionsansatz quantitativ zurückgewonnen.

##### 1.2. Umsetzung von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) mit AgCN

Durch Rühren mit Silbercyanid bei RT lassen sich Lösungen von Halogenboranen in Acetonitril innerhalb weniger Stunden quantitativ in Cyanoborane umwandeln.<sup>[89]</sup> Eine

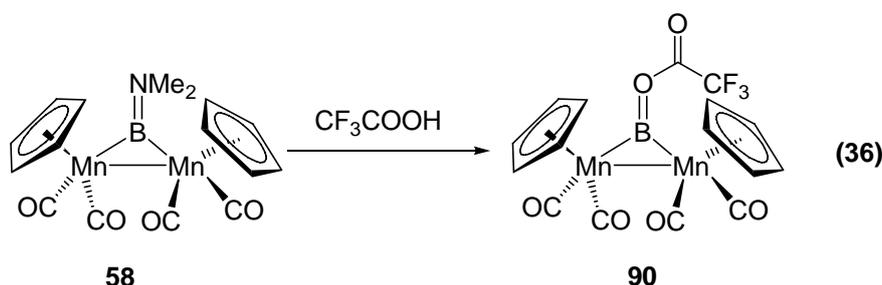
Lösung von **61** in Acetonitril reagierte dagegen mit einem Überschuß an Silbercyanid selbst nach drei Tagen nicht. Nach Erhitzen unter Reflux wurde nur Zersetzung von **61** beobachtet.

### 1.3. Umsetzung von $[\mu\text{-BOMe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ (**64**) mit $\text{BBr}_3$

Wie bereits auf Seite 29 erwähnt, können Methoxyborane mit Trihalogenboranen schonend in Halogenborane überführt werden. Zu einer Lösung von **64** in Toluol wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{BBr}_3$  gegeben. Nach langsamen Erwärmen auf RT zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kein Borsignal mehr an. Zusätzlich fiel ein unlöslicher brauner Feststoff aus.

### 1.4. Umsetzung von $[\mu\text{-B}(\text{NMe}_2)\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ (**58**) mit $\text{XH}$ ( $\text{X} = \text{TfO}, \text{TsO}, \text{F}_3\text{CCOO}$ )

In Vorversuchen wurden Lösungen von **58** in Pentan bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  jeweils mit Trifluormethansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und Trifluoressigsäure versetzt. Während die beiden ersten Säuren zu reaktiv sind und zur vollständigen Zersetzung des Edukts führten, reagierte die Trifluoressigsäure unter Bildung von  $[\mu\text{-B}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$  (**90**):

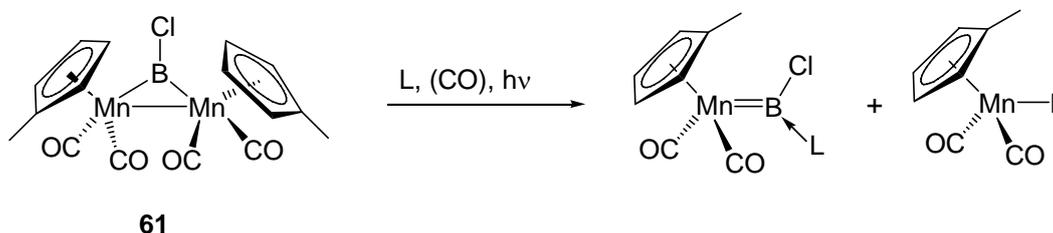


Nach Aufarbeitung wurde ein Gemisch von **90** und Cymantren im molaren Verhältnis von 5:3 erhalten. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Gemisches weist ein im Vergleich zu dem des Edukts geringfügig tieffeldverschobenes Signal bei 112 ppm auf. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $-75.6$  ppm für die Fluoratome der  $\text{CF}_3$ -Gruppe. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist neben dem Signal für die Cp-Protonen des Produkts bei 4.19 ppm ein Signal bei 3.88 ppm für die Cp-Protonen von Cymantren zu finden. Aufgrund ähnlicher Löslichkeiten von Cymantren und **90** konnte **90** durch Umkristallisation nicht reiner Form erhalten werden.

## 2. Untersuchungen zur Darstellung terminaler und basenstabilisierter terminaler Borylenkomplexe

Bei der Reaktion von **61** unter photochemischen Bedingungen bildete sich in Gegenwart von CO die Clusterverbindung **68**.<sup>[64]</sup> Es soll daher untersucht werden, ob die Photolyse auch in

Gegenwart anderer Liganden abläuft und ob das postulierte Zwischenprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BCl}]$  durch die Wahl geeigneter Reagenzien abgefangen werden kann.



**Bild 18:** Mögliche Reaktion von **61** mit Abfangreagenzien

Wie bereits einleitend erwähnt gibt es in der Literatur ein Beispiel für einen intramolekular basenstabilisierten terminalen Chlorborylenkomplex **19**, was die Stabilität einer solchen Verbindung beweist. Zum Vergleich wurde der verbrückte *t*Bu-Borylenkomplex **60** gleichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt.

### 2.1. Photolyse von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) in Gegenwart von 4-Picolin

Zunächst wurde überprüft, ob 4-Picolin, das als  $\sigma$ -Donor-Ligand fungieren kann, geeignet ist. **61** und 4-Picolin wurden im Verhältnis von 1:1 in Hexan gelöst und bei  $-10^\circ\text{C}$  bestrahlt. Wiederholte  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen der Reaktionslösung zeigten nur ein abnehmendes Eduktsignal bei 131 ppm. Nach 20 Stunden ist **61** vollständig zersetzt; im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden keine Signale mehr gefunden.

### 2.2. Photolysen von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) in Gegenwart von Phosphanen

Als weitere Liganden kommen Phosphane in Frage, die ebenfalls als  $\sigma$ -Donor-Liganden reagieren können. Zudem lässt sich der Reaktionsverlauf vergleichsweise einfach durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgen und mögliche Phosphor–Bor-Bindungen sind durch eine Aufspaltung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals in ein Dublett erkennbar.

Lösungen von **61** wurden in einem Verhältnis von 1:2 jeweils in Gegenwart von  $\text{PMe}_3$  und dem sperrigen Phosphan  $\text{PCy}_3$  bei  $0^\circ\text{C}$  bzw.  $-10^\circ\text{C}$  photolysiert. Nach einer Stunde werden im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum außer einem schwächeren Eduktsignal (131 ppm) keine weiteren Signale gefunden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt zusätzlich zu den Eduktsignalen ( $-66$  ppm

für  $\text{PMe}_3$  bzw. 10 ppm für  $\text{PCy}_3$ ) neue Signale bei 48 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]^{[90]}$  bzw. 92 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)]^{[91]}$  an.

### 2.3. Photolysen von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) in Gegenwart von CO und geeigneten Abfangreagenzien

Nachdem sich bei den Photolysen von **61** in Abwesenheit von CO kein basenstabilisierter terminaler Chlorborylenkomplex gebildet hatte, wurden die darauf folgenden Photolysen unter Durchleiten von CO durchgeführt. Als Abfangreagenzien wurden jeweils im etwa zweifachen Überschuss  $\text{PBu}_3$ , Phenylacetylen und Diphenylacetylen hinzugegeben. Letztere Reagenzien könnten mit dem Intermediat eventuell eine [2+2]-Cycloaddition eingehen.

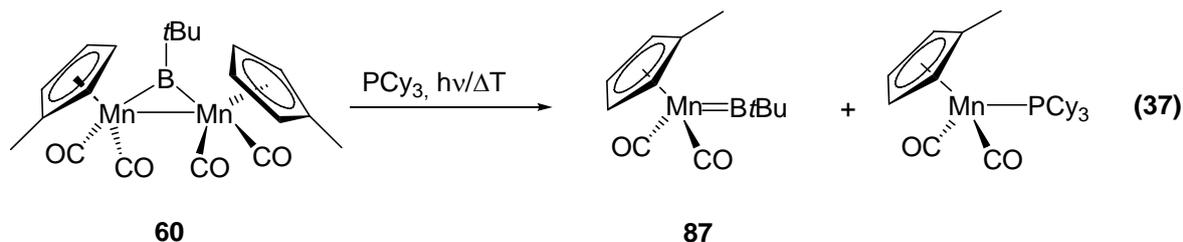
Die Photolysen wurden bei RT durchgeführt,  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch wurden keine neuen Signale beobachtet, das Signal für **61** (131 ppm) nahm im Verlauf von jeder Photolyse an Intensität ab.

### 2.4. Thermische Umsetzung von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) mit $\text{PCy}_3$

Da die Photolysen von **61** in Gegenwart verschiedener Reagenzien nur zur Zersetzung des Eduktes geführt hatten, wurde die Umsetzung von **61** und  $\text{PCy}_3$  zum Vergleich unter thermischen Bedingungen durchgeführt. Eine Lösung von **61** und  $\text{PCy}_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde bei 80 °C erhitzt. Nach vier Stunden ist im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum keine Veränderung zu beobachten. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weist ebenfalls neben einem großen Eduktpeak für freies Phosphan (10 ppm) nur ein kleines Signal bei 92 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)]$  auf. Somit verhält sich **61** gegenüber  $\text{PCy}_3$  bei thermischer Energiezufuhr weitgehend inert.

### 2.5. Umsetzungen von $[\mu\text{-B}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**60**) in Gegenwart von $\text{PCy}_3$

Zum Vergleich des Verhaltens von **60** und **61** wurde eine Lösung von **60** und  $\text{PCy}_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  jeweils bei 80 °C erhitzt und bei RT bestrahlt. Die *t*Bu-Gruppe bietet zwar sterisch mehr Schutz, besitzt aber keine  $\pi$ -Donoreigenschaften. Bereits nach 30 Minuten wurde durch  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrollen in beiden Fällen die Bildung von **87** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)]$  beobachtet.



Nach 40 Minuten ist die Umsetzung bei 80 °C vollständig abgelaufen. Das Ergebnis überrascht in der Hinsicht, dass **61** im Gegensatz zu **60** unter exakt denselben thermischen Reaktionsbedingungen nicht mit PCy<sub>3</sub> reagiert, obwohl das Chloratom sterisch wesentlich weniger anspruchsvoll ist als eine *t*Bu-Gruppe. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass bei der Reaktion sterische Gründe keine Rolle spielen und andere Faktoren die Ursache sind. Gestützt wird die Vermutung darauf (vgl. Seite 36), dass der im Vergleich zu **60** sterisch weniger anspruchsvolle verbrückte Mesitylborylenkomplex **88** bereits bei RT zu dem entsprechenden terminalen Komplex **89** zerfällt, während **60** erst bei höherer Temperatur reagiert.

### 3. Reaktivität verbrückter Borylenkomplexe mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen

Wie bereits zahlreiche Beispiele in der Einleitung zeigen, ist die Übergangsmetall-Borchemie weit fortgeschritten. Mit der übergangsmetallkatalysierten Hydroborierung, Diborierung und der Suzuki-Miyaura-Kupplung wurden wichtige und moderne Synthesemethoden etabliert. In folgendem Abschnitt wurde das Verhalten verbrückter Borylenkomplexe gegenüber einer Auswahl koordinativ ungesättigter Komplexe der Platinmetalle untersucht.

#### 3.1. Umsetzung von $[\mu\text{-BCl}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ (**61**) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  kann B–B-Bindungen oxidativ addieren und ist als Katalysator für die Diborierung geeignet.<sup>[92,93]</sup>

Zu **61** wurde eine äquimolare Menge von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  als Lösung in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei RT gegeben. Sofort nach Zugabe änderte sich die Farbe der Lösung von hellbraun nach schwarz. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt kein Signal mehr an, das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum weist neben einem großen Eduktsignal (42 ppm) mehrere kleine Signale ohne <sup>195</sup>Pt-Satelliten auf.  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  erweist sich als zu reaktiv.

### 3.2. Umsetzung von $[\mu\text{-BCl}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ (**61**) mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$

Auch  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  besitzt nach Abspaltung des Ethylenmoleküls die Eigenschaft, B–B-Bindungen oxidativ zu addieren und die Diborierungsreaktion zu katalysieren.<sup>[21]</sup>

**61** wurde zusammen mit einem Äquivalent  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und zwei Stunden bei 50 °C erwärmt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt keinerlei Reaktion an. Die Lösung wurde noch drei weitere Tage bei RT gelagert. Außer einem kleinen neuen Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 94 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$  sind aber keine weiteren Produkte erkennbar.  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  erweist sich als zu unreaktiv.

### 3.3. Umsetzungen von $[\mu\text{-BtBu}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ (**60**) und $[\mu\text{-BCl}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ (**61**) mit $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$

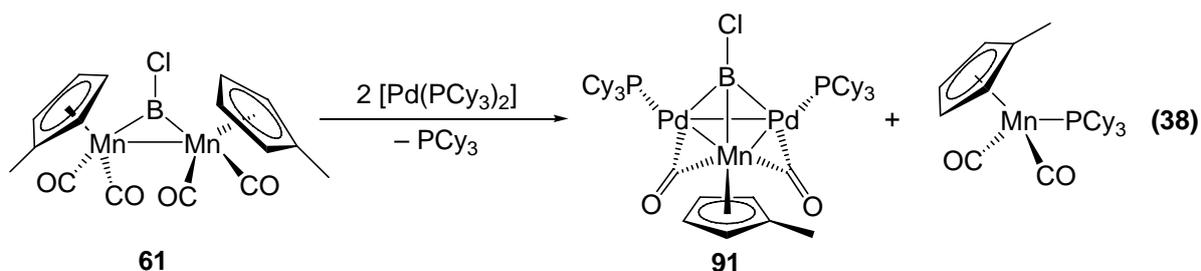
$[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$  reagiert mit den Aminoborylenkomplexen **37** und **38** bei RT innerhalb weniger Minuten zu dem Bisborylenkomplex **44**.<sup>[51]</sup>

Die beiden Borylenkomplexe **60** und **61** wurden jeweils zusammen mit einem Äquivalent  $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrollen zeigen nach einer Woche in beiden Fällen keine Reaktion an.  $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$  erweist sich in beiden Fällen als zu unreaktiv.

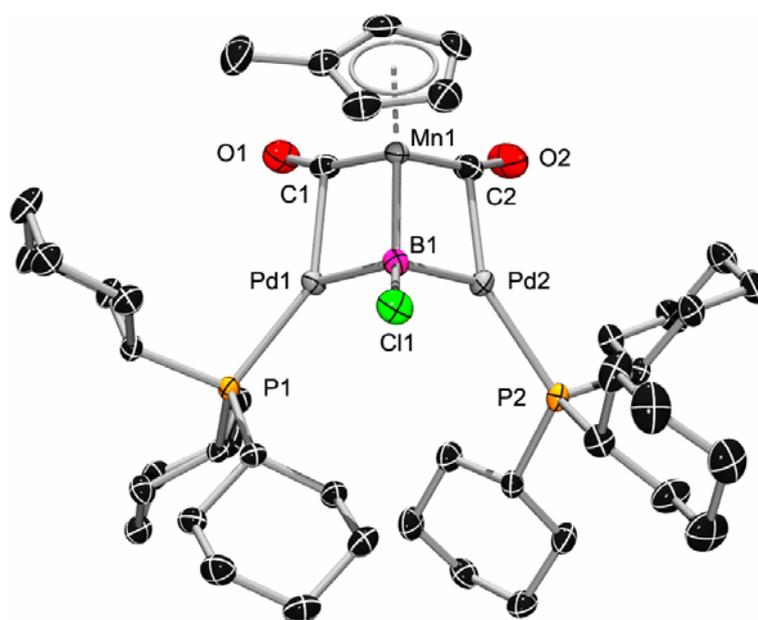
### 3.4. Synthese von $[(\mu^3\text{-BCl})\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2\}_2]$ (**91**)

$[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  besitzt die Eigenschaft, B–Br-Bindungen oxidativ zu addieren und sich als Metallbase an terminale Borylenkomplexe oder Dichlorborylkomplexe zu addieren.<sup>[15,66,71]</sup>

Zu einer Lösung von **61** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde ein Äquivalent  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  gegeben. Bereits nach wenigen Stunden zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein gegenüber dem Edukt hochfeldverschobenes Signal bei 104 ppm an. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weist drei neue Signale bei 92 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$ , 33 ppm (**91**) und 10 ppm für freies  $\text{PCy}_3$  auf. Gemäß NMR-spektroskopischen Befunden hat  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  nach drei Tagen vollständig reagiert, während **61** noch etwa zur Hälfte vorhanden ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch ein weiteres Äquivalent  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  hinzugegeben. Nach fünf Tagen waren keine Edukte mehr NMR-spektroskopisch nachweisbar. Aufgrund des stöchiometrischen Verhältnisses der Edukte lässt sich folgende Reaktionsgleichung formulieren:



**91** wurde analysenrein in Form von gelben, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen mit einer Ausbeute von 27% erhalten, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal für **91** (104 ppm) liegt in dem erwarteten Bereich für  $\mu^3$ -Borylenkomplexe, das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist Multipletts für die Protonen der Cp-Gruppe und der  $\text{PCy}_3$ -Liganden im Verhältnis von 4:66 auf, was für die Bildung von **91** spricht. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale der MeCp-Gruppe, die Kohlenstoffatome der Cy-Gruppen bilden sechs Signale zwischen 34.1 und 27.1 ppm, jedoch wurden die Signale der CO-Liganden nicht gefunden. Die Carbonylschwingungsbanden bei  $\nu = 1829$  und  $1783 \text{ cm}^{-1}$  deuten auf halbverbrückende CO-Liganden hin.<sup>[72]</sup>

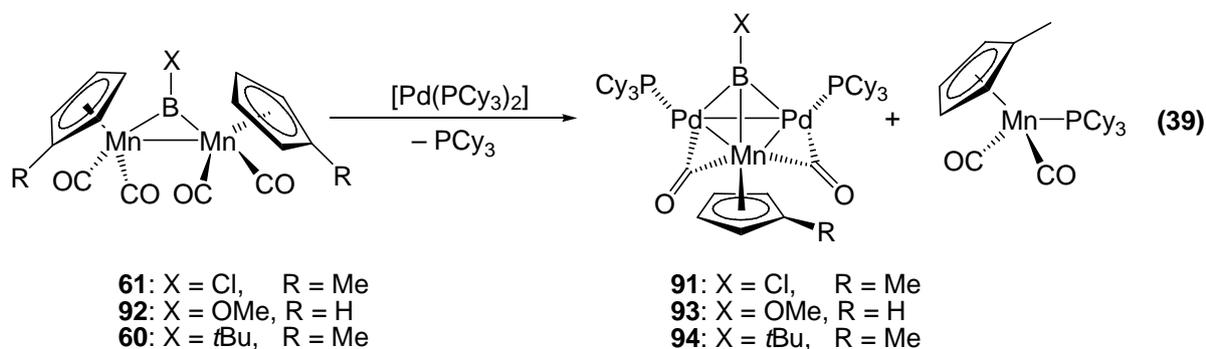


**Bild 19:** Struktur von **91** im Kristall (50% Ellipsoidenwahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

**91** kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* und weist ein gleichschenkliges MnPd<sub>2</sub>-Dreieck [Mn(1)–Pd(1) = 2.6560(5) Å, Mn(1)–Pd(2) = 2.6458(10) Å, Pd(1)–Pd(2) = 2.9625(4) Å] auf, das  $\mu^3$ -artig von der Chlorboryleneinheit überdacht wird. Der B(1)–Mn(1)-Abstand [2.024(4) Å] entspricht dem in **61**, während die B–Pd-Abstände B(1)–Pd(1) [2.031(4) Å] und B(1)–Pd(2) [2.029(4) Å] vergleichbar zu denen in **2** [2.062(4) Å] sind und demnach Metall–Bor-Einfachbindungen anzeigen. Die Mn–Pd-Abstände liegen im Bereich literaturbekannter Mn–Pd-Bindungslängen,<sup>[94]</sup> während der Pd(1)–Pd(2)-Abstand um 0.28 Å länger ist, als der in Clusterverbindungen, die ein zu **91** ähnliches MnPd<sub>2</sub>-Stukturelement mit einem  $\mu^3$ -CO-Liganden aufweisen.<sup>[94]</sup> Somit ist eine Pd–Pd-Bindung vermutlich nicht vorhanden. Die B(1)–Cl(1)-Bindungslänge [1.799(4) Å] ist im Vergleich zu der in **61** [1.767(14) Å] nur leicht verlängert. Die Bindungswinkel O(1)–C(1)–Mn(1) [164.2(3)°] und C(1)–Mn(1)–Pd(1) [53.51(11)°] bzw. O(2)–C(2)–Mn(1) [165.5(3)°] und C(2)–Mn(1)–Pd(2) [52.85(10)°] stimmen mit dem Klassifizierungsschema<sup>[72]</sup> für halbverbrückende Carbonylliganden von Crabtree überein und bestätigen die Befunde des IR-Spektrums.

### 3.5. Umsetzungen weiterer Borylenkomplexe mit [Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; Synthese von $[(\mu^3\text{-}t\text{Bu})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}_2]$ (**94**)

In vergleichbarer Weise zu **61** wurden die Komplexe **59**, **60** und  $[\mu\text{-BOMe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**92**) mit zwei Äquivalenten umgesetzt. **59** zeigte hierbei keine Reaktion. **92** und **60** reagierten vollständig innerhalb von fünf Tagen bzw. drei Wochen mit [Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], wobei ebenfalls die Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$  und PCy<sub>3</sub> beobachtet wurde. Somit lässt sich auf ein ähnliches Verhalten schließen, wie es bereits im Falle von **61** beobachtet wurde.



**93** ist in Lösung nicht stabil und zeigte schon während der Reaktion Anzeichen von Zersetzung. Darüber hinaus wurden durch fraktionierte Kristallisation Gemische von **93** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$  in wechselnden Zusammensetzungen erhalten und **93** konnte nicht

aus dem Produktgemisch isoliert werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt Singulets für die Cp-Gruppe bei 4.38 ppm und die OMe-Gruppe bei 3.74 ppm im Integrationsverhältnis 5:3 an, was auf die Bildung von **93** hindeutet. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal (33 ppm) ist isochron zu dem von **91** und das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal (82 ppm) ist gegenüber dem Eduktsignal zu hohem Feld verschoben.

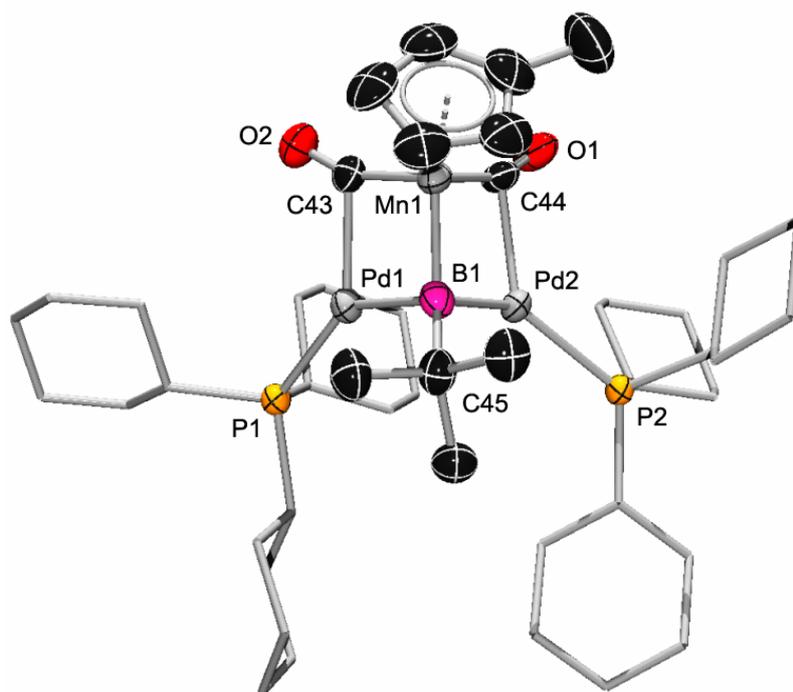
**94** wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Hexan bei  $-35\text{ °C}$  in Form roter Kristalle (Ausbeute 25%) erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weisen eine analoge Struktur wie die von **91** auf, während das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal (27 ppm) um 4 ppm hochfeldverschoben ist im Vergleich zu den Signalen von **91** und **93**. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal (150 ppm) ist um 20 ppm zu hohem Feld verschoben im Vergleich zu dem von **60**, ist jedoch für ein vierfach koordiniertes Boratom aussergewöhnlich entschirmt. Die Carbonylschwingungsbanden bei  $\nu = 1811$  und  $1769\text{ cm}^{-1}$  deuten ebenfalls wie in **91** auf halbverbrückende CO-Liganden hin.

Zur besseren Übersicht sind die wichtigsten spektroskopischen Daten der einzelnen  $\mu^3$ -Borylenkomplexe in Tabelle 1 zusammen gefasst:

**Tabelle 1** Spektroskopische Daten von **91**, **93** und **94**

	<b>Edukt</b> $^{11}\text{B}$ [ppm]	<b>Produkt</b> $^{11}\text{B}$ [ppm]	<b>Produkt</b> $^{31}\text{P}$ [ppm]	<b>Produkt</b> $\nu_{\text{CO}}$ in Lösung	<b>Farbe</b>
<b>X = Cl</b>	131	104	33	1829, 1784 $\text{cm}^{-1}$	orange
<b>X = OMe</b>	98	82	33		orange
<b>X = <i>t</i>Bu</b>	170	150	27	1811, 1769 $\text{cm}^{-1}$	dunkelrot

Im Vergleich der spektroskopischen Daten des Chlorborylenkomplexes **91** mit dem *t*Bu-Borylenkomplex **94** fällt auf, dass die Komplexe eine unterschiedliche Farbe haben und die Carbonylschwingungsbanden von **94** um  $\Delta\nu = 18\text{ cm}^{-1}$  gegenüber denen von **91** rotverschoben sind.



**Bild 20:** Struktur von **94** im Kristall (50% Ellipsoidenwahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Cy-Kohlenstoffatome sind nicht dargestellt.

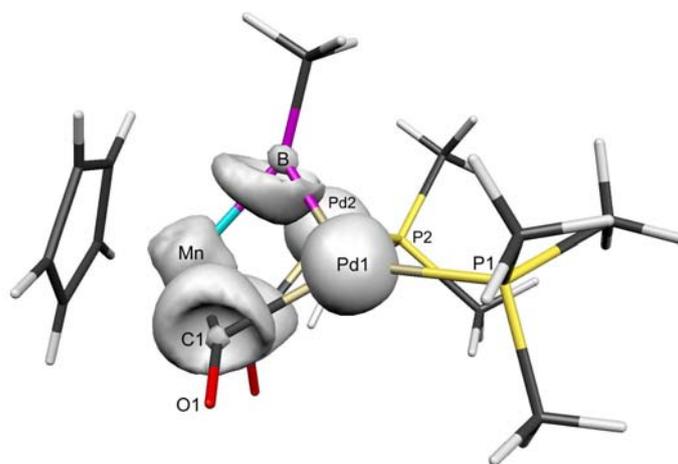
**94** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Atomabstände der Seitenfläche  $BPd_2$  unterscheiden sich signifikant von denen in **91**. Während die Atomabstände  $Mn(1)-Pd(1)$  [2.6426(10) Å],  $Mn(1)-Pd(2)$  [2.6458(10) Å] und  $B(1)-Mn(1)$  [1.987(7) Å] mit denen von **91** übereinstimmen, sind die B–Pd-Abstände  $B(1)-Pd(1)$  [2.144(7) Å] und  $B(1)-Pd(2)$  [2.128(8) Å] um 0.10 Å länger. Der  $Pd(1)-Pd(2)$ -Abstand [2.8423(7) Å] ist etwa 0.12 Å kürzer als der in **91**, jedoch 0.16 Å länger als für berichtete  $MnPd_2$ -Clusterverbindungen.<sup>[94]</sup> Somit ist eine Pd–Pd-Bindung ebenfalls vermutlich nicht vorhanden. Die  $B(1)-C(45)$ -Bindungslänge [1.601(11) Å] stimmt mit der in **85** überein. Die Bindungswinkel  $O(1)-C(43)-Mn(1)$  [158.9(5)°] und  $O(2)-C(44)-Mn(1)$  [160.1(5)°] sind um 5° kleiner als in **91**.

Bereits im chemischen Verhalten von **60** und **61** gegenüber  $PCy_3$  (vgl. Seite 43) wurden signifikante Unterschiede festgestellt. Ebenfalls zeigen sich in der Farbe sowie spektroskopischen und strukturellen Daten der entsprechenden  $\mu^3$ -Borylenkomplexe **91** und **94** deutliche Abweichungen.

**91**, **93** und **94** sind die ersten Beispiele für heterometallische  $\mu^3$ -Borylenkomplexe. Mit dem *t*Bu-Borylenliganden ist es erstmals gelungen, denselben Borylenliganden terminal,

verbrückend und überdachend an Übergangsmetalle zu koordinieren und strukturell zu charakterisieren.

Der Formalismus des Elektronenzählens (jedes der Fragmente  $\{t\text{BuB}\}$ ,  $\{\text{Cy}_3\text{PPd}\}$ <sup>[95]</sup> und  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}$  trägt zwei Elektronen zum Clustergerüst bei) ist in Übereinstimmung mit einem Metalloran, das zwei Elektronen weniger aufweist als eine *closo*-Verbindung (d. h. *hypercloso*). DFT-Rechnungen<sup>[96]</sup> lassen allerdings auf eine stärker lokalisierte Beschreibung der Bindungsverhältnisse schließen. NBO-Rechnungen weisen auf eine relativ starke kovalente Mn–B-Bindung (WBI = 0.8) und etwas schwächere Pd–B-Wechselwirkungen hin (WBI = 0.42 und 0.48). Eine Pd–Pd-Bindung (WBI = 0.05) ist jedoch fast nicht existent, was mit dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse übereinstimmt.



**Bild 21:** ELF=0.6-Graph der Modellsubstanz **94**. Die ELF-Beiträge der Ligandatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen

Diese Beschreibung wird auch durch ELF-Rechnungen gestützt, die zwei verschmolzene Bassins zwischen dem Bor- und dem Manganzentrum anzeigen, die ebenfalls beide Palladiumatome beeinflussen und somit zwei (3c-2e-)Mn–B–Pd-Bindungen entsprechen (Bild 21). Weiterhin werden keine Bassins oberhalb der Dreiecksflächen der zentralen  $\{\text{BMnPd}_2\}$ -Einheit gefunden, wie sie bei einem typischen Metallorancluster zu erwarten sind. Diese Beschreibung erinnert an die Bindungssituation in Metallbasen-stabilisierten Amino- und Metalloborylenkomplexen. Im Gegensatz zu diesen  $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}$ - bzw.  $\{(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ -substituierten Borylenen ist es jedoch zum ersten Mal gelungen, zwei Metallbasen an das Boratom zu koordinieren.

### 3.6. Umsetzungen von $[\mu\text{-B}t\text{Bu}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ (**60**) und von $[\mu\text{-BCl}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ (**61**) mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

Nachdem die Reaktionen im Falle von **60** und **61** mit  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  erfolgreich waren, wurde die Reaktivität des schwereren Homologen  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  überprüft. Die entsprechenden Reaktionen wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von **91** und **94** beschrieben durchgeführt.  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigen eine langsame Zersetzung beider Edukte im Verlauf von mehreren Wochen an. Es werden keine Signale gefunden, die auf die Entstehung einer zu **91** und **94** analogen Platinverbindung schließen lassen.

## 4. Verhalten von $[\mu\text{-BCl}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ (**61**) gegenüber Reduktionsmitteln

Die Reaktion von Halogenboranen mit Alkalimetallen liefert verschiedene Ergebnisse: Durch Reduktion von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  mit Natrium in Toluol lässt sich  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  gewinnen.<sup>[97]</sup> Infolge einer Ein-Elektronen-Übertragung und reduktiver Eliminierung des Chloridions bilden sich Borradikale, die miteinander unter Ausbildung einer B–B-Bindung reagieren. Die Reaktion des Dihalogenborans  $t\text{BuBF}_2$  mit Na/K-Legierung in Pentan bildet Tetra-*tert*-butyltetraboratetrahedran  $\text{B}_4t\text{Bu}_4$ , wobei als Intermediat eine Diboran(2)verbindung  $t\text{BuB}=\text{B}t\text{Bu}$  vermutet wird.<sup>[98]</sup> Erst kürzlich konnte durch Reduktion eines Bromborans, welches einen ähnlichen Grundkörper wie ein Arduengo-Carben<sup>[99]</sup> besitzt, mit Lithiumnaphtalid in DME ein Borylanion durch eine Zwei-Elektronen-Übertragung dargestellt werden.<sup>[100]</sup> Auf Grund der Stabilität des  $\text{Mn}_2\text{B}$ -Gerüsts eignet sich **61** als Edukt für Reduktionsversuche. Im Folgenden wird das Verhalten von **61** gegenüber Lithium als Reduktionsmittel untersucht.

### 4.1. Umsetzung von $[\mu\text{-BCl}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ (**61**) mit Lithium in Toluol

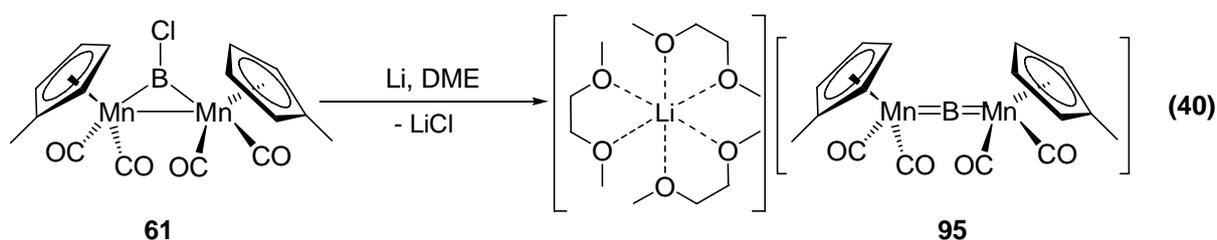
Eine Lösung von **61** in Toluol wurde mit Lithiumpulver versetzt und bei RT gelagert. Wiederholte  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchungen der Reaktionslösung zeigten lediglich ein abnehmendes Eduktsignal bei 131 ppm. Es werden keine Hinweise erhalten, die auf ein Kupplungsprodukt analog der Bildung vom  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  aus  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  hindeuten.

### 4.2. Darstellung von $[\text{Li}(\text{DME})_3][\mu\text{-B}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ (**95**)

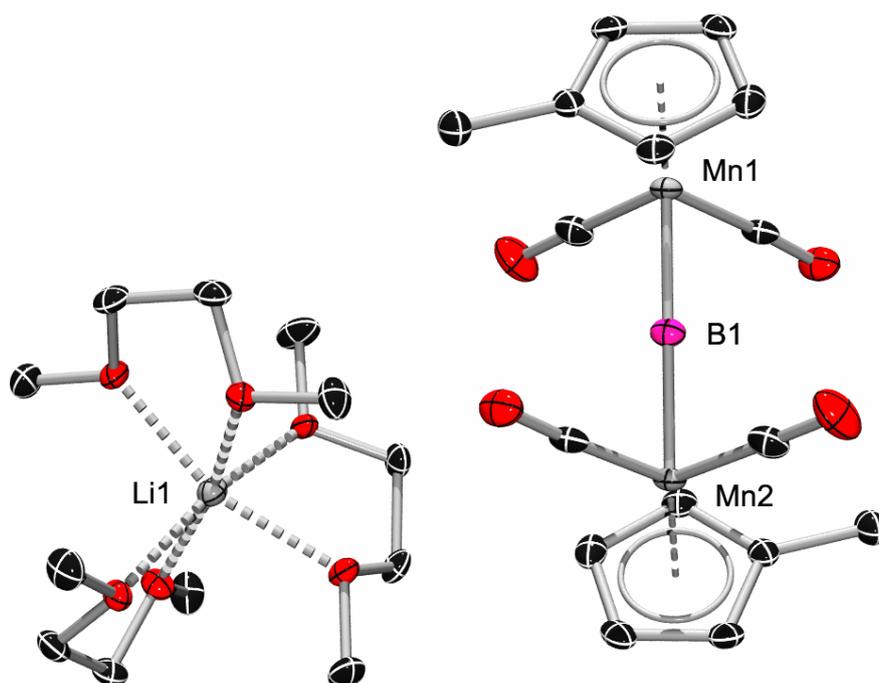
Nachdem **61** mit Lithium in Toluol unter Zersetzung reagiert, wurde die Reaktion in DME als Lösungsmittel durchgeführt. DME ist ein koordinierendes Lösungsmittel und kann im Falle

der Bildung eines Borylanions das Gegenion  $\text{Li}^+$  stabilisieren. Dies wurde bei der Bildung des oben beschriebenen Borylanions, sowie bei Lithiumdisileniden<sup>[101]</sup> bereits beobachtet.

Eine Lösung von **61** in DME wurde mit Lithiumpulver bei RT gerührt. Innerhalb von einer halben Stunde weist das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein neues, tieffeldverschobenes Signal bei 196 ppm auf, das auf die Bildung eines neuen Produktes hinweist und eine ähnliche Verschiebung besitzt wie die der Metallaborylenekomplexe **40** und **41**. Nach 12 Stunden änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von rot nach orange und NMR-spektroskopisch wurde kein Edukt mehr nachgewiesen. Nach Aufarbeitung wurde ein orangener Feststoff kristallisiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben neuen Signalen bei 4.77, 4.69 und 2.16 ppm für die  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})$ -Gruppe weitere Signale bei 3.12 und 3.04 ppm an, die koordinierten DME-Molekülen zugeordnet werden können. Das Integrationsverhältnis  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{:DME} = 2\text{:}3$  deutet auf ein Solvens-getrenntes Ionenpaar hin. Im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei  $-1.83$  ppm gefunden, das das Vorhandensein von Lithium bestätigt. Das IR-Spektrum weist drei CO-Banden bei  $\nu = 1911, 1881$  und  $1831\text{ cm}^{-1}$  auf. Im Gegensatz zu den verbrückten Borylenkomplexen **64**, **65** und **85** findet man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **95** nur ein Signal für CO, was auf die Bildung einer Verbindung mit höherer Symmetrie hindeutet.



Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Bildung eines Solvens-getrennten Ionenpaares. **95** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und zeigt ein Lithiumatom, an das drei DME-Moleküle koordiniert sind, sowie ein lineares Borylenanion.



**Bild 22:** Struktur von **95** im Kristall (50% Ellipsoidenwahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Der Mn(1)–B(1)–Mn(2)-Winkel [176.11(9) °] weist auf eine lineare Anordnung der drei Atome hin. Die beiden Mn–B-Abstände Mn(1)–B(1) [1.8812(14) Å] und Mn(2)–B(1) [1.8809(14) Å] sind länger, als der Mn–B-Abstand in dem terminalen *t*Bu-Borylenkomplex **86** [1.809(9) Å], jedoch kürzer als in dem kationischen Borylenkomplex [ $\mu$ -B{Mn(CO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>][BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>]<sup>[102]</sup> [1.9095(4) Å] (**96**). Daher kann von zwei Mehrfachbindungen zum Boratom hin ausgegangen werden.

Mit **95** wurde erstmalig ein anionischer Borylenkomplex erhalten.

#### IV Reaktivität des terminalen Alkylborylenkomplexes [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}t\text{Bu}$ ] (**86**)

In diesem Kapitel wird auf die Reaktivität von **86** eingegangen. Als zentrales Element wurde die Mn–B-Bindung betrachtet, die wegen dem Fehlen eines  $\pi$ -Donorliganden am Bor deutlich reaktiver sein sollte als in entsprechenden terminalen Aminoborylenkomplexen. In Betracht gezogen wurde die Addition koordinativ ungesättigter Übergangsmetallkomplexe an die Mn–B-Bindung sowie die 1,2-Addition polarer Substanzen und die Reaktivität gegenüber Doppelbindungen. Weiterhin wurde versucht, den Borylenliganden photochemisch auf Alkine zu übertragen.

Die Vorversuche wurden mit dem aus der Reaktion von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  mit  $\text{B}_2(\text{tBu})_2\text{Cl}_2$  erhaltenen Gemisch aus **85** und **86** durchgeführt. **86** ist reaktiver und reagiert als erstes mit zugegebenen Reagenzien. Aufgrund der einfachen Signalstruktur der  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Gruppe und der *t*Bu-Gruppe können auftretende Produkte im  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum schnell identifiziert werden. Häufige Nebenprodukte sind Cymantren ( $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 3.88 ppm) und *t*Bu-Boroxin ( $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1.07 ppm,  $^{11}\text{B-NMR}$ : 33 ppm).

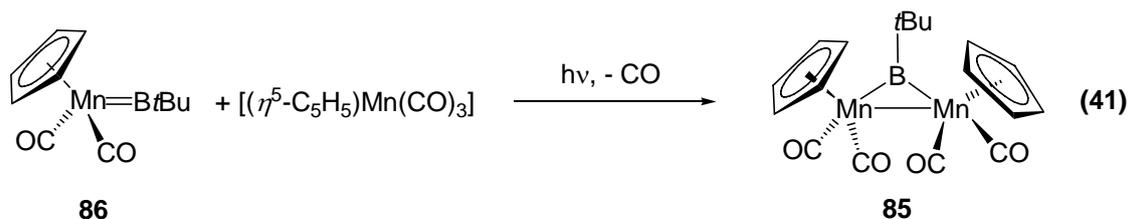
## 1. Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen

### 1.1. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) in Abwesenheit anderer Substanzen

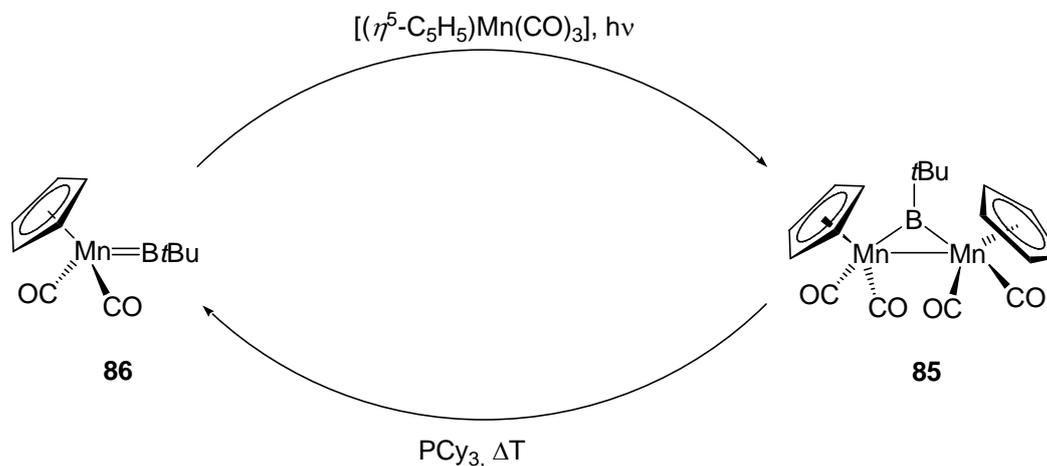
Um im Vorfeld aufzuklären wie sich **86** gegenüber UV-Licht verhält, wurde eine Lösung von **86** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT bestrahlt. Innerhalb von 50 Minuten änderte sich die Farbe der Lösung von blassgelb nach hellrot. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt an, dass **86** noch zu mehr als 90% vorhanden ist, die restlichen zehn Prozent entfallen auf **85** und *t*Bu-Boroxin. **86** verhält sich also gegenüber UV-Licht weitgehend inert und kann in Gegenwart von Komplexen, die photochemisch leicht Liganden verlieren, bestrahlt werden.

### 1.2. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) in Gegenwart von Cymantren

Bei Bestrahlung mit UV-Licht spaltet Cymantren einen CO-Liganden ab. Das erzeugte, koordinativ ungesättigte  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragment ist reaktiv und kann mit Liganden, wie z.B. Phosphanen, reagieren<sup>[83]</sup> oder reaktive Bindungen, wie z.B. die Si-H-Bindung in  $\text{MePh}_2\text{SiH}$ , addieren.<sup>[103]</sup> Eine Lösung von **86** und Cymantren in Toluol wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  bestrahlt. Innerhalb von 20 Minuten änderte sich die Farbe von gelb nach tiefrot. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein neues Signal bei 170 ppm an, das auf die Bildung von **85** hinweist.



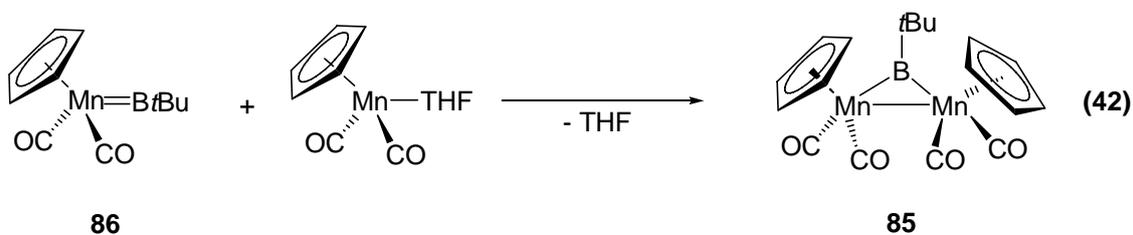
Diese Beobachtung stützt den auf Seite 38 postulierten Reaktionsmechanismus. Weiterhin ist es das erste Beispiel in der Borylenchemie, dass durch die Wahl der Reaktionsbedingungen ein terminaler und ein verbrückter Borylenkomplex wechselseitig ineinander überführt werden können (Bild 23).



**Bild 23:** Wechselseitige Überführung von **85** und **86**

### 1.3. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})]$

Um zu kontrollieren, ob die Reaktion von **86** zu **85** auch unter thermischen Bedingungen abläuft, wurde **86** mit dem Cymantrenderivat  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})]$  umgesetzt, das durch Photolyse von Cymantren in THF hergestellt wurde.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})]$  enthält mit THF einen labil gebundenen Liganden, der wieder abgespalten werden kann und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$  bildet.<sup>[104]</sup> Nach Zugabe der Lösung zu **86** zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein Signal bei 170 ppm an, das auf die Bildung von **85** hindeutet.



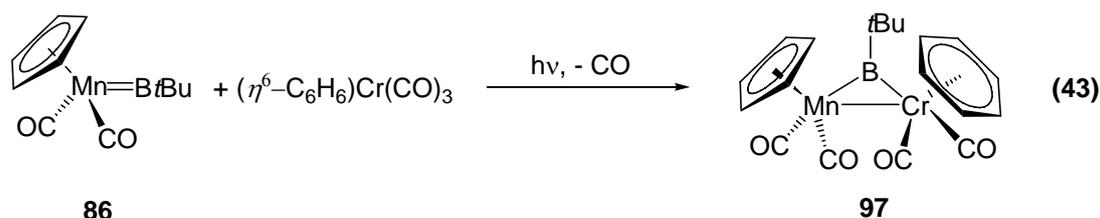
**85** lässt sich also auch unter thermischen Bedingungen aus **86** erhalten.

#### 1.4. Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}t\text{Bu}]$ (**86**) in Gegenwart von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$

Nachdem Reaktion in Falle von Cymantren erfolgreich war, wurden weitere Fragmente auf ihre Reaktivität hin überprüft. Das  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment ist hierfür geeignet, da Wolfram, wie das Beispiel von **45** zeigt, stabile heterodinukleare Borylenkomplexe bildet. Eine Lösung von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$  und **86** im Verhältnis 1.2 : 1 wurde sowohl thermisch bei 90 °C als auch photolytisch bei -30 °C zur Reaktion gebracht. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen in beiden Fällen nach 30 Minuten keine Signale an, die auf die Bildung eines heterodinuklearen Komplexes, dessen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal gegenüber **86** zu tiefem Feld verschoben sein sollte, schließen lassen. Im ersteren Fall ist ein neues Signal bei 24 ppm, im letzteren Fall ein neues Signal bei 33 ppm zu beobachten, die beide auf Zersetzungsprodukte hindeuten.

#### 1.5. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}t\text{Bu}]$ (**86**) in Gegenwart von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$

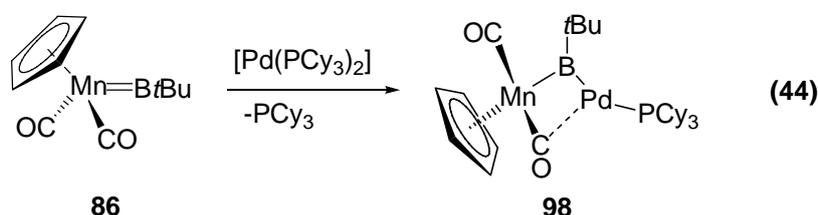
Das zu Cymantren isoelektronische  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  kann ebenso wie Cymantren photochemisch einen CO-Liganden verlieren und einen koordinativ ungesättigten 16-VE-Komplex bilden. Bestrahlen einer Lösung von äquimolaren Mengen **86** und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  bei RT in Benzol führte innerhalb weniger Minuten zu einer Farbänderung von gelb nach grün. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nach 30 Minuten zum einen ein gegenüber **86** tieffeldverschobenes, neues Signal bei 172 ppm, zum anderen auch ein Signal bei 33 ppm an, das auf die Bildung von *t*Bu-Boroxin hinweist. Nach insgesamt 90 Minuten Photolyse wurde nach Aufarbeitung aus Hexan bei -35 °C ein Feststoff kristallisiert, der aus Cymantren,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  und  $[\mu\text{-B}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\}]$  (**97**) im Verhältnis 2:4:1 besteht.



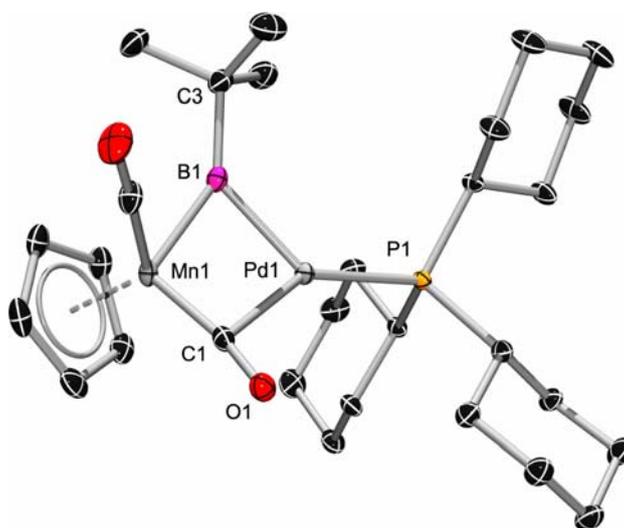
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Feststoffes zeigt neben den Signalen für Cymantren (3.88 ppm) und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (4.30 ppm) Signale für **97** bei 4.78, 4.40 und 1.42 ppm im Verhältnis 5:6:9 an. Die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Verschiebung von **97** bei 172 ppm liegt im erwarteten Bereich für einen verbrückten *t*Bu-Borylenkomplex. Die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von **97** ist noch nicht gelungen.

### 1.6. Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Mn}\}\mu\text{-B}(\text{tBu})(\mu\text{-CO})\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}\}$ (**98**)

Analog der Bildung basenstabilisierter terminaler Aminoborylenkomplexe wurde zu einer Lösung von **86** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ein Äquivalent  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  hinzugegeben. Sofort nach der Zusammengabe änderte sich die Farbe der Lösung von blassgelb nach hellgelb. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neue Signale bei 4.49 ppm und 1.34 ppm für die Protonen der  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ - bzw. *t*Bu-Gruppe an. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum weist ein neues, breites Signal bei 151 ppm auf. Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum werden zwei neue Signale bei 31 ppm für **98** und 10 ppm für freies  $\text{PCy}_3$  gefunden. Es werden keine Signale der Edukte gefunden, die NMR-Daten stehen folglich im Einklang mit der Addition von einem  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$ -Fragment an **86**.



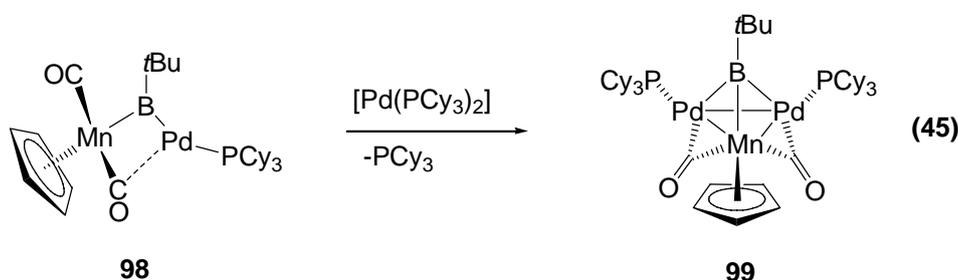
Nach Aufarbeitung wurde **98** bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  aus Hexan analysenrein in Form gelber Kristalle isoliert (70% Ausbeute), die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



**Bild 24:** Struktur von **98** im Kristall (50% Ellipsoidenwahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

**98** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die B(1)–Mn(1)-Bindungslänge [1.9237(18) Å] ist deutlich verlängert (0.12 Å) im Vergleich zu **86** und der B(1)–Pd(1)-Abstand [2.0359(18) Å] fällt in den erwarteten Bereich für heterodinuklear verbrückte Borylenkomplexe.<sup>[105]</sup> Ein CO-Ligand ist nach dem Klassifizierungsschema von Crabtree<sup>[72]</sup> halbverbrückend [Mn(1)–C(1)–O(1) = 169.23(13)°, Pd(1)–Mn(1)–C(1) = 58.14(5)°], was mit den Werten für die Carbonylschwingungsbanden bei  $\nu = 1906$  und  $1818 \text{ cm}^{-1}$  übereinstimmt. Der *t*Bu-Borylenligand kann aufgrund der beiden relevanten Winkel Mn(1)–B(1)–C(3) [146.05(13)°] und Pd(1)–Mn(1)–B(1) [51.08(5)°] und dem Vergleich mit literaturbekannten Werten ebenfalls als halbverbrückend klassifiziert werden.<sup>[105]</sup>

**98** ist in Lösung nicht stabil und zerfällt im Verlauf mehrerer Tage, wobei sich folgende Zerfallsprodukte NMR-spektroskopisch nachweisen lassen:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$  und  $[(\mu^3\text{-B}t\text{Bu})\{\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{Pd(\text{PCy}_3)\}_2\}]$  (**99**). Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents  $[Pd(\text{PCy}_3)_2]$  zu einer Lösung von **98** addierte sich gezielt ein weiteres  $[Pd(\text{PCy}_3)]$ -Fragment an **98** in wenigen Tagen unter Bildung von **99**:

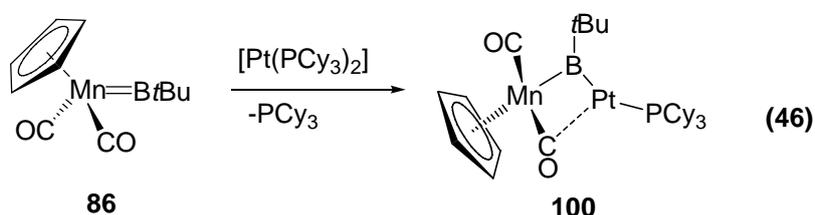


**99** kann durch Vergleich mit relevanten NMR-Daten der methylsubstituierten Verbindung **94** anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals bei 27 ppm (**94**: 27 ppm) und des Signals der *t*Bu-Gruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 1.65 ppm (**94**: 1.65 ppm) identifiziert werden. Trotz der Erweiterung der Koordinationszahl des Boratoms von drei auf vier sind die beiden Verbindungen **98** und **99** isochron bezüglich ihrer  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung.

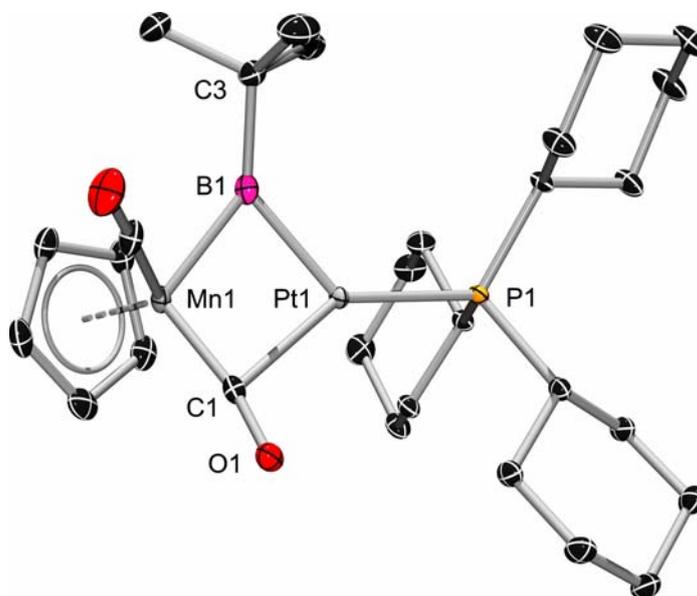
### 1.7. Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Mn}\}\{\mu\text{-B}t\text{Bu}\}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}_2\}$ (**100**)

Die gesteigerte Reaktivität des terminalen Komplexes gegenüber dem verbrückten Komplexes zeigte sich am Verhalten gegenüber  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ . Während **60** nicht mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  reagiert (vgl. Seite 50), reagierte **86** sofort mit einem Äquivalent  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  unter Bildung von

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Mn}\}(\mu\text{-B}t\text{Bu})(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}_2]$  (**100**). Nach Aufarbeitung analog zu der von **98** wurden gelbe Kristalle analysenrein mit einer Ausbeute von 61% erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist Singulets bei 4.52 ppm für die Cp-Gruppe und 1.37 ppm für die *t*Bu-Gruppe und ein Multiplett für die Protonen der Cy-Gruppen im Verhältnis 5:9:33 auf, was für die Addition eines  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)]$ -Fragments an **86** spricht. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei 143 ppm auf, das nur geringfügig von dem Signal für **86** (144 ppm) abweicht. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei 68.6 ppm mit den  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 4443 \text{ Hz}$ ) beobachtet. Die Carbonylschwingungsbanden ( $\nu = 1904, 1805 \text{ cm}^{-1}$ ) deuten wie in **100** auf einen halbverbrückenden CO-Liganden hin.



**100** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und ist isostrukturell zu **96**.



**Bild 25:** Struktur von **100** im Kristall (50% Ellipsoidenwahrscheinlichkeit). Wasserstoff-atome sind nicht dargestellt.

Der Mn(1)–B(1)-Abstand [1.953(2) Å] und der B(1)–Pt(1)-Abstand [1.998(2) Å] befinden sich im erwarteten Bereich für halbverbrückte Borylenkomplexe. Ein CO-Ligand und der *t*Bu-

Borylenligand sind durch den Vergleich der relevanten Winkel  $[\text{Mn}(1)\text{-C}(1)\text{-O}(1) = 168.81(16)^\circ$ ,  $\text{Mn}(1)\text{-B}(1)\text{-C}(3) = 143.46(15)^\circ$ ,  $\text{Pt}(1)\text{-Mn}(1)\text{-B}(1) = 49.96(6)^\circ$ ,  $\text{Pt}(1)\text{-Mn}(1)\text{-C}(1) = 59.46(6)^\circ]$  mit **98** ebenfalls als halbverbrückend einzuordnen.

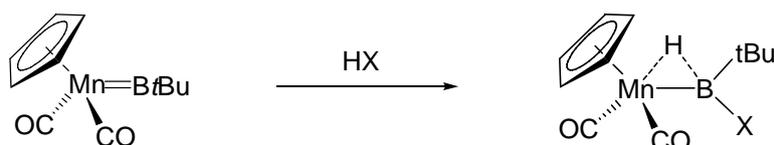
## 2. Versuche zur photolytischen Übertragung des Borylenliganden auf Alkine

Der photolytische Borylenttransfer des Bis(trimethylsilyl)amino-Borylens von den Aminoborylenkomplexen **37** und **38** auf andere Übergangsmetallkomplexe oder Alkine ist eine inzwischen etablierte Methode. In analoger Verfahrensweise wurde versucht, den *t*Bu-Borylenliganden auf Bis(trimethylsilyl)acetylen unter Bildung eines 1-*tert*-Butylborirens zu übertragen. Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden bereits auf anderen Reaktionswegen erhalten.<sup>[106]</sup>

Eine Lösung von **86** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde mit einem fünffachen Überschuss an Bis(trimethylsilyl)acetylen bei  $5^\circ\text{C}$  bestrahlt.  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrollen nach einer und 2,5 Stunden zeigen lediglich die Bildung von *t*Bu-Boroxin an. Da die Reaktion nicht erfolgreich war, wurde obige Reaktion in THF als Lösungsmittel durchgeführt, das die Koordinationsstelle von photochemisch abgespaltenen CO besetzen kann, selbst aber labil gebunden ist und die Koordination des Alkins an das Mangan ermöglichen kann. Somit könnte ein intramolekularer Borylenttransfer stattfinden. Zusätzlich wurde ein 20 facher Überschuss an Alkin gewählt. Sofort nach Bestrahlen bei RT trat Gasentwicklung ein. Nach 15 Minuten ist im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ausschließlich ein Signal bei 33 ppm zu beobachten, das auf die Bildung von *t*Bu-Boroxin hindeutet.

## 3. Versuche zur 1,2-dipolaren Addition an die Mn–B-Bindung

1,2-dipolare Additionen an Metall–Bor-Doppelbindungen sind in der Literatur bislang nicht beschrieben.

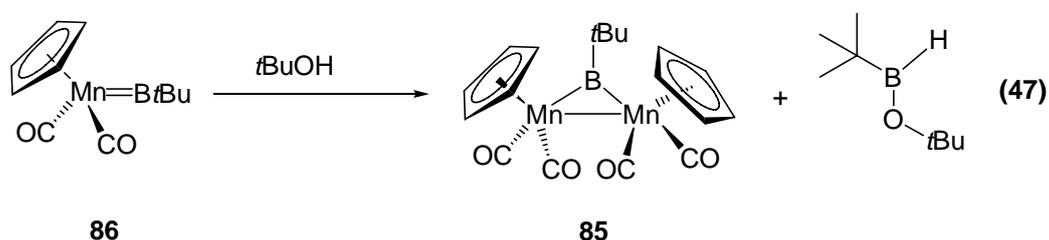


**Bild 26:** 1,2-dipolare Addition an die Mn–B-Bindung

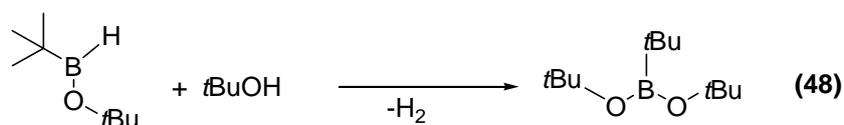
Eine Addition von polaren Element-Wasserstoff-Bindungen, die z.B. in Alkoholen oder Aminen vorliegen, wurde in Betracht gezogen. Das erwartete Produkt wäre ähnlich gebaut wie der Silylborylkomplex **13**. Das Wasserstoffatom könnte analog zu **13** eine Mn–H–B-Bücke in Form einer 3c-2e-Bindung bilden und das Borzentrum dadurch weiter stabilisieren (Bild 26).

### 3.1. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) mit *tert*-Butanol

**86** wurde mit einem Äquivalent *t*BuOH umgesetzt, welches in Form einer einprozentigen Maßlösung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zugegeben wurde. Nach 16 Stunden zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum die Bildung mehrerer Produkte an. Neben dem verbrückten Komplex **85** und *t*Bu-Boroxin finden sich weitere Signale bei 47.5 ppm (d,  $^1J_{\text{B-H}} = 128$  Hz) und bei 28.5 ppm. Zusätzlich wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Bildung von Cymantren festgestellt. Die verschiedenen Produkte können durch den Reaktionsablauf erklärt werden: Im ersten Schritt greift der Alkohol nucleophil am Boratom an. Statt der 1,2-dipolaren Addition tritt vermutlich Alkoholyse unter Bildung von *t*BuB(H)O*t*Bu auf, das übrige  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragment kann sich an die Mn–B-Bindung addieren, was die Bildung von **85** erklärt.



Die  $^1\text{H}$ - ge- und entkoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigen ein Signal bei 47.5 ppm an, das eindeutig einem Boratom, an das ein Wasserstoffatom gebunden ist, zuzuordnen ist. Der Vergleich mit den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von Thexyl(*tert*-butoxy)boran<sup>[107]</sup> (48 ppm, d,  $^1J_{\text{B-H}} = 126$  Hz) ist ein starkes Indiz für die Bildung von *t*BuB(H)O*t*Bu. Das entstandene Boran *t*BuB(H)O*t*Bu ist empfindlich gegenüber protischen Reagenzien und kann mit vorhandenem Alkohol unter Bildung eines Boronsäureesters reagieren.



Auf die Entstehung des Boronsäureesters ( $^{11}\text{B}$ -NMR: 28.5 ppm) lässt sich durch den Vergleich der chemischen Verschiebung ähnlicher Verbindungen, wie z.B. *t*BuB(O*i*Pr)<sub>2</sub><sup>[108]</sup>

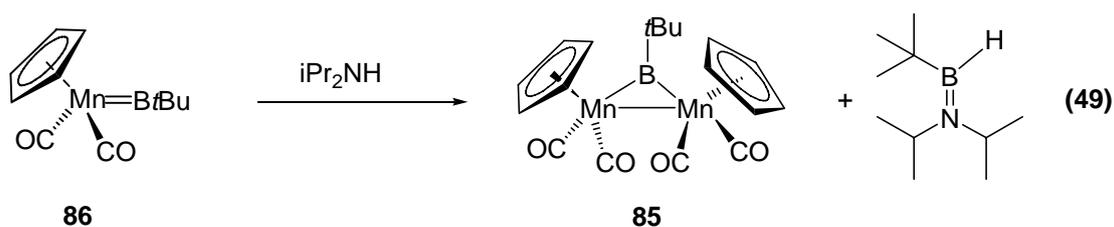
( $^{11}\text{B}$ -NMR: 29 ppm) schließen. Die Bildung von Cymantren und *t*Bu-Boroxin deutet auf Zersetzungsreaktionen während des Reaktionsablaufs hin.

### 3.2. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}t\text{Bu}]$ (**86**) mit Phenol

Phenol sollte durch das im Vergleich zu dem aliphatischen Alkohol acideren Wasserstoffatom deutlich reaktiver sein. Bereits der Vorversuch mit dem Gemisch aus **85** und **86** zeigte nicht die Bildung eines Borans an, es wurde nur die Bildung eines Boronsäureesters anhand der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von 30 ppm beobachtet.

### 3.3. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}t\text{Bu}]$ (**86**) mit Diisopropylamin

Die Umsetzung von *i*Pr<sub>2</sub>NH mit **86** führte ebenfalls zur Bildung eines Borans:



Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Bildung von **85**, *t*Bu-Boroxin und bei 42.5 ppm (d,  $^1J_{\text{B-H}} = 128$  Hz) *t*BuB(H)NiPr<sub>2</sub> an. Die Verschiebung stimmt mit literaturbekannten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von *t*BuB(H)NiPr<sub>2</sub> überein.<sup>[109]</sup> Ebenso wie bei der Umsetzung von **86** mit *t*BuOH bilden sich Cymantren und *t*Bu-Boroxin, was auf Zersetzungsreaktionen während des Reaktionsablaufs hindeutet. *t*BuB(H)NiPr<sub>2</sub> konnte aus dem Reaktionsansatz nicht isoliert werden.

### 3.4. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}t\text{Bu}]$ (**86**) mit Isopropylmercaptan

Als weiterer Reaktionspartner wurde *i*PrSH verwendet, welches aufgrund der verringerten S–H-Bindungspolarität weniger reaktiv sein sollte. Nach Zugabe einer Maßlösung von *i*PrSH in Toluol zu dem Gemisch aus **85** und **86** wurden im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nach einem Tag ein Signal bei 33 ppm und ein in der Intensität schwächeres Signal für **86** beobachtet. Anzeichen eines Borans bzw. eines dem Boroxin analogen Bor-Schwefel-Sechsrings wurden nicht beobachtet.

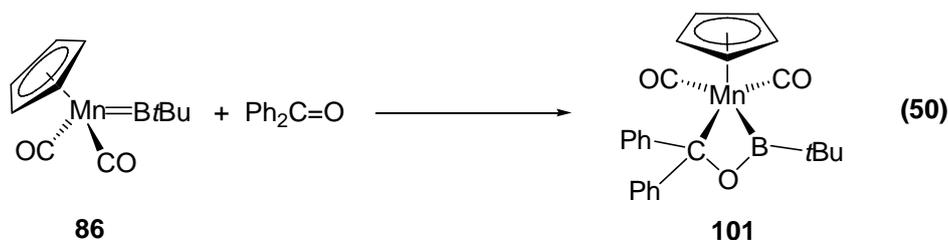
#### 4. Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}t\text{Bu}]$ (**86**) mit Doppelbindungssystemen

[2+2]-Cycloadditionen an Metall–Bor-Doppelbindungen sind in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Hingegen sind [2+2]-Cycloadditionen bei Carbenkomplexen und Olefinen gut untersuchte Reaktionen. Die Olefinmetathese hat breite industrielle Anwendung gefunden und wurde 2005 mit dem Nobelpreis für Chemie bedacht. Metathesereaktionen von Borylenkomplexen sind erst seit 2005 bekannt; Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus belegen einen Additions/Substitutionsmechanismus.<sup>[56]</sup>

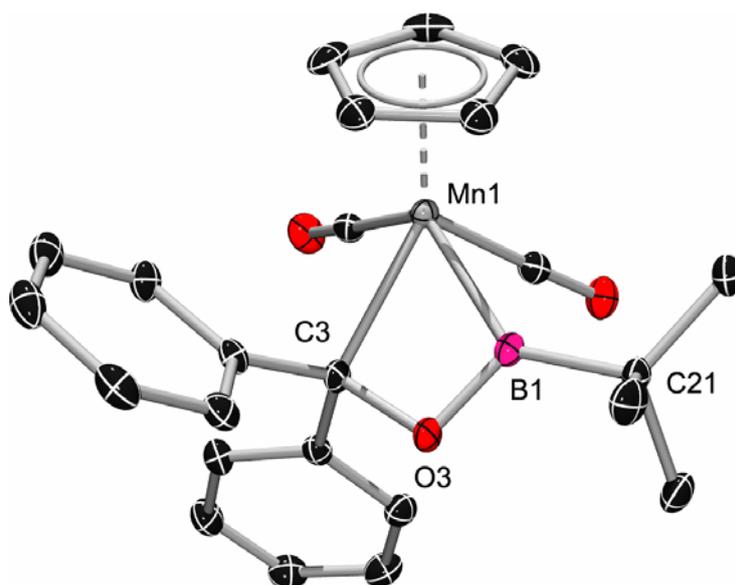
Wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt, kann eine Verbindung mit einem freien Elektronenpaar an das Lewis-acide Boratom angreifen und Folgereaktionen eingehen. Im Folgenden wurde das Verhalten von **86** gegenüber Doppelbindungssystemen, die Atome mit freien Elektronenpaaren tragen, untersucht. Mögliche Reaktionen wären [2+2]-Cycloaddition, Adduktbildung oder die Abstraktion des Borylenliganden.

##### 4.1. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{OC}(\text{Ph}_2)\}]$ (**101**)

Zu einer Lösung des Gemisches aus **85** und **86** in Toluol wurde Benzophenon gegeben. Die <sup>11</sup>B-NMR-Reaktionskontrolle zeigt bei 72 ppm die Bildung eines neuen Produktes an, dessen Signal zu hohem Feld gegenüber dem von **86** verschoben ist und auf ein dreifach koordiniertes Boratom hindeutet. Aufgrund der –im Gegensatz zu **85** und **86**– schlechten Löslichkeit von **101** in Toluol wurde **101** durch Lagerung bei –35 °C in Form gelber Kristalle analysenrein erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. NMR-Daten und Elementaranalyse stimmen mit einem Reaktionsprodukt von **86** und Benzophenon überein. Die Carbonylschwingungsbanden bei  $\nu = 1988$  und  $1906\text{ cm}^{-1}$  sind blauverschoben gegenüber den Banden von **86** und ähneln denen des Silylborylkomplexes **13** ( $\nu = 1975, 1914\text{ cm}^{-1}$ ). Ein entsprechendes Addukt würde eine deutliche Rotverschiebung durch schlechtere  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften des Borylenliganden verursachen. Diese Verhältnisse sind für den kationischen Borylenkomplex **51** und seinem Basenaddukt **78** bereits beschrieben worden. Daher kann die Bildung eines [2+2]-Cycloadditionsproduktes angenommen werden.



Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt diese Vermutung:



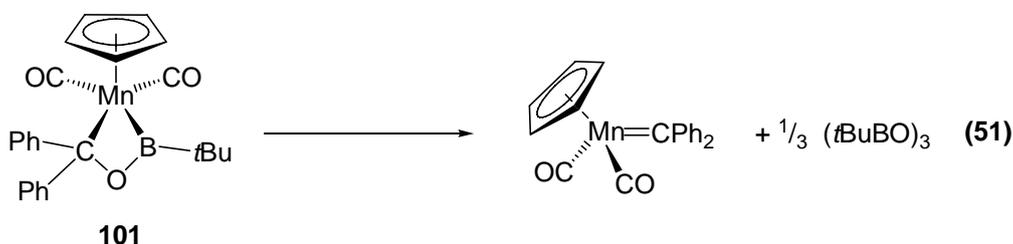
**Bild 27:** Struktur von **101** in Kristall (50% Ellipsoidenwahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

**101** kristallisiert in der Raumgruppe  $Pna2_1$ . Die Mn(1)–B(1)-Bindungslänge [2.1274(16) Å] entspricht der in dem Silylborylkomplex **13**, der Mn(1)–C(3)-Abstand [2.1791(13) Å] dem in [(OC)<sub>5</sub>Mn( $\eta^1$ -C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)] [2.2472(15) Å].<sup>[110]</sup> Beide Bindungslängen liegen also im Bereich von Einfachbindungen. Der B(1)–O(1)-Abstand [1.3478(19) Å] und der C(3)–O(3)-Abstand [1.4655(15) Å] zeigen keine besonderen Auffälligkeiten. Der zentrale Vierring weist einen spitzen C(3)–Mn(1)–B(1)-Winkel von 59.70(6)° auf, während die drei übrigen Winkel [Mn(1)–C(3)–O(3) = 97.22(8)°, C(3)–O(3)–B(1) = 99.20(10)°, O(3)–B(1)–Mn(1) = 103.67(10)°] im Bereich von 100° liegen. Die Innenwinkelsumme des Mn(1)–B(1)–O(3)–C(3)-Vierecks beträgt 359.8°. Somit liegen die vier Atome in einer Ebene.

**101** kann als Feststoff über mehrere Wochen bei –30 °C unter Schutzgasatmosphäre gelagert werden, ist aber in Lösung bei RT sehr instabil. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt an, dass innerhalb von drei Stunden **101** bei RT bereits zu 75% zerfallen ist. Eine entsprechende <sup>13</sup>C-

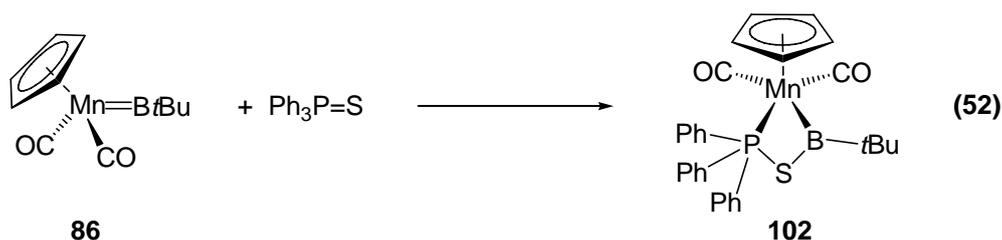
NMR-spektroskopische Charakterisierung gelingt aufgrund der notwendigen Messzeit nur bei tiefen Temperaturen. Somit ist **101** das erste Beispiel für das Produkt einer [2+2]-Cycloaddition eines Borylenkomplexes.

**101** zerfällt in einer Metathesereaktion ausschließlich zu dem Carbenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CPh}_2]$ , der anhand seiner typischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung bei 353 ppm für den Carbenkohlenstoff einfach identifizierbar ist<sup>[85]</sup> und *t*Bu-Boroxin. Im Gegensatz zu Iminoboranen  $\text{RB}\equiv\text{NR}$ <sup>[111]</sup> besitzen Boroxide, die als Intermediate entstehen, nur auf einer Seite sterischen Schutz und konnten daher bislang nur massenspektrometrisch als hochreaktive Zwischenstufe bei der Pyrolyse von geeigneten Boranen nachgewiesen werden. Bei RT trimerisieren sie zu den entsprechenden Boroxinen.<sup>[112]</sup>



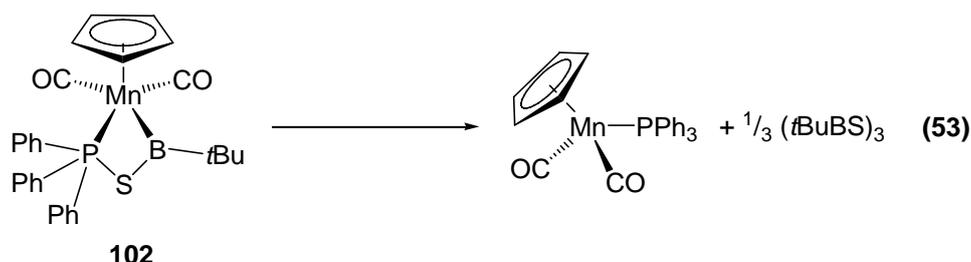
#### 4.2. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**86**) mit $\text{Ph}_3\text{PS}$

Eine äquimolare Menge von **86** und  $\text{Ph}_3\text{PS}$  wurde in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei 88 ppm an, das leicht tieffeldverschoben ist im Vergleich zu dem von **101** und auf die Bildung eines Borylkomplexes hindeutet. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist neben dem Multipllett für die Phenylgruppen neue Singulets bei 4.01 ppm und 1.40 ppm für die Protonen der Cp- bzw. *t*Bu-Gruppe auf, das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein neues Signal bei -5.3 ppm und kompletten Verbrauch von  $\text{Ph}_3\text{PS}$  an. Die Carbonylschwingungsbanden bei  $\nu = 1988$  und  $1916\text{ cm}^{-1}$  weisen denselben Trend zur Blauverschiebung gegenüber **86** auf und sind denen von **101** ähnlich. Die spektroskopischen Befunde deuten daher auf eine [2+2]-Cycloaddition beider Substanzen hin.



Bislang ist es nicht gelungen, **102** analysenrein zu isolieren und für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten.

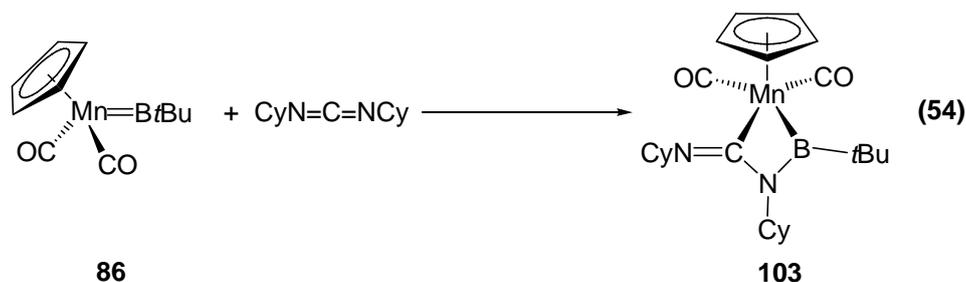
**102** ist ebenfalls instabil in Lösung bei RT und zerfällt innerhalb weniger Stunden in einer Metathesereaktion.



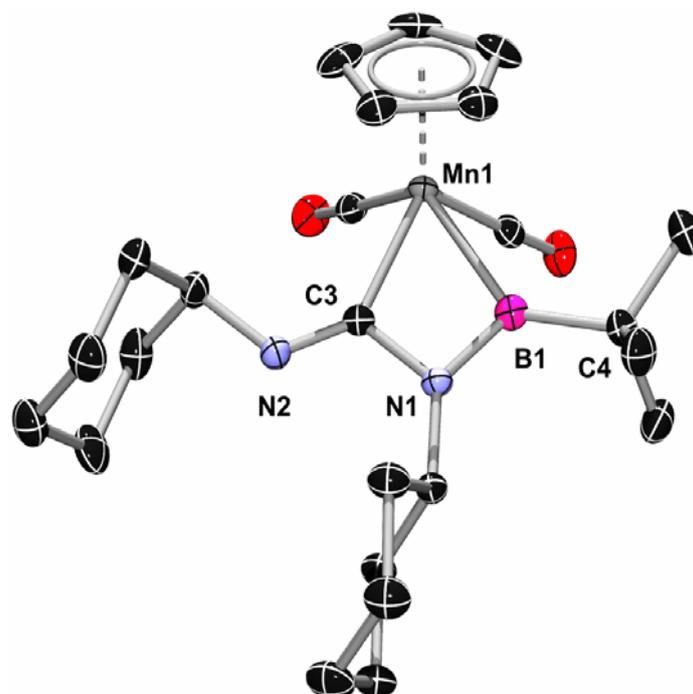
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnPPh}_3]$  lässt sich anhand seines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals bei 94 ppm identifizieren und  $(t\text{BuBS})_3$  anhand des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals bei 70 ppm, welches im Bereich bekannter Bor-Schwefel-Sechsringe liegt.<sup>[113]</sup> Ebenso wie Boroxide sind Borsulfide in freier Form nicht stabil und di- oder trimerisieren zu entsprechenden Vier- oder Sechsringen.<sup>[114]</sup>

#### 4.3. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{N}(\text{Cy})\text{C}(\text{NCy})\}]$ (**103**)

Im Gegensatz zu der Insertionsreaktion von DCC in die Fe=B-Bindung von **51**<sup>[58]</sup> reagiert **86** mit DCC ebenfalls in einer [2+2]-Cycloaddition. Durch Lösen einer äquimolaren Menge von **86** und DCC in Pentan und anschließender Lagerung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  wurde **103** analysenrein in Form farbloser Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, in einer Ausbeute von 72% gewonnen. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum weist ein Signal bei 62 ppm auf, das gegenüber denen von **101** und **102** zu hohem Feld verschoben ist; das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum deutet auf zwei nicht äquivalente Cy-Gruppen hin. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neue Signale für die Protonen der Cp- und *t*Bu-Gruppe bei 4.29 ppm bzw. 1.26 ppm an, sowie zwei Signale bei 3.48 ppm und 3.20 ppm für die Protonen am  $\text{C}_1$ -Atom der Cy-Gruppen. Die NMR-Spektroskopie, die Carbonylschwingungsbanden bei  $\nu = 1970$  und  $1890\text{ cm}^{-1}$  und die Elementaranalyse stehen mit einem [2+2]-Cycloadditionsprodukt im Einklang.



**103** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ .

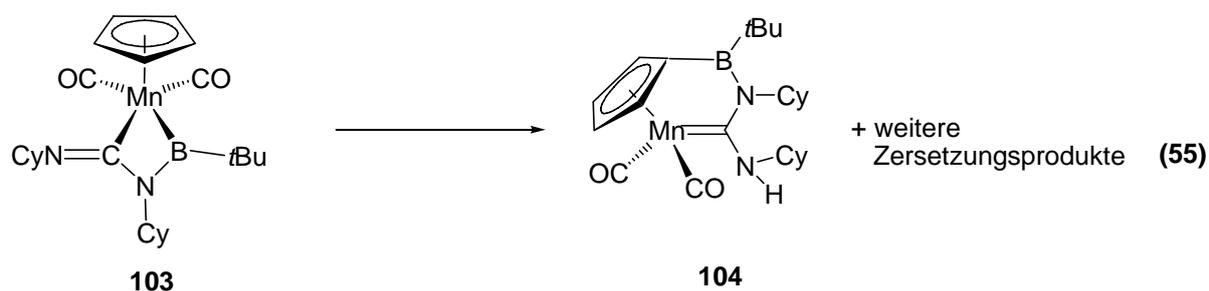


**Bild 28:** Struktur von **103** im Kristall (50% Ellipsoidenwahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Der B(1)–Mn(1)-Abstand [2.185(5) Å] entspricht dem in **101**. Der Mn(1)–C(1)-Abstand [2.056(4) Å] ist kürzer als in **97**, was auf die Erniedrigung der Koordinationszahl am Kohlenstoff zurückgeführt werden kann, ist jedoch um 0.17 Å länger als die Mn=C-Bindung [1.885(2) Å] in dem Carbenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CPh}_2]$ <sup>[85]</sup> und deutet auf eine Mn–C-Einfachbindung in **103** hin. Der B(1)–N(1)-Abstand [1.406(6) Å] stimmt mit dem in **58** überein und spricht für eine B–N-Doppelbindung. Wie in **101** besitzt der zentrale B(1)–N(1)–C(3)–Mn(1)-Vierring eine Innenwinkelsumme von 359.85°, die vier Atome liegen folglich in

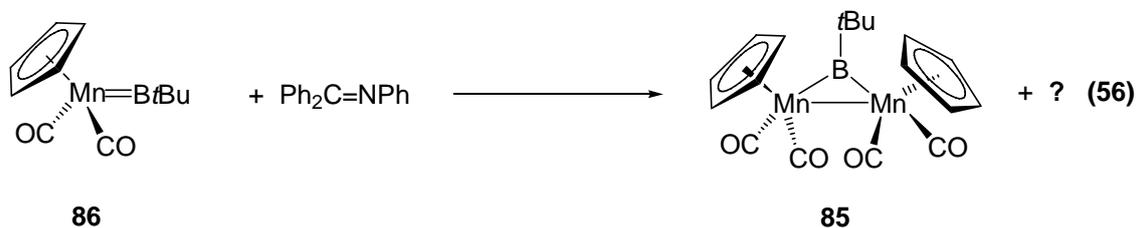
einer Ebene. Der B(1)–Mn(1)–C(3)-Winkel beträgt  $61.75(16)^\circ$  während die drei übrigen Winkel etwa  $100^\circ$  betragen.

**103** ist in Lösung deutlich stabiler als **101** und **102** und ist selbst nach 16-stündigen Erhitzen bei  $50^\circ\text{C}$  in Lösung noch etwa zur Hälfte vorhanden. Es zersetzt sich nicht in einer Metathesereaktion sondern uneinheitlich zu verschiedenen Produkten, von denen *t*Bu-Boroxin und der *ansa*-Komplex **104** anhand eines AA'BB'-Spinsystems bei 4.51 und 4.56 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für den  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Liganden und Röntgendaten, die für einen Konstitutionsbeweis geeignet sind, als einzige identifiziert werden konnten.



#### 4.4. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})\}]$ (**86**) mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$

Als weiteres System wurde die Schiff'sche Base  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$  untersucht. Durch Lösen einer äquimolaren Menge von **86** und  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde unmittelbar nach Zusammengeben ein Farbumschlag nach Rot festgestellt. Neben den Signalen von **85** werden neue Signale mit einer Verschiebung von 2 ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum und einem Signal für die Protonen der *t*Bu-Gruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 1.12 ppm gefunden.

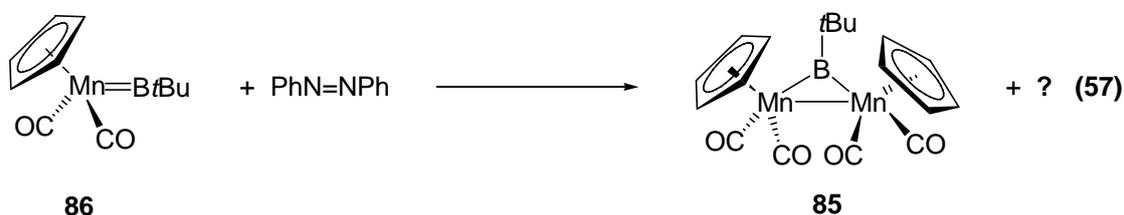


Die Bildung von **85** sowie das Auftreten eines Signals bei 2 ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum deutet auf eine Abstraktion des Borylenliganden hin. Dies ist überraschend, da DCC, das ebenfalls eine C=N-Doppelbindung enthält, eine [2+2]-Cycloaddition eingeht. Auffällig ist die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung des Produktes, die im Bereich von vierfach koordinierten

Borverbindungen liegt. Eine Isolierung und Identifizierung des Abstraktionsproduktes ist noch nicht gelungen.

#### 4.5. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})\}]$ (**86**) mit Azobenzol

Die N=N-Doppelbindung in Azobenzol verfügt ebenfalls über freie Elektronenpaare, die mit **86** reagieren können. Eine äquimolare Menge von **86** und Azobenzol wurde in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die Lösung färbte sich ebenfalls sofort dunkel. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen neben der Bildung von **85** ein neues Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 36 ppm und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei 1.26 ppm für die Protonen der *t*Bu-Gruppe an.



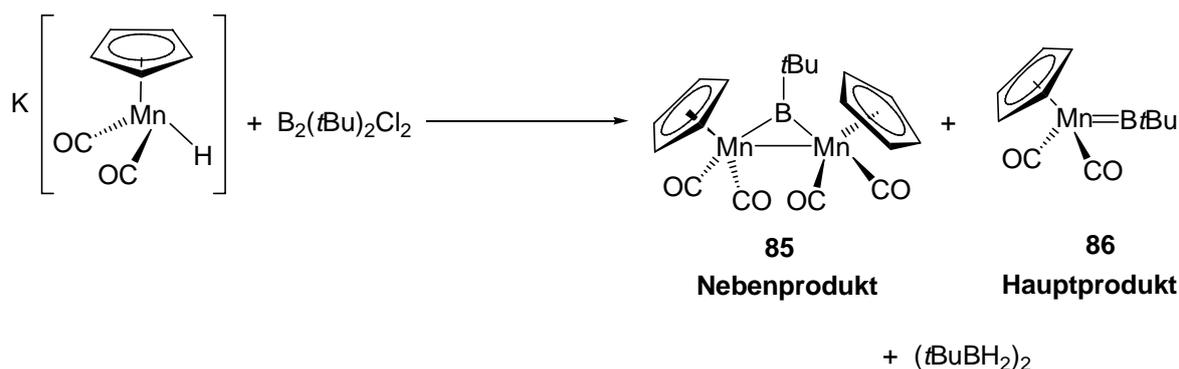
Die spektroskopischen Befunde lassen ebenfalls auf eine Abstraktion des Borylenliganden schließen, wobei das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal (36 ppm) auf das Vorhandensein eines dreifach koordinierten Boratoms hindeutet. Eine Isolierung und Identifizierung des Abstraktionsproduktes ist bislang nicht gelungen.

## C Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sind neue Borylenkomplexe synthetisiert worden, die am Boratom keinen  $\pi$ -Donor tragen und eine umfangreiche Chemie ermöglichen.

Zur Entwicklung neuer Diborane als Edukte für Salzeliminierungsreaktionen wurde  $B_2Fc_2(NMe_2)_2$  (**83**) dargestellt, welches durch Salzeliminierung von Ferrocenyllithium und  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  mit einer Ausbeute von 75% erhalten wurde. Der Versuch, die  $NMe_2$ -Gruppen mit MeOH/etherischer HCl oder  $BCl_3$  zu substituieren, führte zur Zersetzung von **83**, die Darstellung von  $B_2Fc_2Cl_2$  gelingt nicht.

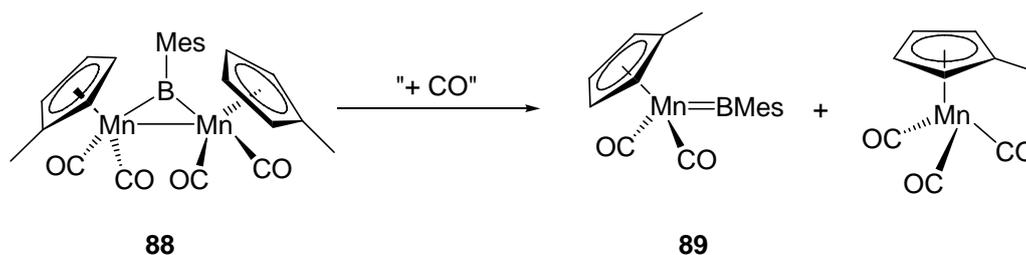
Die Reaktion von  $K[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2H]$  mit  $B_2(tBu)_2Cl_2$  ergab nach Aufarbeitung ein Gemisch aus 27 Mol-%  $[\mu-BtBu\{(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2\}_2]$  (**85**) und 73 Mol-%  $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2BtBu]$  (**86**).



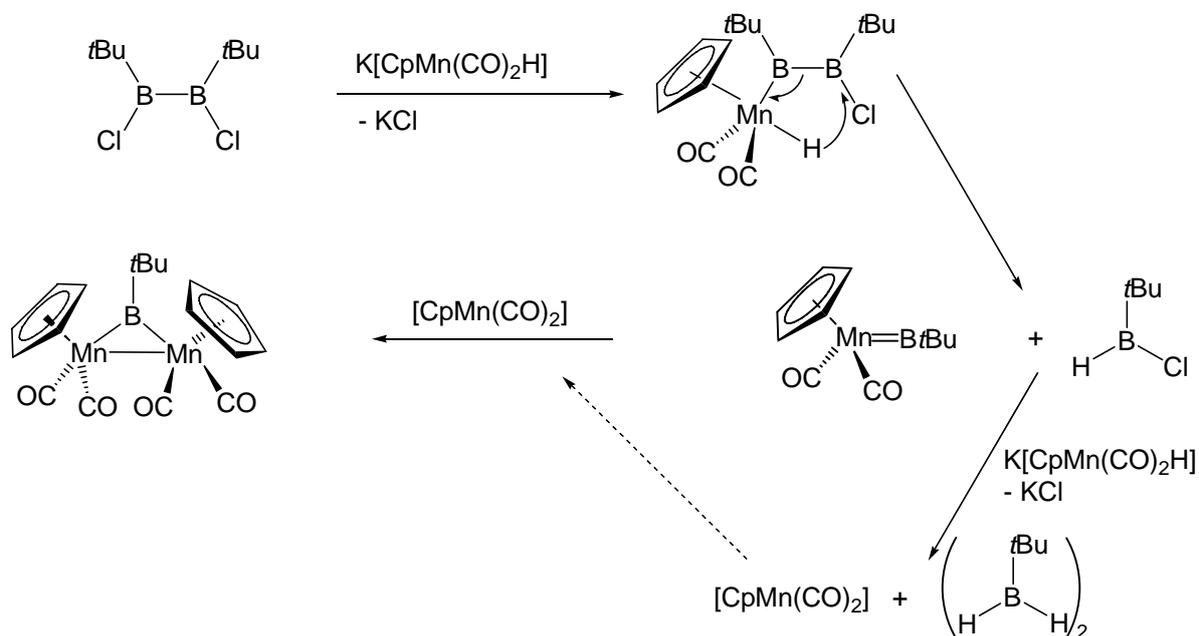
Aus dem Gemisch aus **85** und **86** lässt sich **86** durch Sublimation abtrennen. Beide Substanzen wurden analysenrein erhalten und vollständig charakterisiert.

Mit **86** wurde erstmals ein terminaler Alkylborylenkomplex und der erste terminale Borylenkomplex von Metallen der Gruppe 7 erhalten. DFT-Rechnungen belegen einen ausgeprägten Mehrfachbindungscharakter der Mn–B-Bindung in **86**.

Die analoge Reaktion von  $K[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2H]$  mit  $B_2Mes_2Cl_2$  führte ebenfalls zur Bildung eines Gemischs aus  $[\mu-BMes\{(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2\}_2]$  (**88**) und  $[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2BMes]$  (**89**), jedoch kann keine der beiden Substanzen analysenrein abgetrennt werden. Durch manuelle Separation wurden Einkristalle von **88** erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. In Lösung ist **88** nicht stabil und zerfällt bei RT innerhalb weniger Tage zu **89** und Methylcymantren.



Durch das Auftreten mehrerer Produkte bei der Reaktion von  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  mit  $\text{B}_2\text{tBu}_2\text{Cl}_2$  kann folgender Reaktionsmechanismus postuliert werden:

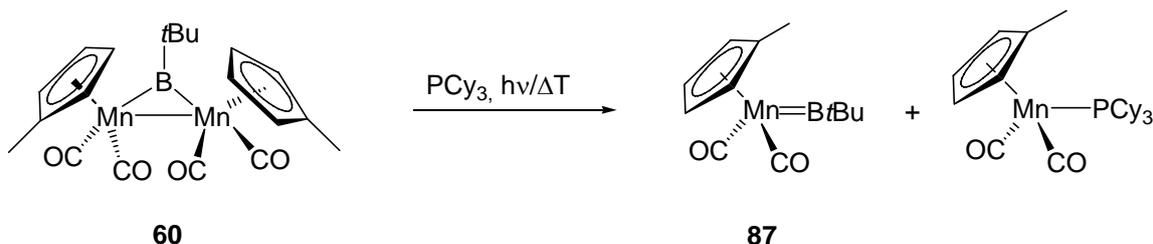


Als einleitender Schritt findet eine Salzeliminierungsreaktion zwischen  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  und dem Diboran statt. Dann erfolgt eine 1,3-Wasserstoffwanderung und eine B–B-Bindungsspaltung, wobei sich der terminale Borylenkomplex und  $\text{tBuB}(\text{H})\text{Cl}$  bilden. Dieses hochreaktive Intermediat reagiert mit  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  zu  $(\text{tBuBH}_2)_2$  und dem  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragment. Dieses Fragment bildet dann mit dem terminalen Komplex den verbrückten Komplex.

Die Untersuchungen zur Modifikation der am Bor gebundenen Gruppe in dem System  $[\mu\text{-BX}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  ergaben, dass  $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (61) im Gegensatz zu Halogenboranen nicht mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{AgCN}$  reagiert während  $[\mu\text{-BOMe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (64) mit  $\text{BBr}_3$  unter Zersetzung reagiert. Die Protonierung und anschließende nucleophile Substitution der Aminogruppe in  $[\mu\text{-B}(\text{NMe}_2)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (64) mit  $\text{BBr}_3$  unter Zersetzung reagiert. Die Protonierung und anschließende nucleophile Substitution der Aminogruppe in  $[\mu\text{-B}(\text{NMe}_2)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (64) mit  $\text{BBr}_3$  unter Zersetzung reagiert.

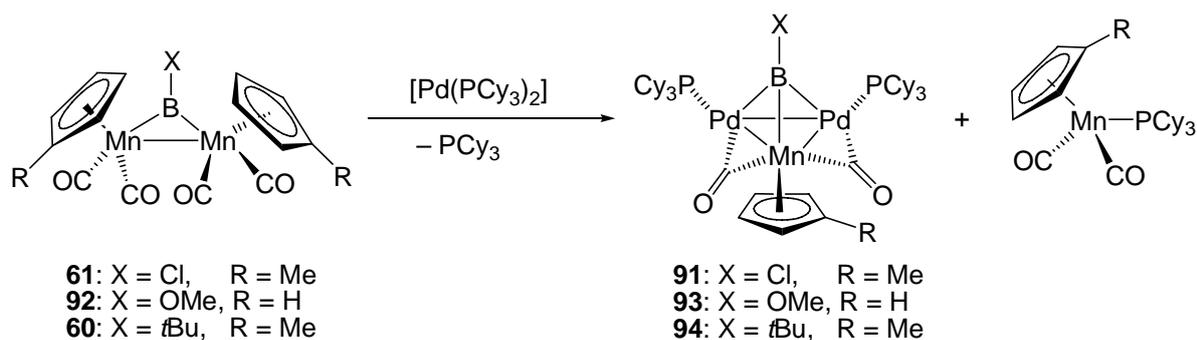
$C_5H_5Mn(CO)_2\}_2$ ] (**58**) führte im Falle von TfOH und TsOH zur Zersetzung von **58**, die Umsetzung von **58** mit  $F_3CCOOH$  bildete  $[\mu-B[OC(O)CF_3]\{(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2\}_2]$  (**90**) neben Zersetzung von **58**.

Versuche, das bei der Photolyse von **61** mit CO postulierte Zwischenprodukt  $[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2BCl]$  abzufangen, schlugen fehl. So wurde bei der Photolyse von **61** mit Aminen (4-Picolin) und Phosphanen ( $PMe_3$  und  $PCy_3$ ) kein basenstabilisierter terminaler Chlorborylenkomplex beobachtet. Auch bei der Photolyse in Gegenwart von CO und  $PBu_3$  bzw. Alkinen (Phenylacetylen und Diphenylacetylen) wurde kein Abfangprodukt nachgewiesen. Gegenüber  $PCy_3$  verhält sich **61** auch nach mehrstündigem Erhitzen inert. Die unter ähnlichen Reaktionsbedingungen durchgeführten Umsetzungen von  $[\mu-BtBu\{(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2\}_2]$  (**60**) mit  $PCy_3$  hingegen führten sowohl unter thermischen als auch unter photochemischen Bedingungen zur Bildung von  $[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2BtBu]$  (**87**) und  $[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2PCy_3]$ .

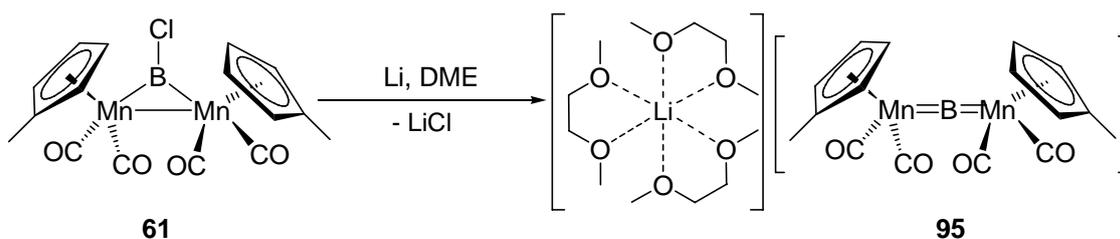


Dies zeigt ein unterschiedliches Verhalten der Komplexe **60** und **61**. Da die *t*Bu-Gruppe sterisch anspruchsvoller ist als ein Chloratom, wird ein sterischer Einfluss ausgeschlossen und ein anderer Einfluss des borgebundenen Substituenten auf das Ringsystem vermutet.

Die verbrückten Borylenkomplexe  $[\mu-BtBu\{(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2\}_2]$  (**60**),  $[\mu-BCl\{(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2\}_2]$  (**61**) und  $[\mu-BOMe\{(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2\}_2]$  (**92**) bilden mit  $[Pd(PCy_3)_2]$  die ersten heterometallischen  $\mu^3$ -Borylenkomplexe:

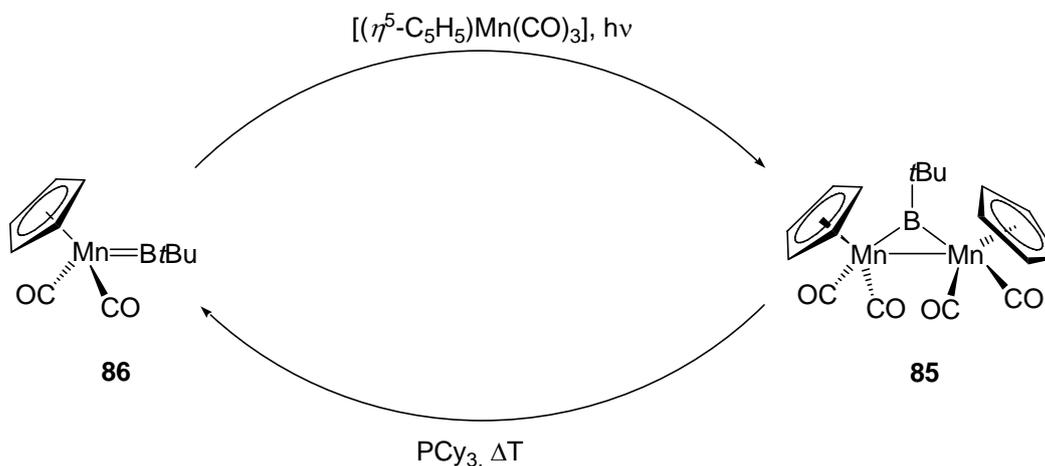


Im Falle von **92** konnten die Reaktionsprodukte nicht voneinander getrennt werden, die NMR-spektroskopische Charakterisierung gelingt jedoch. **91** und **94** wurden in Ausbeuten von 27% bzw. 25% durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt und sowohl in Lösung als auch strukturell charakterisiert. DFT-Rechnungen zeigen für **94** lokalisierte Bindungsverhältnisse an, welche eine Beschreibung als doppeltes Metallbasenaddukt erlauben. Der Unterschied in Farbe, CO-Streckschwingungsfrequenzen und Bindungslängen von **91** und **94** deuten ebenfalls auf einen unterschiedlichen Substituenteneinfluss des Cl-*t*Bu-Borylenliganden hin. **85**, **86** und **94** sind zudem die ersten Beispiele, bei denen derselbe Borylenligand terminal, verbrückend und überdachend an Übergangsmetalle koordiniert ist. Mit dem schwereren Homologen [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] hingegen zeigte **60** und **61** selbst nach Wochen keine Reaktion. Durch Reduktion von **61** mit Lithiumpulver/DME konnte erstmalig ein anionischer Borylenkomplex [Li(DME)<sub>3</sub>][μ-B{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)Mn(CO)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**95**) erhalten werden, der sowohl in Lösung, als auch durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.



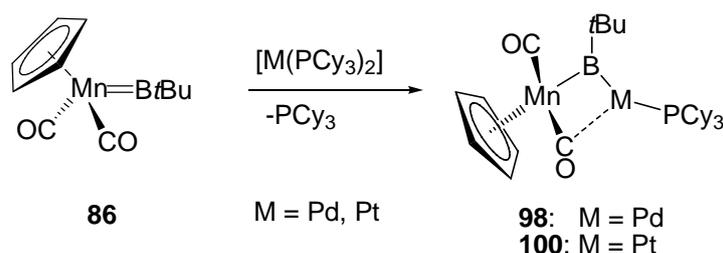
Untersuchungen zur Reaktivität von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>B*t*Bu] (**86**) führten zu einer Vielzahl an Ergebnissen:

Durch Photolyse von **86** in Gegenwart von Cymantren wurde [μ-*t*Bu{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**85**) erhalten. Erstmals kann somit ein terminaler Borylenkomplex und ein verbrückten Borylenkomplex durch die Wahl der Reaktionsbedingungen wechselseitig ineinander überführt werden:



In analoger Weise wurde durch Verwendung des zu Cymantren isoelektronischen  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  der heterodinukleare Komplex  $[\mu\text{-}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\}]$  (**99**) dargestellt. Zwar lässt sich **99** nicht in reiner Form isolieren, jedoch einwandfrei NMR-spektroskopisch identifizieren.

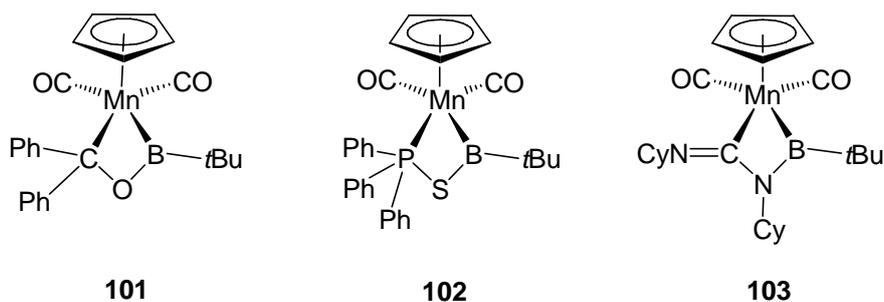
Durch Umsetzung von **86** mit  $[\text{M}(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) wurden die halbverbrückenden Borylenkomplexe  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Mn}\}(\mu\text{-}t\text{Bu})(\mu\text{-CO})\{\text{M}(\text{PCy}_3)\}]$  (**98**:  $\text{M} = \text{Pd}$ ; **100**:  $\text{M} = \text{Pt}$ ) in Ausbeuten von jeweils 70% isoliert.



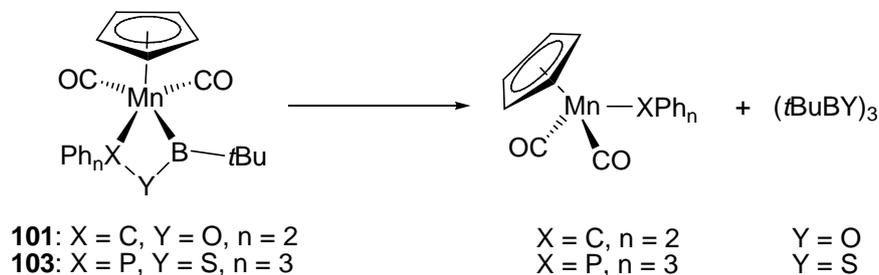
Mit einem weiteren Äquivalent  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  reagiert **96** zu  $[(\mu^3\text{-}t\text{Bu})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}_2]$  (**99**). Somit ist es erstmals möglich, stufenweise zwei Metallbasen an einen Borylenkomplex zu addieren.

Die Reaktion von **86** mit  $t\text{BuOH}$  und  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  führte zur Bildung der entsprechenden Alkoholyl- bzw. Aminolylprodukte  $t\text{BuB}(\text{H})\text{O}t\text{Bu}$  und  $t\text{BuB}(\text{H})\text{N}i\text{Pr}_2$ . Beide Verbindungen können anhand  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten identifiziert werden. Eine Isolierung aus dem Reaktionsansatz gelingt aber nicht. Bei der Umsetzung von **86** mit  $i\text{PrSH}$  wird kein Thiolyseprodukt beobachtet.

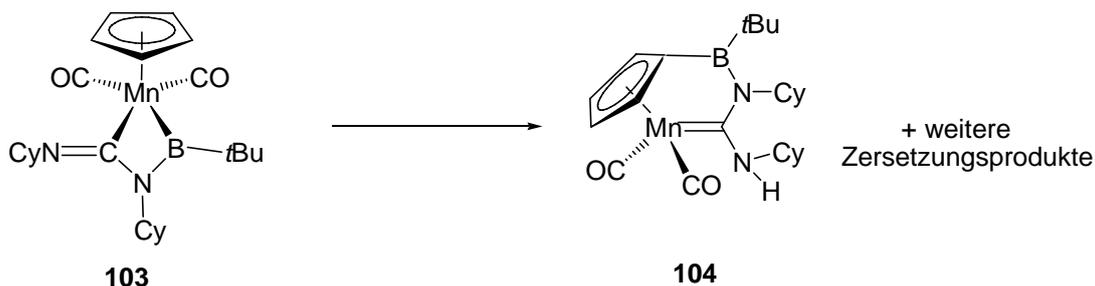
Mit  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$  und  $\text{CyN}=\text{C}=\text{NCy}$  reagiert **86** in einer [2+2]-Cycloaddition zu den Vierringverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{OC}(\text{Ph}_2)\}]$  (**101**),  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{SP}(\text{Ph}_3)\}]$  (**102**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{N}(\text{Cy})\text{C}(\text{NCy})\}]$  (**103**), wovon **101** und **103** vollständig charakterisiert wurden, **102** nur in Lösung.



**101** und **103** sind in Lösung extrem instabil und zerfallen innerhalb weniger Stunden in einer Metathesereaktion zu *t*Bu-Boroxin und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CPh}_2]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$  und  $(\textit{tBuBS})_3$ .



**102** ist in Lösung deutlich stabiler als **101** und **103** und zersetzt sich nicht in einer Metathesereaktion, sondern innerhalb mehrerer Tage uneinheitlich zu verschiedenen Produkten, von denen *t*Bu-Boroxin und der *ansa*-Komplex **104** als einziges identifiziert werden konnten.



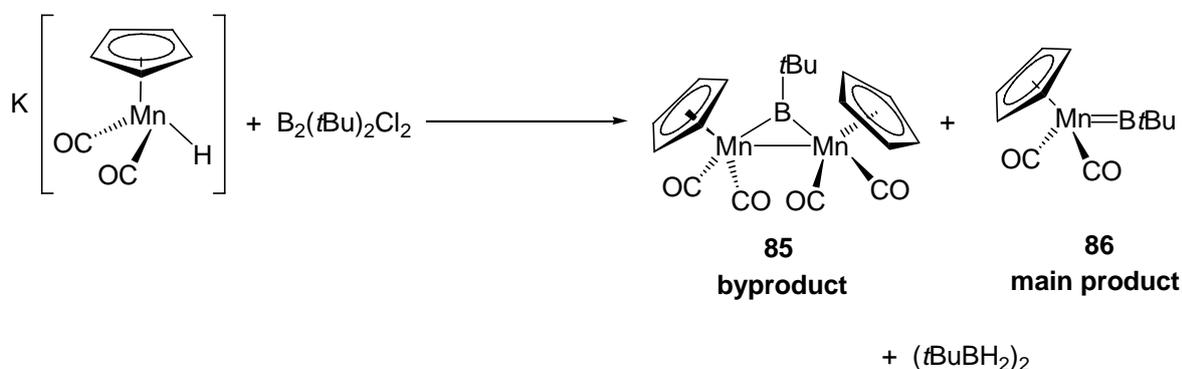
Reaktionen von **86** mit der Schiff'schen Base  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$  bzw. Azobenzol führten zur Abstraktion des Borylenliganden, wobei der Borylenligand zu Produkten von unbekannter Konstitution mit  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen von 2 ppm bzw 36 ppm reagiert. Zusätzlich wird die Bildung von **85** NMR-spektroskopisch festgestellt.

## D Summary

In this thesis, novel borylene complexes without a  $\pi$ -donor ligand at the boron atom are synthesised which has allowed a diverse further chemistry.

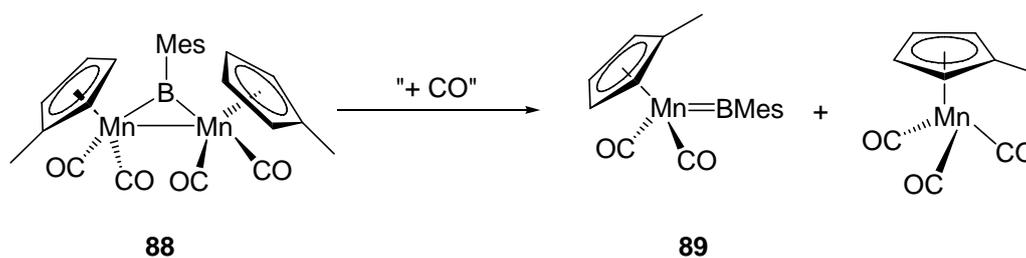
The synthesis of novel diborane(4)compounds for the synthesis of borylene complexes results in the synthesis of  $B_2Fc_2(NMe_2)_2$  (**83**) from ferrocenyllithium and  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  in 75% yield. Attempts to substitute the  $NMe_2$ -groups by treatment with MeOH/etheral HCl or  $BCl_3$  lead to the decomposition of **83**. The synthesis of  $B_2Fc_2Cl_2$  was not successful.

The reaction of  $K[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2H]$  with  $B_2(tBu)_2Cl_2$  results in the formation of a 1:3 mixture of  $[\mu-BtBu\{(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2\}_2]$  (**85**) and  $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2BtBu]$  (**86**).

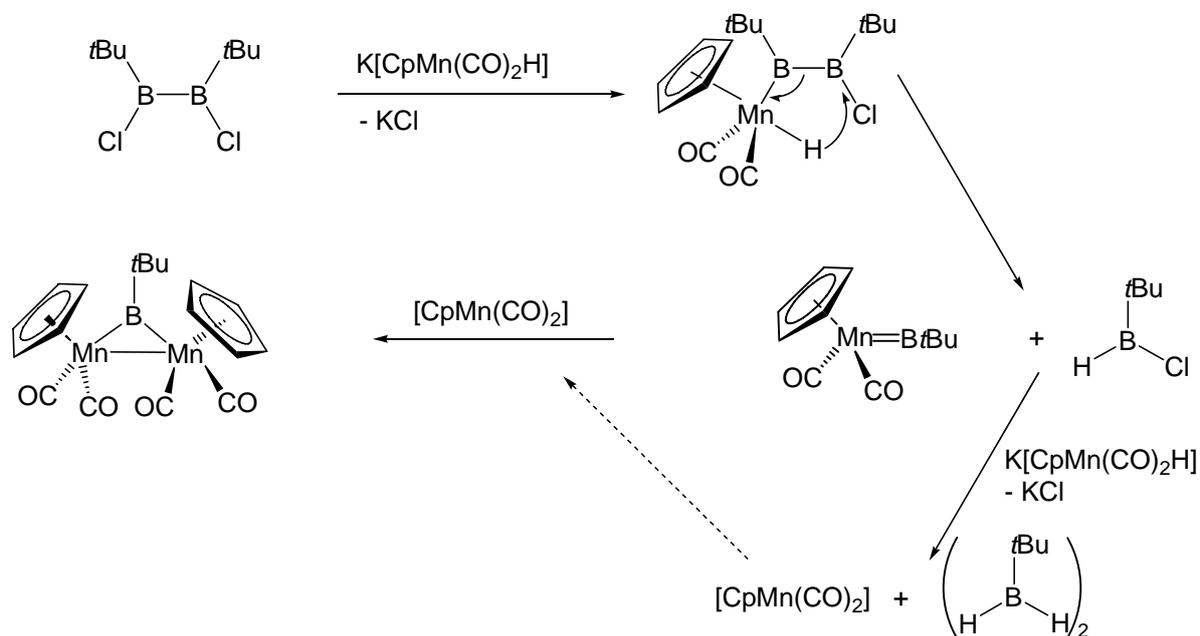


The mixture of **85** and **86** can be separated by sublimation of **86**, yielding both compounds as analytically pure samples. **86** represents the first terminal alkyl borylene complex and the first terminal borylene complex of Group 7 metals.

The analogous reaction of  $K[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2H]$  with  $B_2Mes_2Cl_2$  also affords a mixture of  $[\mu-BMes\{(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2\}_2]$  (**88**) and  $[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2BMes]$  (**89**), however the mixture could not be separated chemically. Manual separation of the crystals based on their appearance afforded single crystals of **88**. In solution, **88** is not stable and decays at room temperature within a few days to give **89** and methylcymantrene.



The formation of several products from the reaction of  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  and  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  permits the postulation of a reaction mechanism:



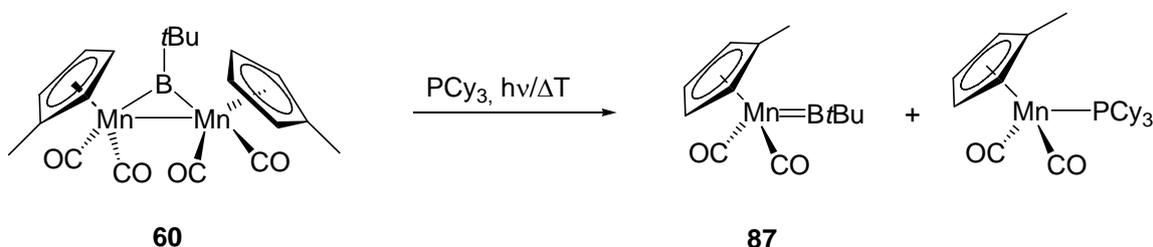
The initial step is the simple salt elimination reaction of  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  with the diborane(4). The intermediate undergoes a 1,3-hydrogen-shift and subsequent B–B-bond cleavage affords the terminal borylene complex and  $t\text{BuB}(\text{H})\text{Cl}$ . This highly reactive species reacts immediately with  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  to give  $(t\text{BuBH}_2)_2$  and the coordinatively unsaturated complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$  which reacts with the terminal complex to afford the bridged complex.

Investigations of the modification of the boron-bound substituent in the system  $[\mu\text{-BX}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  shows that, in contrast to other haloboranes,  $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**61**) does not react with  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  and  $\text{AgCN}$  while  $[\mu\text{-BOMe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**64**) decomposes in the presence of  $\text{BBr}_3$ . The protonation and nucleophilic substitution, respectively, of the amino group in  $[\mu\text{-B}(\text{NMe}_2)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**58**) result in decomposition of **58** upon treatment with  $\text{TfOH}$  and  $\text{TsOH}$ . The reaction of **58** with trifluoroacetic acid produces  $[\mu\text{-B}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**90**) along with decomposition products of **58**.

Attempts to trap the intermediate  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BCl}]$ , postulated to be formed during the photolysis of **61** in the presence of  $\text{CO}$ , were unsuccessful. No base-stabilised terminal chloroborylene complex is observed during the photolysis of **61** with amines (e.g. 4-picoline) and phosphines (e.g.  $\text{PMe}_3$  and  $\text{PCy}_3$ ) or in the presence of  $\text{CO}$  with  $\text{PBu}_3$  and alkynes (e.g.

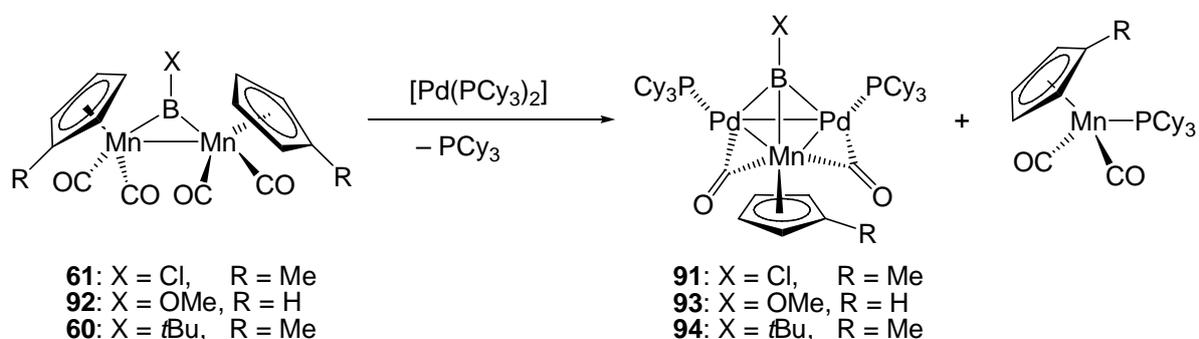
phenylacetylene and diphenylacetylene). Towards  $\text{PCy}_3$  **61** remained unchanged under thermal conditions for hours.

In contrast,  $[\mu\text{-}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**85**) reacts under thermal as well as photolytic conditions to give  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2t\text{Bu}]$  (**87**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$ .



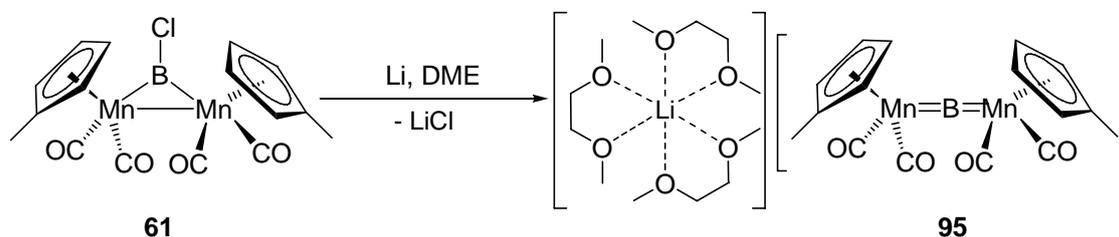
This demonstrates a different reactivity of the complexes **60** and **61**. Due to the fact that the *t*Bu-group is more sterically demanding than a chlorine atom, the reactivity difference cannot be explained by steric effects.

The bridged borylene complexes  $[\mu\text{-}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**60**),  $[\mu\text{-}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**61**) and  $[\mu\text{-}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**92**) react with  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  to form the first heterometallic  $\mu^3$ -borylene complexes:

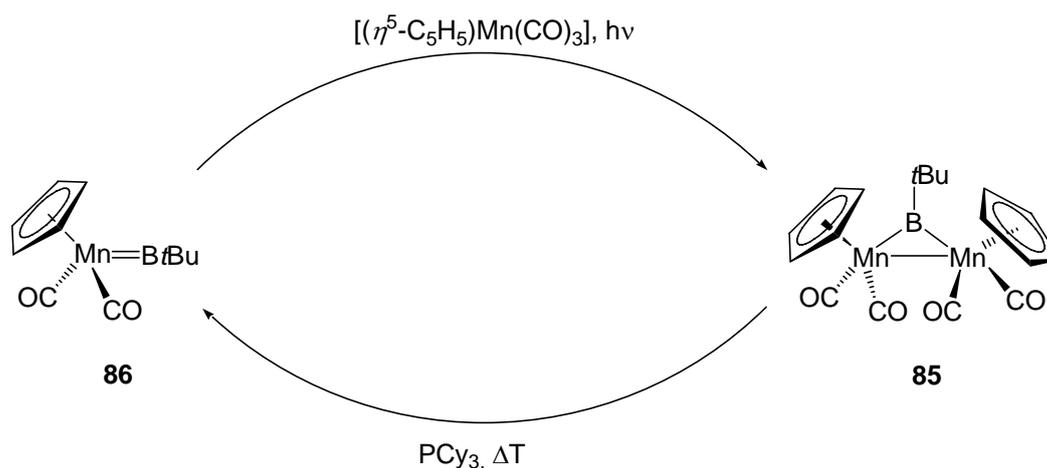


In the case of **92**, the reaction products cannot be separated. **91** and **94** are obtained in 27% and 25% yield, respectively, by fractional crystallisation and are characterised in solution and by X-ray analysis. DFT-calculations confirm a localised bonding situation in **94**, which is in agreement with a description as a double metal-base adduct. The differences in colour, CO stretching frequencies and bond lengths of **91** and **94** confirm differing influences of the Cl/*t*Bu borylene ligand. Compared to  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  **60** and **61** show no reactivity towards  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  over a period of weeks. **85**, **86** and **94** are the first examples of a terminal, bridging and capping coordination mode of the same borylene ligand.

Reduction of **61** with lithium powder/DME afforded the first anionic borylene complex  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\mu\text{-B}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**95**), which was characterised in both the solution and the solid state.

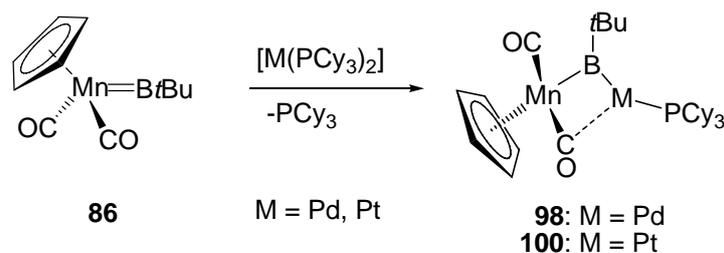


Investigations of the reactivity of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}t\text{Bu}]$  (**86**) yield multiple results. Photolysis of **86** in the presence of cymantrene forms  $[\mu\text{-B}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**85**). For the first time a terminal and bridged borylene complex can be transferred mutually into each other:



Similarly,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (isolobal with cymantrene) reacts with **86** to afford the heterodinuclear bridged complex  $[\mu\text{-B}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\}]$  (**97**). **97** was identified by NMR-spectroscopy, but could not be purified.

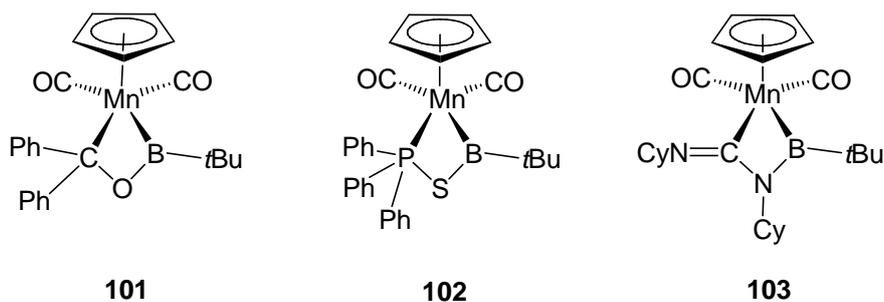
The semi-bridged complexes  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Mn}\}(\mu\text{-B}t\text{Bu})(\mu\text{-CO})\{\text{M}(\text{PCy}_3)\}]$  (**98**: M = Pd; **100**: M = Pt) were obtained from the reaction of **86** with  $[\text{M}(\text{PCy}_3)_2]$  (M = Pd, Pt) with 70% and 61% yield, respectively.



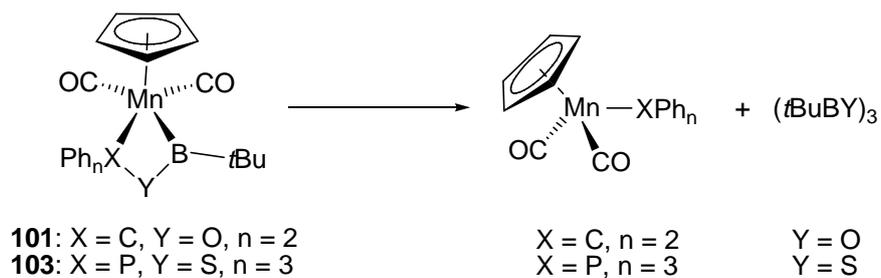
The addition of a second equivalent of  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  to **98** yields  $[(\mu^3\text{-BtBu})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}_2]$  (**99**). This is the first example of the stepwise addition of two metal-bases to a single borylene complex.

Treatment of **86** with *t*BuOH and *i*Pr<sub>2</sub>NH results in the formation of the alcoholysis/aminolysis products *t*BuB(H)OtBu and *t*BuB(H)NiPr<sub>2</sub>, respectively. Both compounds can be identified by <sup>11</sup>B-NMR-spectroscopic data, but cannot be isolated in pure form. The reaction of **86** with *i*PrSH does not give the corresponding thiolysis product.

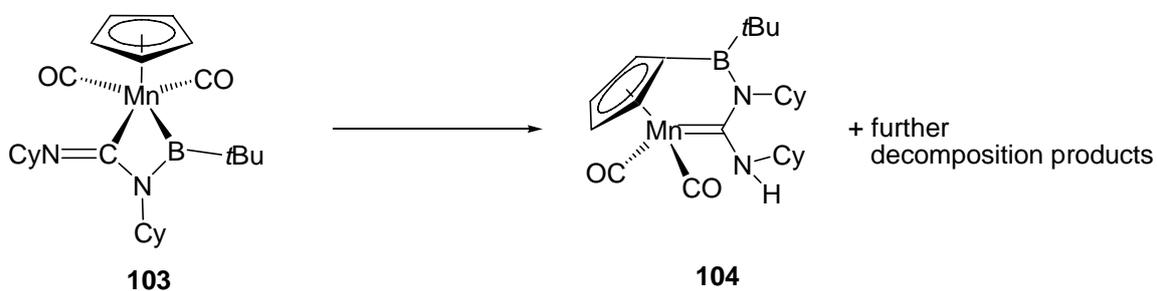
The reaction of Ph<sub>2</sub>C=O, Ph<sub>3</sub>P=S and CyN=C=NCy with **86** affords in each case the [2+2]-cycloaddition products:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})\text{OC}(\text{Ph})_2\}]$  (**101**),  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})\text{SP}(\text{Ph})_3\}]$  (**102**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{Cy})\text{C}(\text{NCy})\}]$  (**103**), respectively. Whereas **101** and **103** are completely characterised in both the solution and the solid state, **102** could only be characterised in solution.



The complexes **101** and **102** are very sensitive in solution and decay within few hours via a metathesis reaction. **101** decays into *t*Bu-boroxine and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CPh}_2]$ , while **102** decays to give  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$  and  $(\text{tBuBS})_3$ .



**103** is more stable than **101** and **102** and decays not in a metathesis reaction, but within few days to different products, the only identifiable product of this decomposition being *t*Bu-boroxine and the *ansa*-complex **104**.



Upon abstraction of the borylene ligand the Schiff's base  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$  and azobenzene react with **86**. The borylene ligand forms novel products with  $^{11}\text{B}$ -NMR-shifts of 2 ppm and 36 ppm, respectively. The remaining  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -fragment reacts with **86** to provide **85**.

## **E Experimenteller Teil**

### **I Allgemeines**

#### **1. Arbeitstechnik und Analytik**

Aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden fast alle Reaktionen in einer inerten Argonatmosphäre und in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurden übliche Schlenk- und Glovebox-Techniken angewandt.

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden auf Bruker Avance 500-, AMX 400-, und Avance 200-Spektrometern durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde  $C_6D_6$  benutzt, sofern kein anderes aufgeführt ist. Routinemessungen und Reaktionskontrollen wurden mit dem Avance 200-Spektrometer durchgeführt ( $^1H$ : 200 MHz,  $^{11}B$ : 64 MHz,  $^{31}P$ : 81 MHz). Vollständig charakterisierte Verbindungen wurden auf einem Avance 500 Spektrometer vermessen. Die Messtemperatur betrug je nach Gerät zwischen 294 und 300 K, soweit nichts anderes angegeben ist. Alle aufgeführten  $^7Li$ -,  $^{13}C$ -,  $^{19}F$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren sind Protonen-Breitband-entkoppelt aufgenommen. Die Angaben der chemischen Verschiebung  $\delta$  in ppm beziehen sich auf  $SiMe_4$  ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ),  $LiCl$  ( $^7Li$ ),  $BF_3 \cdot OEt_2$  ( $^{11}B$ ),  $CFCl_3$  ( $^{19}F$ ) und 85%  $H_3PO_4$  ( $^{31}P$ ).

IR-Spektren wurden auf einem Bruker Vector 22 FT-IR-Spektrometer angefertigt. Die Proben wurden in Lösung in einer Küvette mit NaCl-Fenstern gemessen.

Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT-8200 (pos. Elektronen-Ionisation, 70 eV) aufgenommen. Die Masseangaben beziehen sich jeweils auf die Isotope größter relativer Häufigkeit und die Massenpeaks zeigen das korrekte Isotopenmuster.

Elementar-Analysen wurden auf einem Leco CHNS-932 Gerät oder einem Carlo-Erba elemental analyzer, Modell 1160, bestimmt.

Bestrahlungsexperimente wurden mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe Heraeus TQ 150 oder einer Hg/Xe-Bogenlampe von Oriol, mit IR-Filter und einem Strahlungsspektrum von 210-600 nm durchgeführt.

## 2. Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden in Anlehnung an bekannte Literaturvorschriften dargestellt:

$B_2Mes_2Cl_2$ <sup>[115]</sup>,  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ <sup>[116]</sup>,  $B_2(OMe)_4$ <sup>[117]</sup>,  $B_2(tBu)_2Cl_2$ <sup>[77]</sup>,  $[(\eta^6-C_6H_6)Cr(CO)_3]$ <sup>[118]</sup>, Ferrocenyllithium<sup>[119]</sup>,  $K[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2H]$ <sup>[60]</sup>,  $[\mu-BNMe_2\{(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2\}_2]$ <sup>[60]</sup> (**58**),  $[\mu-BCl\{(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2\}_2]$ <sup>[61]</sup> (**61**),  $[\mu-B(OMe)\{(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2\}_2]$ <sup>[61]</sup> (**92**),  $[\mu-BOMe\{(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2\}_2]$ <sup>[61]</sup> (**64**),  $[\mu-BtBu\{(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2\}_2]$ <sup>[60]</sup> (**60**),  $[Pd(PCy_3)_2]$ <sup>[120]</sup>,  $[Pt(PCy_3)_2]$ <sup>[121]</sup>.

Andere Verbindungen wurden käuflich erworben bzw. von Mitarbeitern des AK Braunschweig zur Verfügung gestellt.

## II Synthese neuer Diborane

### 1. Synthese von $B_2Fc_2(NMe_2)_2$ (**83**)

Ferrocenyllithium (0.900 g, 4.7 mmol) wird in 15 ml Toluol suspendiert und auf  $-78^\circ C$  abgekühlt. Im Anschluss wird tropfenweise  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  (0.420 g, 2.3 mmol) hinzugegeben. Der Ansatz wird über Nacht gerührt und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abdestilliert, der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und über Nacht bei  $-30^\circ C$  aufbewahrt.

Es bildet sich ein orangener, mäßig luftempfindlicher Niederschlag von **83**, der abfiltriert, mit wenig Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Zum Teil entstehen bei der Reaktion unidentifizierbare Nebenprodukte, die auch durch mehrmalige Umkristallisation aus Hexan nicht abgetrennt werden können. Ausbeute: 1.12 g (75%).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz):  $\delta = 4.25$  (m, 8H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.05 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) 2.97 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>); 2.91 ppm (s, 6H, NCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz):  $\delta = 75.8, 75.5, 71.3, 71.0$  (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 69.0 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 46.3 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.8 ppm (s, NCH<sub>3</sub>);

<sup>11</sup>B-NMR (160 MHz):  $\delta = 48$  ppm (s, br);

MS m/z (%): 480 (100) [M]<sup>+</sup>, 240 (40) [Fc-B-NMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 225 (48) [Fc-B-N-Me]<sup>+</sup>, 197 (22) [Fc-B]<sup>+</sup>.

## 2. Umsetzung von Cymantrenyllithium mit $B_2(NMe_2)_2Cl_2$

Cymantren (1.0 g, 4.88 mmol) wird in 40 ml THF gelöst und analog bekannter Literaturvorschrift<sup>[79]</sup> mit BuLi (3.1 ml 1.6M Lösung in Hexan, 4.88 mmol) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  versetzt. Die frisch hergestellte Lösung von Cymantrenyllithium wird dann bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  (0.44 g, 2.44 mmol) versetzt und langsam auf RT erwärmt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt neben einem kleinen Signal bei 48 ppm, bei dem es sich vermutlich um  $B_2(NMe_2)_2Cym_2$  (**84**) handelt, ein großes Signal bei 30 ppm an, das keiner Verbindung zugeordnet werden kann. Der Versuch wird mit Diethylether als Lösungsmittel wiederholt. Nach Filtration und Abdestillation des Lösungsmittels werden im benzollöslichen Rückstand Cymantren ( $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 3.88\text{ ppm}$ ) und  $B_2Bu_2(NMe_2)_2$ <sup>[80]</sup> NMR-spektroskopisch im molaren Verhältnis von 2:1 identifiziert. Die Ansätze werden verworfen.

## 3. Versuche zur Darstellung von $B_2Fc_2Cl_2$

### 3.1. Umsetzung von $B_2Fc_2(NMe_2)_2$ (**83**) mit etherischer HCl/MeOH

Zu einer Lösung von **83** (0.400 g, 0.830 mmol) in 3 ml Diethylether und 2 ml Methanol werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  5 ml gesättigte etherische HCl-Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum abdestilliert. Der orangefarbige Rückstand wird in Benzol aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Als Zersetzungsprodukte werden Ferrocen und zwei unbekannte borhaltige Substanzen bei mit einer  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung bei 30 und 3 ppm identifiziert. Der Ansatz wird verworfen.

### 3.2. Umsetzung von $B_2Fc_2(NMe_2)_2$ (**83**) mit $BCl_3$

Zu einer Lösung von **83** (0.250 g, 0.521 mmol) in 4 ml Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  1 ml einer 1M Lösung von  $BCl_3$  in Hexan (1.0 mmol) tropfenweise gegeben. Die Lösung wird langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt 3 Signale bei 62, 38 und 7 ppm an, die keiner Verbindung zugeordnet werden können. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist zahlreiche Signale im Bereich der Cyclopentadienylprotonen und der Methylprotonen der Aminogruppen auf. Der Ansatz wird verworfen.

### 3.3. Umsetzung von Ferrocenyllithium mit $B_2(OMe)_4$

Zu einer Suspension von Ferrocenyllithium (0.200 g, 1.05 mmol) in 15 ml Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$   $B_2(OMe)_4$  (0.07 g, 0.479 mmol) gegeben. Die Lösung wird auf RT erwärmt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt ein Signal einer nicht identifizierbaren Substanz bei 1 ppm an. Eine Wiederholung der Reaktion führt zu demselben Ergebnis. Beide Ansätze werden verworfen.

## III Umsetzungen von $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) mit $B_2X_2Cl_2$ ( $X = t\text{Bu, Mes}$ )

### 1. Synthese von $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$

In einem Photolysereaktor wird eine Lösung von Cymantren (51 g, 0.25 mol) und Diphenylmethylsilan (31.68 g, 0.16 mol) in 3 l entgastem Hexan bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer 700 W-Hg-Tauchlampe (Heraeus TQ 718) bestrahlt. Hierbei werden innerhalb von fünf Stunden 1850 ml (82 mmol) CO freigesetzt. Die Reaktionslösung wird auf 700 ml eingeeengt und mit einem –aufgrund der freigesetzten Gasmenge berechneten– 30%-igen Überschuss einer 1M Lösung von  $K[\text{HBEt}_3]$  in THF versetzt (107 ml). Es fällt  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  als gelber, pyrophorer Feststoff aus. Die Lösung wird über Nacht gerührt und abfiltriert. Zur Wiederaufarbeitung des Rückstandes wird zunächst das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und unverbrauchtes Cymantren im Hochvakuum sublimiert. Das Silan wird aus dem Rückstand im Anschluss im Hochvakuum destilliert. Ausbeute: 15.46 g (45%).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ ):  $\delta = 4.20$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $-12.47$  ppm (s, 1H, MnH).

### 2. Umsetzung von $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ mit $B_2(t\text{Bu})_2Cl_2$

Zu einer Suspension von  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  in 100 ml Toluol wird bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise  $B_2t\text{Bu}_2Cl_2$  aus einer Spritze zugetropft. Die Suspension färbt sich daraufhin weinrot. Es wird noch eine Stunde bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt drei Hauptsignale bei 169, 144 und 24 ppm an. Der Ansatz wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der rotschwarze, ölige Rückstand wird in 30 ml Pentan gelöst und bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Es fällt ein amorpher, hellroter Feststoff aus. Das Lösungsmittel wird noch im Kühlschrank abdekantiert. Anschließend wird der ausgefallene

Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Die NMR-spektroskopische Untersuchung weist auf ein Gemisch aus 27 Molprozent **85** und 73 Molprozent **86** hin, das Spuren von Cymantren enthält. Die Reaktion wurde ein zweites Mal durchgeführt.

	Einwaage $K[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2H]$	Einwaage $B_2tBu_2Cl_2$	Ausbeute Gemisch
Ansatz 1	10.0 g (46 mmol)	5 g (24 mmol)	5,11 g
Ansatz 2	10.5 g (49 mmol)	5 g (24 mmol)	5,50 g

### 2.1. Isolierung von $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2tBu]$ (**86**)

Das Gemisch aus **85** und **86** wird in einen 100 ml Schlenkkolben NS29 mit Sublimationsrohr überführt und vorsichtig im Hochvakuum ( $p < 10^{-2}$  mbar,  $T = 50$  °C) sublimiert. Es wird ein gelblicher, pyrophorer Feststoff (**86**) erhalten. Mitsublimiertes Cymantren wird manuell entfernt. Durch Umkristallisation aus Pentan bei  $-35$  °C werden Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 0.950 g (Ansatz 1), 1.3 g (Ansatz 2).

$^1H$ -NMR (500 MHz):  $\delta = 4.26$  (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 0.96 ppm (s, 9H,  $tBu$ );

$^{13}C$ -NMR (126 MHz):  $\delta = 223.6$  (s, CO), 82.4 (s,  $C_5H_5$ ), 24.0 ppm (s,  $tBu$ );

$^{11}B$ -NMR (160 MHz):  $\delta = 144$  ppm (s);

IR (Benzol):  $\nu = 1968, 1912$   $cm^{-1}$ ;

MS: m/z (%): 244 (3)  $[M]^+$ , 216 (2)  $[M-CO]^+$ , 188 (15)  $[M-2CO]^+$ , 120 (100)  $[CpMn]^+$ , 55 (84)  $[Mn]^+$ ;

EA berechnet für  $C_{11}H_{14}BMnO_2$ : C 54.14, H 5.80; gefunden C 53.76, H 5.97.

### 2.2. Isolierung von $[\mu-tBu\{(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2\}_2]$ (**85**)

Der Rückstand der Sublimation wird in Benzol gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand in 20 ml Hexan gelöst. Durch Lagerung bei  $-30$  °C werden Kristalle von **85** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 0.990 g (Ansatz 1), 1.4 g (Ansatz 2).

Alternativ kann **85** auch aus dem Gemisch aus **85** und **86** isoliert werden. Ca. 0.300 g des Gemisches werden in Hexan (20 ml) gelöst und bei  $-35$  °C gelagert. Es fällt **85** analysenrein in Form großer, weinroter Kristalle aus.

$^1H$ -NMR (500 MHz):  $\delta = 4.30$  (s, 10H,  $C_5H_5$ ), 1.34 ppm (s, 9H,  $tBu$ );

$^{13}C$ -NMR (126 MHz):  $\delta = 232.2, 228.8$  (s, CO), 85.7 (s,  $C_5H_5$ ), 32.4 ppm (s,  $tBu$ );

$^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz):  $\delta = 169$  ppm (s, br);

EA berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BMn}_2\text{O}_4$ : C 51.47, H 4.55; gefunden C 51.44, H 4.77.

### 3. Umsetzung von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ mit $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$

Eine Suspension von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  (1.40 g, 6,09 mmol) in 25 ml Toluol wird in einem Eis/Kochsalzbad auf  $-20$  °C gekühlt und mit einer Lösung von  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$  (1.0 g, 3,02 mmol) in 20 ml Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei  $-20$  °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Reaktionskontrolle zeigt drei Signale bei 165 ppm für  $[\mu\text{-BMes}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**88**), 144 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BMes}]$  (**89**) und 24 ppm für  $\text{MesBH}_2$  an. Nach Filtration wird im Hochvakuum das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 10 ml Hexan gelöst. Durch Lagerung bei  $-35$  °C wird ein schwarzer Feststoff erhalten, aus dem manuell rote Kristalle von  $[\mu\text{-BMes}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**88**) separiert werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Spektroskopische Daten für **88**:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz):  $\delta = 6.75$  (s, 2H, Mes), 4.24 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 4.14 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 2.35 (s, 6H, Me), 2.16 (s, 3H, Me), 1.72 ppm (s, 6H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ );

$^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz):  $\delta = 165$  ppm (s, br).

## IV Reaktivität verbrückter Borylenkomplexe

### 1. Versuche zur Einführung neuer funktioneller Gruppen am Boratom

#### 1.1. Umsetzung von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) mit Trimethylsilylazid

**61** (0.200 g, 0.47 mmol) wird in 30 ml Hexan gelöst, mit Trimethylsilylazid (0.131 g, 1.14 mmol) versetzt und bei RT gerührt. Nach 24 Stunden zeigt die  $^{11}\text{B-NMR}$  Reaktionskontrolle nur Edukt an. Es wird eine weitere Menge an Trimethylsilylazid (0.1 ml) hinzugegeben und 24 Stunden erhitzt. Die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Reaktionskontrolle zeigt wiederum nur ein Eduktsignal (131 ppm). Das eingesetzte Edukt wird aus dem Reaktionsansatz wieder quantitativ zurückgewonnen.

**1.2. Umsetzung von  $[\mu\text{-BCl}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$  (**61**) mit AgCN**

Eine Lösung von **61** (0.200 g, 0.47 mmol) in 25 ml Acetonitril wird mit AgCN (0.200 g, 1.5 mmol) versetzt und drei Stunden bei RT gerührt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nur Edukt an. Anschließend wird weiteres AgCN (0.300 g) zugegeben und 2,5 Tage bei RT gerührt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt wiederum nur ein Eduktsignal. Der Ansatz wird dann eine Stunde erhitzt. Nach Aufarbeitung kann nur Methylcymantren im Rückstand NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Ansatz wird verworfen.

**1.3. Umsetzung von  $[\mu\text{-BOMe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$  (**64**) mit  $\text{BBr}_3$** 

Zu einer Lösung von **64** (0.200 g, 0.509 mmol) in 10 ml Toluol wird bei  $-78^\circ\text{C}$  0.5 ml einer 1M Lösung von  $\text{BBr}_3$  in Hexan (0.5 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf RT erwärmt, wobei ein in Toluol unlöslicher brauner Feststoff ausfällt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt kein Signal mehr an. Der Ansatz wird verworfen.

**1.4. Umsetzung von  $[\mu\text{-BNMe}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$  (**58**) mit Toluolsulfonsäure**

Zu einer Lösung von **58** (0.040 g, 0.1 mmol) in 10 ml Toluol wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von Toluolsulfonsäure in Toluol (0.026 g in 1 ml, 0.145 mmol) gegeben. Die Lösung wird langsam über Nacht auf RT erwärmt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt kein Signal mehr an. Der Ansatz wird verworfen.

**1.5. Umsetzung von  $[\mu\text{-BNMe}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$  (**58**) mit Trifluormethansulfonsäure**

Zu einer Lösung von **58** (0.080 g, 0.2 mmol) in 10 ml Pentan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von Trifluormethansulfonsäure (0.1 ml in 10 ml Pentan, 1.12 mmol) gegeben und über Nacht langsam auf RT erwärmt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt kein Signal mehr an. Der Ansatz wird verworfen.

**1.6. Umsetzung von  $[\mu\text{-BNMe}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$  (**58**) mit Trifluoressigsäure**

Zu einer Lösung von **58** (0.040 g, 0.1 mmol) in 10 ml Pentan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  1.0 ml einer 0.2M Lösung von Trifluoressigsäure in Pentan (0.2 mmol) gegeben und über Nacht langsam auf RT erwärmt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt ein Produktsignal bei 112 ppm an. Nach Abdestillation aller flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Neben  $[\mu\text{-B}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$

(90) wird Cymantren als Zersetzungsprodukt im molaren Verhältnis von 5:3 nachgewiesen. Die beiden Verbindungen lassen sich durch Umkristallisation nicht voneinander trennen.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz):  $\delta = 4.19$  (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , 90), 3.88 ppm (s, 5H, Cymantren);

$^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz):  $\delta = 112$  ppm;

$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz):  $\delta = -75.6$  ppm (s,  $\text{CF}_3$ ).

## 2. Untersuchungen zur Darstellung terminaler und basenstabilisierter terminaler Borylenkomplexe

### 2.1. Photolyse von $[\mu\text{-BCl}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (61) in Gegenwart von 4-Picolin

In einem Quarz-NMR-Rohr wird eine Lösung von **61** (0.045 g, 0.11 mmol) und 4-Picolin (0.010 g, 0.11 mmol) in 0.5 ml Hexan bei  $-10^\circ\text{C}$  bestrahlt. Die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Reaktionskontrolle zeigt nach 1.5 Stunden keine neuen Signale an. Nach 20 Stunden ist kein Borsignal mehr zu beobachten. Der Versuch wird abgebrochen.

### 2.2. Photolyse von $[\mu\text{-BCl}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (61) in Gegenwart von $\text{PCy}_3$

In einem Quarz-NMR-Rohr wird eine Lösung von **61** (0.020 g, 0.05 mmol) und  $\text{PCy}_3$  (0.027 g, 0.1 mmol) in 0.5 ml Hexan bei  $-10^\circ\text{C}$  bestrahlt. Die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Reaktionskontrolle zeigt nach einer Stunde nur ein Eduktsignal bei 131 ppm, die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Reaktionskontrolle zeigt neben dem Eduktsignal (10 ppm) ein neues Signal bei 92 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]^{[91]}$  an. Der Versuch wird abgebrochen.

### 2.3. Photolyse von $[\mu\text{-BCl}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (61) in Gegenwart von $\text{PMe}_3$

In einem Quarz-NMR-Rohr wird eine Lösung von **61** (0.042 g, 0.1 mmol) und  $\text{PMe}_3$  (0.016 g, 0.21 mmol) in 0.5 ml Benzol bei  $0^\circ\text{C}$  bestrahlt. Die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Reaktionskontrolle zeigt nach einer Stunde nur ein Eduktsignal bei 131 ppm, die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Reaktionskontrolle neben dem Eduktsignal ( $-66$  ppm) ein neues Signal bei 44.2 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PMe}_3]^{[90]}$  an. Der Versuch wird abgebrochen.

### 2.4. Photolyse von $[\mu\text{-BCl}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}\}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (61) in Gegenwart von $\text{PBu}_3$ und CO

In einem Quarzglasschlenkrohr wird eine Lösung von **61** (0.130 g, 0.327 mmol) und  $\text{PBu}_3$  (0.138 g, 0.686 mmol) in 15 ml Heptan bei RT unter Durchleiten von Kohlenmonoxid bestrahlt. Die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Reaktionskontrolle zeigt nach einer Stunde nur ein Eduktsignal bei

131 ppm, die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrolle neben dem Eduktsignal bei  $-34$  ppm ein neues Signal bei 64 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PBU}_3]^{[90]}$  an. Der Ansatz wird verworfen.

### 2.5. Photolyse von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) in Gegenwart von CO und Diphenylacetylen

In einem Quarzglasschlenkrohr wird eine Lösung von **61** (0.140 g, 0.35 mmol) und Diphenylacetylen (0.187 g, 1.05 mmol) in 12 ml Heptan bei RT unter Durchleiten von Kohlenmonoxid bestrahlt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach einer bzw. vier Stunden nur jeweils ein Eduktsignal bei 131 ppm, des Weiteren bildet sich ein in gängigen Lösungsmitteln unlöslicher brauner Feststoff. Der Ansatz wird verworfen.

### 2.6. Photolyse von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) in Gegenwart von CO und Phenylacetylen

In einem Photolysereaktor wird eine Lösung von **61** (0.450 g, 1.13 mmol) und Phenylacetylen (0.230 g, 2.25 mmol) in 100 ml Hexan bei  $-30$  °C unter Durchleiten von Kohlenmonoxid bestrahlt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach 2,5 bzw. 4,5 Stunden jeweils nur ein Eduktsignal bei 131 ppm. Des Weiteren bildet sich ein in gängigen Lösungsmitteln unlöslicher brauner Feststoff. Der Ansatz wird verworfen.

### 2.7 Thermische Umsetzung von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) mit PCy<sub>3</sub>

In einem Young-Hahn-NMR-Rohr wird eine Lösung von **61** (0.025 g, 0.06 mmol) und PCy<sub>3</sub> (0.035 g, 0.13 mmol) in 0.3 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 80 °C erhitzt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach vier Stunden keine neue Signale, die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrolle außer dem Eduktsignal (10 ppm) ein kleines Signal bei 92 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]^{[91]}$  an. Der Versuch wird abgebrochen.

### 2.8. Thermische Umsetzung von $[\mu\text{-BtBu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**60**) mit PCy<sub>3</sub>

In einem Young-Hahn-NMR-Rohr wird **60** (0.020 g, 0.04 mmol) und PCy<sub>3</sub> (0.030 g, 0.11 mmol) in 0.3 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Während bei Lagerung bei RT gemäß  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrollen nach 24 Stunden keine Veränderung festzustellen ist, wird die Lösung bei 80 °C erhitzt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach 40 Minuten ein neues Signal bei 144 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$  (**87**) und den kompletten Verbrauch von **60** an. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt den kompletten Verbrauch von PCy<sub>3</sub> und ein neues Signal bei 92 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$  an.

### 2.9. Photolyse von $[\mu\text{-}i\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**60**) in Gegenwart von $\text{PCy}_3$

In einem Quarz-NMR-Rohr wird eine Lösung von **60** (0.020 g, 0.04 mmol) und  $\text{PCy}_3$  (0.035 g, 0.125 mmol) in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT bestrahlt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach 30 Minuten ein neues Signal bei 144 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2i\text{Bu}]$  (**87**) und die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrolle ein neues Signal bei 92 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$  an. Der Versuch wird abgebrochen.

## 3. Reaktivität verbrückter Borylenkomplexe mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen

### 3.1. Umsetzung von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

In einem Young-Hahn-NMR-Rohr wird  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  (0.020 g, 0.03 mmol) bei 50 °C analog bekannter Literaturvorschrift<sup>[122]</sup> im Vakuum erhitzt. Das entstandene  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  wird in 0.3 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und mit **61** (0.020 g, 0.05 mmol) versetzt. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt kein Signal mehr an, das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neben einem großen Eduktsignal (42 ppm) mehrere nicht zuordenbare kleine Signale ohne  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten an. Der Ansatz wird verworfen.

### 3.2. Umsetzung von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$

In einem Young-Hahn-NMR-Rohr wird **61** (0.020 g, 0.05 mmol) und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (0.030 g, 0.04 mmol) in 0.3 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die Lösung wird zwei Stunden bei 50 °C und im Anschluß drei Tage bei RT gelagert. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt jeweils nur Edukt an, die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrolle neben dem Eduktsignal (34 ppm) ein kleines, neues Signal bei 94 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ <sup>[90]</sup> an. Der Versuch wird abgebrochen.

### 3.3. Umsetzung von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) mit $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$

In einem NMR-Rohr wird **61** (0.015 g, 0.035 mmol) und  $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$  (0.015 g, 0.039 mmol) in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst.  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigen nach acht Tagen keine Veränderung an. Der Versuch wird abgebrochen.

### 3.4. Umsetzung von $[\mu\text{-}i\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**60**) mit $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$

In einem NMR-Rohr wird **60** (0.015 g, 0.033 mmol) und  $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$  (0.015 g, 0.039 mmol) in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst.  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigen nach acht Tagen keine Veränderung an. Der Versuch wird abgebrochen.

**3.5. Synthese von  $[(\mu^3\text{-BCl})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}_2]$  (**91**)**

In einem NMR-Rohr wird **61** (0.030 g, 0.071 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (0.104 g, 0.155 mmol) in 0.6 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach einem Tag neben dem Eduktsignal 131 ppm ein Produktsignal bei 104 ppm, die  $^{31}\text{P}$ -NMR Reaktionskontrolle neben dem Eduktsignal bei 39 ppm neue Signale bei 92 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$ , 33 ppm für **91** und 10 ppm für  $\text{PCy}_3$  an. Nach fünf Tagen ist die Reaktion beendet und die Lösung wird in einem Präparateglas mit 4 ml Hexan überschichtet. **72** fällt in Form von orangenen Kristallen aus, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 0.019 g, (27%).

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz):  $\delta = 4.55$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 4.43 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 1.97 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 2.18–1.15 ppm (m, 66H, Cy);

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz):  $\delta = 98.9$  (ipso-C,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 84.7, 83.4 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 34.1 (d,  $^1J_{\text{C-P}}=12.7$  Hz, C<sub>1</sub>, Cy), 32.4, 31.4, 28.6, 28.5 (s, breit, Cy), 27.1 (s, Cy), 14.7 ppm (s,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), das Signal für das halbverbückende CO wurde nicht beobachtet;

$^{11}\text{B}$ -NMR (160 MHz):  $\delta = 104$  ppm;

$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz):  $\delta = 33.2$  ppm (s);

IR (Benzol):  $\nu = 1829, 1783$   $\text{cm}^{-1}$ ;

EA berechnet für  $\text{C}_{44}\text{H}_{73}\text{BClMnO}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ : C: 52.32; H: 7.28; gefunden C: 51.65; H: 7.08.

**3.6. Umsetzung von  $[\mu\text{-B}(\text{NMe}_2)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**59**) mit  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$** 

In einem NMR-Rohr wird **59** (0.030 g, 0.069 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (0.050 g, 0.075 mmol) in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigen nach einer Woche keine Reaktion an. Der Versuch wird abgebrochen.

**3.7. Umsetzung von  $[\mu\text{-B}(\text{OMe})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**92**) mit  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$** 

In einem NMR-Rohr wird **92** (0.030 g, 0.076 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (0.102 g, 0.152 mmol) in 0.6 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Nach einem Tag zeigt die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle neben dem Eduktsignal bei 101 ppm ein Produktsignal bei 82 ppm für  $[(\mu^3\text{-BOMe})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}_2]$  (**93**), die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrolle neben dem Eduktsignal bei 39 ppm neue Signale bei 92 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$ , 33 ppm für **93** und 10 ppm für  $\text{PCy}_3$  an. Nach fünf Tagen ist die Reaktion beendet. Es werden trotz mehrerer Versuche durch Überschichten der Reaktionslösung mit Hexan oder

Kristallisation aus Hexan nur Produktgemische aus **93** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$  in wechselnden Verhältnissen erhalten.

Spektroskopische Daten für **93**:

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz):  $\delta = 4.38$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.74 (s, 3H, OMe), 2.15–1.15 ppm (m, 66H, Cy);

$^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz):  $\delta = 82$  ppm (s, br);

$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz):  $\delta = 33.1$  ppm.

### 3.8. Synthese von $[(\mu^3\text{-}i\text{Bu})\{\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}_2\}]$ (**94**)

In einem NMR-Rohr wird **60** (0.060 g, 0.134 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (0.200 g, 0.300 mmol) in 0.6 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Nach fünf Tagen zeigt die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Reaktionskontrolle neben dem Eduktsignal bei 169 ppm ein Produktsignal bei 150 ppm, die  $^{31}\text{P-NMR}$  Reaktionskontrolle neben dem Eduktsignal bei 39 ppm neue Signale bei 92 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$ , 27 ppm (**94**) und 10 ppm ( $\text{PCy}_3$ ) an. Nach drei Wochen ist die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abdestilliert, der Rückstand in 4 ml Hexan gelöst und bei  $-35$  °C gelagert. **74** fällt in Form von dunkelroten Kristallen aus, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 0.035 g, (25%).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz) :  $\delta = 4.59$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 4.54 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 1.65 (s, 9H,  $t\text{Bu}$ ), 2.15–1.15 ppm (m, 66H, Cy);

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz):  $\delta = 98.3$  (ipso-C,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 83.4, 79.4 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 35.2 (d,  $^1J_{\text{C-P}}=10.5$  Hz, C<sub>1</sub>, Cy), 32.1, 31.8 (s, breit, Cy), 30.7 (s,  $t\text{Bu}$ ), 28.6, 28.5, 27.3 (s, Cy), 12.7 ppm (s,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), das Signal für das halbverbückende CO wurde nicht beobachtet;

$^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz):  $\delta = 150$  ppm (s, breit);

$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz):  $\delta = 27.1$  ppm (s);

**IR (Benzol)**:  $\nu = 1811, 1770$   $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.9. Umsetzung von $[\mu\text{-BCl}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ (**61**) mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

In einem NMR-Rohr wird **61** (0.010 g, 0.023 mmol) und  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (0.036 g, 0.047 mmol) in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrollen zeigen nach einem Tag keine Reaktion an. Nach 2,5 Wochen werden im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum neben dem Eduktsignal (63 ppm) zusätzlich Signale bei 39 ppm für  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\text{HCl}]^{[123]}$  und 92 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$  gefunden. Der Versuch wird abgebrochen.

**3.10. Umsetzung von  $[\mu\text{-}i\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**60**) mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$** 

In einem NMR-Rohr wird **60** (0.010 g, 0.022 mmol) und  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (0.017 g, 0.022 mmol) in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrollen zeigen nach einem Tag keine Reaktion an. Nach 2 Wochen wird im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei 92 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$  gefunden. Der Versuch wird abgebrochen.

**4. Verhalten von  $[\mu\text{-}i\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**61**) gegenüber****Reduktionsmitteln****4.1. Umsetzung von  $[\mu\text{-}i\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**61**) mit Lithium in Toluol**

In einem NMR-Rohr wird zu einer Lösung von **61** (0.020 g, 0.05 mmol) in 0.5 ml Toluol 10 mg Lithiumpulver gegeben und bei RT gelagert. Über Nacht ändert sich die Farbe der Lösung nach schwarz. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle weist nur ein in der Intensität abgenommenes Eduktsignal bei 131 ppm auf. Der Ansatz wird verworfen.

**4.2. Darstellung von  $[\text{Li}(\text{DME})_3][\mu\text{-}i\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**95**)**

Zu einem Gemisch aus **61** (0.200 g, 0.503 mmol) und Lithiumpulver (0.060 g) wird DME unter Eiskühlung gegeben (12 ml). Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach einer halben Stunde ein neues Signal bei 196 ppm an. Die rote Suspension wird über Nacht unter Rühren von 0 °C auf RT erwärmt. Die inzwischen gelb gewordene Suspension wird durch Celite filtriert. Die gelbe Lösung wird um die Hälfte eingengt und in ein Präparateglas überführt. Nach Überschichten der Lösung mit Hexan fällt **95** bei -35 °C über Nacht in Form gelboranger Nadeln aus.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz) :  $\delta$  = 4.78 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 4.69 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 3.12 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ , DME), 3.04 (s, 12H,  $\text{CH}_2$ , DME), 2.16 ppm (s, 6H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ );

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz):  $\delta$  = 233.4 (s, CO), 99.6 (ipso-C,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 83.6, 81.2 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 71.6 (s, DME), 59.5 (s, DME), 15.4 ppm (s,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ );

$^7\text{Li}$ -NMR (194 MHz):  $\delta$  = -1.83 ppm (s);

$^{11}\text{B}$ -NMR (160 MHz):  $\delta$  = 196 ppm (s);

IR (DME):  $\nu$  = 1911, 1881, 1831  $\text{cm}^{-1}$ .

## V Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**)

### 1. Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen

#### 1.1. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) in Abwesenheit anderer Substanzen

In einem Quarz-NMR-Rohr wird eine Lösung von **86** (0.010 g, 0.04 mmol) in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT bestrahlt. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigen nach 50 Minuten hauptsächlich **86** und Spuren von Cymantren, **85** und *t*Bu-Boroxin an. Der Versuch wird abgebrochen.

#### 1.2. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) in Gegenwart von Cymantren

In einem Quarz-NMR-Rohr wird eine Lösung von **86** (0.010 g, 0.04 mmol) und Cymantren (0,050 g, 0.25 mmol) in 0.5 ml Toluol bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  bestrahlt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach 20 Minuten ein neues Signal bei 170 ppm an, das **85** zugeordnet werden kann. Der Versuch wird abgebrochen.

#### 1.3. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})]$

In einem Quarz-NMR-Rohr wird eine Lösung von Cymantren (0.050 g, 0.245 mmol) in 0.5 ml THF für 10 Minuten bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  bestrahlt. Die Farbe der gelben Lösung ändert sich innerhalb weniger Sekunden unter Gasentwicklung von hellgelb nach dunkelbraun. Die Lösung wird zu **86** (0.005 g, 0.020 mmol) gegeben. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Signal bei 170 ppm an, das **85** zugeordnet werden kann.

#### 1.4. Thermische Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$

In einem Young-Hahn-NMR-Rohr wird **86** (0.010 g, 0.041 mmol) und  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$  (0.020 g, 0.052 mmol) in 0.6 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die Lösung wird für 90 Minuten bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt neben vorhandenem Edukt nur ein neues Signal bei 24 ppm an. Der Versuch wird abgebrochen.

#### 1.5. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) in Gegenwart von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$

In einem Quarz-NMR-Rohr wird eine Lösung von **86** (0.010 g, 0.04 mmol) und  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$  (0.020 g, 0.052 mmol) in 0.6 ml Hexan gelöst und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  bestrahlt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach 20 Minuten nur ein neues Signal bei 33 ppm an. Der Versuch wird abgebrochen.

### 1.6. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) in Gegenwart von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$

In einem Quarz-NMR-Rohr wird eine Lösung von **86** (0.100 g, 0.4 mmol) und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (0.087 g, 0.04 mmol) in 0.4 ml Benzol bei RT bestrahlt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach 30 Minuten ein neues Signal bei 172 ppm für  $[\mu\text{-BtBu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\}]$  (**97**) an. Nach 90 Minuten wird die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 4 ml Hexan gelöst und filtriert, das Filtrat wird bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Es fällt ein dunkler Feststoff aus (0.060 g), der aus Cymantren,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  und **97** im Verhältnis 2:4:1 sowie Spuren von **85** besteht.

Spektroskopische Daten für **97**:

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz):  $\delta = 4.78$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.40 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 1.42 ppm (s, 9H, *t*Bu);

$^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz):  $\delta = 172$  ppm.

### 1.7. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Mn}\{\mu\text{-BtBu}\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}]$ (**98**)

In einem NMR-Rohr wird **86** (0.010 g, 0.041 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (0.027 g, 0.041 mmol) in 0.6 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die Lösung färbt sich von leichtgelb zu hellgelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 5 ml Hexan gelöst. Durch Lagerung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  werden gelbe Kristalle von **98** erhalten. Ausbeute: 0.018 g, (70%).

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz):  $\delta = 4.49$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.34 (s, 9H, *t*Bu), 2.30–1.05 ppm (m, 33H, Cy);

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz):  $\delta = 232.6$  (s, CO); 82.1 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 33.7 (d,  $^1J_{\text{C-P}}=12.7$  Hz,  $\text{C}_1$ , Cy), 31.9 (d,  $^3J_{\text{C-P}}=5.1$  Hz,  $\text{C}_{3,5}$ , Cy), 27.2 (d,  $^2J_{\text{C-P}}=11.1$  Hz,  $\text{C}_{2,6}$ , Cy), 27.1 (s, *t*Bu), 26.0 ppm (s,  $\text{C}_4$ , Cy);

$^{11}\text{B}$ -NMR (160 MHz):  $\delta = 151$  ppm (s, breit);

$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz):  $\delta = 31.0$  ppm (s);

IR (Benzol):  $\nu = 1906, 1818\text{ cm}^{-1}$ ;

EA berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{BMnO}_2\text{PPd}$ : C 55.21, H 7.51; gefunden C 55.46, H 7.23.

### 1.8. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Mn}\{\mu\text{-BtBu}\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}]$ (**98**) mit $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$

In einem NMR-Rohr wird **98** (0.015 g, 0.024 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (0.016 g, 0.024 mmol) in 0.4 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Innerhalb von einem Tag zeigt die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Reaktionskontrolle neue

Signale bei 27 ppm für  $[(\mu^3\text{-}t\text{Bu})\{\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}_2\}]$  (**99**) und 10 ppm für freies  $\text{PCy}_3$  an. Die Reaktion wird abgebrochen.

Spektroskopische Daten für **99**:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz):  $\delta = 4.62$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.65 (s, 9H,  $t\text{Bu}$ ), 2.30–1.05 ppm (m, Cy);

$^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz):  $\delta = 150$  ppm (s, breit);

$^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz):  $\delta = 27$  ppm (s).

### 1.9. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Mn}\{\mu\text{-}t\text{Bu}\}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}_2]$ (**100**)

In einem NMR-Rohr wird **86** (0.010 g, 0.041 mmol) und  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (0.031 g, 0.041 mmol) in 0.6 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die Lösung färbt sich von leichtgelb zu hellgelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 5 ml Hexan gelöst. Durch Lagerung bei  $-35$  °C erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.018 g, (61%).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz):  $\delta = 4.52$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.37 (s, 9H,  $t\text{Bu}$ ), 2.30–1.05 ppm (m, 33H, Cy);

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz):  $\delta = 232.5$  (s, CO); 82.7 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 36.2 (d,  $^1J_{\text{C-P}}=23.3$  Hz,  $\text{C}_1$ , Cy), 31.9 (s,  $\text{C}_{3,5}$ , Cy), 28.1 (s,  $t\text{Bu}$ ), 28.1 (d,  $^2J_{\text{C-P}}=11.2$  Hz,  $\text{C}_{2,6}$ , Cy), 26.9 ppm (s,  $\text{C}_4$ , Cy);

$^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz):  $\delta = 143$  ppm (s, breit);

$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz):  $\delta = 68.6$  ppm (s,  $^1J_{\text{Pt-P}}=4443$  Hz);

IR (Benzol):  $\nu = 1904, 1805$   $\text{cm}^{-1}$ ;

EA berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{BMnO}_2\text{P}_2$ : C 48.41, H 6.58; gefunden C 48.45, H 6.40.

## 2. Versuche zur photolytischen Übertragung des Borylenliganden auf Alkine

In einem Quarz-NMR-Rohr wird eine Lösung von **86** (0.010 g, 0.041 mmol) und Bis(trimethylsilyl)acetylen (0.050 g, 0.294 mmol) in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 5 °C bestrahlt. Die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Reaktionskontrolle zeigt nach einer und 2,5 Stunden außer dem Eduktsignal bei 144 ppm und einem Signal bei 33 ppm, das  $t\text{Bu}$ -Boroxin zugeordnet werden kann, keine weiteren Signale an. Der Versuch wird abgebrochen.

In einem Quarz-NMR-Rohr wird ein Gemisch aus **85** und **86** (0.030 g) und Bis(trimethylsilyl)acetylen (0.200 g, 0.881 mmol) in 0.5 ml THF bei RT bestrahlt. Sofort nach Reaktionsbeginn ist Gasentwicklung zu beobachten, Die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Reaktionskontrolle zeigt

nach 15 Minuten neben einem kleinen Eduktsignal bei 144 ppm ein großes Signal bei 33 ppm an. Der Versuch wird abgebrochen.

### 3. Versuche zur 1,2-dipolaren Addition an die Mn–B-Bindung

#### 3.1. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) mit *tert*-Butanol

In einem NMR-Rohr wird zu **86** (0.010 g, 0.041 mmol) 0.3 ml einer 1%-igen Lösung von *t*BuOH in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.003 g, 0.041 mmol,) gegeben. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach einem Tag vier Signale bei 169 (**85**), 47.5 (d,  $^1J_{\text{B-H}} = 128$  Hz), 33 und 28.5 ppm an, das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zusätzlich die Bildung von Cymantren an. Der Versuch wird abgebrochen.

#### 3.2. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) mit Phenol

In einem NMR-Rohr wird das Gemisch aus **85** und **86** (0.030 g) und Phenol (0.010 g, 0.106 mmol) in 0.4 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach einem Tag ein neues Signal bei 30 ppm an. Der Versuch wird abgebrochen.

#### 3.3. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) mit Diisopropylamin

In einem NMR-Rohr wird zu **86** (0.010 g, 0.041 mmol) 0.41 ml einer 1%-igen Lösung von *i*Pr<sub>2</sub>NH in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.004 g, 0.041 mmol,) gegeben. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach einem Tag neben dem Eduktsignal drei neue Signale bei 169 (**85**), 42.1 (d,  $^1J_{\text{B-H}} = 107$  Hz) (*t*BuB(H)NiPr<sub>2</sub>) und 32 ppm (*t*Bu-Boroxin) an, das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zusätzlich die Bildung von Cymantren an. Der Versuch wird abgebrochen.

Um *t*BuB(H)NiPr<sub>2</sub> zu isolieren, wird **86** (0.100 g, 0.410 mmol) und *i*Pr<sub>2</sub>NH (0.040 g, 0.395 mmol) in 5.7 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Reaktionskontrolle weist nach fünf Tagen neue Signale bei 169 (**85**), 42.1 (d,  $^1J_{\text{B-H}} = 107$  Hz) (*t*BuB(H)NiPr<sub>2</sub>) und 32 ppm (*t*Bu-Boroxin) auf. Nach fünf Wochen ist das Signal von **86** nicht mehr vorhanden. Das  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird abdestilliert. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigen nur *i*Pr<sub>2</sub>NH an. Der Ansatz wird verworfen.

#### 3.4. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{BtBu}]$ (**86**) mit Isopropylmercaptan

In einem NMR-Rohr wird zu dem Gemisch aus **85** und **86** (0.030 g) 0.5 ml einer 2%-igen Lösung von *i*PrSH in Toluol gegeben (0.010 g, 0.129 mmol). Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-

Reaktionskontrolle zeigt nach einem Tag neben den Signalen für **85** und **86** ein neues Signal bei 33 ppm an. Der Versuch wird abgebrochen.

#### 4. Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}t\text{Bu}]$ (**86**) mit Doppelbindungssystemen

##### 4.1. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{OC}(\text{Ph}_2)\}]$ (**101**)

In einem Präparateglas wird das Gemisch aus **85** und **86** (0.200 g) mit Benzophenon (0.180 g, 0.989 mmol) in 4 ml Toluol gelöst. Durch Lagerung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  werden gelbe Kristalle von **101** in analysenreiner Form erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 0.140 g.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.9\text{-}6.8$  (m, 10H, Ph), 4.29 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.34 ppm (s, 9H,  $t\text{Bu}$ );

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 231.2$ ; 225.4 (s, CO); 162.0 (Mn–C) 151.1, 149.7 (s, ipso-C) 130.0, 128.4, 127.6, 127.1, 126.5, 125.7, 124.8, 124.0, 122.9, 120.6 (s, Ph), 87.5 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 28.5 ppm (s,  $t\text{Bu}$ );

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 72$  ppm (s, breit);

**IR** (Benzol):  $\nu = 1988, 1906\text{ cm}^{-1}$ ;

**EA** berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{BMnO}_3$ : C 67.63, H 5.67; gefunden C 67.12, H 5.95.

##### 4.2. Metathesereaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{OC}(\text{Ph}_2)\}]$ (**101**)

In einem NMR-Rohr wird **101** (0.015 g, 0.035 mmol) in 0.4 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Innerhalb von 15 Minuten färbt sich die Reaktionslösung dunkel. Nach drei Stunden ist **101** bereits zu 75% zerfallen, nach sechs Stunden ist **101** NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Als einzige Reaktionsprodukte werden  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CPh}_2]$  ( $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 4.37$  ppm (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 353$  ppm (s, Mn=C)) und  $t\text{Bu}$ -Boroxin ( $^1\text{H}$  NMR:  $\delta = 1.07$  ppm (s, 27H,  $t\text{Bu}$ );  $^{11}\text{B}$  NMR:  $\delta = 33$  ppm) nachgewiesen.

##### 4.3. Umsetzung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}t\text{Bu}]\}$ (**86**) mit $\text{Ph}_3\text{PS}$

In einem NMR-Rohr wird **86** (0.010 g, 0.041 mmol) und  $\text{Ph}_3\text{PS}$  (0.012 g, 0.041 mmol) in 0.3 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die Lösung färbt sich orange.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigen die Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{SP}(\text{Ph}_3)\}]$  (**102**) an.

**$^1\text{H}$ -NMR** (200 MHz):  $\delta = 7.9\text{-}6.9$  (m, 15H, Ph), 4.01 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ) 1.40 (s, 9H,  $t\text{Bu}$ );

$^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz):  $\delta = 88$  ppm (s);

$^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz):  $\delta = -5.3$  ppm (s);

**IR** (Toluol):  $\nu = 1988, 1916$   $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.4. Metathesereaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{SP}(\text{Ph}_3)\}]$ (**102**)

In einem NMR-Rohr wird **86** (0.010 g, 0.041 mmol) und  $\text{Ph}_3\text{PS}$  (0.012 g, 0.041 mmol) in 0.3 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die Lösung färbt sich orange. Innerhalb von zehn Minuten verändert sich die Farbe von orange nach braun. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigt nach drei Stunden ein neues Signal bei 70 ppm für  $(t\text{BuBS})_3$  und das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt ein neues Signal bei 94 ppm für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$  an. Über Nacht ist die Reaktion vollständig abgelaufen.

#### 4.5. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{N}(\text{Cy})\text{C}(\text{NCy})\}]$ (**103**)

In einem Präparateglas wird **86** (0.040 g, 0.164 mmol) und DCC (0.034 g, 0.164 mmol) in 3 ml Pentan gelöst und anschließend bei  $-35$  °C gelagert. Es fallen farblose Kristalle von **103** aus, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 0.053 g, (72%).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz):  $\delta = 4.29$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.48 (m, 1H, Cy), 3.20 (m, 1H, Cy), 1.26 (s, 9H,  $t\text{Bu}$ ), 2.10–1.05 ppm (m, 20H, Cy);

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz):  $\delta = 231.1; 224.3$  (s, CO); 151.1 (s, Mn–C), 85.8 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 63.3, 63.0 (s, CyN), 35.7, 35.2, 32.8, 32.3 (s, Cy) 30.0 (s,  $t\text{Bu}$ ), 29.6, 27.6, 27.2, 26.6, 25.8, 25.5 ppm (s, Cy);

$^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz):  $\delta = 62$  ppm;

**IR** (Benzol):  $\nu = 1970, 1890$   $\text{cm}^{-1}$ ;

**EA** berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{BMnN}_2\text{O}_2$ : C 64.01, H 8.06, N 6.22 gefunden C 63.58, H 7.92, N 6.44.

#### 4.6. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**86**) mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$

In einem NMR-Rohr werden **86** (0.015 g, 0.061 mmol) und  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$  (0.015 g, 0.058 mmol) in 0.4 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Sofort nach Zusammengeben färbt sich die Lösung dunkel.  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie zeigen neben der Bildung von **85** weitere Signale an.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz):  $\delta = 4.29$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , **85**), 1.34 (s,  $t\text{Bu}$ , **85**), 1.12 (s,  $t\text{Bu}$ );

$^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz):  $\delta = 169$  (s, **85**), 3 ppm (s).

#### 4.7. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}t\text{Bu}]$ (**86**) mit Azobenzol

In einem NMR-Rohr werden **86** (0.012 g, 0.049 mmol) und Azobenzol (0.010 g, 0.053 mmol) in 0.4 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Sofort nach Zusammengeben färbt sich die Lösung dunkel.  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigen neben der Bildung von **85** weitere Signale an.

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz):  $\delta = 4.29$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , **85**), 1.34 (s,  $t\text{Bu}$ , **85**), 1.26 (s,  $t\text{Bu}$ );

$^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz):  $\delta = 169$  (s, **85**), 36 ppm (s).

**F Anhang zur Kristallstrukturanalyse****Tabelle 2** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

	<b>85</b>	<b>86</b>	<b>88</b>
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> BMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> BMnO <sub>2</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> BMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Molekülmasse (g·mol <sup>-1</sup> )	420.02	243.97	510.14
Temperatur [K]	173(2)	100(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Raumgruppe	<i>P21/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> (Å)	8.5604(9)	6.0670(8)	13.7372(12)
<i>b</i> (Å)	13.3225(10)	10.5758(13)	12.5303(11)
<i>c</i> (Å)	15.7316(17)	9.3379(13)	12.6327(11)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	95.861(13)	103.716(8)	90
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1784.7(3)	582.07(13)	2174.5(3)
<i>Z</i>	4	2	4
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.563	1.392	1.558
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	1.433	1.109	1.192
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.5 x 0.5 x 0.4	0.01 x 0.05 x 0.01	0.30 x 0.17 x 0.09
Beugungsbereich (°)	2.60 ≤ $\theta$ ≤ 28.01	2.25 ≤ $\theta$ ≤ 26.04	2.20 ≤ $\theta$ ≤ 26.40
Gemessene Reflexe	20339	4742	41772
Unabhängige Reflexe	4062	1184	2231
Goodness-of-fit on $F^2$	1.070	1.243	1.316
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0267, wR <sub>2</sub> = 0.0641	R <sub>1</sub> = 0.0803, wR <sub>2</sub> = 0.1594	R <sub>1</sub> = 0.0498, wR <sub>2</sub> = 0.1025
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> ) Max/min	0.384/-0.349	1.028/-0.842	0.456/-0.260

**Tabelle 3** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

	<b>91</b>	<b>94</b>	<b>95</b>
Empirische Formel	C <sub>44</sub> H <sub>73</sub> BClMnO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> BMnO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> BLiMn <sub>2</sub> O <sub>10</sub>
Molekülmasse (g·mol <sup>-1</sup> )	1009.96	1031.63	668.26
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	19.4535(14)	10.7449(9)	9.1624(4)
<i>b</i> (Å)	18.1416(13)	21.7062(16)	18.5299(7)
<i>c</i> (Å)	25.4347(18)	33.376(3)	20.5143(9)
$\alpha$ (°)	90	72.686(9)	108.663(2)
$\beta$ (°)	90	82.471(10)	96.256(2)
$\gamma$ (°)	90	77.668(9)	94.629(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	8976.4(11)	7241.2(10)	3255.3(2)
<i>Z</i>	8	6	4
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.495	1.419	1.364
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	1.235	1.097	0.826
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.15 x 0.09 x 0.07	0.2 x 0.1 x 0.1	0.30 x 0.25 x 0.15
Beugungsbereich (°)	1.73 ≤ $\theta$ ≤ 26.18	2.48 ≤ $\theta$ ≤ 26.55	1.06 ≤ $\theta$ ≤ 32.16
Gemessene Reflexe	63839	58283	179253
Unabhängige Reflexe	8932	27614	19695
Goodness-of-fit on $F^2$	1.142	0.935	1.056
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0501, wR <sub>2</sub> = 0.0848	R <sub>1</sub> = 0.0535, wR <sub>2</sub> = 0.1218	R <sub>1</sub> = 0.0491, wR <sub>2</sub> = 0.0719
Restelektronendichte(e·Å <sup>-3</sup> ) Max/min	0.851/-0.308	1.778/-0.921	0.761 / -0.604

**Tabelle 4** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

	<b>98</b>	<b>100</b>	<b>101</b>
Empirische Formel	C <sub>29</sub> H <sub>47</sub> BMnO <sub>2</sub> PPd	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> BMnO <sub>2</sub> PPt	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> BMnO <sub>3</sub>
Molekülmasse (g·mol <sup>-1</sup> )	630.79	718.47	426.18
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> na2 <sub>1</sub>
<i>a</i> (Å)	9.6546(6)	9.6817(3)	19.0245(8)
<i>b</i> (Å)	11.2152(7)	11.1932(3)	10.8173(5)
<i>c</i> (Å)	14.3727(9)	14.3714(5)	9.8101(4)
$\alpha$ (°)	105.087(3)	105.5310(10)	90.00
$\beta$ (°)	97.162(3)	96.9200(10)	90.00
$\gamma$ (°)	95.974(3)	96.2710(10)	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1475.67(16)	1473.23(8)	2018.86(15)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.420	1.620	1.402
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	1.115	5.249	0.677
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.44 x 0.29 x 0.12	0.2 x 0.18 x 0.17	0.32 x 0.13 x 0.11
Beugungsbereich (°)	1.49 ≤ $\theta$ ≤ 32.89	1.49 ≤ $\theta$ ≤ 26.51	2.14 ≤ $\theta$ ≤ 26.05
Gemessene Reflexe	44724	87620	113508
Unabhängige Reflexe	8529	6047	3982
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.042	1.041	1.068
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0318, wR <sub>2</sub> = 0.0700	R <sub>1</sub> = 0.0129, wR <sub>2</sub> = 0.0311	R <sub>1</sub> = 0.0198, wR <sup>2</sup> = 0.0532
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> ) Max/min	0.872 / -0.490	0.869 / -0.482	0.249 / -0.221

**Tabelle 5** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

	<b>103</b>		
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> BMnN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
Molekülmasse (g·mol <sup>-1</sup> )	450.30		
Temperatur [K]	173(2)		
Wellenlänge [Å]	0.71073		
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> (Å)	6.4337(17)		
<i>b</i> (Å)	9.660(3)		
<i>c</i> (Å)	19.589(6)		
$\alpha$ (°)	75.790(5)		
$\beta$ (°)	82.165(8)		
$\gamma$ (°)	78.198(5)		
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1150.5(5)		
<i>Z</i>	2		
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.300		
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.596		
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.30 × 0.16 × 0.02		
Beugungsbereich (°)	2.21 ≤ $\theta$ ≤ 26.14		
Gemessene Reflexe	12991		
Unabhängige Reflexe	4520		
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.379		
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0839, wR <sub>2</sub> = 0.1548		
Restelektronendichte(e·Å <sup>-3</sup> ) Max/min	0.710/-0.735		

## G Literaturverzeichnis

- [1] 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.
- [2] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3010.
- [3] R. A. Fischer, J. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2831–2850.
- [4] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 209–217.
- [5] E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1–32.
- [6] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104.
- [7] T. D. Tilley, *Chem. Org. Silicon Compd.* **1989**, *2*, 1415–1477.
- [8] U. Schubert, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 136–144.
- [9] C. Zybill, H. Handwerker, H. Friedrich, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 229–281.
- [10] P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 271–279.
- [11] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801.
- [12] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [13] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761.
- [14] H. Braunschweig, M. Koster, R. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 415–416.
- [15] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194.
- [16] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605–4610.
- [17] X. He, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1996**, *15*, 400–407.
- [18] J. D. Hewes, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5757–5759.
- [19] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855.
- [20] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [21] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.
- [22] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.

- [23] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [24] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, *277*, 211–213.
- [25] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995–1997.
- [26] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099–1101.
- [27] H. Braunschweig, M. Koster, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2229–2231.
- [28] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2289–2296.
- [29] H. Nöth, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 861–862.
- [30] C. Kollann, Dissertation, RWTH Aachen, **1999**.
- [31] M. Colling, Dissertation, RWTH Aachen, **2002**.
- [32] G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950.
- [33] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2002**, *21*, 4862–4872.
- [34] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [35] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3851–3858.
- [36] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Comm.* **2002**, 856–857.
- [37] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 356–360.
- [38] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [39] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [40] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, 4. Auflage, Teubner, Wiesbaden, **2002**.
- [41] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1080–1090.
- [42] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.
- [43] J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4908–4909.
- [44] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.

- [45] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.
- [46] B. Blank, M. Colling, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [47] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1660.
- [48] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [49] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.
- [50] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [51] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [52] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5304–5306.
- [53] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [54] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [55] S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118–6122.
- [56] D. L. Kays, J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460.
- [57] D. L. Kays, J. K. Day, S. Aldridge, R. W. Harrington, W. Clegg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3513–3516.
- [58] G. A. Pierce, S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2043–2046.
- [59] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825–826.
- [60] H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 163–167.
- [61] H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298.
- [62] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 941–943.
- [63] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1822–1828.

- [64] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1359–1361.
- [65] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [66] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [67] J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 400–402.
- [68] X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3900–3901.
- [69] Y. Nishihara, K. J. Deck, M. Shang, T. P. Fehlner, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1994**, *13*, 4510–4522.
- [70] R. Okamura, K. I. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772–4774.
- [71] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [72] R. H. Crabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 805–812.
- [73] Y. Kawano, T. Yasue, M. Shimoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11744–11750.
- [74] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [75] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188–1194.
- [76] H. Braunschweig, M. Kraft, S. Schwarz, F. Seeler, S. Stellwag, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5275–5277.
- [77] H. Klusik, Dissertation, Universität Marburg, **1983**.
- [78] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117–120.
- [79] M. Herberhold, M. Biersack, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 1–8.
- [80] H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1963–1972.
- [81] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 2383–2388.
- [82] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, im Druck.
- [83] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812–2821.
- [84] P. McArdle, D. MacHale, D. Cunningham, A. R. Manning, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, C18–C20.

- [85] W. A. Herrmann, J. L. Hubbard, I. Bernal, J. D. Korp, B. L. Haymore, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2978–2983.
- [86] R. Böse, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057–1060.
- [87] R. Littger, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1571–1579.
- [88] T. Mennekes, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1175–1177.
- [89] L. Weber, M. Schnieder, H. G. Stammer, B. Neumann, W. W. Schöller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1193–1198.
- [90] D. Rehder, A. Kececi, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *103*, 173–177.
- [91] A. G. Ginzburg, L. A. Fedorov, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 77–84.
- [92] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651.
- [93] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [94] P. Braunstein, C. De Meric de Bellefon, M. Ries, J. Fischer, *Organometallics* **1988**, *7*, 332–343.
- [95] C. E. Housecroft, *Boranes and Metallaboranes*, 2. Auflage, Ellis Horwood, New York, **1994**.
- [96] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355.
- [97] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.
- [98] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Böse, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199–200.
- [99] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [100] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [101] D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2965–2967.
- [102] F. Seeler, Dissertation, Universität Würzburg, **2007**.
- [103] E. Colomer, R. J. P. Corriu, C. Marzin, A. Vioux, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 368–373.
- [104] W. Strohmeier, J. F. Guttenberger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1256–1261.
- [105] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164.
- [106] C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 306–307.

- [107] J. S. Cha, S. W. Chang, J. M. Kim, O. O. Kwon, J. H. Chun, S. D. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 243–249.
- [108] H. C. Brown, T. E. Cole, *Organometallics* **1983**, *2*, 1316–1319.
- [109] M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2671–2673.
- [110] A. Decken, A. J. MacKay, M. J. Brown, F. Bottomley, *Organometallics* **2002**, *21*, 2006–2009.
- [111] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.
- [112] P. Paetzold, S. Neyses, L. Geret, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 732–736.
- [113] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 14: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Heidelberg, **1978**.
- [114] L. Geret-Baumgarten, Dissertation, RWTH Aachen, **1991**.
- [115] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1519–1527.
- [116] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401–410.
- [117] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 509–514.
- [118] C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 154–158.
- [119] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterboeck, K. H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, *18*, 4325–4336.
- [120] V. V. Grushin, C. Bensimon, H. Alper, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4804–4806.
- [121] T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 113–119.
- [122] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 119–121.
- [123] S. Hintermann, P. S. Pregosin, H. Ruegger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 225–234.





## Lebenslauf

Michael Burzler

geboren am 23. März 1978  
in Dettelbach

ledig, keine Kinder

### Schulbildung

09/88 – 06/97 Armin-Knab-Gymnasium Kitzingen

### Wehrdienst

09/97 – 08/98 8./Transportbataillon 220 in Dornstadt

### Studium

11/98 Aufnahme des Studiums Chemie auf  
Diplom an der Universität Würzburg

10/00 Diplomvorprüfung

02/03 Diplomprüfung

04/03 – 12/03 Diplomarbeit im Fraunhofer Institut für  
Silicatforschung, Würzburg

04/04 Beginn der Dissertation

### Auslandsaufenthalt

03/02 – 07/02 Universidad de Zaragoza (Spanien) im  
Rahmen des Erasmusprogrammes in der  
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Luis Oro

### Hilfswissenschaftliche Tätigkeit

05/01 – 07/04 Fraunhofer Institut für Silicatforschung,  
Analytisches Dienstleistungszentrum