


JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

The seal of the Julius-Maximilians-Universität Würzburg is a large, circular emblem on the left side of the page. It features a central figure, likely a saint or historical figure, seated and holding a staff. The figure is surrounded by intricate scrollwork and the Latin text 'SIGILLUM UNIVERSITATIS JULII-MAXIMILIANI WÜRZBURGENSIS' is visible around the perimeter. The seal is rendered in a light, semi-transparent style.

**Synthese und Reaktivität von  
Übergangsmetall-stabilisierten und  
Lewis-basenstabilisierten Borylenen**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades

**Alexander Matler**

Würzburg, 2021



**Synthese und Reaktivität von  
Übergangsmetall-stabilisierten und  
Lewis-basenstabilisierten Borylenen**

**Dissertation**

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

vorgelegt von

**Alexander Matler**

aus Waiblingen

Würzburg, 2021



Eingereicht am: \_\_\_\_\_

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

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

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

**2. Prüfer:** Prof. Dr. Udo Radius

**3. Prüfer:** \_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: \_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am: \_\_\_\_\_



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum von Juli 2016 bis März 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.





# Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström ( $10^{-10}\text{m}$ )
Ar	Aryl-
BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub>	Tetrakis(3,5-difluorophenyl)borat
br	breit
Bz	Benzyl-
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
CAAC	cyclisches (Alkyl)(Amino)Carben
<sup>Cy</sup> CAAC	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-cyclohexyl-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden
<sup>Me</sup> CAAC	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
CIF	Crystallographic Information File
cm	Zentimeter
Cp	Cyclopentadienyl-
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl-
d	Dublett (NMR)
DCD	Dewar-Chat-Duncanson
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DIC	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl-
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl (Duryl-)
ΔE	Energiedifferenz
E	Hauptgruppenelement
ESR	Elektronenspinresonanz
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
g	Gramm
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital

HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
IDipp	1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMeMe	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> Propyl-
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante (NMR) in Hz
K	Kelvin
L	Ligand
LB	Lewis-Base
LS	Lewis-Säure
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metall
<i>m</i>	<i>meta</i>
m	Multipllett (NMR)
Me	Methyl-
Mes	Mesityl-
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mt	2-Sulfanyl-1-methylimidazol
nm	Nanometer
Nacnac	{[(Mes)NC(Me)] <sub>2</sub> CH} <sup>-</sup>
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl-
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NHSi	<i>N</i> -heterocyclisches Silylen
NMNO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -Oxid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Np	Neopentyl-
NpLi	Neopentyllithium
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OTf	Triflat

<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl-
PhLi	Phenyllithium
Pip	Piperidyl-
ppm	<i>parts per million</i>
<i>p</i> Tol	<i>para</i> -Tolyl-
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept.	Septett
t	Triplett
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl-
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
THF	Tetrahydrofuran
Tipp	2,4,6-Trisopropylphenyl-
TMS	Trimethylsilyl-
Tp	Terphenyl ((2,6-Diphenyl)phenyl)
<sup>Mes</sup> Tp	2,6-Dimesitylphenyl-
ÜM	Übergangsmetall
UV/Vis	Ultraviolette / sichtbares Licht
Vi	Vinyl-
X	Halogenid
<i>o</i> -Xyl	<i>ortho</i> -Xyl- (2,6-Dimethylphenyl-)
z.B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung
$\delta$	chemische Verschiebung
2c2e <sup>-</sup>	zwei-Zentren-zwei-Elektronen
3c2e <sup>-</sup>	drei-Zentren-zwei-Elektronen



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1	Übergangsmetallcarbenverbindungen und metallfreie Carbene .....	2
2	Übergangsmetallborverbindungen .....	6
2.1	Übergangsmetallboranverbindungen .....	7
2.2	Übergangsmetallborylverbindungen .....	8
2.3	Übergangsmetallborylenverbindungen und metallfreie Borylene .....	9
3	Metallfreie, Lewis-basenstabilisierte Borylenverbindungen .....	18
<b>II</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>25</b>
1	Reaktivität des Eisenborylenkomplexes $[(\text{PMe}_3)(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{BDur})]$ (71) .....	25
1.1	Umsetzungen mit Carbodiimiden .....	25
1.2	Umsetzungen mit Chalkogenen .....	35
1.3	Umsetzungen mit Aziden .....	38
2	Reaktivität des Eisenbis(borylen)komplexes $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{BDur})\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (72) .....	40
2.1	Umsetzungen mit Carbodiimiden .....	40
2.2	Umsetzungen mit Stickstoffbasen .....	54
3	Untersuchungen zur Reaktivität des dinuklearen Eisentetrakis(borylen)komplexes $[(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{BDur})\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (73) .....	56
3.1	Umsetzungen mit Lewis-Basen .....	56
3.2	Weitere Umsetzungen .....	57
4	Reaktivität des Eisentetraborokomplexes $[(\text{CO})_2\text{Fe}\{(\text{BDur})_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (74) .....	58
4.1	Absorptionsspektrum und Redoxverhalten .....	58
4.2	Reduktionsversuche .....	59
4.3	Umsetzungen mit Lewis-Basen .....	61
4.4	Umsetzungen mit Stickstoffbasen .....	62
4.5	Umsetzungen mit (Lewis-)Säuren .....	62
4.6	Weitere Umsetzungen .....	63
5	Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität des CAAC-CO-stabilisierten Durylborylens $[(\text{CAAC})(\text{CO})\text{BDur}]$ (89) .....	64
5.1	Synthese des CAAC-CO-stabilisierten Durylborylens 89 .....	64
5.2	Umsetzungen mit Organolithium- und -kaliumverbindungen .....	64
5.3	Umsetzung mit DMAP .....	74
5.4	Umsetzungen mit Carbenen und Phosphanen .....	76
5.5	Umsetzungen mit Aziden .....	78
5.6	Umsetzungen mit Chalkogenen .....	83
5.7	Umsetzungen mit Silylenen .....	84
<b>III</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>87</b>

1	Reaktivität der metallgebundenen Borylenverbindungen .....	87
1.1	Reaktivität des Eisenborylenkomplexes 71 .....	87
1.2	Reaktivität des Eisenbis(borylen)komplexes 72 .....	89
1.3	Reaktivität des dinuklearen Eisentetrakis(borylen)komplexes 73 .....	91
1.4	Reaktivität des Eisentetraborokomplexes 74 .....	91
2	Metallfreie Borylenverbindungen .....	92
2.1	Reaktivität des CAAC-CO-stabilisierten Durylborylens 89 .....	92
<b>IV</b>	<b>Summary .....</b>	<b>97</b>
1	Reactivity of metal-stabilized borylenes .....	97
1.1	Reactivity of the iron borylene complex 71 .....	97
1.2	Reactivity of the iron bis(borylene) complex 72 .....	99
1.3	Reactivity of the dinuclear iron tetra(borylene) complex 73 .....	101
1.4	Reactivity of the iron tetraboron complex 74 .....	101
2	Metal-free borylene compounds .....	102
2.1	Reactivity of the CAAC/CO-stabilized durylborylene 89 .....	102
<b>V</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>107</b>
1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	107
2	Analysemethoden.....	107
3	Ausgangsverbindungen .....	108
4	Synthese und Charakterisierung.....	109
4.1	Reaktivität des Eisenborylenkomplexes 71 .....	109
4.2	Reaktivität des Eisenbis(borylen)komplexes 72 .....	114
4.3	Reaktivität des dinuklearen Eisentetrakis(borylen)komplexes 73 .....	117
4.4	Reaktivität des Eisentetraborokomplexes 74 .....	119
4.5	Synthese des CAAC-CO-stabilisierten Durylborylens 89 .....	122
4.6	Reaktivität des CAAC-CO-stabilisierten Durylborylens 89 .....	123
<b>VI</b>	<b>Verbindungsverzeichnis.....</b>	<b>133</b>
<b>VII</b>	<b>Anhang zur Kristallstrukturanalyse.....</b>	<b>137</b>
<b>VIII</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>147</b>







# I Einleitung

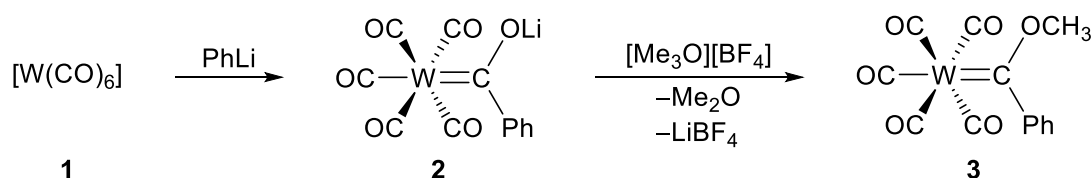
Das Element Bor kommt in der Natur nahezu ausschließlich in Form von mineralischen Boraten vor, beispielsweise als Borax ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) oder Kernit ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Natürliche organische Borverbindungen sind hingegen rar. Als Element der dritten Hauptgruppe zeigt das Halbmetall Bor eine vergleichsweise niedrige Elektronegativität und eine hohe Ionisierungsenergie. Zudem neigt es durch das Vorhandensein von lediglich drei Valenzelektronen, welche über die vier Valenzorbitale verteilt werden, zur Ausbildung von Elektronenmangelverbindungen. Erste synthetische Borverbindungen gelangen in Form der Borane. Hierbei handelt es sich um Verbindungen aus Bor und Wasserstoff, welche Anfang des 20. Jahrhunderts von Alfred Stock erforscht wurden.<sup>[1]</sup> Die instabile Stammverbindung  $\text{BH}_3$  mit sechs Valenzelektronen dimerisiert durch die Ausbildung von zwei drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen ( $3c2e^-$ ). Die Mehrzentrenbindung konnte anhand eines Diboran(6)-Moleküls 1976 von *Lipscomb* näher untersucht werden.<sup>[2]</sup> Diese Arbeiten beschreiben die „nicht-klassischen“ Bindungen in den Boranen und wurden mit dem Nobelpreis gewürdigt.

Die erste industrielle Anwendung fanden Borane in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts in der Raketentechnik, sie wurden jedoch nach den Erkenntnissen über deren Toxizität und das Entstehen fester Borsäureverbindungen bei der Verbrennung nicht mehr weiterverwendet.<sup>[3]</sup> Der Einsatz borhaltiger Verbindungen erstreckt sich heutzutage von der Verwendung in elektronischen Bauteilen, wie organischen Leuchtdioden, Solarzellen und Feldeffekttransistoren,<sup>[4-6]</sup> über bordotierte Siliciummaterialien und Borsilikatglas,<sup>[7]</sup> hin zum Einsatz in Wasch-, Pflanzenschutz- und Düngemitteln.<sup>[8]</sup> Organoborverbindungen spielen zudem als Transfersubstrat in katalytischen C-C-Kupplungsreaktionen eine Schlüsselrolle. Die von *Suzuki* und *Miyaura* entwickelten katalytischen Kupplungsreaktionen wurden 2010 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.<sup>[9]</sup>

Die benachbarte Position des Bors zum Kohlenstoff im Periodensystem regte das Interesse der Forschung an, kohlenstoffanalogue Verbindungen des Bors zu untersuchen. Diese konnten beispielsweise in Form von Diborenen und Diborinen dargestellt werden.<sup>[10]</sup> Darüber hinaus konnten auch die isoelektronischen Verbindungen zu den Alkenen und Alkinen in Form von Amino- und Iminoboranen dargestellt werden.<sup>[11, 12]</sup> Bei den carbenanalogen Verbindungen des Bors handelt es sich um die Borylene.<sup>[13]</sup> Die Borylene sollen in dieser Arbeit intensiver, auch in Bezug auf die Darstellung und Eigenschaften, diskutiert werden.

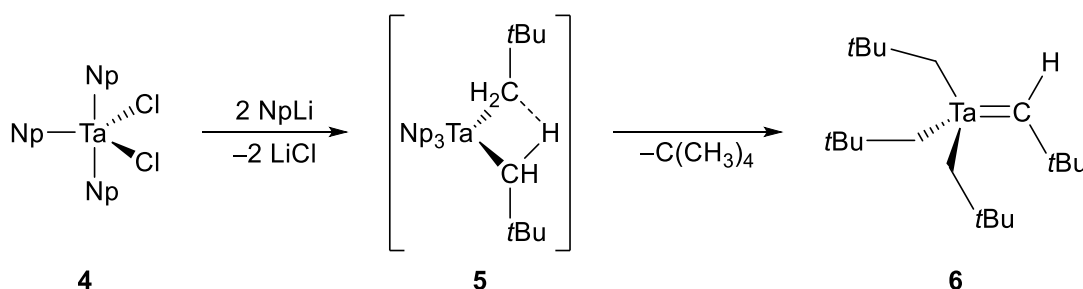
## 1 Übergangsmetallcarbenverbindungen und metallfreie Carbene

Übergangsmetallcarbenkomplexe, in welchen eine Doppelbindung zwischen einem Übergangsmetall und einem Kohlenstoffatom vorliegt, werden häufig in industriellen katalytischen Prozessen bei Metathesereaktionen von Alkenen verwendet. Für die Forschung auf diesem Gebiet wurden 2005 *Schrock*, *Chauvin* und *Grubbs* mit dem Nobelpreis der Chemie ausgezeichnet.<sup>[14-16]</sup> Anhand der Arbeiten von *Fischer* 1964 (**Schema 1**) und *Schrock* 1974 (**Schema 2**) lassen sich Übergangsmetallcarbenkomplexe grundsätzlich in Fischer- und Schrockcarbenkomplexe unterteilen. Die Darstellung eines Fischer-carbenkomplexes **3** wurde durch Umsetzung von Wolframhexacarbonyl **1** mit Phenyllithium zum Zwischenprodukt **2** und anschließender Methylierung des Sauerstoffs durch das Meerweinsalz  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  erzielt (**Schema 1**).<sup>[17]</sup>



**Schema 1:** Darstellung des Fischer-carbenkomplexes **3** durch Umsetzung von **1** mit Phenyllithium und anschließender Methylierung von **2**.

Die Synthese eines Schrockcarbenkomplexes **6** gelang durch Umsetzung des Tantalkomplexes **4** mit Neopentyllithium. Nach einer intramolekularen  $\alpha$ -Deprotonierung und Eliminierung von Neopentan an **5** konnte der Schrockcarbenkomplex **6** generiert werden (**Schema 2**).<sup>[18]</sup>



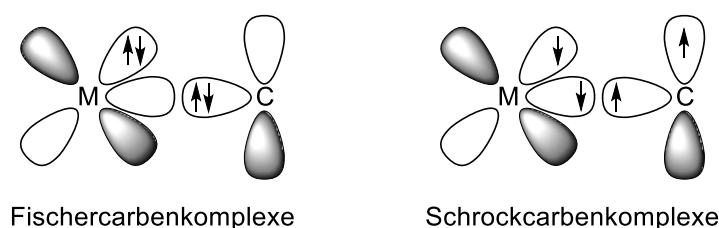
**Schema 2:** Darstellung des Schrockcarbenkomplexes **6** durch Umsetzung von **4** mit Neopentyllithium und anschließender Eliminierung von Neopentan.

Fischer-carbenkomplexe zeichnen sich durch Übergangsmetalle des mittleren d-Blocks in niedrigen Oxidationsstufen als Zentralatom aus. Der Carbenkohlenstoff besitzt elektrophilen Charakter und bei den Bindungspartnern handelt es sich um Donorsubstituenten. Im Gegensatz zu den Fischer-carbenkomplexen liegen in Schrockcarbenkomplexen meist frühe Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen vor, der Carbenkohlenstoff besitzt nukleophilen Charakter und ist nicht mit einem Donorliganden substituiert (**Tabelle 1**).

**Tabelle 1:** Eigenschaften von Fischer- und Schrockcarbenkomplexen.

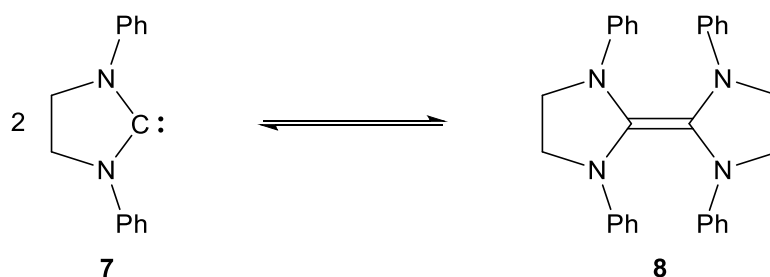
	<i>Fischer-carbenkomplexe</i>	<i>Schrock-carbenkomplexe</i>
<i>Übergangsmetall</i>	mittlerer und später d-Block	früher d-Block
<i>Oxidationsstufe des Metalls</i>	niedrig	hoch
<i>Reaktivität</i>	elektrophil	nukleophil
<i>Liganden am Metall</i>	$\pi$ -Akzeptorliganden	$\pi$ -Donorliganden
<i>Substituenten am Carbenkohlenstoff</i>	Alkoxy- oder Aminosubstituenten	Wasserstoff oder Alkylsubstituenten

Betrachtet man die elektronische Wechselwirkung in Fischer- bzw. Schrockcarbenkomplexen zwischen Übergangsmetall und Carbenliganden genauer, so kann ein deutlicher Unterschied im Grundzustand festgestellt werden. Im Falle der Fischer-carbenkomplexe liegt das Carben im Singulettzustand, in Schrockcarbenkomplexen jedoch im Triplettzustand vor.<sup>[19]</sup> Der elektrophile Charakter der Fischer-carbenkomplexe ist auf die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Liganden und induktive Effekte der Substituenten zurückzuführen, welche für eine positive Partiaalladung am Carbenkohlenstoff sorgen. Daraus resultiert eine stärkere  $\sigma$ -Hinbindung als  $\pi$ -Rückbindung, welche als doppelt dativ beschrieben werden können. In Schrockcarbenkomplexen liegen jedoch hauptsächlich zwei kovalente Bindungen aufgrund des Triplettzustandes vor, welche aufgrund der Abwesenheit des  $-I$ -Effekts der Substituenten mit einer höheren Elektronendichte am Carbenkohlenstoff einhergeht und somit für nukleophile Eigenschaften sorgt (**Abbildung 1**).<sup>[19]</sup>



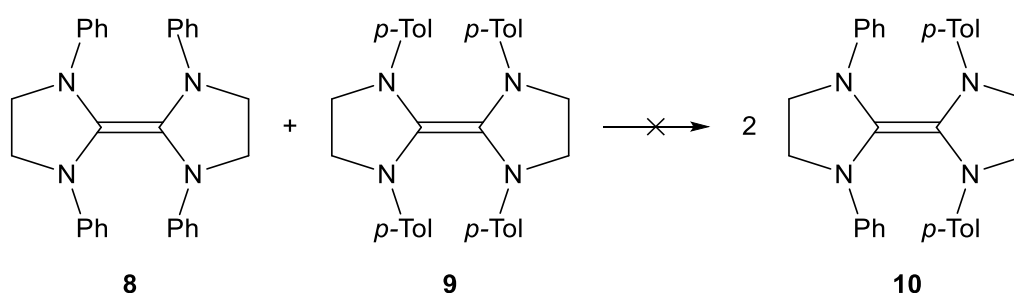
**Abbildung 1:** Bindungssituation nach dem Dewar-Chatt-Duncanson Modell in Fischer- (links) und Schrockcarbenkomplexen (rechts).

Wanzlick *et al.* konnten im Jahre 1962 stabile Carbene durch elektronenschiebende Substituenten, welche das leere p-Orbital des Kohlenstoffatoms elektronisch absättigen, in Form der *N*-heterocyclischen Carbene voraussagen. Im Zuge dessen stellte er das nach ihm benannte Wanzlick-Gleichgewicht auf, mit der Annahme, freie Carbene, wie beispielsweise **7**, stünden im Gleichgewicht mit ihren Dimeren, hier **8** (**Schema 3**).<sup>[20]</sup>



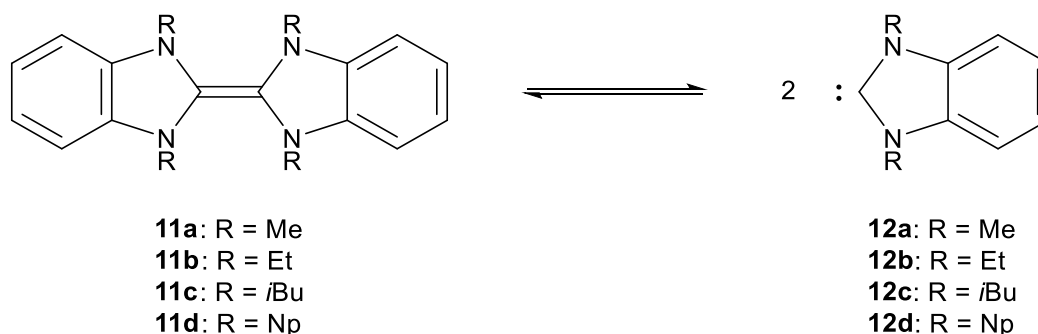
**Schema 3:** Das nach Wanzlick postulierte Gleichgewicht zwischen einem NHC **7** und dessen Carbendimer **8**.<sup>[20]</sup>

Erste Kreuzkupplungsreaktionen zum Nachweis des Wanzlick-Gleichgewichts wurden 1964 von *Lemal et al.* durchgeführt. Das gemischte Dimerisierungsprodukt **10** aus den gesättigten Dimerverbindungen **8** und **9** konnte allerdings nicht beobachtet werden (**Schema 4**).<sup>[21]</sup>



**Schema 4:** Von *Lemal et al.* durchgeführte Kreuzkupplungsversuch.<sup>[21]</sup>

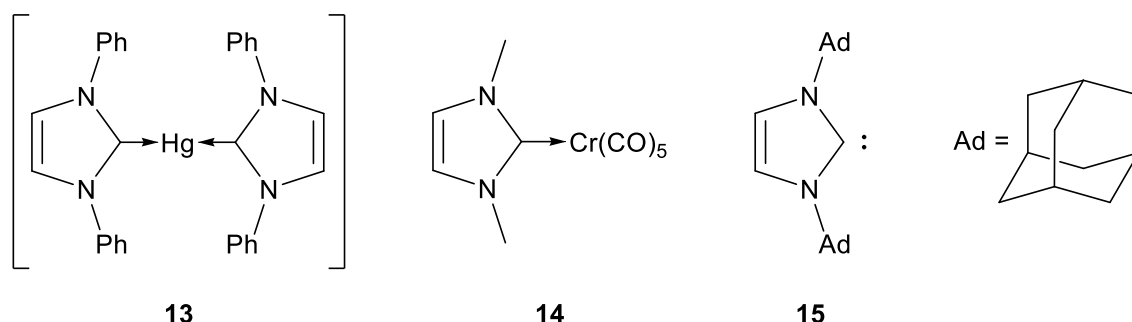
Erst im Jahre 2000 konnten *Herrmann et al.* verschiedene Carbene in deren dimeren bzw. monomeren Formen NMR-spektroskopisch nachweisen. Hierbei ist der sterische Anspruch der stickstoffgebundenen Reste für das Gleichgewicht ausschlaggebend. Für Carbene mit sterisch wenig anspruchsvollen Resten ist die Gleichgewichtslage auf die Seite des Dimers verschoben, während für Carbene mit sterisch anspruchsvolleren Resten das Gleichgewicht stärker auf der Seite des Monomers liegt.<sup>[22]</sup>



**Schema 5:** Durch Verwendung unterschiedlich substituierter Dibenzotetrazafulvalene **11a-d** konnte das Wanzlick-Gleichgewicht nachgewiesen werden.<sup>[22]</sup>

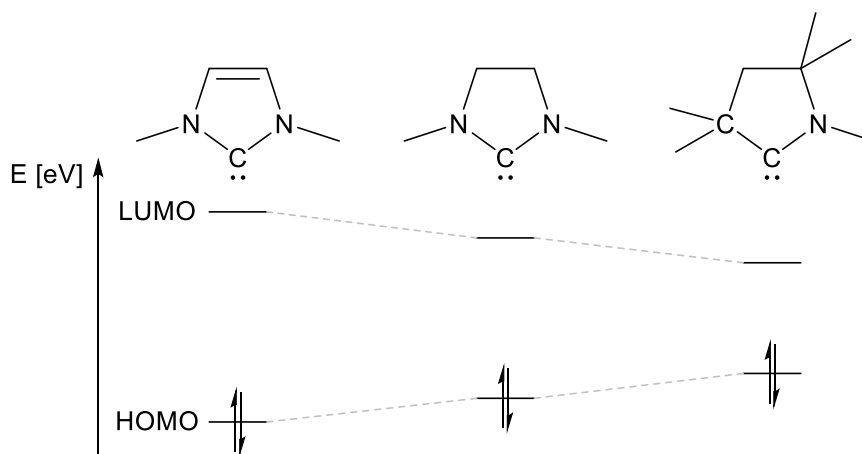
Die ersten synthetisierten Carbene konnten in den 60er Jahren von *Wanzlick* bzw. *Öfele et al.* durch Abfangreaktionen mit Übergangsmetallen als die entsprechenden Komplexe **13** und **14**

nachgewiesen werden.<sup>[20, 23]</sup> Erst 1991 gelang es *Arduengo et al.* mit Hilfe des sterisch sehr anspruchsvollen Adamantylrestes an den Stickstoffatomen das metallfreie Carben in Form eines NHCs **15** zu isolieren (**Abbildung 2**).<sup>[24]</sup>



**Abbildung 2:** Abfangprodukte der ersten Carbenverbindungen durch Übergangsmetallverbindungen **13** und **14**, sowie erstes isoliertes NHC von *Arduengo et al.* (**15**).

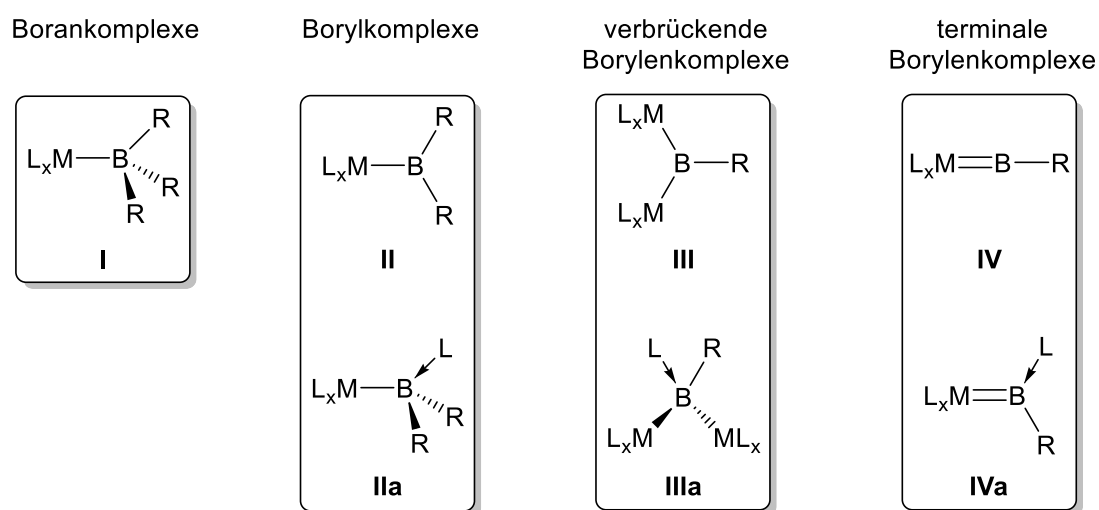
Im Zuge weiterer Forschungsarbeiten an Carbenen konnten auch andere Struktur motive dieser Verbindungsklasse dargestellt werden. Sogenannte cyclische Alkyl(amino)carbene (CAAC's) konnten erstmals 2005 von *Bertrand et al.* synthetisiert werden, bei welchen innerhalb des fünfgliedrigen Grundgerüsts eine Aminoeinheit mit einer Alkyleinheit ersetzt wurde.<sup>[25]</sup> Hierbei liegen die Unterschiede in der höheren Reaktivität durch energetisch höher liegende HOMO's und energetische Stabilisierung der LUMO's (**Abbildung 3**).<sup>[26]</sup> Dadurch bilden CAAC-Liganden im Vergleich zu NHC-Liganden stärkere  $\sigma$ -Hinbindungen sowie stärkere  $\pi$ -Rückbindungen aus. Im Falle der gesättigten NHC-Liganden liegen die Energieniveaus der HOMO's und LUMO's zwischen den ungesättigten NHC-Liganden und den CAAC-Liganden.



**Abbildung 3:** Qualitativ dargestellte energetische Lage der Grenzorbitale von ungesättigtem NHC-, gesättigtem NHC- und CAAC-Liganden.<sup>[27-29]</sup>

## 2 Übergangsmetallborverbindungen

Wie zuvor erwähnt liegen innerhalb von Borverbindungen oftmals nichtklassische Bindungen vor. Beispiele für Metall–Borverbindungen mit einer drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung ( $3c2e^-$ ) stellen die Metallaborane und Metallacarborane dar.<sup>[30]</sup> Die Struktur dieser Verbindungen kann durch die Wade'schen Regeln vorhergesagt werden.<sup>[31]</sup> Eine Übergangsmetallborverbindung mit einer klassischen, elektronenpräzisen zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung ( $2c2e^-$ ) war lange Zeit nicht bekannt. Die erste Übergangsmetallborverbindung, welche als  $[\text{Cp}_2\text{WH}_2(\text{BF}_3)]$  postuliert aber nicht vollständig charakterisiert werden konnte, wurde 1963 von *Shriver* dargestellt.<sup>[32]</sup> Verbindungen dieser Substanzklasse konnten allerdings erst im Jahre 1990 von *Merola* als auch *Baker* und *Marder* strukturell identifiziert werden.<sup>[33, 34]</sup> Des Weiteren konnte in späteren Arbeiten festgestellt werden, dass aus den Umsetzungen von Übergangsmetallhydridokomplexen mit Boranen entweder die entsprechenden zwitterionischen Komplexe oder salzartige Verbindungen, wie beispielsweise  $[\text{Cp}_2\text{WH}_3][\text{BF}_4]$  anstelle des postulierten Produkts von *Shriver*, gebildet werden.<sup>[35-37]</sup> Die steigende Anzahl verschiedenartiger Übergangsmetallborverbindungen machte eine Klassifizierung notwendig, welche Anfang der 90er Jahre entwickelt wurde. Es wird anhand der Anzahl der Substituenten am Boratom unterschieden. Es ergeben sich entsprechend der abnehmenden Anzahl an Bindungspartnern Boran- (**I**), Boryl- (**II**), verbrückende Borylen- (**III**) und terminale Borylenkomplexe (**IV**). Des Weiteren ist es aufgrund des elektrophilen Charakters des Bors möglich, von Boryl- und beiden Borylenverbindungsklassen die entsprechenden Lewis-Basen-Addukte (**IIa-IVa**) darzustellen (**Abbildung 4**).<sup>[38]</sup>



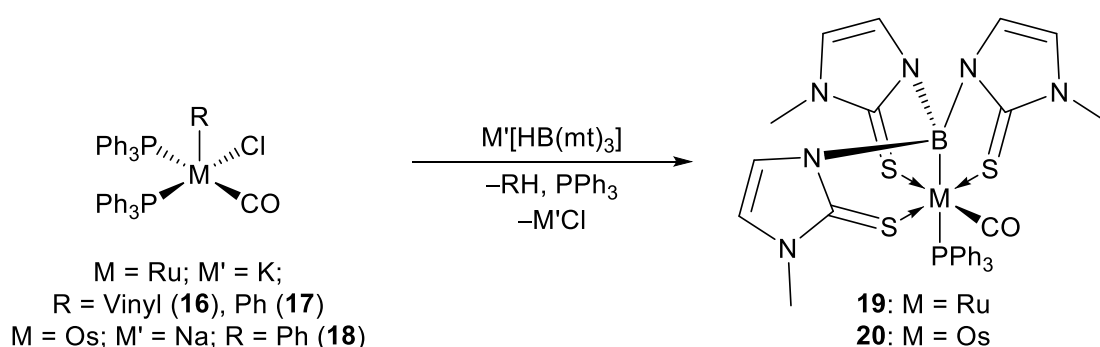
**Abbildung 4:** Klassifizierung der Übergangsmetallborverbindungen in Boran- (**I**), Boryl- (**II**), verbrückende Borylen- (**III**) und terminale Borylenverbindungen (**IV**). Außerdem die entsprechenden Lewis-Basen-Addukte (**IIa, IIIa** und **IVa**).

Übergangsmetallboranverbindungen können aufgrund der Lewis-sauren Boraneinheit und des Lewis-basischen Übergangsmetallfragments als klassische Lewis-Säure-Base-Addukte mit vierfach koordiniertem Borzentrum angesehen werden. Im Gegensatz dazu ist bei Übergangsmetallborylverbindungen die zweifach substituierte terminale Boryleinheit durch eine  $\sigma$ -Bindung mit dem Übergangsmetall verknüpft und somit am Borzentrum dreifach koordiniert. Diese Verbindungsklasse wurde in der Vergangenheit in Form von Rhodiumverbindungen vielfach industriell katalytisch in Hydroborierungsreaktionen genutzt.<sup>[39]</sup> Die Übergangsmetallborylenverbindungen sind isoelektronisch zu Übergangsmetallcarbenverbindungen und sind somit von besonderem Interesse in der Forschung. Die Boryleneinheit, welche in verbrückender oder terminaler Form zweifach bzw. einfach koordiniert vorliegt, zeigt Reaktivitäten welche mit Carbenkomplexen vergleichbar sind. Die elektronische Situation der Übergangsmetall–Borbindung in Übergangsmetallborylenverbindungen wird in Kapitel I2.3 beschrieben.

## 2.1 Übergangsmetallboranverbindungen

Die ersten Übergangsmetallborverbindungen in Form von Borankomplexen konnten, wie erwähnt, 1963 von *Shriver* dargestellt werden. Weitere Studien zu diesen Übergangsmetallborverbindungen zeigten, dass, je nach eingesetzten Reaktanten, zwitterionische Komplexe oder die entsprechenden Salze der Verbindungen entstehen.<sup>[32]</sup> Später wurden von *Parshall* und *Burlitch* andere mögliche Übergangsmetallboranverbindungen erwähnt, welche eine dative Metall–Borbindung besitzen sollen. Dies wurde allerdings nicht strukturell, sondern lediglich über entsprechende NMR- oder IR-Spektroskopie nachgewiesen.<sup>[40, 41]</sup>

Der erste strukturelle Nachweis einer Übergangsmetallboranverbindung gelang 1999 der Arbeitsgruppe um *Hill*.<sup>[42]</sup> Hierbei wurden Ruthenium- (**16**, **17**) und Osmiumkomplexe (**18**) mit Natrium- oder Kaliumhydroboraten umgesetzt, wodurch die entsprechenden Übergangsmetallboratrankomplexe **19-20** generiert werden konnten (**Schema 6**). Die Komplexe **19-20** können aufgrund des Elektronenmangels und freien p-Orbitals der Boraneinheit zur Ausbildung einer weiteren Bindung durch eine reine  $\sigma$ -Bindung vom Metall zum Boranfragment beschrieben werden (**Schema 6**).<sup>[43, 44]</sup>

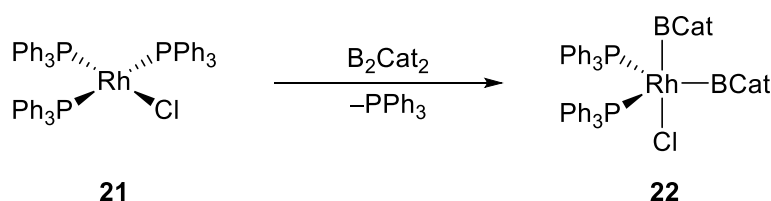


**Schema 6:** Darstellung der ersten strukturell charakterisierten Metallboratrane **19** und **20**.

Weitere Übergangsmetallboranverbindungen der Gruppen 9–11 wurden durch die Verwendung von Pincerliganden an der Boraneinheit realisiert.<sup>[43, 45-50]</sup> Allerdings ist die Anzahl dieser Verbindungen im Gegensatz zu den vielen Übergangsmetallborylverbindungen eher gering, sodass letztere die am häufigsten untersuchte Verbindungsklasse der Übergangsmetallborverbindungen darstellt.<sup>[43, 45-47, 51]</sup>

## 2.2 Übergangsmetallborylverbindungen

Übergangsmetallborylverbindungen finden häufig Anwendungen als Intermediate in unterschiedlichen Katalyseprozessen, in welchen beispielsweise Olefine hydroboriert oder diboriert werden. Außerdem können organische Substanzen funktionalisiert oder C–H-aktiviert werden, weshalb großes Forschungsinteresse an diesen Übergangsmetallborylverbindungen besteht.<sup>[39, 52-60]</sup> Darüber hinaus können Übergangsmetallbis(boryl)verbindungen dargestellt werden. Dies wurde erstmals durch oxidative Addition von Catecholboran am Wilkinson-Katalysator **21** in Form des Komplex **22** realisiert (Schema 7).<sup>[61]</sup>

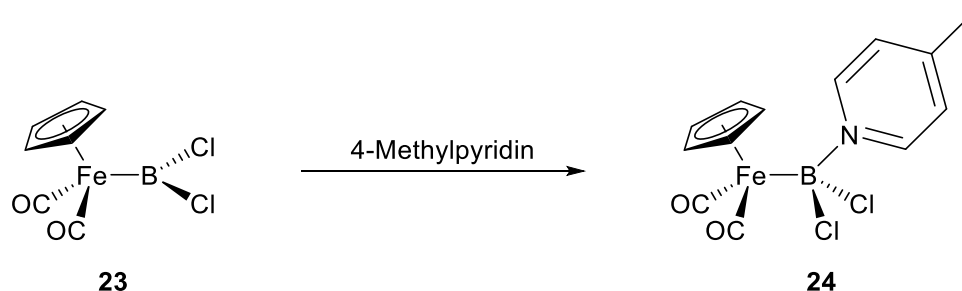


**Schema 7:** Oxidative Addition von  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  zur Darstellung des Rhodiumbis(boryl)komplexes **22**.

Im Vergleich mit Übergangsmetallboranverbindungen ist bei Übergangsmetallborylverbindungen zusätzlich zur  $\sigma$ -Bindung ein nicht zu vernachlässigender Anteil an  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum unbesetzten p-Orbital des Boratoms vorhanden, welche für eine stärkere Bindung sorgt. Diese Bindungssituation in Übergangsmetallborylverbindungen konnte außerdem durch Adduktbildung eines Borylkomplexes mit einer Lewis-Base näher untersucht werden. Hierzu wurde im Jahre 2004 von *Braunschweig et al.* ein

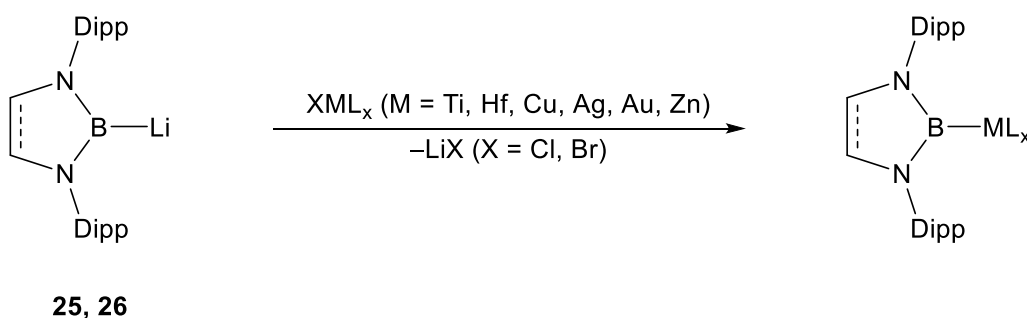


Eisenborylkomplex **23** mit 4-Methylpyridin umgesetzt (**Schema 8**). Die Aufweitung der Metall–Borbindung des entstehenden Adduktkomplexes **24** lässt auf den fehlenden Anteil der  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Boratom schließen. Diese geht mit einer Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum einher, welche sich IR-spektroskopisch anhand unterschiedlicher Verschiebungen der CO-Banden nachweisen lässt.<sup>[62]</sup>



**Schema 8:** Umsetzung des Eisenborylkomplex **23** mit 4-Methylpyridin und Ausbildung des Adduktkomplexes **24**.

Eine nukleophile Borylspezies konnte 2006 von *Yamashita et al.* realisiert werden. Hierbei handelt es sich um eine NHC-analoge Verbindung, bei der das Carbenkohlenstoffatom durch ein anionisches Borzentrum ersetzt wurde (**Schema 9**). Das umgepolte, nun nukleophile Borzentrum ermöglichte die Synthese weiterer Übergangsmetallborylverbindungen. Die Darstellung erfolgt durch eine Salzmetathesereaktion, welche sich als gängige Darstellungsmethode von Übergangsmetallborverbindungen etabliert hat.<sup>[38]</sup> Diese Syntheseroute ermöglichte erstmals den Zugang zu Borylverbindungen später Übergangsmetalle.<sup>[63]</sup>

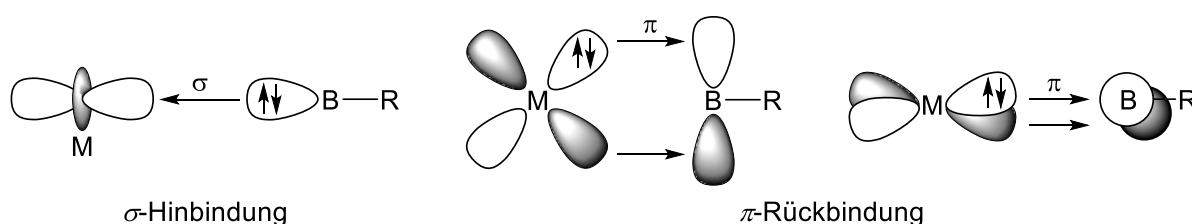


**Schema 9:** Umsetzung der anionischen Borylverbindungen **25** und **26** mit verschiedenen Metallhalogenidkomplexen, welche zur Darstellung der entsprechenden Übergangsmetallborylverbindungen führen.

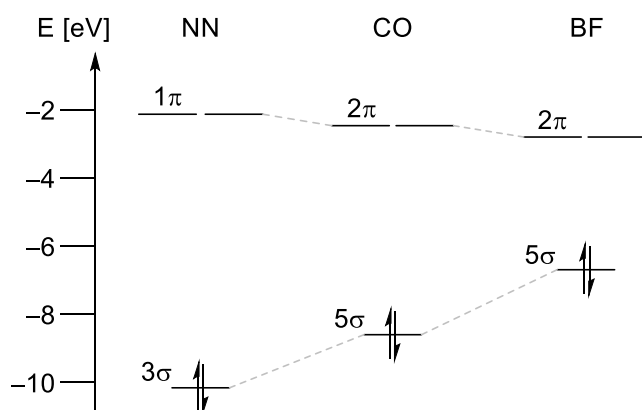
### 2.3 Übergangsmetallborylenverbindungen und metallfreie Borylene

Im Vergleich zu den gut untersuchten Carbenen und Carbenkomplexen sind die Borylene und Borylenkomplexe weniger erforscht. Besonders in der Organometallchemie bestand ein großes

Interesse an Borylenkomplexen, da der Borylenligand in Form von „:B–X“ isoelektronisch zu den Distickstoff- und viel verwendeten Kohlenstoffmonoxidliganden in Carbonylkomplexen ist. Mit dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell können die Bindungssituationen des Borylenliganden am Metallzentrum mit den Distickstoff- und Kohlenstoffmonoxidliganden verglichen werden. Es existiert eine  $\sigma$ -Hin- vom Borylen ans Metall und  $\pi$ -Rückbindungen des Metalls zum Borylen. Hierbei doniert das freie Elektronenpaar des Borylens aus dem HOMO in ein leeres d-Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie, während die Rückbindungen jeweils aus besetzten d-Orbitalen in die vakanten p-Orbitale des Borzentrums erfolgen (**Abbildung 5**).<sup>[38, 44, 64, 65]</sup>



**Abbildung 5:** Bindungssituation einer Boryleneinheit an einem Metall, links  $\sigma$ -Hin- und rechts  $\pi$ -Rückbindung. Anhand quantenchemischer Berechnungen konnten diese Liganden auch quantitativ auf ihre  $\sigma$ -Donoreigenschaften und  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten hin untersucht werden. Hierbei nimmt die Energie des HOMO's vom  $N_2$  über das CO hin zum BF zu, was ausschlaggebend für eine bessere  $\sigma$ -Donation ist, während die Energie des LUMO's nur geringfügig abnimmt und somit für ein gesteigertes  $\pi$ -Akzeptorverhalten des Liganden sorgt (**Abbildung 6**). Dadurch ist das Borylenfragment kinetisch instabiler und elektrophiler. Die Verwendung von sterisch anspruchsvollen oder elektronenschiebenden Substituenten ist daher zur Stabilisierung eines Borylenfragments notwendig.<sup>[66]</sup>

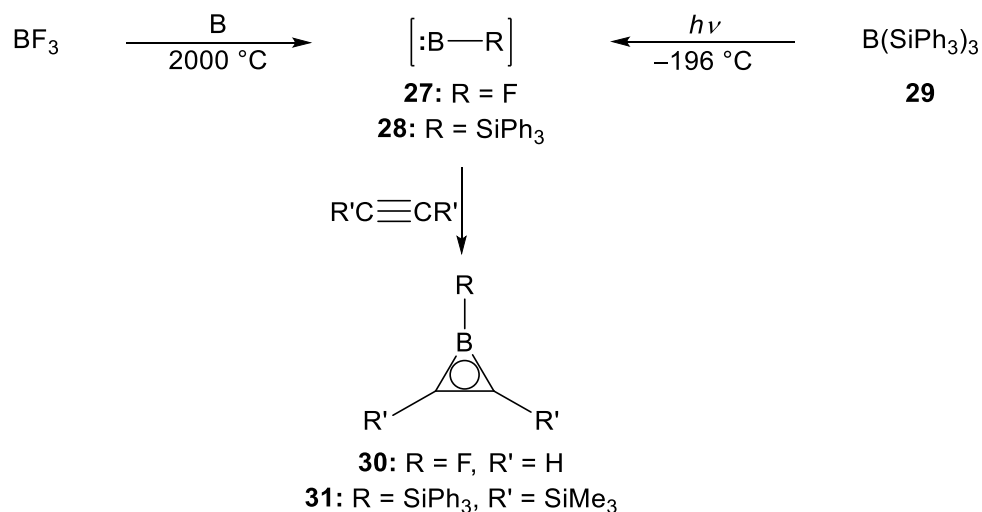


**Abbildung 6:** Energetische Lage der Valenzorbitale von  $N_2$ , CO und BF in eV.

Die ersten Versuche, freie Borylene darzustellen erwiesen sich als nicht trivial und wurden im Jahre 1967 in der Gruppe um *Timms* durchgeführt. Hierbei wurde gasförmiges  $BF_3$  bei sehr

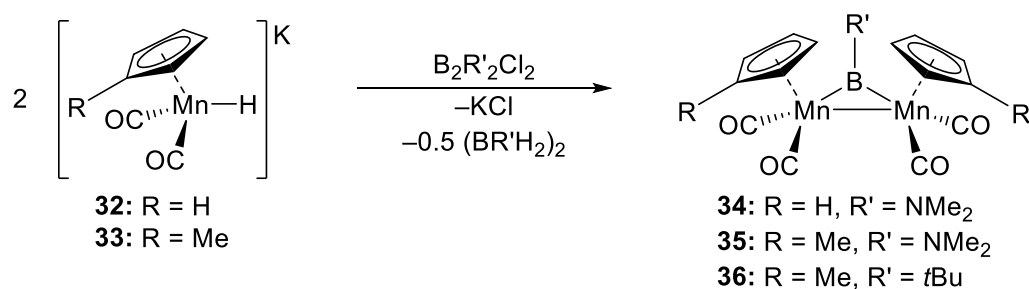
hohen Temperaturen mit elementarem Bor umgesetzt. Das entstandene Borylen **27** konnte durch Acetylen in Form des Borirens **30** abgefangen werden (**Schema 10**).<sup>[67]</sup>

Eine weitere Syntheseroute zur Darstellung eines freien Borylens **28** konnte *West* 1984 etablieren. Ein Silylboran **29** wurde bei tiefen Temperaturen photochemisch zum Produkt **28** umgesetzt und anschließend mit Bis(trimethylsilyl)acetylen versetzt, um das Boriren **31** zu erhalten.<sup>[68]</sup>



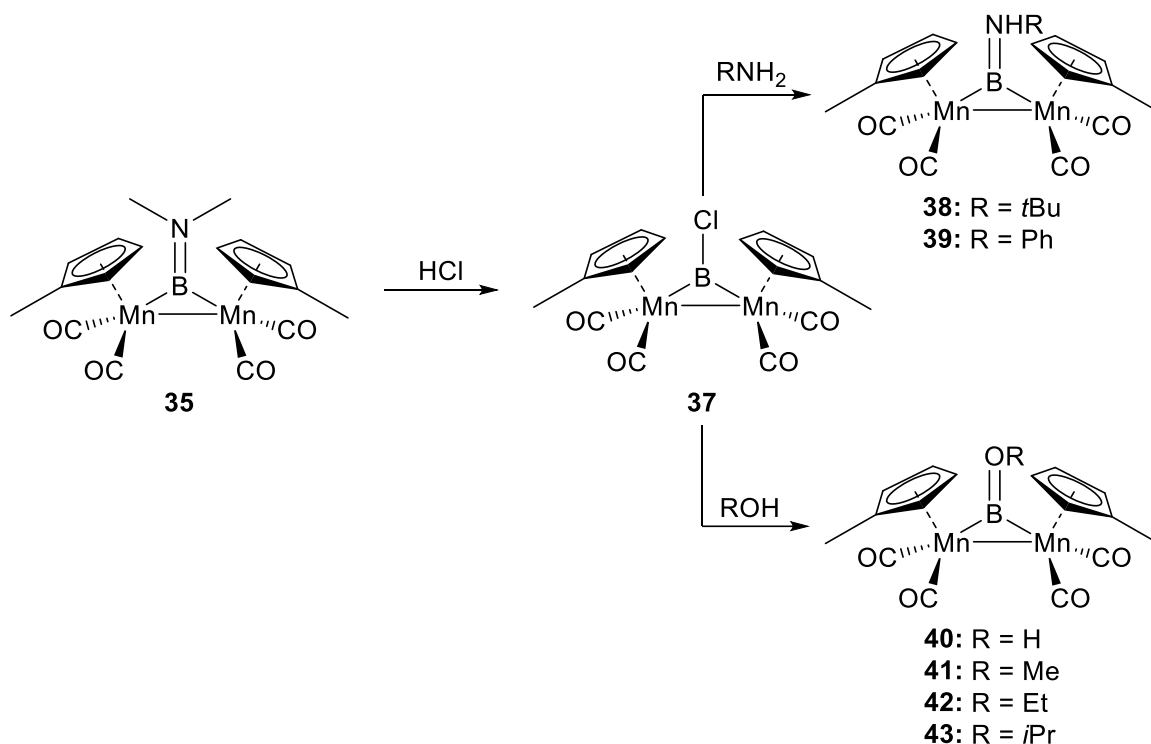
**Schema 10:** Darstellung des freien Borylens **27** bei hohen Temperaturen (links) und **28** bei tiefen Temperaturen (rechts), sowie die Borirene **30** und **31** durch Umsetzungen mit Acetylen bzw. Bis(trimethylsilyl)acetylen.

Erste strukturell charakterisierte Borylenverbindungen konnten 1995 in der Forschungsgruppe um *Braunschweig et al.* in Form von verbrückenden Manganborylenkomplexen **34–36** realisiert werden. Dabei wurden jeweils zwei Äquivalente der anionischen Dicarboxylmanganatkomplexe **32** oder **33** mit einem Äquivalent eines Diborans(4) umgesetzt. In dieser doppelten Salzeliminierungsreaktion, bei welcher ein Diboran(6) als Nebenprodukt entsteht, konnten verschiedene amino- (**34–35**) sowie alkylsubstituierte Borylenkomplexe **36** generiert werden (**Schema 11**).<sup>[69]</sup> Die Stabilisierung erfolgt zusätzlich durch die Delokalisierung der Elektronen über die Metallfragmente.<sup>[70, 71]</sup>



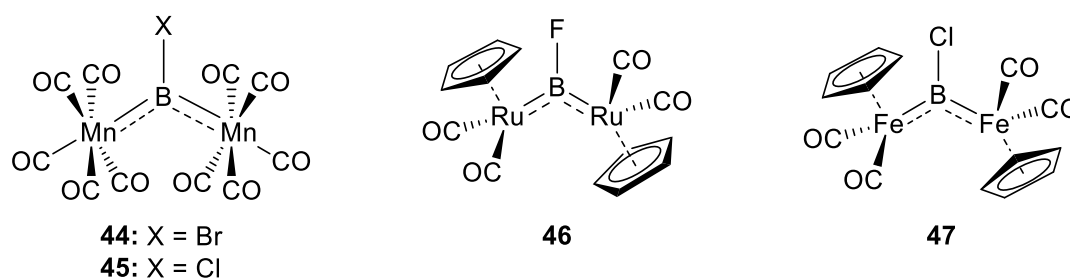
**Schema 11:** Darstellung der ersten verbrückenden Manganborylenkomplexe **34–36** durch Salzmetathesereaktionen.

Versetzt man den Aminoborylenkomplex **35** mit etherischer HCl so erhält man den verbrückenden Chlorborylenkomplex **37** (**Schema 12**). Mittels gängiger Austauschreaktionen aus der Diboranchemie konnte dieser mit primären Aminen oder Alkoholen umgesetzt werden. Hierbei können die verbrückenden Borylenkomplexe **38–43** durch HCl-Eliminierung erhalten werden.<sup>[72]</sup>



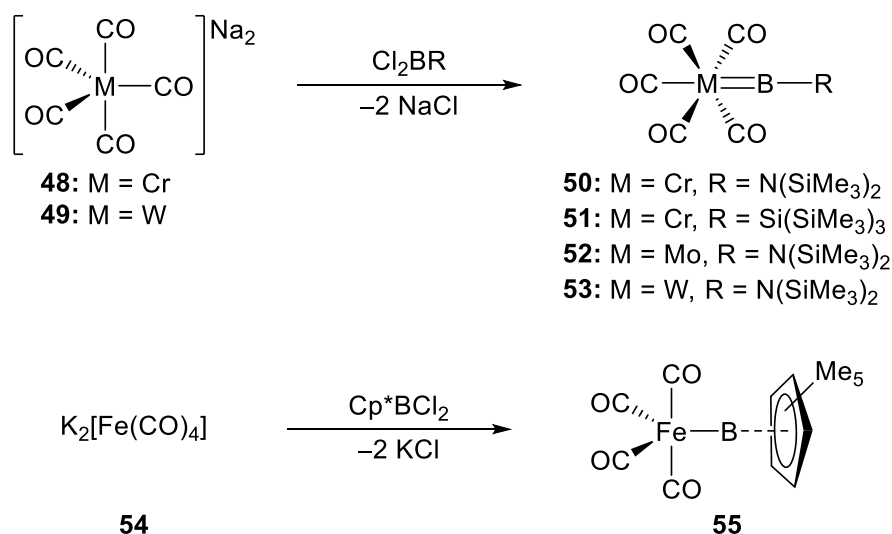
**Schema 12:** Darstellung der verbrückenden Borylenkomplexe **38–43** durch Umsetzung des chlosubstituierten Borylenkomplexes **37** mit primären Aminen oder Alkoholen.

Die Darstellung weiterer verbrückender Übergangsmetallborylenkomplexe konnte 2007 von *Braunschweig et al.* (**44**, **45** und **47**), sowie 2009 von *Vidovic und Aldridge et al.* (**46**) erzielt werden. Hierfür werden zur Synthese ebenfalls anionische Metallkomplexe verwendet, welche mit Trihalogenboranen zu den entsprechenden Halogenborylenkomplexen, unter anderem zum ersten verbrückten fluorsubstituierten Borylenkomplex **46**, umgesetzt werden konnten (**Abbildung 7**).<sup>[73, 74]</sup>



**Abbildung 7:** Darstellung der verbrückenden Halogenborylenkomplexe **44–47**.

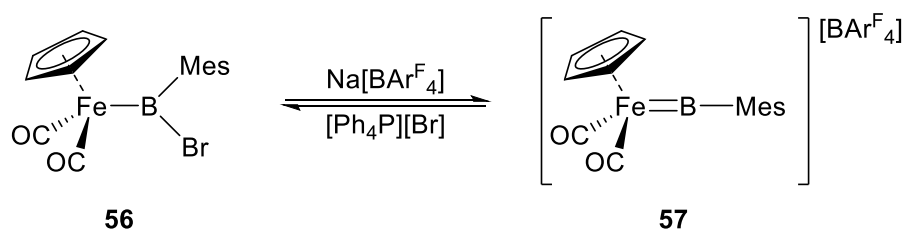
Die ersten terminalen Metallborylenkomplexe konnten 1998 von *Cowley* bzw. *Braunschweig et al.* synthetisiert werden. In beiden Fällen erfolgte die Darstellung durch eine zweifache Salzeliminierungsreaktion zwischen den Metallaten **48** oder **49** bzw. **54** und den entsprechenden Dihalogenboranen (**Schema 13**). Hierbei wurden die Borylenfragmente durch sterisch anspruchsvolle Reste bzw. elektronisch donierende Liganden (Cp und N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) stabilisiert. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Liganden spiegeln sich auch in den spektroskopischen und strukturellen Daten wider. Während die Fe–B-Bindungslänge des Komplexes **55** mit 2.010(5) Å im Bereich einer Einfachbindung liegt,<sup>[75]</sup> deuten die M–B-Bindungslängen (M = Cr, W) in **50** und **53** mit 1.996(6) Å und 2.151(7) Å auf einen Metall-Bor-Doppelbindungscharakter hin. Die <sup>11</sup>B–NMR-Verschiebung des Eisenkomplexes **55** von δ(<sup>11</sup>B) = –35.3 ppm liegt nicht im Bereich üblicher Metallborylenkomplexe, sondern im Bereich hypervalenter Borverbindungen. Im Vergleich zu den verbrückenden Borylenverbindungen **34–36** (δ(<sup>11</sup>B) = 170 und 103 ppm) liegen die <sup>11</sup>B–NMR-Signale der Gruppe 6 Aminoborylenverbindungen **50** und **53** mit δ(<sup>11</sup>B) = 87 ppm und δ(<sup>11</sup>B) = 92 ppm hochfeldverschoben vor.<sup>[76–78]</sup>



**Schema 13:** Darstellung der ersten terminalen Borylenkomplexe **50–53**, sowie des Eisenkomplexes **55**.

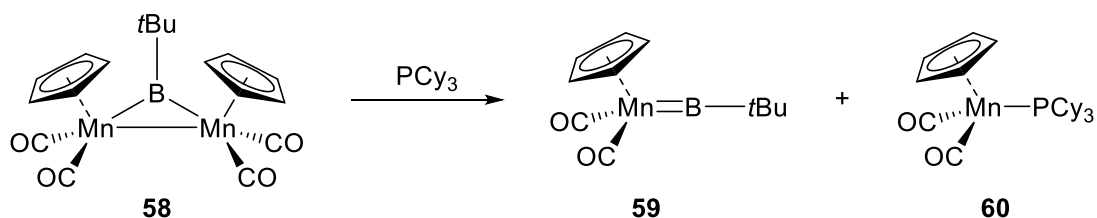
Im Jahre 2001 konnte schließlich auch der Molybdänborylenkomplex **52** sowie der Chromborylenkomplex **51**, welcher keinen Donorsubstituenten trägt, synthetisiert werden (**Schema 13**). Die <sup>11</sup>B–NMR-Resonanz des supersilylsubstituierten (Si(SiCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) Borylenkomplexes **51** von δ(<sup>11</sup>B) = 204.3 ppm deutet auf ein elektronisch stark entschirmtes Boratom hin. Die Cr–B-Bindung in **51** mit 1.88(1) Å zeigt, dass die elektronische Stabilisierung durch das Metallzentrum erfolgt.<sup>[79]</sup>

Die Darstellung eines kationischen terminalen Eisenarylborylenkomplexes **57** wurde 2003 von *Aldridge et al.* durchgeführt (**Schema 14**). Hierbei wurde der Eisenborylkomplex **56** mit  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  zur Halogenidabstraktion umgesetzt. Hierdurch konnte der erste terminale Borylenkomplex der Gruppe 8 dargestellt werden, welcher durch Einsatz von Tetraphenylphosphoniumbromid wieder zurück in den Borylkomplex **56** überführt werden kann.



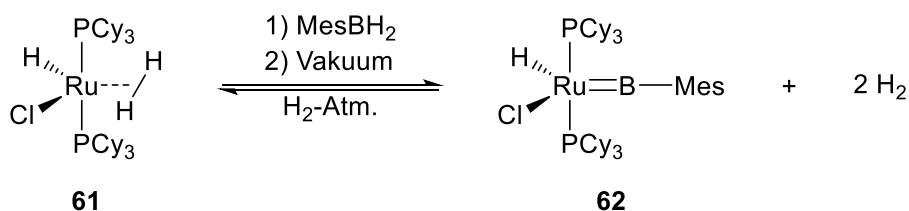
**Schema 14:** Darstellung des kationischen Eisenborylenkomplexes **57** aus dem Eisenborylkomplex **56**.

Eine weitere Darstellung zur Synthese eines neutralen terminalen Metallborylenkomplexes ohne elektronisch donierenden Substituenten gelang *Braunschweig et al.* 2007 (**Schema 15**) via Dissoziation eines verbrückenden Borylenkomplexes. Hierbei wird zunächst der verbrückende Manganborylenkomplex **58** synthetisiert. Danach wird eine der Mn–B-Bindungen durch Einsatz eines Phosphans gespalten. Bei der Bildung des terminalen Manganborylenkomplexes **59** entsteht ein phosphansubstituierter Mangankomplex **60** als Nebenprodukt.<sup>[80]</sup>



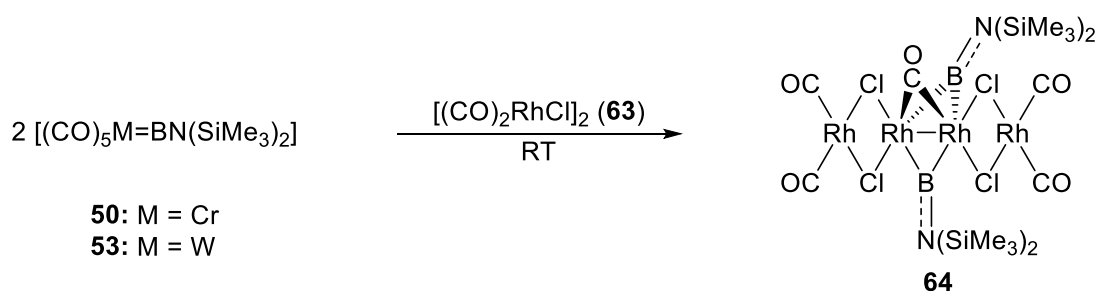
**Schema 15:** Synthese des terminalen Manganborylenkomplexes **59** durch Umsetzung des verbrückenden Manganborylenkomplexes **58** mit Tricyclohexylphosphan.

Anstelle einer Salzmetathesereaktion fand *Sabo-Etienne* 2008 eine weitere Darstellungsmöglichkeit von Metallborylenverbindungen (**Schema 16**). Hierbei wurde der Rutheniumkomplex **61**, welcher ein Wasserstoffmolekül *side-on* gebunden trägt, mit Mesityldihydroboran umgesetzt. Die Freisetzung von zwei Äquivalenten  $\text{H}_2$  lieferte den Mesitylborylenkomplex **62**. Diese Reaktion ist durch Anlegen einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre reversibel.<sup>[81]</sup>



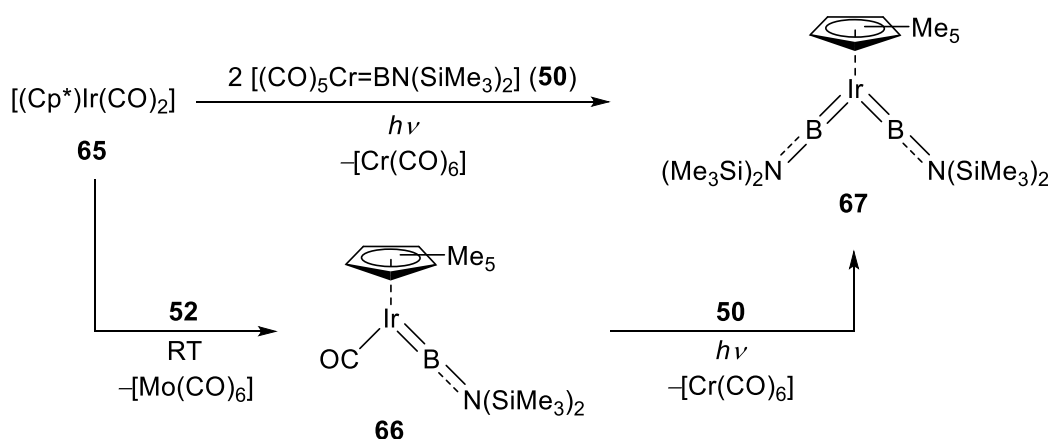
**Schema 16:** Darstellung des Mesitylrutheniumborylenkomplexes **62** mittels Wasserstoffeliminierung.

Die Darstellung weiterer Metallborylenkomplexe konnte durch Borylentransferreaktion erreicht werden. Bei diesem Reaktionstyp wird ein Borylenfragment von einem Übergangmetallborylenkomplex auf einen anderen Übergangmetallkomplex übertragen. Hierbei erwiesen sich die Aminoborylenkomplexe **50** und **53** der Gruppe 6 als besonders geeignet. So war es 2006 *Braunschweig et al.* erstmals möglich, den tetranuklearen Rhodiumbis(borylen)komplex **64** durch Umsetzung des Rhodiumkomplexes **63** mit den Borylenkomplexen **50** oder **53** via Borylentransfer darzustellen (**Schema 17**).<sup>[82]</sup>



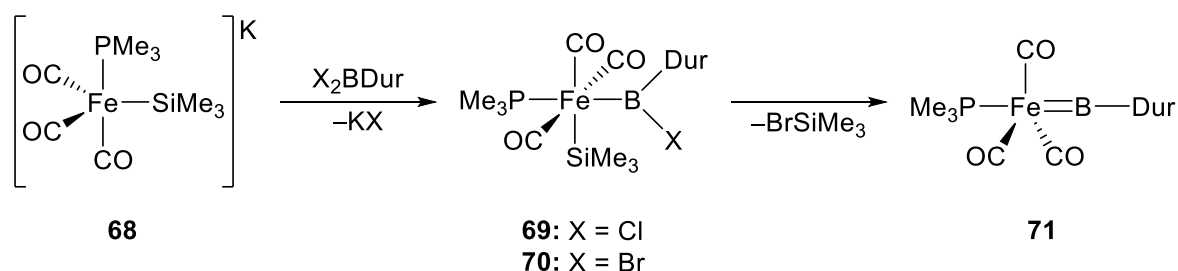
**Schema 17:** Darstellung des tetranuklearen Rhodiumbis(borylen)komplexes **64** via doppelter Borylentransferreaktion.

Ein weiterer Bis(borylen)komplex konnte 2010 in Form des Iridiumbis(borylen)komplexes **67**, ebenfalls durch eine zweifache Borylentransferreaktion, synthetisiert werden (**Schema 18**, rechts). Setzt man bei dieser Reaktion nur ein Äquivalent des Molybdänborylenkomplexes **52** ein, so wird der Iridiumborylenkomplex **66** unter Abspaltung von Molybdänhexacarbonyl generiert (**Schema 18**, unten).<sup>[83]</sup> Dieser kann mit einem weiteren Äquivalent **50** photolytisch zum zweifach substituierten Produkt **67** umgesetzt werden.



**Schema 18:** Darstellung der Iridiumborylenkomplexe **67** und **66** durch doppelte oder einfache Borylenttransferreaktion durch Umsetzung mit den Gruppe 6 Borylenkomplexen **50** und **52**.

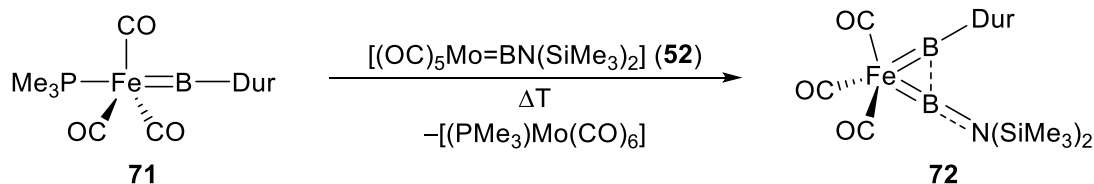
Der erste neutrale terminale Borylenkomplex der Gruppe 8 konnte 2012 in der Forschungsgruppe um *Braunschweig et al.* synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Hierbei wurde der kationische Eisenkomplex **68** mit Dihalogenboranen umgesetzt. Zunächst konnten jeweils die Borylkomplexe **69** und **70** durch eine Salzeliminierung dargestellt werden. Im Falle des bromsubstituierten Borylkomplexes **70** konnte durch eine anschließende Halogensilaneliminierung der Eisenborylenkomplex **71** dargestellt werden (**Schema 19**).<sup>[84]</sup>



**Schema 19:** Darstellung des terminalen Eisenborylenkomplexes **71** mittels Salz- und anschließender Halogensilaneliminierung.

Durch eine Borylenttransferreaktion war es *Braunschweig et al.* 2012 möglich, den ersten heteroleptischen Eisenbis(borylen)komplex **72** darzustellen. Die Umsetzung des Eisenborylenkomplexes **71** mit dem Molybdänborylenkomplex **52** liefert den Bis(borylen)komplex **72** (**Schema 20**).<sup>[84, 85]</sup> In **72** existiert eine Wechselwirkung zwischen beiden Borylenliganden, welche bei den bereits beschriebenen Bis(borylen)komplexen **67** und **64** nicht vorliegt. Die Wechselwirkung der Borylen-Einheiten kann durch den B–B-Abstand (1.982(3) Å) und den B-Fe-B-Winkel (65.91(9) °) nachgewiesen werden.<sup>[86]</sup>

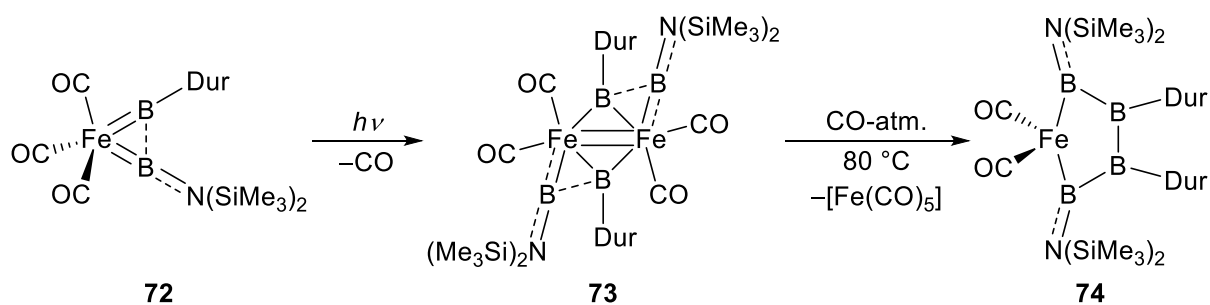




**Schema 20:** Umsetzung von **71** mit **52** zur Darstellung des heteroleptischen Bis(borylen)komplexes **72**.

Dieser Eisenbis(borylen)komplex **72** kann durch eine Photolysereaktion weiter zum dinuklearen Eisentetrakis(borylen)komplex **73** umgesetzt werden (**Schema 21**),<sup>[86]</sup> welcher isostrukturell zum instabilen Dieisenoctacarbonylkomplex ist. Die Durylboryleneinheiten nehmen eine verbrückende Position ein und es kommt zur Ausbildung einer Fe–Fe-Doppelbindung (2.3554(5) Å), welche deutlich kürzer ist als im Dieisennonacarbonylkomplex (2.523(1) Å).<sup>[87]</sup>

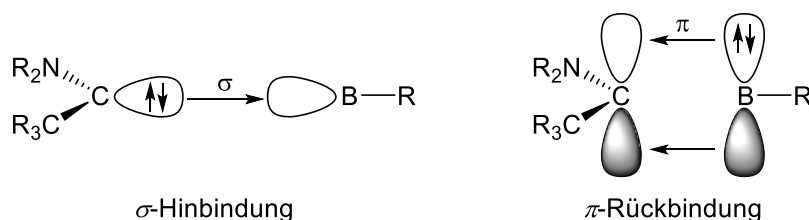
Wird der dinukleare Komplex **73** thermisch unter CO-Atmosphäre umgesetzt, so entsteht durch Verknüpfung der Borylenfragmente und Eliminierung von Eisenpentacarbonyl der mononukleare Eisentetraborkomplex **74** (**Schema 21**). Der Fünfring, bestehend aus dem Eisenzentrum und den vier Boratomen, ist nahezu planar, was durch die Winkelsumme von 538.0 ° deutlich wird. Quantenchemische Berechnungen an **74** zeigen, dass  $\sigma$ -Rückbindungen der Boreinheiten in das  $d_{z^2}$ -Orbital des Eisenzentrums vorliegen. Die Fe–B-Bindungslängen (1.896(4) Å und 1.898(5) Å) liegen im Bereich von Eisenborylkomplexen. Die B–B-Bindungslängen (1.686(6) Å bis 1.814(6) Å) liegen im Rahmen von Einfachbindungen, wobei die äußeren Bindungen aufgrund der Wechselwirkung mit dem Metallzentrum aufgeweitet sind.<sup>[86]</sup>



**Schema 21:** Photolytische Dimerisierung des Eisenbis(borylen)komplexes **72** zum dinuklearen Eisentetrakis(borylen)komplex **73**, sowie Darstellung des Eisentetraborkomplexes **74** durch Verknüpfung der Boryleneinheiten durch thermische Umsetzung unter CO-Atmosphäre.

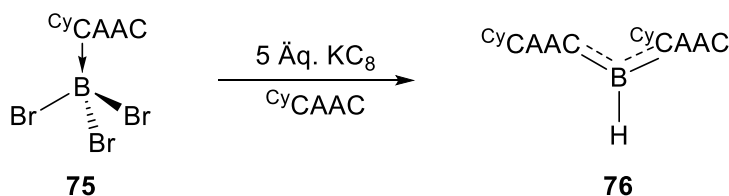
### 3 Metallfreie, Lewis-basenstabilisierte Borylenverbindungen

Anstelle eines Übergangsmetallkomplexes, welcher die Boryleneinheit stabilisiert, ist es auch möglich, eine Hauptgruppenverbindung zu verwenden. Hierbei wäre die Verwendung von Lewis-basischen Carbenverbindungen wie NHC's und CAAC's, zur elektronischen Stabilisierung eines freien Orbitals am Boratom, denkbar. Allerdings zeigte sich, dass nur die CAAC's geeignete elektronische Eigenschaften besitzen.<sup>[88]</sup> Die Tatsache, dass diese Verbindungen ähnliche Eigenschaften und Reaktivitäten wie Übergangsmetallkomplexe aufweisen, wird oftmals als Metallomimetik beschrieben.<sup>[13]</sup> In Anlehnung an das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell kann die Bindungssituation beschrieben werden. Das freie Elektronenpaar des Carbens doniert hierbei in einer  $\sigma$ -Hinbindung in ein freies  $sp^2$ -Hybridorbital des Borylens. Dieses wiederum geht eine  $\pi$ -Rückbindung durch die Elektronen aus dem p-Orbital mit dem vakanten p-Orbital des Carbens ein (**Abbildung 8**).



**Abbildung 8:** Elektronische Wechselwirkungen zwischen einem CAAC-Liganden und einem Borylenfragment mit Hilfe des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells.

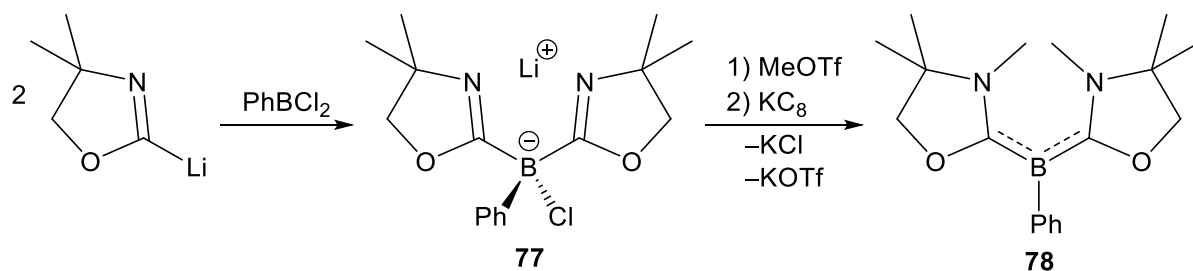
Das erste metallfreie, Lewis-basenstabilisierte Borylen konnte 2011 von *Bertrand et al.* dargestellt werden. Ausgehend von <sup>Cy</sup>CAAC-stabilisierten Tribromoboran konnte unter reduktiven Bedingungen ein Bis(<sup>Cy</sup>CAAC)-stabilisiertes Borylen in geringen Ausbeuten synthetisiert werden (**Schema 22**). Es wird angenommen, dass die radikalische Wasserstoffabstraktion von einer Arylgruppe des Carbens der Stammverbindung erfolgt.<sup>[89]</sup>



**Schema 22:** Darstellung des ersten metallfreien, basenstabilisierten Borylens **76** durch Reduktion eines Boranadduktes **75** unter Zugabe von <sup>Cy</sup>CAAC.

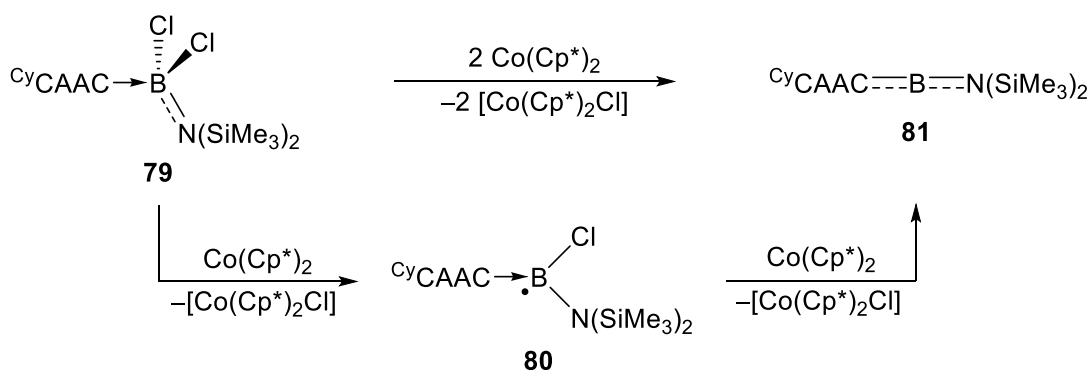
Drei Jahre später gelang es der Gruppe um *Kinjo et al.*, durch Einsatz eines Oxazol-Carbens anstelle des <sup>Cy</sup>CAAC-Liganden, eine Borylenverbindung **78** darzustellen (**Schema 23**). Hierbei wird zunächst eine lithiierte Oxazolverbindung mit Phenyldichlorboran in einer Salzeliminierungsreaktion zum Borat **77** umgesetzt. Diese wird daraufhin am Stickstoff mit

Methyltriflat methyliert und mit Kaliumgraphit reaktiv zum zweifach Basen-stabilisierten Borylen **78** umgesetzt.<sup>[90]</sup>



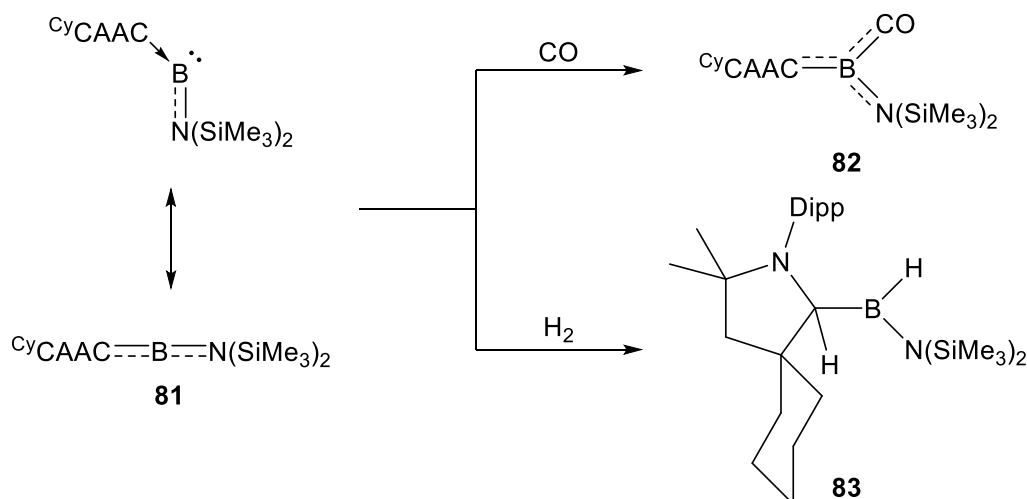
**Schema 23:** Darstellung des zweifach Oxazol(2)yliden-stabilisierten Borylens **78**.

Die Synthese eines einfach Lewis-basenstabilisierten Borylens gelang 2014 *Stephan* und *Bertrand*. Dabei wurde zunächst das <sup>Cy</sup>CAAC-stabilisierte Aminodichloroboran **79** mit einem Äquivalent Decamethylcobaltocen zur radikalischen Spezies **80** reduziert, welche auch isoliert werden konnte. Anschließend konnte **80** weiter zum Aminoborylen **81** reduziert werden (**Schema 24**). Hierbei wird das Borylen zusätzlich elektronisch durch den Aminosubstituenten stabilisiert.<sup>[91]</sup>



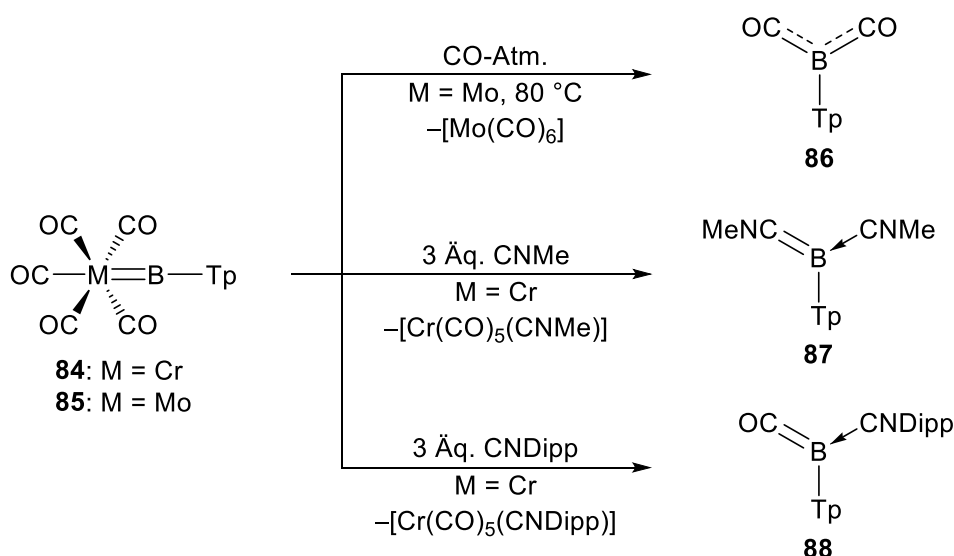
**Schema 24:** Reduktion des Aminodichloroboranadduktes **79** zur Darstellung des einfach Lewis-basenstabilisierten Borylens **81**.

Verbindung **81** zeigte in weiteren Untersuchungen vielfältige Reaktivitäten, welche zuvor nur metallvermittelt stattfanden. So konnten kleine Moleküle wie CO oder H<sub>2</sub> aktiviert werden (**Schema 25**). Die Umsetzung mit CO liefert, aufgrund des elektrophilen Charakters des Borylens, das <sup>Cy</sup>CAAC-CO-stabilisierte Borylen **82**, während die Reaktion mit H<sub>2</sub> das dreifach koordinierte Wasserstoff-substituierte Boran **83** entstehen lässt. Dieses wird formal durch eine 1,2-Addition des Diwasserstoffs an die Borylen–Carbenbindung gebildet. Hierbei wird die dative Bindung des Carbens zum Bor durch die Protonierung zur kovalenten Bindung.<sup>[91]</sup>



**Schema 25:** Aktivierung von H<sub>2</sub> und CO am CyCAAC-stabilisierten Borylen **81**.

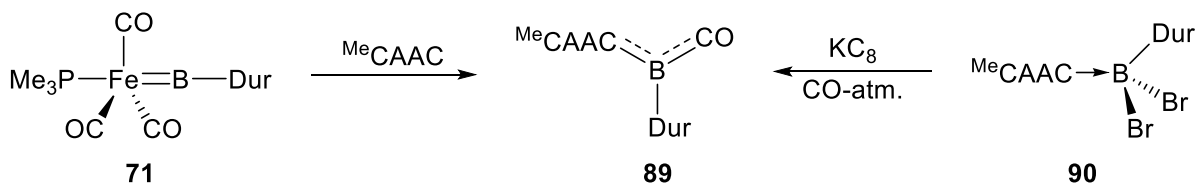
Um weitere metallfreie Borylenverbindungen zu synthetisieren liegt es nahe, diese aus bereits bestehenden Metallborylenverbindungen zu generieren. Dies konnten *Braunschweig et al.* 2015 durch Umsetzung der Borylenkomplexe **84** und **85** mit unterschiedlichen Lewis-Basen erzielen. Hierbei wurden durch Einsatz von CO oder Isonitrilen die zweifach Lewis-basenstabilisierten Borylenverbindungen **86-88** ausgebildet (**Schema 26**).<sup>[92]</sup>



**Schema 26:** Umsetzungen der Gruppe 6 Metallborylene **84-85** mit CO und Isonitrilen.

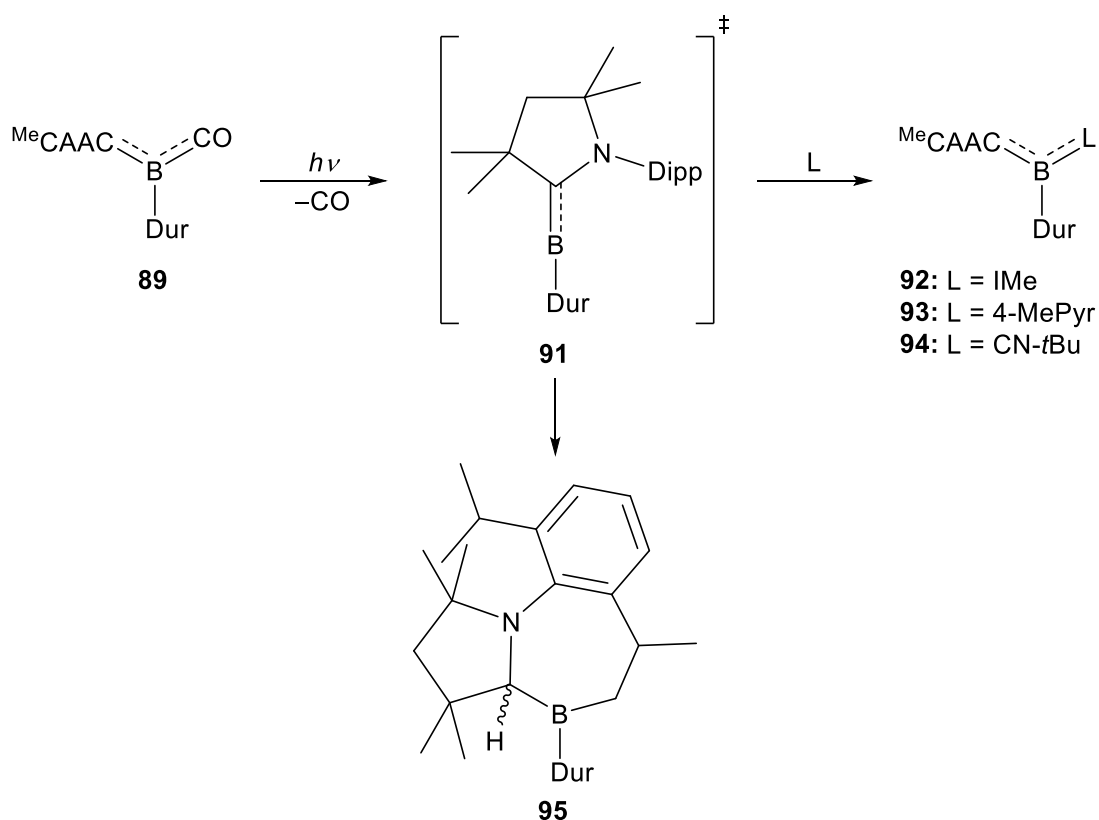
Setzt man den Eisenborylenkomplex **71** mit einem Äquivalent MeCAAC um, kann das zweifach Lewis-basenstabilisierte Borylen **89** erhalten werden (**Schema 27**, links), wobei ein CO-Ligand aus der Ausgangsverbindung **71** übertragen wird. Später konnte das metallfreie Borylen **89** auch reduktiv aus dem CAAC-Addukt von Br<sub>2</sub>BDur **90** unter CO-Atmosphäre dargestellt werden (**Schema 27**, rechts). Diese Synthesemethode orientiert sich an der Darstellung von **81** durch *Bertrand et al.*, bei welcher auch das CAAC-Addukt eines Halogenborans verwendet wurde.

Vergleicht man dieses Borylen **89** mit dem <sup>Cy</sup>CAAC-stabilisierten Aminoborylen **81** von *Bertrand*, so ist eine erheblich verkürzte B–C(Carben)-Bindung von 1.469(2) Å zu erkennen (**81**: 1.529(5) Å). Dies lässt sich auf eine starke  $\pi$ -Rückbindung des Borylens in das antibindende Orbital des CO-Liganden zurückführen, welche wiederum zu einer signifikanten Verlängerung der C–O-Bindung (1.158(2) Å) führt.



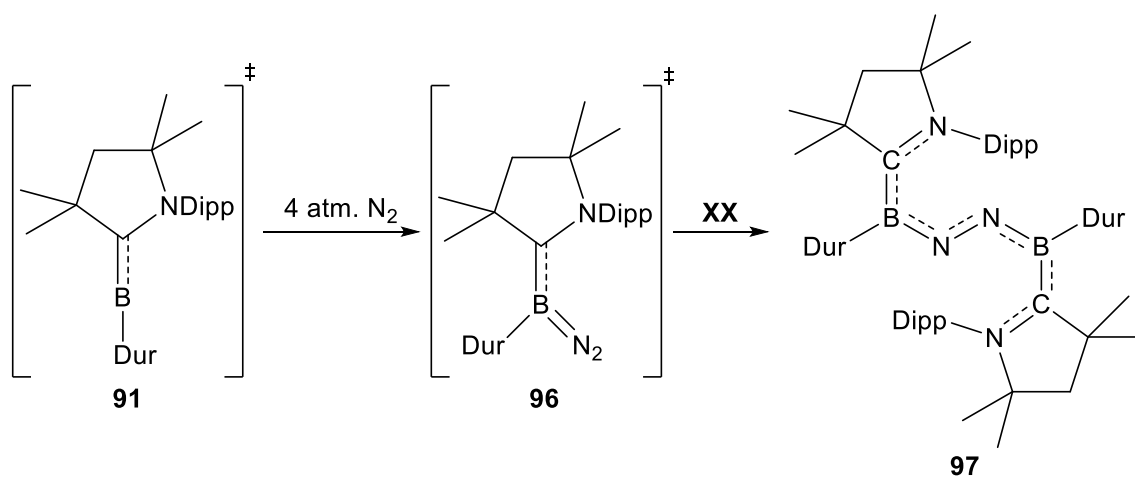
**Schema 27:** Darstellungsmöglichkeiten des zweifach Lewis-basenstabilisierten Borylens **89**.

Unter photolytischen Bedingungen war es möglich, den CO-Liganden gegen andere Lewis-Basen (NHC, Pyridin oder Isonitril) auszutauschen. Wird hingegen keine Lewis-Base hinzugegeben, findet eine intramolekulare C–H-Aktivierungsreaktion am *Isopropylrest* des CAAC Liganden statt, woraus nach Wanderung des Wasserstoffs vom Boratom auf das Kohlenstoffatom **95** gebildet wird (**Schema 28**).<sup>[93]</sup>



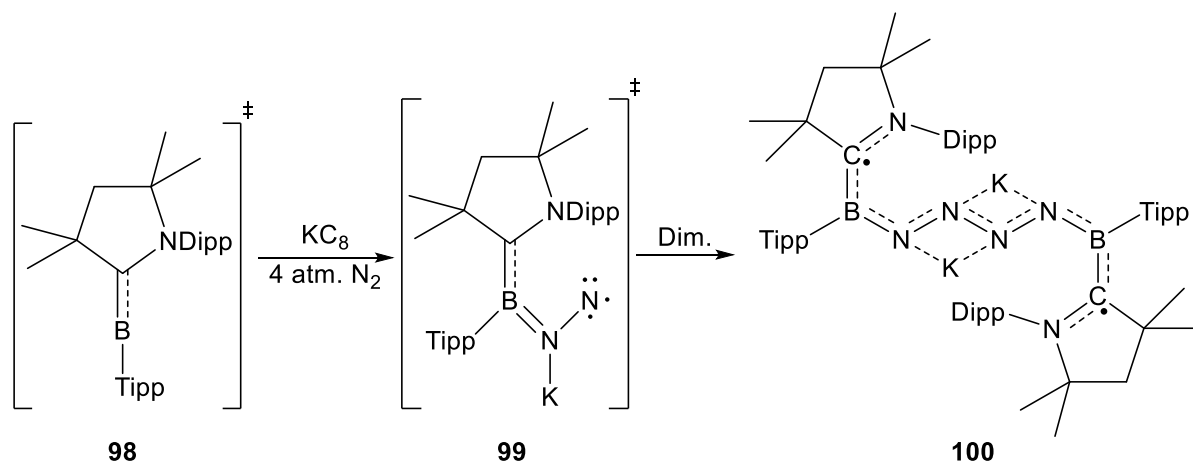
**Schema 28:** Photolytische Substitution des CO-Liganden an **89** mit verschiedenen Lewis-Basen, sowie die Bildung des C–H-Aktivierungsprodukts **95**.

Neben den Reaktivitäten wie CO-Ligandenaustausch oder C–H-Bindungsaktivierung wurde das transiente Borylen **91** auch hinsichtlich der Aktivierung von Distickstoff untersucht (**Schema 29**). Wird die Reduktion unter Stickstoffatmosphäre und unter erhöhtem Druck durchgeführt, so kann zunächst das stickstoffaktivierte Intermediat **96** gebildet werden. Das Duryl-substituierte, stickstoffgebundene Borylen **96**, welches nicht stabil ist und nicht isoliert werden konnte, reagiert hierbei mit einem weiteren Äquivalent des transienten Borylens **91** weiter zu Verbindung **97**. In dieser sind zwei Borylenfragmente durch ein Distickstoffmolekül verbrückt.<sup>[94]</sup>



**Schema 29:** Stickstoffaktivierung des transienten Borylens **91** unter erhöhtem Druck, welches direkt mit einem weiteren Äquivalent zum Produkt **97** reagiert.

Die Verwendung eines sterisch anspruchsvolleren Restes am Borzentrum (Tipp) ermöglichte die Verknüpfung von zwei Distickstoffmolekülen (**Schema 30**). Ausgangsverbindung ist das durch Reduktion gebildete transiente Tipp-substituierte Borylen **98**. Dieses kann unter erhöhtem Druck unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre und einem Überschuss an KC<sub>8</sub> zum nitrenhaltigen Produkt **99** reagieren, welches, wie das Duryl-substituierte Intermediat **96**, nicht stabil ist und nicht isoliert werden konnte. Dieses Intermediat **99** reagiert aus kinetischen Gründen nicht mit einem weiteren Äquivalent des Borylens sondern dimerisiert weiter zu **100**.<sup>[95]</sup>



**Schema 30:** Reduktion von **98** unter Stickstoffatmosphäre und erhöhtem Druck zur Darstellung der Verbindung **99**, welche dann zu **100** dimerisiert.





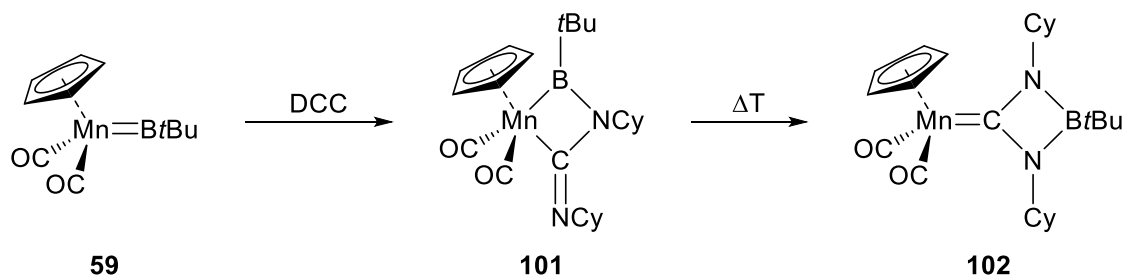
## II Ergebnisse und Diskussion

Das vorangegangene Kapitel beschreibt die Stabilisierung von Borylenen mittels verschiedener Übergangsmetallkomplexe oder metallfreier Lewis-Basen. Nun sollen weitere Reaktivitäten der Eisenborylenverbindungen **71-74** behandelt werden. Anschließend wird die Synthese und Reaktivität der metallfreien Lewis-basenstabilisierten Borylenverbindung **89** diskutiert.

### 1 Reaktivität des Eisenborylenkomplexes [(PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>Fe(BDur)] (**71**)

#### 1.1 Umsetzungen mit Carbodiimiden

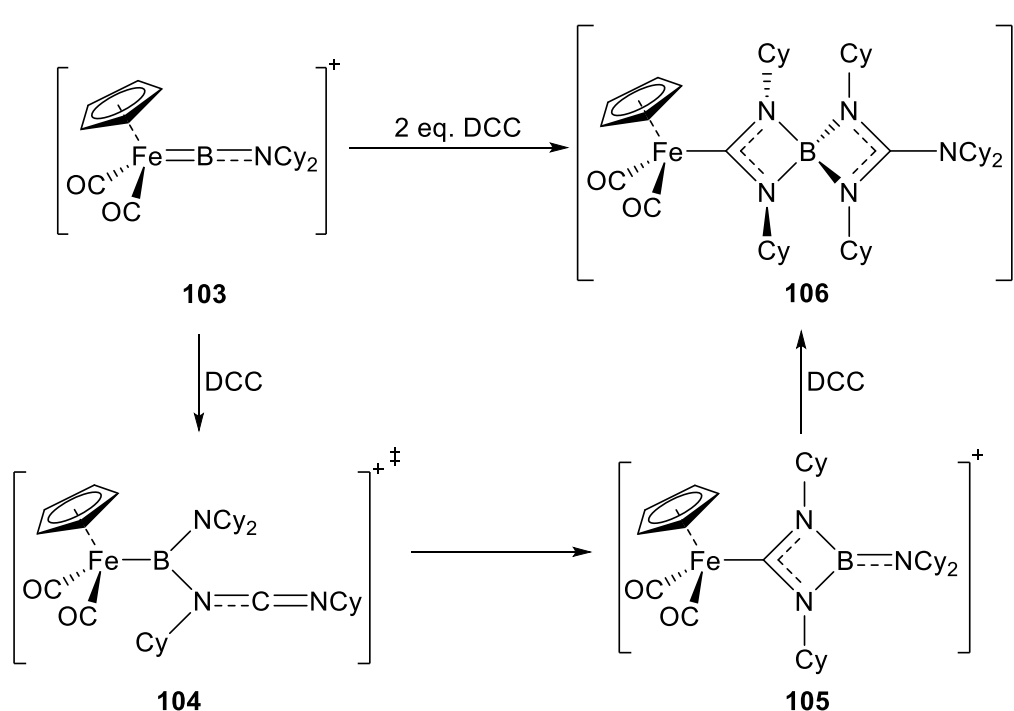
Im Jahre 2007 konnte von *Braunschweig et al.* die Reaktivität eines Borylenkomplexes gegenüber Carbodiimiden anhand eines neutralen Manganborylenkomplexes **59** festgestellt werden. Zunächst findet hier eine [2+2]-Cycloaddition des Carbodiimids ans Borylen statt und es entsteht der Mangankomplex **101** mit einer viergliedrigen Ringstruktur und einer <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebung von  $\delta(^{11}\text{B}) = 62$  ppm. Nach Erhitzen dieser Verbindung **101** insertiert dann das Carbodiimidfragment in die Mn–B-Bindung, um den Carbenkomplex **102** zu bilden (**Schema 31**).



**Schema 31:** Cycloaddition des Manganborylenkomplexes **59** mit DCC und anschließender thermisch induzierter Insertion zum Carbenkomplex **102**.

Im gleichen Jahr konnten *Aldridge et al.* weitere Reaktivitäten von Borylenkomplexen gegenüber Carbodiimiden am kationischen Eisenaminoborylenkomplex **103** nachweisen. Hierbei konnte der kationische Eisenborylenkomplex **103** durch Einsatz von zwei Äquivalenten Carbodiimid zur kationischen Spiroverbindung **104** umgesetzt werden (**Schema 32**).<sup>[96, 97]</sup> Zunächst koordiniert ein Stickstoffatom des ersten eingesetzten Äquivalents DCC an das Boratom. Diese Koordination der Stickstoffeinheit des Carbodiimids an das Bor im Eisenkomplex **104** konnte NMR-spektroskopisch bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden. Anschließend insertiert das Carbodiimid zwischen das Metallzentrum und die Boryleneinheit. DFT-Rechnungen des Eisenkomplexes **105**, welcher eine carbenoide Struktur aufweist, zeigen, dass die Elektronen über die ganze Carbodiimid-Einheit verteilt sind.<sup>[98]</sup>

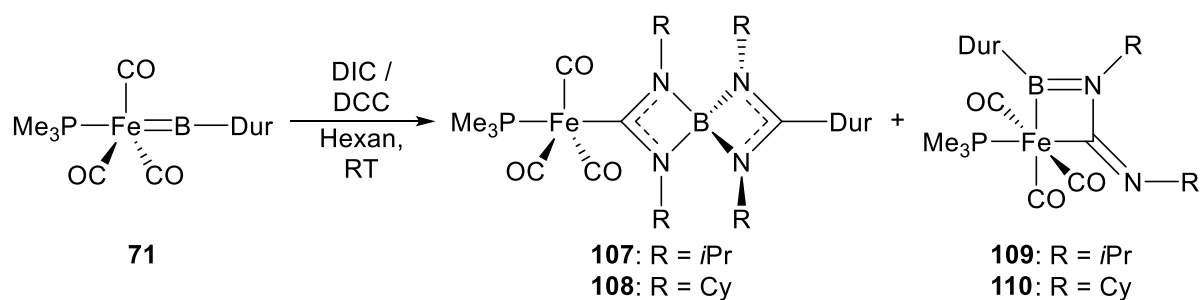
Nachfolgend kann durch Einsatz eines weiteren Äquivalents DCC die Bor–Stickstoffbindung unter Insertion von DCC gespalten und der Eisenkomplex **106** gebildet werden. Die zunehmende Koordinationszahl des Boratoms kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden ( $\delta(^{11}\text{B}) = 93.1$  ppm (**103**) über  $\delta(^{11}\text{B}) = 71$  ppm (**104**) und  $\delta(^{11}\text{B}) = 26.5$  ppm (**105**) hin zu  $\delta(^{11}\text{B}) = 2.4$  ppm (**106**)).<sup>[99]</sup>



**Schema 32:** Reaktivität eines kationischen Eisenborylenkomplexes **103** gegenüber DCC.

### 1.1.1 Umsetzungen mit *N,N'*-Diisopropyl- (DIC) und -Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)

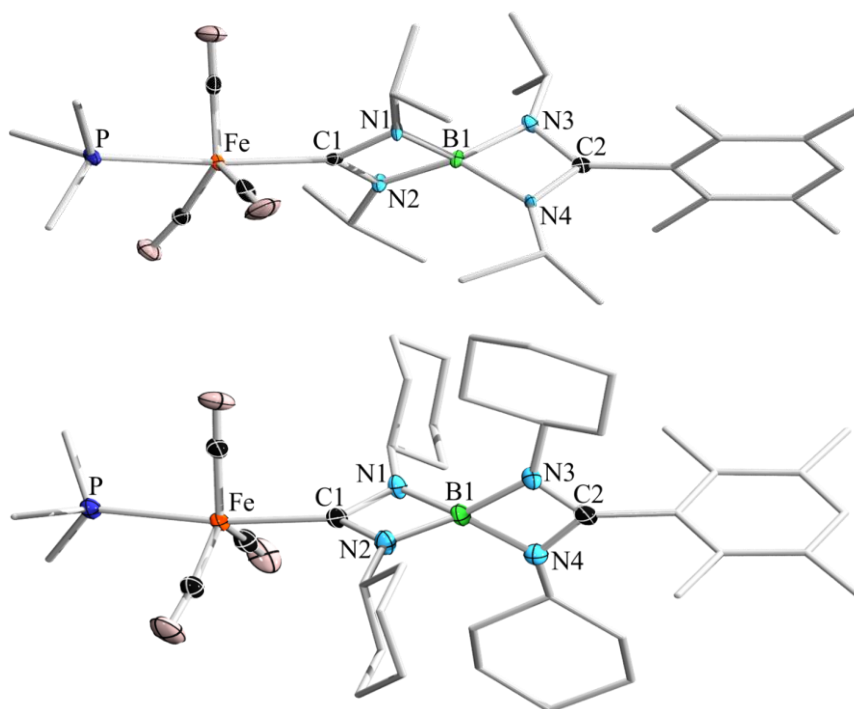
Gemäß der Reaktivität des kationischen Eisenborylenkomplexes  $[(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{FeBNCy}_2]^+$  **103** von Aldridge *et al.* konnte auch der Eisenborylenkomplex **71** mit DIC oder DCC jeweils zu einer entsprechenden Spiroverbindung **107** bzw. **108** umgesetzt werden. Die Umsetzungen des Eisenborylenkomplexes **71** erfolgen mit jeweils zwei Äquivalenten des jeweiligen Carbodiimids bei RT in Hexan (**Schema 33**). Die Bildung der Spiroverbindungen **107** und **108** erfolgt durch die Insertion von jeweils einem Äquivalent DIC bzw. DCC in die B–Fe-Bindung und in die B–C-Bindung. Jedoch war es durch Einsatz von nur einem Äquivalent Carbodiimid nicht möglich, ein Produkt zu generieren, bei welchem nur ein Carbodiimid in die Eisen–Borbindung insertiert vorliegt. Stattdessen werden die [2+2]-Cycloadditionsprodukte **109** und **110** gebildet, welche vergleichbar mit der Umsetzung des Manganborylenkomplexes **59** mit DCC sind. Die Eisenkomplexe **109** bzw. **110** können allerdings nur als Produktgemische mit den doppelten Insertionsprodukten **107** bzw. **108** beobachtet werden.



**Schema 33:** Umsetzungen von **71** mit den Carbodiimiden DIC und DCC zur Bildung der Spiroverbindungen **107** und **108**, sowie die Cycloadditionsprodukte **109** und **110**.

Des Weiteren zeigte sich, dass unabhängig von Konzentration, Stoffmengenverhältnisse der Edukte oder Temperatur, die Produktgemische aus den zweifachen Insertionsprodukten **107** bzw. **108** und den [2+2]-Cycloadditionsprodukten **109** bzw. **110** gebildet werden. Nur im Falle der Reaktion mit DCC konnte das Cycloadditionsprodukt **110** nicht nur strukturell sondern auch NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Aufgrund der geringen Selektivitäten und Ausbeuten war eine weitere Charakterisierung der einzelnen Produkte nicht möglich.

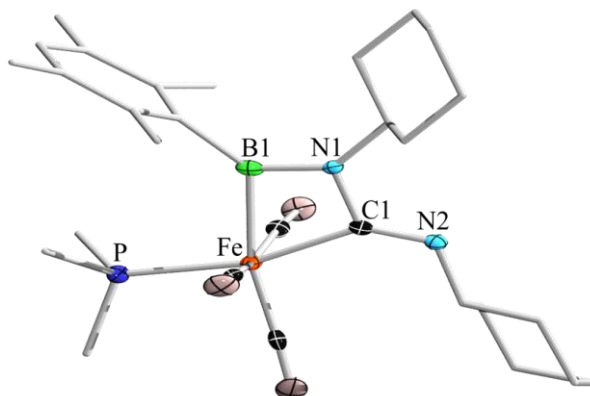
Bei den Spiroverbindungen **107** und **108** liegen jeweils die Borzentren, wie in der kationischen Verbindung **106** von *Aldridge et al.*, von vier Stickstoffatomen koordiniert vor. Vergleicht man die Resonanzen der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren, so sind die der Spiroverbindungen (**107**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 6.6$  ppm, **108**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 6.9$  ppm) in einem ähnlichen Bereich, wie die der literaturbekannten Verbindung **106** (Schema 32,  $\delta(^{11}\text{B}) = 2.4$  ppm). Die jeweils anderen Verbindungen **109** und **110** zeigen eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von  $\delta(^{11}\text{B}) = 63$  ppm, welche im Bereich des Mangankomplexes **101** liegt ( $\delta(^{11}\text{B}) = 62$  ppm).<sup>[100]</sup> Die Spiroverbindungen sind in Lösung thermisch stabil (3 d 80 °C), wohingegen sich das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal der Borylkomplexe **109** und **110** hin zu  $\delta(^{11}\text{B}) = 44$  ppm verschiebt. Dies spricht für eine Freisetzung eines Iminoborans mit anschließender Dimerisierung zu einem 1,3,2,4-Diazadiboretidin. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen solcher literaturbekannter Verbindungen  $[\text{RBNR}'_2]$  liegen in einem ähnlichen Bereich ( $\delta(^{11}\text{B}) = 41 - 45$  ppm).<sup>[101-103]</sup> Die Dimerisierungsprodukte aus der hier durchgeführten Reaktion konnten allerdings nicht strukturell aufgeklärt werden. NMR-spektroskopisch konnte nur das Cycloadditionsprodukt **110** untersucht werden.



**Abbildung 9:** Festkörperstrukturen der Verbindungen **107** und **108**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **107** (oben): Fe–P 2.189(1) Fe–C1 1.955(4), C1–N1 1.364(5), C1–N2 1.356(5), N1–B1 1.520(6), N2–B1 1.535(5), B1–N3 1.578(6), B1–N4 1.587(5), N3–C2 1.327(5), N4–C2 1.333(5); N1–B1–N2 83.7(3), N3–B1–N4 81.2(3); C1N1B1N2–B1N3C2N4 89.95. **108** (unten): Fe–P 2.196(1) Fe–C1 1.948(4), C1–N1 1.362(5), C1–N2 1.360(5), N1–B1 1.519(6), N2–B1 1.531(5), B1–N3 1.571(6), B1–N4 1.579(6), N3–C2 1.326(5), N4–C2 1.335(5); N1–B1–N2 83.9(3), N3–B1–N4 81.7(3); C1N1B1N2–B1N3C2N4 89.08.

Betrachtet man die Bindungslängen der Spiroverbindungen **107** und **108**, so ist zu erkennen, dass die Fe–C1-Bindung mit 1.955(4) Å (**107**) und 1.948(4) Å (**108**) im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegt, also eine teilweise carbenoide Struktur aufweist, wie sie auch bei der Verbindung von *Aldridge et al.* beobachtet wurde (**106**: 1.96(2) Å). Die Bindungslängen der Stickstoffatome zum Borzentrum fallen auf der Seite des Eisenkomplexfragments (B1–N1 und B1–N2) mit 1.520(6) Å und 1.535(5) Å (**107**) bzw. 1.519(6) Å und 1.531(5) Å (**108**) etwas kürzer aus als auf der dem Durylrest zugewandten Seite (B1–N3 und B1–N4) mit 1.578(6) Å und 1.587(5) Å (**107**); bzw. 1.571(6) Å und 1.579(6) Å (**108**). Damit können die Spiroverbindungen zur Verbindungsklasse einer Boronium-Spezies zugeordnet werden, bei welcher die Stickstoffatome N1 und N2 kovalent, sowie N3 und N4 dativ gebunden sind. Die Ebenen, welche jeweils durch die beiden Vierringe aufgespannt werden, liegen mit 89.95° (**107**) und 89.08° (**108**) nahezu senkrecht zueinander vor. Da Boroniumverbindungen kationisch geladen sind und hier strukturell kein Gegenion identifiziert werden konnte, wird vermutet, dass die negative Ladung über die N1–C1–N2–Fe-Einheit delokalisiert vorliegt. Die jeweiligen C–N-Bindungslängen innerhalb beider

Carbodiimidfragmente liegen zwischen 1.326(5) Å und 1.364(5) Å und somit im Bereich von delokalisierten C–N Doppelbindungen.



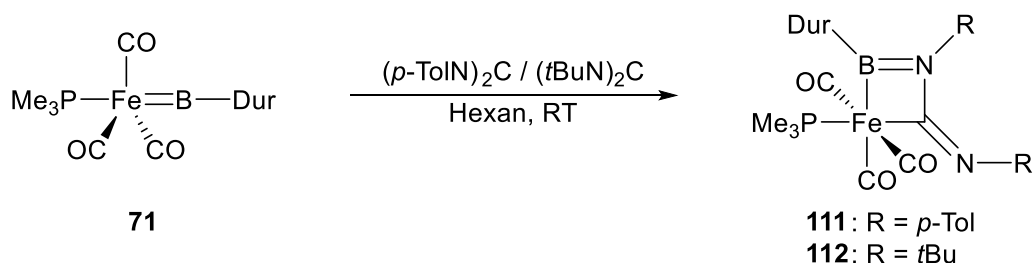
**Abbildung 10:** Festkörperstruktur von **110**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **110**: Fe–P 2.233(1), Fe–B1 2.150(3), B1–N1 1.397(5), N1–C1 1.427(3), C1–N2 1.260(4), Fe–C1 2.036(3); Fe–B1–N1 94.3(2), B1–N1–C1 103.4(2), N1–C–Fe 98.3(2), C1–Fe–B1 63.9(1); Fe–B1–N1–C1 359.9(3).

Die Fe–B1-Bindungslänge der Vierringsstruktur **110** beträgt 2.150(3) Å. Sie liegt im Bereich aminosubstituierter Eisenborylkomplexe, bei welchen nur eine schwache oder fehlende  $\pi$ -Rückbindung des Eisenzentrums zum Bor beobachtet werden konnte.<sup>[104-106]</sup> Die B1–N1-Bindung besitzt mit einer Länge von 1.397(5) Å Mehrfachbindungscharakter, weshalb eine Delokalisierung der freien Elektronen vom Stickstoff in das leere p-Orbital des Boratoms nahe liegt. Der N1–C1-Bindungsabstand im Vierring liegt hingegen mit 1.427(3) Å im Bereich einer Einfachbindung. Die C1–Fe-Bindung ist mit 2.036(3) Å länger als in den entsprechenden Fragmenten der Spiroverbindungen **107** (1.955(4) Å) oder **108** (1.948(4) Å) und liegt im Bereich einer Einfachbindung.<sup>[107, 108]</sup> Die C1–N2-Bindungslänge in der Carbodiimideinheit mit 1.260(4) Å ändert sich nur unwesentlich im Vergleich zum Ausgangsmolekül DCC. Dies ist der Bildung der viergliedrigen Spezies **110** durch eine [2+2]-Cycloaddition zwischen der Boryleneinheit und DCC geschuldet.

### 1.1.2 Umsetzungen mit *N,N'*-Ditert-butyl- ((*t*BuN)<sub>2</sub>C), -Dipara-tolyl- ((*p*-TolN)<sub>2</sub>C) und -Bis(diisopropylphenyl)carbodiimid ((DippN)<sub>2</sub>C)

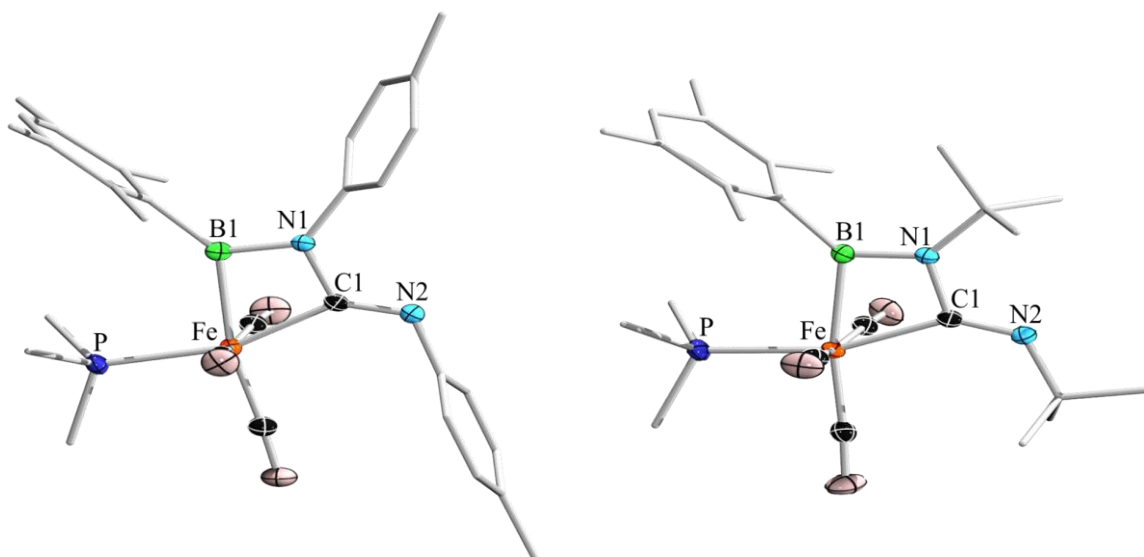
Wird der Eisenborylenkomplex **71** mit den Carbodiimiden (*p*-TolN)<sub>2</sub>C oder (*t*BuN)<sub>2</sub>C bei RT in Hexan umgesetzt, so können <sup>11</sup>B–NMR-Verschiebungen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 69$  ppm (**111**) und  $\delta(^{11}\text{B}) = 65$  ppm (**112**) detektiert werden. Diese liegen in einem ähnlichen Bereich wie das literaturbekannte Produkt **101** aus der Umsetzung des Manganborylenkomplexes **59** mit DCC

(**Schema 31**,  $\delta(^{11}\text{B}) = 62 \text{ ppm}$ ),<sup>[100]</sup> oder den Produkten **109** und **110** aus den Umsetzungen des Eisenborylenkomplexes **71** mit DIC oder DCC (**Schema 33**,  $\delta(^{11}\text{B}) = 63 \text{ ppm}$ ). Dies lässt auf eine [2+2]-Cycloaddition des Borylens mit dem jeweiligen Carbodiimid schließen (**Schema 34**). Diese Produkte **111** und **112** konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden.



**Schema 34**: Umsetzungen des Eisenborylenkomplexes **71** mit den Carbodiimiden  $(p\text{-TolN})_2\text{C}$  und  $(t\text{BuN})_2\text{C}$ , welche zu den Cycloadditionsprodukten **111** und **112** führen.

Eine thermische Behandlung der Cycloadditionsprodukte **111** bzw. **112** führt nicht zu einer weiteren Folgereaktion. Die Verbindungen **111** und **112** konnten durch Abdampfen einer gesättigten Hexan-Lösung bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen kristallinen Feststoffen, welche auch zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, isoliert werden.



**Abbildung 11**: Festkörperstrukturen der Verbindungen **111** und **112**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **111** (links): Fe–P 2.2478(7), Fe–B1 2.112(2), B1–N1 1.419(2), N1–C1 1.422(3), C1–N2 1.268(2), Fe–C1 2.022(1); Fe–B1–N1 95.7(1), B1–N1–C1 100.7(1), N1–C1–Fe 99.6(1), C1–Fe–B1 63.86(8); Fe–B1–N1–C1 359.86(22). **112** (rechts): Fe–P 2.2461(6), Fe–B1 2.137(2), B1–N1 1.401(2), N1–C1 1.432(2), C1–N2 1.254(2), Fe–C1 2.077(1); Fe–B1–N1 95.48(9), B1–N1–C1 103.6(1), N1–C1–Fe 97.07(8), C1–Fe–B1 63.78(6); Fe–B1–N1–C1 359.93(17).

Die Fe–B1-Bindungslängen sind mit 2.112(2) Å (**111**) und 2.137(2) Å (**112**) im gleichen Bereich wie die Bindungslänge im Cyclohexyl-substituierten Produkt **110** (2.150(3) Å). Damit können beide Verbindungen, aufgrund des gängigen Fe–B1-Einfachbindungsabstandes, in die

Klasse der Eisenborylkomplexe eingeteilt werden. Die B1–N1-Bindungslängen mit 1.419(2) Å (**111**) und 1.401(2) Å (**112**) besitzen aufgrund der Delokalisierung des freien Elektronenpaars am Stickstoff Mehrfachbindungscharakter, während die N1–C1-Bindungslängen aufgrund der Bindungsknüpfung durch die Cycloadditionsreaktion im Bereich einer Einfachbindung liegen (**111**: 1.422(3) Å, **112**: 1.432(2) Å). Die C1–Fe-Abstände von 2.022(1) Å (**111**) und 2.077(1) Å (**112**) liegen wie in **110** ebenfalls im Bereich von Einfachbindungen. Die C1–N2-Bindungslängen liegen mit 1.268(2) Å (**111**) und 1.254(2) Å (**112**) nahezu unverändert vor. Wie zu erwarten, sind jeweils der *t*-Butyl- und der *para*-Tolylrest am N2 abgewinkelt, der Trimethylphosphanligand am Eisen steht hingegen nicht mehr *trans* zum Boratom. Beide Verbindungen sind um das Eisenzentrum verzerrt oktaedrisch aufgebaut, während beide Vierringe planar vorliegen.

Des Weiteren wurden die Verbindungen **111** und **112** IR-spektroskopisch untersucht. Hierbei können jeweils drei Signale im Bereich von CO-Schwingungsbanden beobachtet werden. Es wird angenommen, dass jeweils die zwei asymmetrischen Streckschwingungen der drei meridional angeordneten CO-Liganden bei  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1944 \text{ cm}^{-1}$  (**111**) bzw.  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1936 \text{ cm}^{-1}$  (**112**) und  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1979 \text{ cm}^{-1}$  (**111**) bzw.  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1954 \text{ cm}^{-1}$  (**112**) beobachtet werden können. Im Gegensatz dazu sollten jeweils die symmetrische Schwingung zu höheren Wellenzahlen (**111**:  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2028 \text{ cm}^{-1}$ , **112**:  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2022 \text{ cm}^{-1}$ ) verschoben vorliegen.

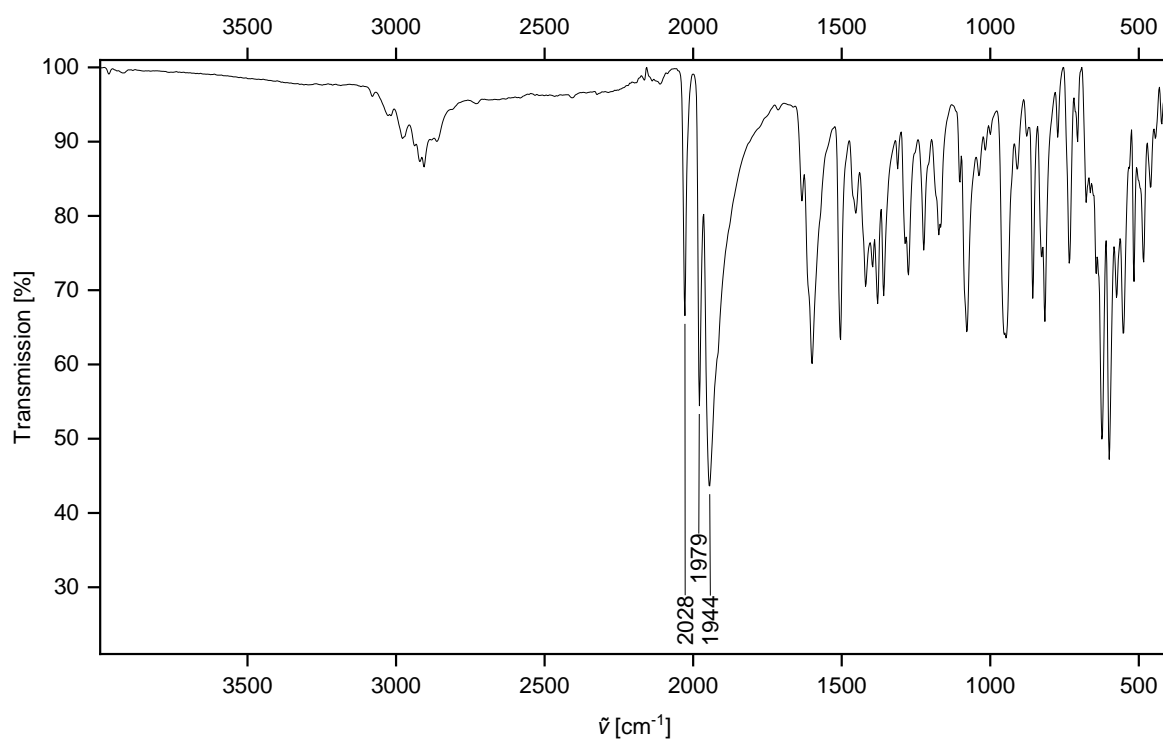


Abbildung 12: IR-Spektrum von 111.

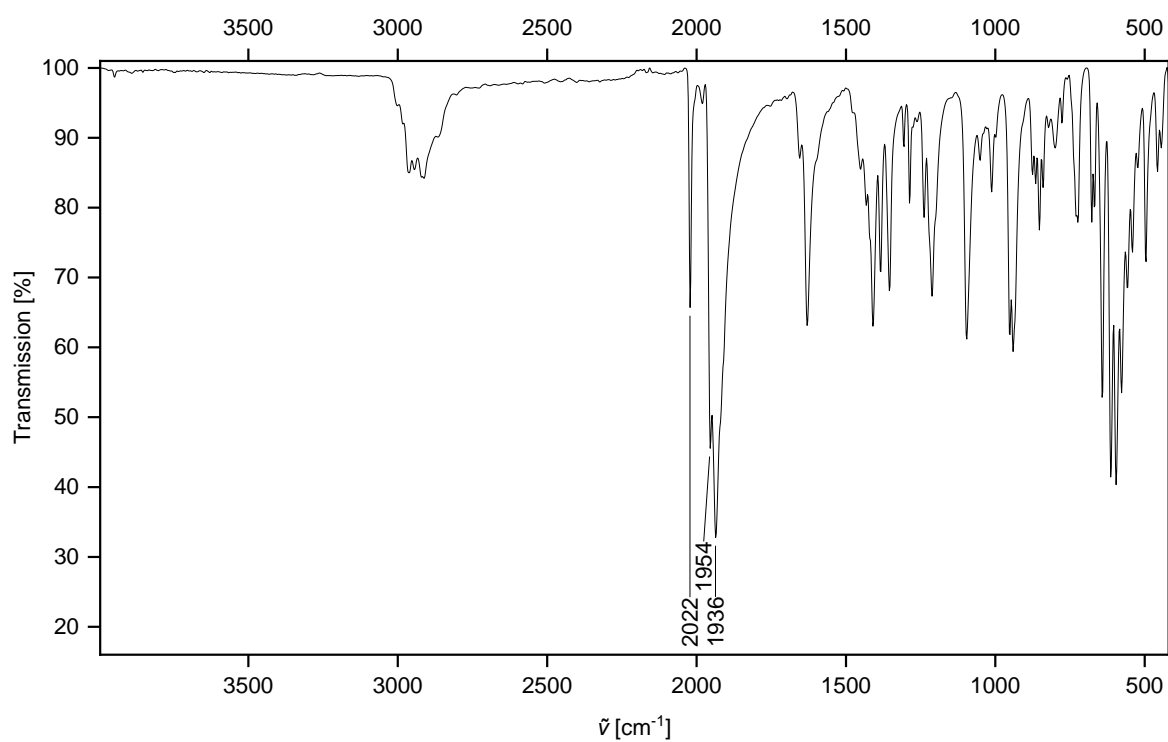
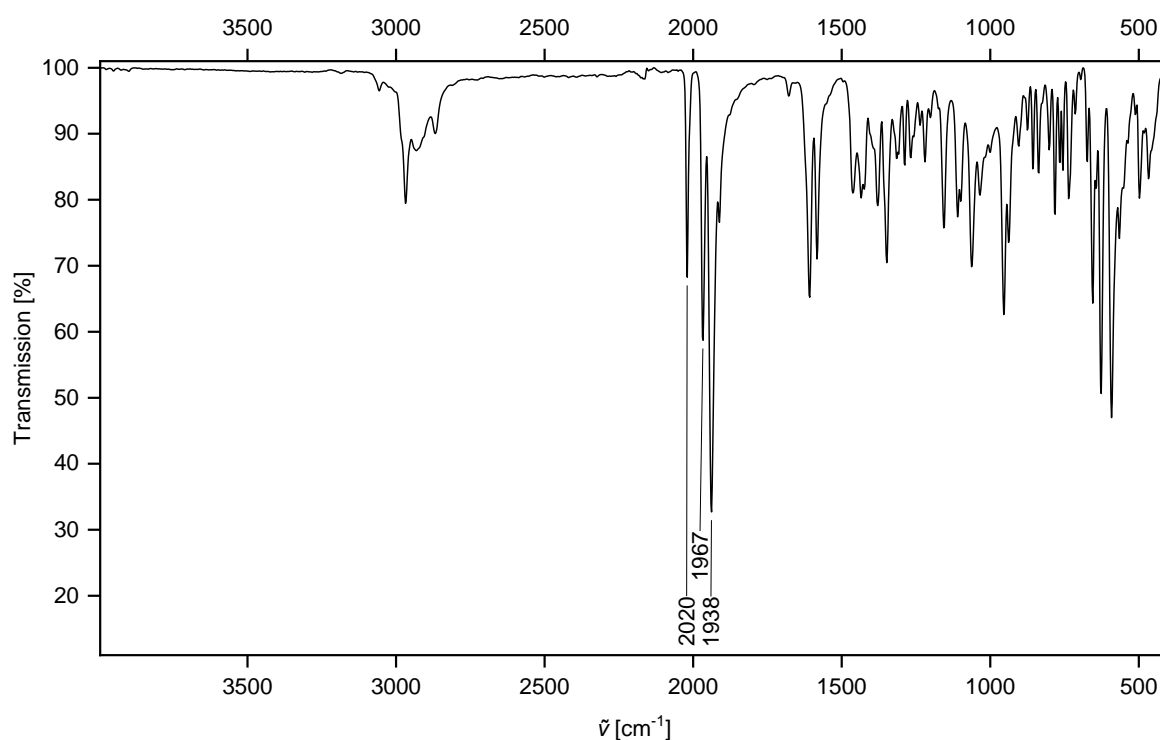


Abbildung 13: IR-Spektrum von 112.



Die Umsetzung des Eisenborylenkomplexes **71** mit einem sterisch anspruchsvolleren Carbodiimid wie  $(\text{DippN})_2\text{C}$  bei RT in Toluol führte laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zu einem ähnlichen Produkt ( $\delta(^{11}\text{B}) = 70$  ppm) wie bei den Umsetzungen von **71** mit den *t*-Butyl- und *para*-Tolyl-substituierten Carbodiimiden. Jedoch konnte dieses, unter anderem wegen ähnlicher Löslichkeitseigenschaften, nicht isoliert oder vollständig charakterisiert werden.

Das Rohprodukt zeigte im IR-Spektrum ebenfalls drei Banden im Bereich von Carbonylschwingungen bei  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1938\text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1967\text{ cm}^{-1}$ , und  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2020\text{ cm}^{-1}$ . Bei diesen wird ebenfalls angenommen, dass es sich bei den energetisch niedrigeren beiden Banden um die asymmetrischen Schwingungen und bei der energetisch höheren Bande um die symmetrische Streckschwingung der drei CO-Liganden handelt. Die Signale können somit gut in Einklang mit den isolierten Verbindungen **111** und **112** gebracht werden und liegen nicht im Bereich der Eduktverbindung **71** ( $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1878\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[84]</sup>

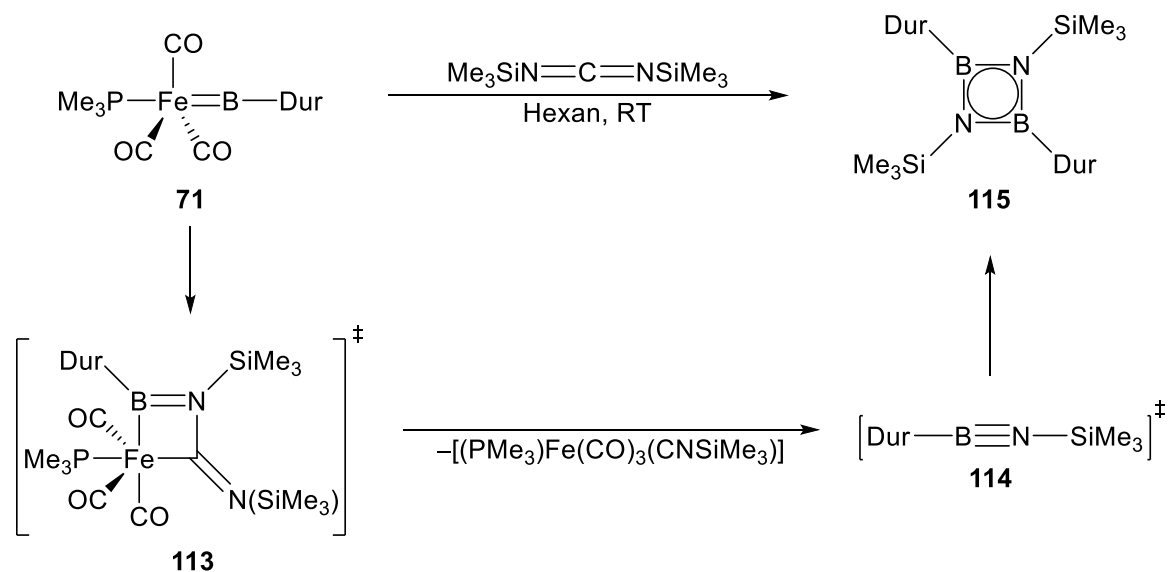


**Abbildung 14:** IR-Spektrum des Rohprodukts aus der Umsetzung von **71** mit  $(\text{DippN})_2\text{C}$ .

### 1.1.3 Umsetzungen mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid $((\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{C})$

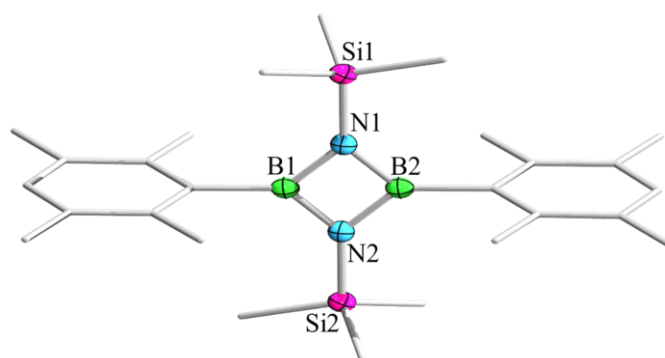
Die Reaktion des Eisenborylenkomplexes **71** mit  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{C}$  bei RT in Hexan läuft rasch ab. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 47$  ppm detektierbar, welches zu höherem Feld verschoben ist als die Signale der Cycloadditionsprodukte **110**, **111** und **112** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 69$ , 65 und 70 ppm). Allerdings liegt es somit im gleichen Bereich wie das Produkt der thermischen

Umsetzung des Cyclohexyl-substituierten Eisenkomplexes **110** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 44$  ppm), was in diesem Fall ebenfalls auf die Bildung eines 1,3,2,4-Diazadiboretidins **115** hindeutet. Dieses könnte sich durch die Dimerisierung eines Iminoborans **114** gebildet haben (Schema 35). Das Zwischenprodukt **113**, welches vergleichbar mit den Cycloadditionsprodukten **109**, **110**, **111** und **112** ist, sowie das Iminoboran **114** konnten bei dieser Reaktion nicht im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert werden. Das Iminoboran **114** entsteht vermutlich durch Cycloaddition des Carbodiimids an die Boryleneinheit sowie anschließender Cycloreversion.



**Schema 35:** Angenommene Bildung des 1,3,2,4-Diazadiboretidins **115** durch Cycloaddition und  $\text{-reversion}$  zu den Intermediaten **113** und **114**.

Das Produkt **115** konnte nur in sehr geringer Ausbeute isoliert werden. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Einengen einer gesättigten Hexanlösung bei  $-30$  °C erhalten werden.



**Abbildung 15:** Festkörperstruktur von **115**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und  $\text{-winkel}$  [°]: B1–N1 1.458(2), B1–N2 1.465(2); N2–B1–N1 97.7(1), B1–N1–B2 82.3(1); B1–N1–B2–N2 360.0(2).

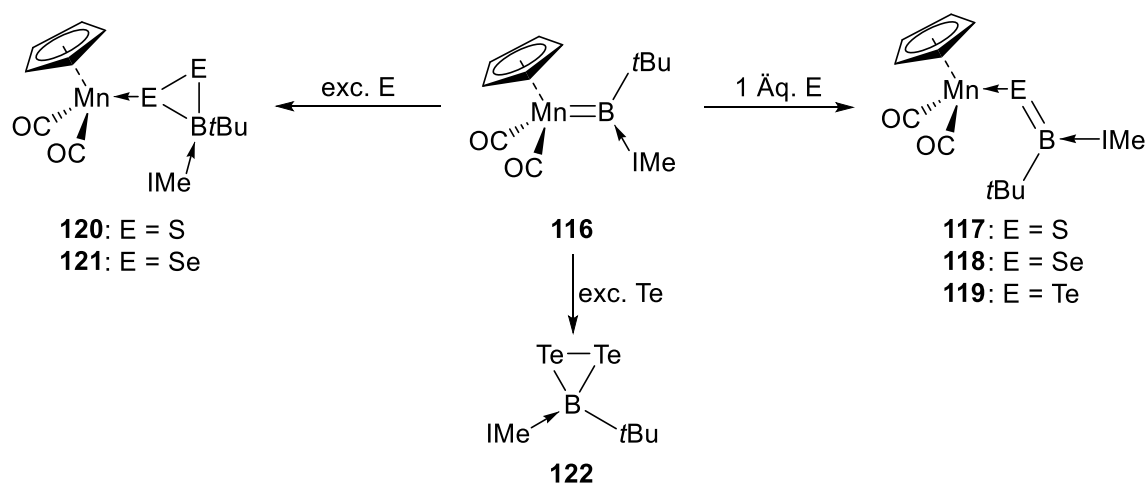
Die gesammelten Daten der Röntgenstrukturanalyse ergeben hierbei die symmetriegenerierte Festkörperstruktur des Diazadiboretidins **115**. Die B–N-Bindungslängen besitzen mit

1.458(2) Å und 1.465(2) Å Mehrfachbindungscharakter und sind mit bereits bekannten 1,3,2,4-Diazadiboretidinen wie  $[(t\text{Bu})\text{BN}(t\text{Bu})]_2$  (1.475(5) – 1.500(4) Å) vergleichbar.<sup>[103]</sup> Dadurch lässt sich auf eine Delokalisierung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome in die freien p-Orbitale der Boratome schließen. Des Weiteren liegt der Vierring planar vor.

## 1.2 Umsetzungen mit Chalkogenen

Reaktivitäten des IMe-stabilisierten Manganborylenkomplexes **116** mit Chalkogenen konnten 2017 und 2018 von *Braunschweig et al.* nachgewiesen werden. Die Umsetzungen lieferten eine Insertion des entsprechenden Chalkogens in die Metall–Borbindung. Im Zuge dieser Umsetzungen konnte auch die erste Tellur-Bor-Doppelbindung identifiziert werden (**Schema 36**). Die Chalkogene sind in **117-119** dativ an das Manganzentrum gebunden.<sup>[109]</sup>

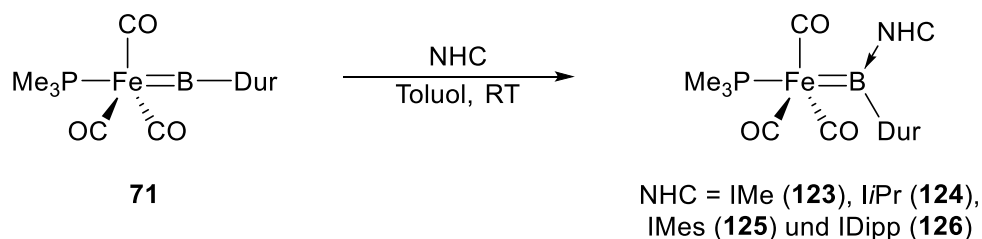
Setzt man bei diesen Reaktionen einen Überschuss an Chalkogenen ein, so ist es möglich, die dreigliedrigen  $\text{BE}_2$ -Heterocyclen **120-122** zu generieren (**Schema 36**). Bei der Umsetzung mit einem Überschuss Tellur liegt der entstandene Heterocyclen **122** nicht mehr an das Manganzentrum koordiniert vor. In den Festkörperstrukturen sind die E–B-Bindungslängen in **120-122** länger als in **117-119** und liegen damit im Bereich der entsprechenden Element-Bor-Einfachbindungen.<sup>[110]</sup>



**Schema 36:** Äquimolare Umsetzungen des NHC-stabilisierten Manganborylenkomplexes **116** mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur, sowie die Darstellung der dreigliedrigen Heterocyclen **120-122** durch einen Überschuss des jeweiligen Chalkogens.

Angelehnt an diese Reaktivität gegenüber Chalkogenen, wurden in dieser Arbeit ebenfalls zuerst die Lewis-Basen-Addukte des Eisenborylenkomplexes **71** gebildet. Hierzu wurde dieser mit verschiedenen NHC's umgesetzt, um die entsprechenden Adduktverbindungen **123-126** zu erhalten (**Schema 37**). Alle Umsetzungen des Eisenborylenkomplexes **71** wurden in Toluol bei

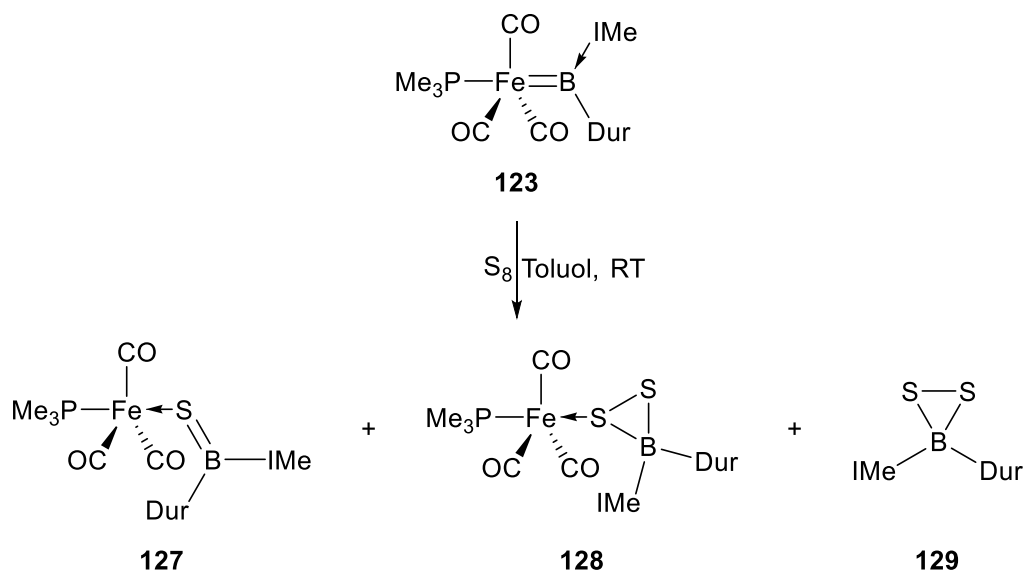
RT durchgeführt und führten rasch zur Bildung eines mäßig löslichen roten Feststoffs. Bei der Umsetzung mit IMe konnte ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 116$  ppm, mit *i*Pr ein Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 115$  ppm, mit IMes ein Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 125$  ppm und für IDipp ein Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 123$  ppm detektiert werden. Diese Resonanzen liegen alle hochfeldverschoben im Vergleich zur Ausgangsverbindung **71** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 146$  ppm) vor.



**Schema 37:** Umsetzung des Eisenborylenkomplexes **71** mit verschiedenen NHC's.

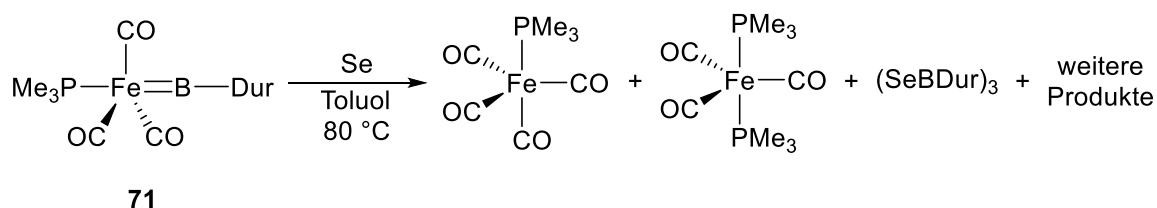
Die Verbindungen wurden nicht isoliert, sondern *in situ* weiter mit den entsprechenden Chalkogenen umgesetzt, um Zersetzungsreaktionen zu vermeiden.

Die Umsetzung von **123** mit Schwefel führte zu einer rasch ablaufenden, unselektiven Reaktion. Es konnten die bereits bekannten Nebenprodukte  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PMe}_3)]$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 33$  ppm) und  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2]$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 38$  ppm), welche bei diversen Reaktivitäten des Eisenborylenkomplexes **71** auftreten,<sup>[111, 112]</sup> mit geringeren Intensitäten detektiert werden. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte eine Vielzahl verschiedener Produkte. Unter anderem konnten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 75$  ppm,  $\delta(^{11}\text{B}) = 69$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = -6.7$  ppm detektiert werden, welche jeweils im Bereich der Signale für den Mangankomplex **117** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 67$  ppm) bzw. **120** ( $\delta(^{11}\text{B}) = -2.9$  ppm) liegen. Die beiden Signale im Tieffeld sprechen daher für ein Produkt mit einer Bor-Schwefel-Doppelbindung, welches über das Schwefelatom an den Eisenkomplex koordiniert vorliegen würde (**127**). Das Signal im hohen Feld könnte für einen entsprechenden BS<sub>2</sub>-Heterocyclus sprechen, welcher entweder am Eisenkomplex koordiniert (**128**), oder frei vorliegt (**129**) (**Schema 38**). Versuche zur Isolierung eines Produkts, schlugen aufgrund des ähnlichen Löslichkeitsverhaltens der einzelnen Komponenten des Gemisches fehl. Die Umsetzungen der Lewis-Basen-Addukte **124–126** sowie des Eisenborylenkomplexes **71** mit Schwefel führten zu sehr vielen, nicht näher bestimmbar, Verschiebungen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum und somit zu unselektiveren Reaktionen.



**Schema 38:** Umsetzung des IMe-stabilisierten Eisenborylenkomplexes **123** mit Schwefel. Mögliche Produkte **127–129** anhand der literaturbekannten Verbindungen **117–122** auf Grundlage der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen.

Die jeweiligen Umsetzungen der Adduktverbindungen **123–126** mit schwarzem oder rotem Selen führten zu keiner vollständigen Umsetzung. Zusätzlich wurde der Eisenborylenkomplex **71** direkt mit Selen in Toluol über 16 h bei 80 °C umgesetzt, wobei eine Vielzahl an Signalen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert werden konnte. Eines der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 78$  ppm liegt im Bereich für eine Bor-Selen-Spezies, welche an das Eisenzentrum koordiniert vorliegt, vergleichbar mit dem Mangankomplex **118** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 73$  ppm). Allerdings ist hierbei kein NHC-stabilisierter Eisenborylenkomplex umgesetzt worden, weshalb vermutet wird, dass es sich hier um einen Bor-Selen-Heterocyclus wie  $(\text{SeBDur})_3$  oder  $[\text{Se}_3(\text{BDur})_2]$  handelt. In der Literatur sind Schwefel- und Selen-Bor-Spezies wie  $(\text{PhB})_2\text{S}_3$ ,  $(\text{MesB})_3\text{S}_3$  und  $(\text{MesB})_2\text{S}_3$  bzw.  $(\text{EtB})_2\text{Se}_3$  und  $(\text{PrB})_2\text{Se}_3$  bekannt, deren  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz in einem ähnlichen Bereich liegen ( $\delta(^{11}\text{B}) = 66, 65$  und  $64$  ppm bzw.  $\delta(^{11}\text{B}) = 79$  ppm).<sup>[71, 113, 114]</sup> Des Weiteren konnten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wiederum die Nebenprodukte  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PMe}_3)]$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 33$  ppm) und  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2]$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 38$  ppm) detektiert werden,<sup>[111, 112]</sup> welche für eine Zersetzung Eduktes bei höheren Temperaturen sprechen. Versuche zur Isolierung eines Produktes durch Kristallisation schlugen fehl.

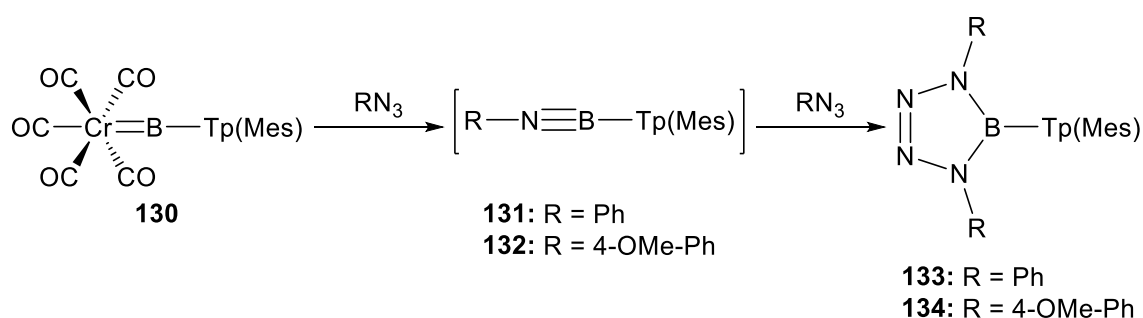


**Schema 39:** Umsetzung des Eisenborylenkomplexes **71** mit Selen, welche zu literaturbekannten und postulierten Zersetzungsprodukten führt

Bei den Umsetzungen der basenstabilisierten Komplexe **123–126** mit Tellur konnten keine Reaktionen festgestellt werden. Wurde hingegen der Eisenborylenkomplex **71** direkt mit Tellur in Toluol für 2 h bei 60 °C umgesetzt, konnten im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine Vielzahl neuer Signale beobachtet werden. Unter anderem konnten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 76$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 67$  ppm detektiert werden, von welchen Ersteres im Bereich der Manganverbindung **119** liegt ( $\delta(^{11}\text{B}) = 77$  ppm). Allerdings konnten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die bereits erwähnten literaturbekannten Nebenprodukte bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 38$  ppm und  $\delta(^{31}\text{P}) = 33$  ppm nachgewiesen werden. Versuche zur Isolierung eines analysenreinen Produktes schlugen fehl.

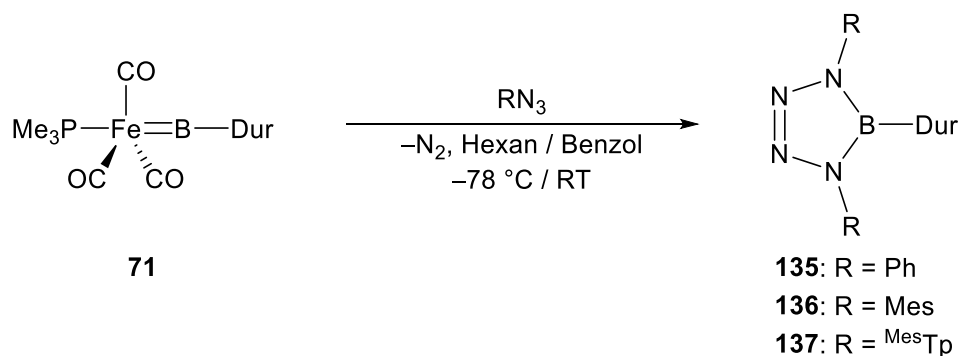
### 1.3 Umsetzungen mit Aziden

Es ist eine Vielzahl von Beispielen für die Umsetzung von Übergangsmetallborylenkomplexen mit Aziden bekannt. Meist führen diese Reaktionen zur Bildung von Tetrazaborolen. Hierbei konnten auch die entsprechenden Zwischenstufen, wie beispielsweise Iminoborane, nachgewiesen werden (**Schema 40**).<sup>[115]</sup>



**Schema 40:** Literaturbekannte Umsetzungen einer Gruppe 6 Arylborylenverbindung **130** mit verschiedenen Aziden, welche intermediär zu den Iminoboranen **131–132** und anschließend zu den Tetrazaborolen **133–134** führen.

Angelehnt daran wurde auch der Eisenborylenkomplex **71** mit verschiedenen Aziden, wie Phenylazid, Mesitylazid und 2,6-Dimesitylphenylazid umgesetzt. Die Umsetzung des Eisenborylenkomplexes **71** mit Phenylazid erfolgte hierbei in Hexan bei  $-78$  °C, während die Umsetzungen mit Mesityl- und Terphenyl(Mesityl)azid in Benzol bei RT durchgeführt wurden.



**Schema 41:** Umsetzungen des Eisenborylenkomplexes **71** mit Phenyl-, Trimethylsilyl und 2,6-Dimesitylphenylazid.

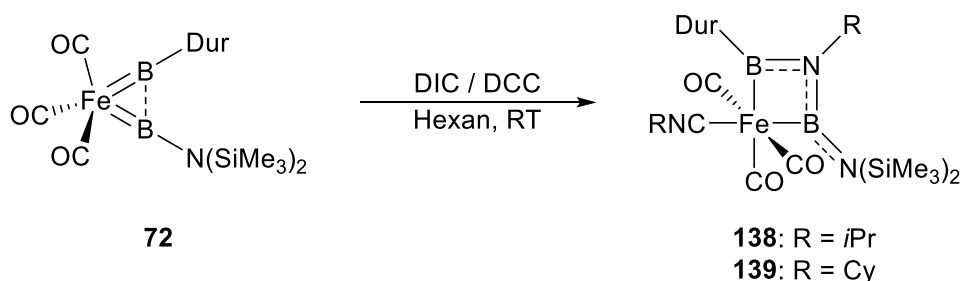
Bei allen Reaktionen färbte sich das Gemisch dunkel und es konnte eine Gasentwicklung durch entweichenden Distickstoff beobachtet werden. Allerdings zeigten die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren sowie die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren eine Vielzahl neuer Signale. Bei der Umsetzung des Eisenborylenkomplexes **71** mit Phenyl- oder Mesitylazid konnten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 26$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 25$  ppm detektiert werden. Diese liegen im Bereich literaturbekannter Tetrazaborole aus den Forschungsgruppen *Leach*, *Paetzold* und *Braunschweig* ( $[\text{Ph}_2\text{N}_4\text{BPh}]$ :  $\delta(^{11}\text{B}) = 26$  ppm,  $[(t\text{Bu})(\text{Ph})\text{N}_4\text{B}(t\text{Bu})]$ :  $\delta(^{11}\text{B}) = 28$  ppm,  $[\text{Ph}_2\text{N}_4\text{B}^{\text{Mes}}\text{Tp}]$ :  $\delta(^{11}\text{B}) = 25$  ppm.<sup>[102, 103, 115, 116]</sup> Durch Einsatz von Phenylazid konnten die bereits bekannten Eisenphosphan Komplexe  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PMe}_3)]$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 40$  ppm) und  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2]$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 36$  ppm) als Nebenprodukte identifiziert werden,<sup>[111, 112]</sup> welche bei der Bildung des entsprechenden Tetrazaborols aus dem Eisenborylenkomplex **71** entstehen. Weitere Nebenprodukte zeigen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 160$ – $161$  ppm) sowie bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 125$  ppm.<sup>[117]</sup> Eine weitere Zuordnung der Signale war nicht möglich. Bei der Umsetzung mit 2,6-Dimesitylphenylazid konnte nur eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 11$  ppm beobachtet werden, welche zu leicht höherem Feld verschoben, als für ein Tetrazaborol üblich, vorliegt und nicht näher identifiziert werden konnte. Die Isolierung eines analysenreinen Produktes aus den Reaktionsgemischen durch Kristallisation und weitere Charakterisierungen blieben erfolglos.

## 2 Reaktivität des Eisenbis(borylen)komplexes [(CO)<sub>3</sub>Fe(BDur){BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**72**)

### 2.1 Umsetzungen mit Carbodiimiden

#### 2.1.1 Umsetzungen mit *N,N'*-Diisopropyl- (DIC) und –Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)

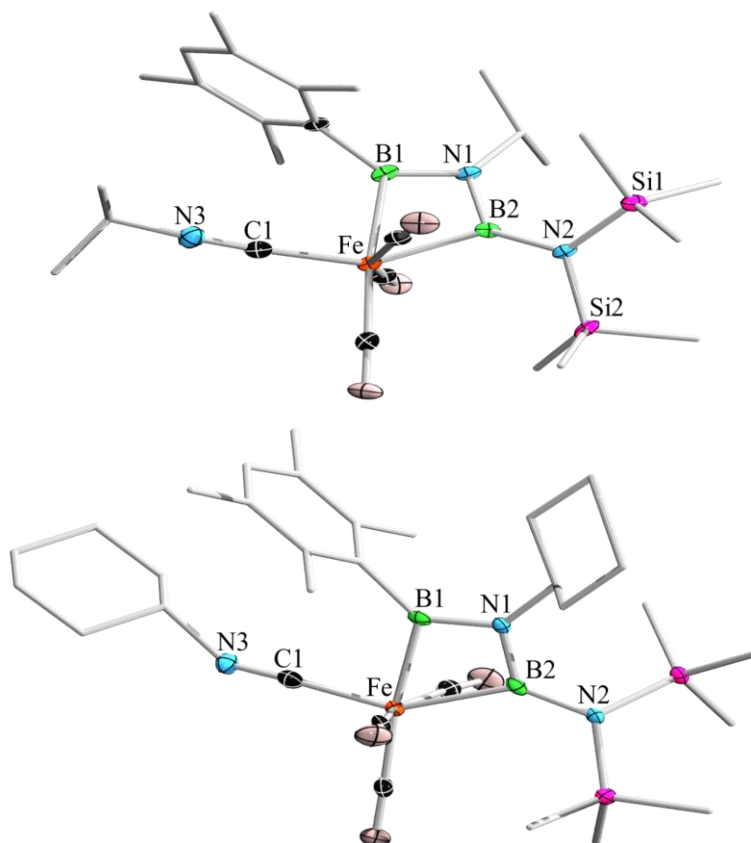
Die Umsetzungen des Eisenbis(borylen)komplexes **72** mit DIC oder DCC in Hexan bei RT zeigen jeweils direkt ein neues Produkt. In beiden Fällen liegen die zwei <sup>11</sup>B–NMR–Verschiebungen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 67$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 52$  ppm (**138** und **139**). Diese Resonanzen liegen somit zwischen denen der Ausgangsverbindung **72** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 129$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 78$  ppm) und der Resonanz eines literaturbekannten Eisenbis(catecholboryl)-komplexes ( $\delta(^{11}\text{B}) = 45$  ppm).<sup>[118]</sup>



**Schema 42:** Umsetzungen des Eisenbis(borylen)komplexes **72** mit den Carbodiimiden DIC und DCC zu den viergliedrigen Eisenkomplexen **138** und **139**.

Bei den erhaltenen Produkten **138** und **139** handelt es sich um Eisenkomplexe mit Vierringstruktur. Diese werden allerdings nicht durch eine [2+2]-Cycloaddition eines Carbodiimids an eine der Boryleneinheiten gebildet. Stattdessen entsteht während der Reaktion aus dem Carbodiimid ein Nitren und ein Isonitril. Das Nitren insertiert zwischen die beiden Borylenfragmente des Komplexes, während das Isonitril an das Eisenzentrum des Komplexes koordiniert. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Hexanlösung bei  $-30$  °C erhalten werden (**Abbildung 16**).





**Abbildung 16:** Festkörperstrukturen der Verbindungen **138** und **139**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **138** (oben): Fe–B1 2.132(2), B1–N1 1.414(2), N1–B2 1.448(2), B2–N2 1.430(2), Fe–B2 2.132(2), Fe–C1 1.881(2), C1–N3 1.155(2); Fe–B1–N1 99.9(1), B1–N1–B2 98.4(1), N1–B2–Fe 98.8(1), B2–Fe–B1 61.07(7); Fe–B1–N1–B2 358.17(20); **139** (unten): Fe–B1 2.125(4), B1–N1 1.412(3), N1–B2 1.446(4), B2–N2 1.431(4), Fe–B2 2.139(3), Fe–C1 1.874(3); Fe–B1–N1 101.0(2), B1–N1–B2 98.1(2), N1–B2–Fe 99.2(2), B2–Fe–B1 60.8(1); Fe–B1–N1–B2 359.4(3).

Die Strukturdaten bestätigen die Bildung und Koordination des Isonitrils an das Eisenatom, der C1–N3-Bindungsabstand mit 1.155(2) Å (**138**) und 1.17(1) Å (**139**) liegt im Bereich einer Dreifachbindung. Die B–N-Bindungslängen zwischen den Borylliganden und der Nitreneinheit (B1–N1 und B2–N1) weisen mit 1.414(2) Å und 1.448(2) Å (**138**) sowie 1.412(3) Å und 1.446(4) Å (**139**) B–N-Mehrfachbindungscharakter auf. In den Komplexen herrscht eine leicht asymmetrische oktaedrische Koordination vor, bei welcher die CO-Liganden sowie der Isonitril- bzw. die Borylliganden nicht in einer Linie liegen.

Die Verbindungen **138** und **139** wurden IR-spektroskopisch untersucht. Die IR-Spektren zeigen Signale bei  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2163 \text{ cm}^{-1}$  (**138**),  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2148 \text{ cm}^{-1}$  und  $2130 \text{ cm}^{-1}$  (**139**), welche zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu Wellenzahlen in Metallisonitrilkomplexe ( $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1870 - 2033 \text{ cm}^{-1}$ ) verschoben vorliegen. Des Weiteren konnten die CO-Schwingungsbanden bei  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1997 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1936 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1912 \text{ cm}^{-1}$  und  $1885 \text{ cm}^{-1}$  (**138**) sowie  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1999 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1942 \text{ cm}^{-1}$  und  $1922 \text{ cm}^{-1}$  (**139**) detektiert werden, welche allerdings nicht

eindeutig den axialen oder äquatorialen CO-Liganden zugeordnet werden können. Die hier beschriebenen Schwingungsbanden liegen im Bereich literaturbekannter terminaler Metallcarbonylkomplexe ( $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1850 - 2120 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[119]</sup>

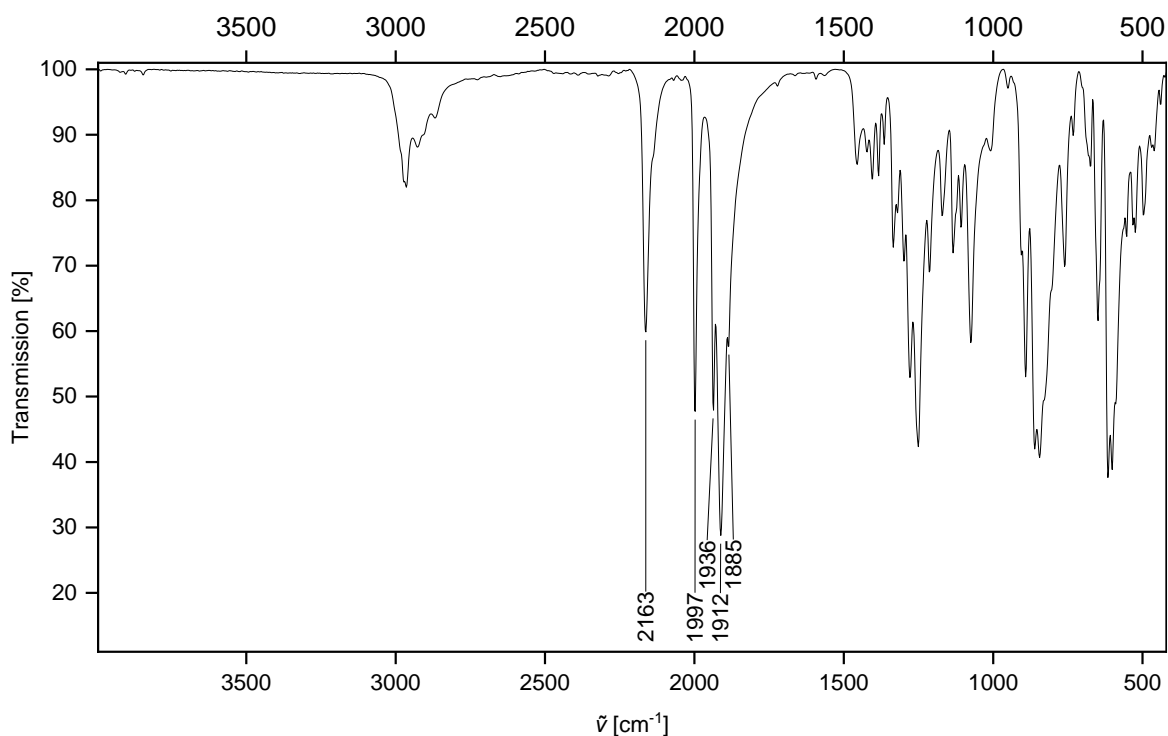


Abbildung 17: IR-Spektrum von 138.

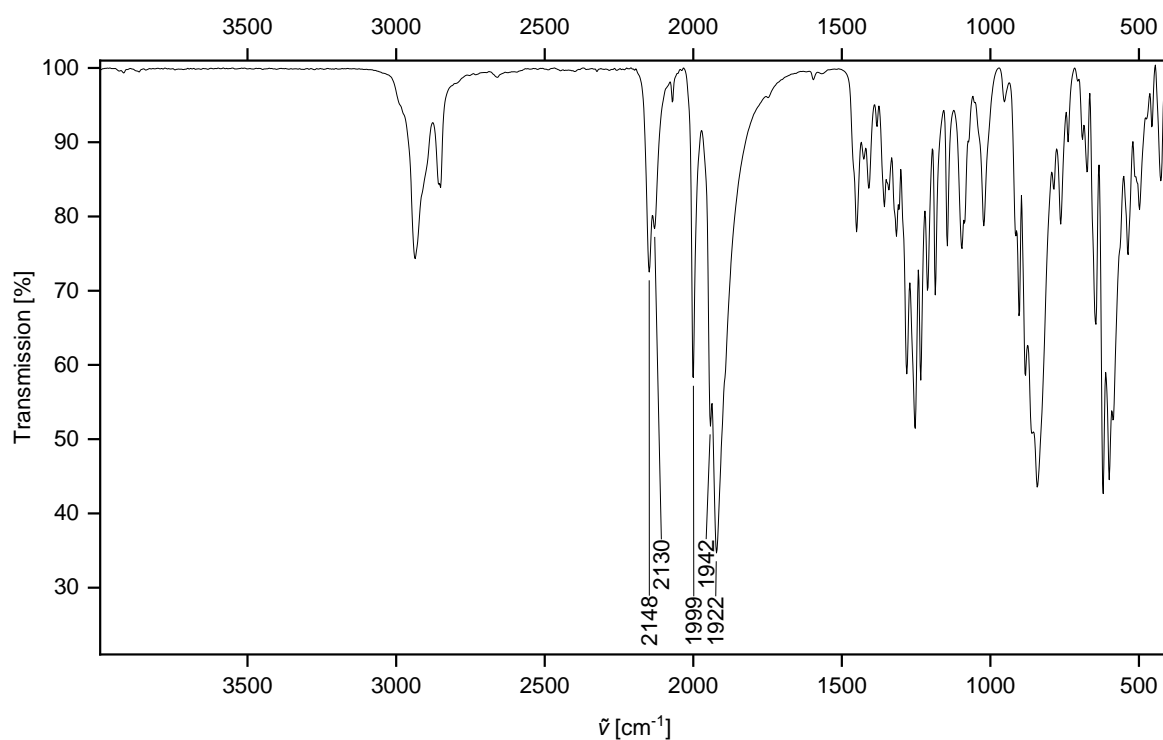
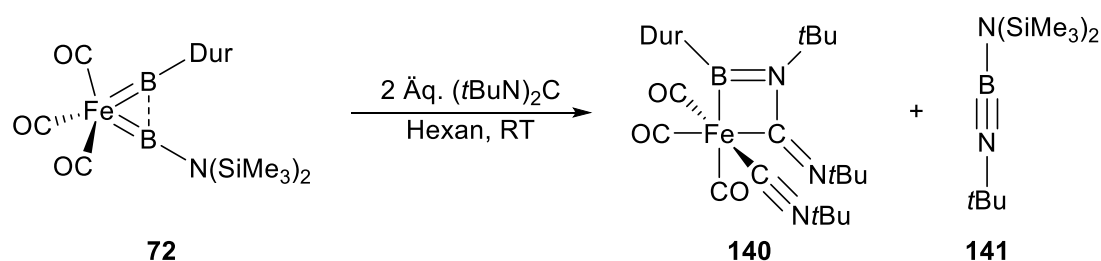


Abbildung 18: IR-Spektrum von 139.

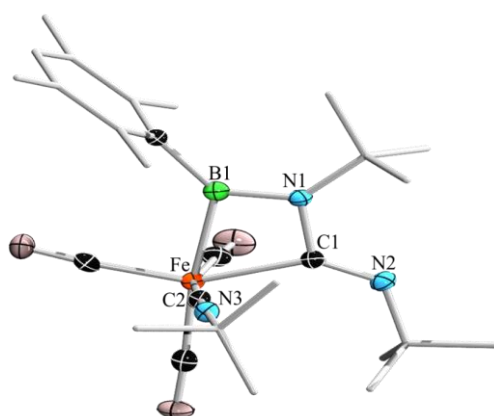
### 2.1.2 Umsetzungen mit *N,N'*-Ditertbutyl- (*t*BuN)<sub>2</sub>C, -Bis(trimethylsilyl)- ((Me<sub>3</sub>SiN)<sub>2</sub>C), -Dipara-tolyl- (*p*-TolN)<sub>2</sub>C und -Bis(diisopropylphenyl)carbodiimid ((DippN)<sub>2</sub>C)

Die Umsetzung des Eisenbis(borylen)komplexes **72** mit (*t*BuN)<sub>2</sub>C in Hexan bei RT zeigt Verschiebungen im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 65$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 4$  ppm. Ersteres deutet auf eine Eisenborylspezies hin, vergleichbar mit den zuvor beschriebenen Umsetzungen des Eisenborylenkomplexes **71** mit verschiedenen Carbodiimiden (**110–112**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 63$  ppm bis  $\delta(^{11}\text{B}) = 69$  ppm). Das andere Produkt könnte für die Bildung eines Iminoborans **141** stehen, welches nach einer Cycloreversionsreaktion aus einem Cycloadditionsprodukt entstehen könnte. Die <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebung liegt im Bereich des literaturbekannten Iminoborans [(*t*Bu)BN(*t*Bu)] ( $\delta(^{11}\text{B}) = 2.4$  ppm).<sup>[103]</sup>



**Schema 43:** Reaktion des Eisenbis(borylen)komplexes **72** mit (*t*BuN)<sub>2</sub>C und den beiden Zwischenprodukten **140** und **141**.

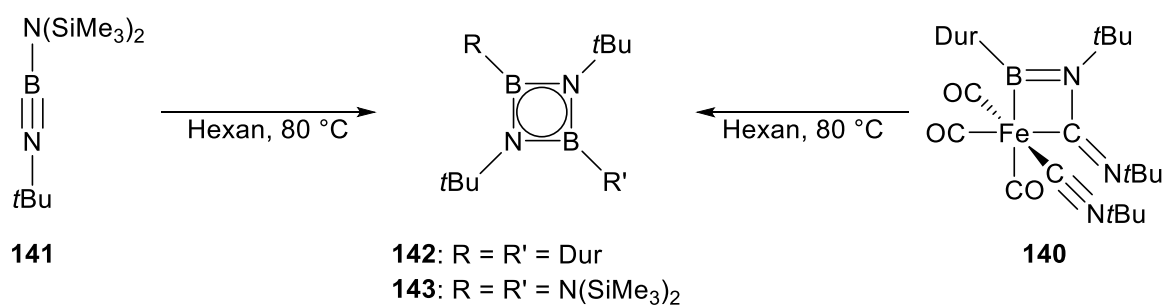
Vom viergliedrigen Eisenkomplex **140**, welcher durch eine [2+2]-Cycloadditionsreaktion des Carbodiimids mit dem Durylborylenfragment entsteht, konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse aus der Reaktionslösung in Hexan bei  $-30$  °C erhalten werden (**Abbildung 19**).



**Abbildung 19:** Festkörperstruktur der Verbindung **140**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe–B1 2.104(4), B1–N1 1.405(4), N1–C1 1.425(5), C1–N2 1.260(4), Fe–C1 2.071(3), Fe–C2 1.882(2), C2–N3 1.163(3); Fe–B1–N1 96.0(2), B1–N1–C1 103.1(3), N1–C1–Fe 96.7(2), C1–Fe–B1 64.1(1), Fe–C2–N3 176.8(3); Fe–B1–N1–C1 359.9(4).

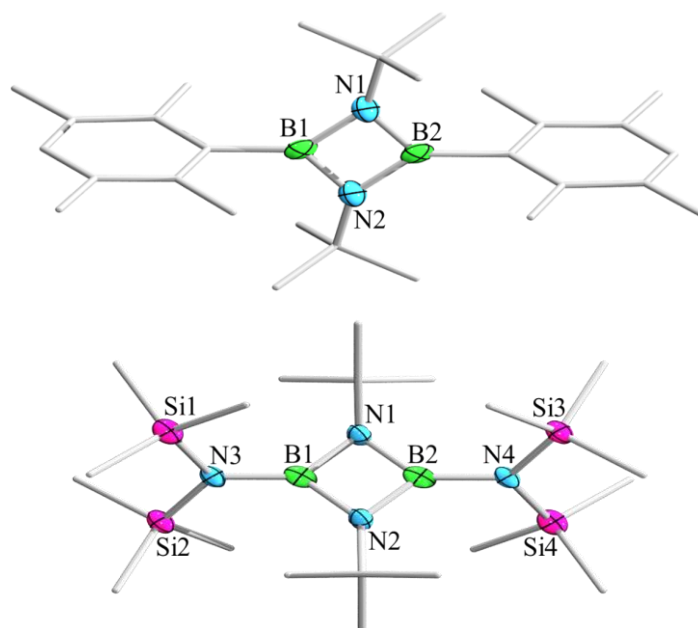
Der Eisenkomplex **140** besitzt eine Fe–B1-Einfachbindung mit einer Bindungslänge von 2.104(4) Å. Die C1–N1-Bindung ist aufgrund der Cycloaddition auf 1.425(5) Å verlängert, während die C1–N2-Bindung mit 1.260(4) Å nahezu unverändert vorliegt. Die Fe–B1- und Fe–C1-Bindung entsprechen dem eines Eisenborylkomplexes (2.104(4) Å und 2.071(3) Å), während die C1–N2-Bindung im Bereich einer Doppelbindung (1.260(4) Å) und die C2–N3-Bindung im Bereich einer Dreifachbindung (1.163(3) Å) liegt.

Heizt man die Reaktionsmischung für 4 h bei 80 °C, so entstehen zwei neue Produkte mit <sup>11</sup>B–NMR-Verschiebungen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 45$  ppm (**142**) und  $\delta(^{11}\text{B}) = 36$  ppm (**143**). Diese liegen im Bereich der 1,3,2,4-Diazadiboretidine, welche durch die Dimerisierung von Iminoboranen gebildet werden.<sup>[102]</sup> Es wird vermutet, dass aufgrund der Aminogruppe das Signal des Diazadiboretidins **143** im Gegensatz zum Duryl-substituierten Diazadiboretidins **142** zu höherem Feld verschoben ist.



**Schema 44:** Thermische Behandlung der Zwischenprodukte **140** und **141**, welche zur Bildung der Diazadiboretidine **142** und **143** führen.

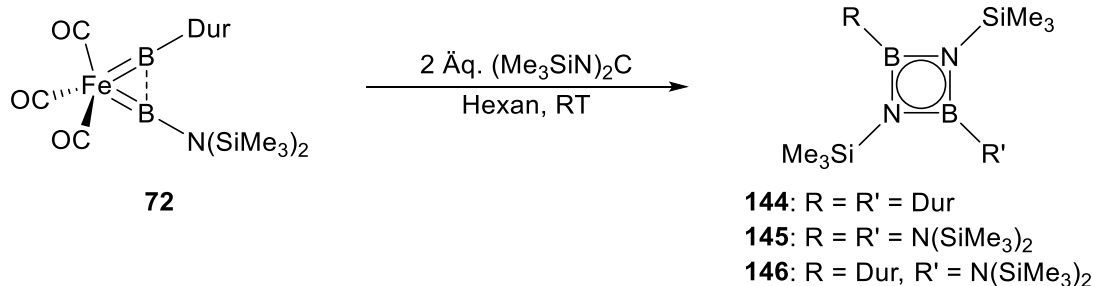
Die beiden 1,3,2,4-Diazadiboretidine **142** und **143** konnten durch geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden (**Abbildung 20**). Ein gemischt substituiertes Diazadiboretidin oder ein Eisenisonitrilkomplex, welcher bei der Cycloreversion entstehen sollte, konnten nicht isoliert werden.



**Abbildung 20:** Festkörperstrukturen der 1,3,2,4-Diazadiboretidine **142** und **143**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Qualität der Daten der Festkörperstruktur von **142** sind für eine Diskussion unzureichend. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **143**: B1–N1 1.457(4), B1–N2 1.459(4), B1–N3 1.452(4); N2–B1–N1 94.7(2), B1–N1–B2 85.3(2), B1–N1–B2–N2 360.0(4).

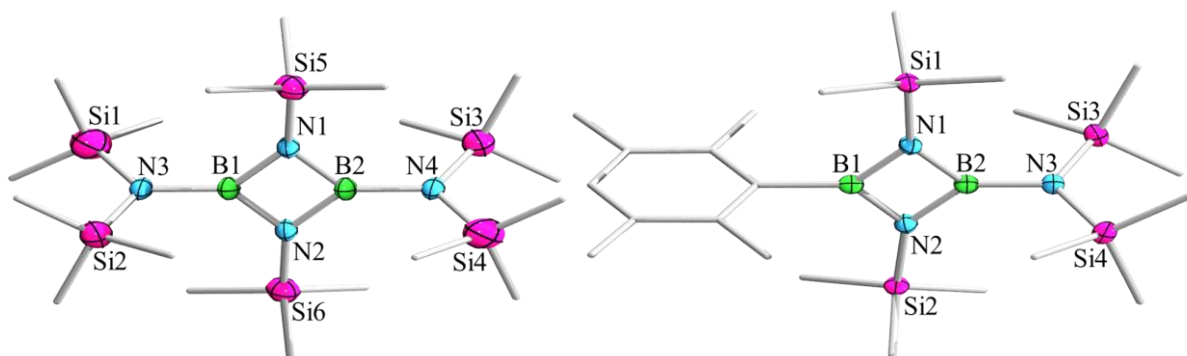
Die Festkörperstruktur des Duryl-substituierten Produkts **142** dient nur als Konnektivitätsbeweis, da die Qualität der Daten unzureichend für eine Diskussion der Bindungslängen sind. In **143** liegen die B–N-Bindungslängen mit 1.457(4) Å und 1.459(4) Å im erwarteten Bereich für 1,3,2,4-Diazadiboretidine. Die exocyclischen B–N-Bindungslängen liegen bei 1.452(4) Å. Das Vierringsystem liegt mit einer Winkelsumme von 360.0(4)° planar vor.

Die Umsetzung von **72** mit  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{C}$  bei RT in Hexan führt laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum direkt zur Bildung der 1,3,2,4-Diazadiboretidine **144–146** aus den jeweiligen Borylenfragmenten (**Schema 45**). Die Verschiebungen der Produkte sind bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 46$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 36$  ppm detektierbar. Hierbei kann auch ein unsymmetrisches Diazadiboretidin **146** aus den intermediären Iminoboranen gebildet werden, welches NMR-spektroskopisch nicht von den symmetrischen Diazadiboretidinen **144** und **145** unterscheidbar ist.



**Schema 45:** Umsetzung von **72** mit  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{C}$ , welche zu drei unterschiedlich substituierten 1,3,2,4-Diazadiboretidinen **144–146** führen.

Eine Trennung des entstandenen Gemisches konnte aufgrund der nahezu identischen Löslichkeiten der Produkte nicht erreicht werden. Allerdings konnten vom symmetrischen Produkt **145** und vom unsymmetrisch substituierten 1,3,2,4-Diazadiboretidin **146** geeignete Einkristalle aus einer Hexanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 21**).



**Abbildung 21:** Festkörperstrukturen der Verbindungen **145** und **146**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **145** (links) B1–N1 1.459(5), B1–N2 1.465(5), B1–N3 1.454(4); N2–B1–N1 96.5(3), B1–N1–B2 83.5(3); B1–N1–B2–N2 360.0(5). **146** (rechts) B1–N1 1.459(2), B1–N2 1.458(2), B2–N3 1.444(2); N2–B1–N1 98.0(2), B1–N1–B2 82.6(1), N1–B2–N2 96.9(1); B1–N1–B2–N2 360.0(3).

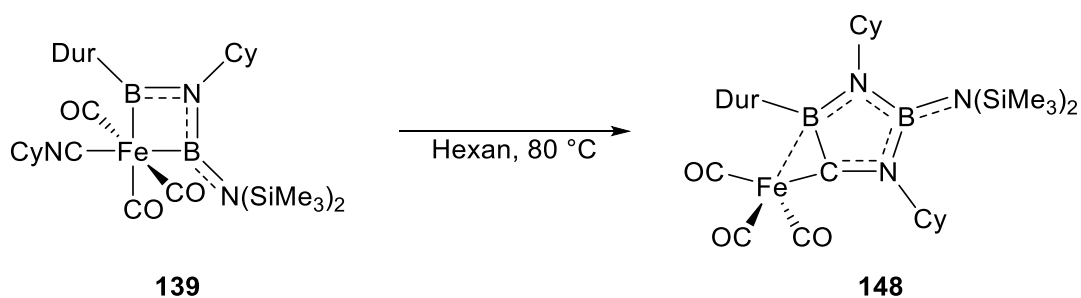
Die B1–N1- und B1–N2-Bindungslängen liegen in beiden Produkten im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen (**145**: 1.459(5) Å / 1.465(5) Å, **146**: 1.459(2) Å / 1.458(2) Å) und sind somit vergleichbar mit dem literaturbekannten Diazadiboretidin  $[(t\text{Bu})\text{BN}(t\text{Bu})]_2$  (1.475(5) Å bis 1.500(4) Å).<sup>[103]</sup> Ebenso liegen die B1–N3 und B2–N4-Bindungslängen in **145** mit 1.454(4) Å sowie die B2–N3-Bindungslänge in **146** mit 1.444(2) Å im Bereich einer Mehrfachbindung. Beide Vierringsysteme liegen planar vor (Winkelsummen: 360.0(5)° und 360.0(3)°). Die jeweiligen Reste an den Boratomen liegen nahezu coplanar vor, die Torsionswinkel liegen zwischen 82.6(1)° und 98.0(2)°.



Die Bildung der Diazadiboretidine durch die Dimerisierung der entsprechenden Iminoborane konnte strukturell nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise ist die Dimerisierung der Iminoborane aufgrund des sterischen Anspruchs des Dipp-Restes gehindert. Die Cycloaddition des Iminoborans mit dem Carbodiimid könnte aufgrund der Beweglichkeit des Dipp-Restes am Stickstoffatom des Carbodiimids favorisiert sein. Bei den Umsetzungen des Eisenbis(borylen)komplexes **72** mit den anderen Carbodiimiden, welche die Entstehung von Diazadiboretidinen zur Folge hat, konnte eine entsprechende Reaktivität nicht festgestellt werden.

### 2.1.3 Thermische Behandlung des Eisenkomplexes **139**

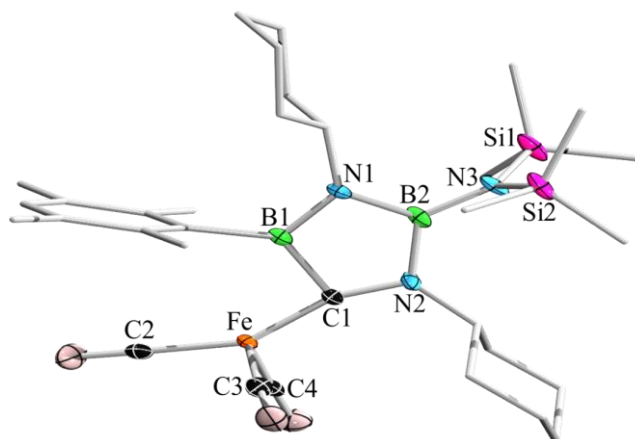
Wird der Cyclohexyl-substituierte Komplex **139** für 4 h in Hexan auf 80 °C erwärmt, so findet eine Reaktion statt, welche ein Produkt **148** mit  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 42$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 34$  ppm generiert. Es findet somit eine Verschiebung des Signals zu höherem Feld statt (**139**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 67$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 52$  ppm).



**Schema 47:** Thermische Behandlung des Komplexes **139** unter Ausbildung einer Fünfringstruktur.

Das Produkt **148** konnte durch geeignete Einkristalle aus einer Hexanlösung bei  $-30$  °C zur Röntgenstrukturanalyse strukturell aufgeklärt werden. Allerdings entstehen bei dieser Reaktion Nebenprodukte, welche nicht vom Produkt abgetrennt werden, weshalb keine Ausbeute oder Charakterisierung durch NMR- oder IR-Spektroskopie möglich war. Vermutlich entstehen unter anderem weitere Eisencarbonylkomplexe, welche die Aufarbeitung erschweren.





**Abbildung 23:** Festkörperstruktur der Verbindung **148**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe–C1 1.750(2), C1–B1 1.609(4), B1–N1 1.432(4), N1–B2 1.450(3), B2–N2 1.461(4), B2–N3 1.450(4), N2–C1 1.352(3), Fe–B1 2.427(3), Fe–C2 1.830(3), Fe–C3 1.753(3), Fe–C4 1.765(3); C1–B1–N1 103.6(2), B1–N1–B2 109.8(2), N1–B2–N2 108.4(2), B2–N2–C1 110.4(2), N2–C1–B1 107.8(2) Fe–C1–B1 92.4(2), Fe–C1–N2 159.6(2); B1–N1–B2–N2–C1 540.0(5).

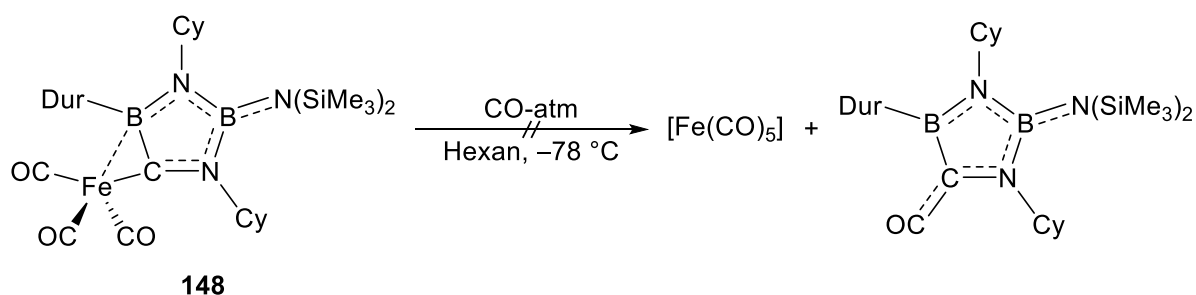
Bei der Entstehung der Verbindung **148** insertiert das Stickstoffatom des Isonitrilliganden vom Eisenzentrum in den Vierring und es entsteht ein Fünfringsystem, welches ein am Eisenzentrum koordiniertes Diazaborolidinderivat darstellt. Das gebildete neue Ringsystem ist über das Kohlenstoffatom des ehemaligen Isonitrils an das Eisen gebunden. Die Fe–C1-Bindung ist mit 1.750(2) Å sehr kurz im Vergleich zu literaturbekannten IMes- oder IMe substituierten Eisencarbenkomplexen ( $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{IMe})]$ : 2.007(5) Å,  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{IMes})]$ : 1.992(2) Å).<sup>[120, 121]</sup> Der Abstand ist vergleichbar mit den Bindungslängen im Eisenpentacarbonyl (1.77(3) Å – 1.83(5) Å).<sup>[122]</sup> Deshalb wird angenommen, dass C1 als Carben über eine  $\sigma$ -Bindung an das Eisenzentrum koordiniert und gleichzeitig eine  $\pi$ -Rückbindung vom Eisen in ein leeres Orbital am Kohlenstoff stattfindet. Es ist ebenfalls eine Bindungsaufweitung zwischen dem *trans* stehenden CO-Liganden und dem Eisenzentrum zu beobachten (Fe–C2 1.830(2) Å). Im Gegensatz dazu besitzen die axialen CO-Liganden eine Fe–C-Bindungslänge von 1.753(3) Å (Fe–C2) und 1.766(3) Å (Fe–C3). Die C1–N2-Bindung besitzt mit 1.346(3) Å Doppelbindungscharakter, wodurch C1, aufgrund des carbenoiden Charakters und dem entsprechenden Nukleophil, eine negative Partialladung tragen sollte. Allerdings liegt der Fünfring nicht, wie in literaturbekannten Eisencarbenkomplexen üblich, in trigonal planarer Symmetrie am Kohlenstoff des Carbenliganden zum Eisenzentrum koordiniert vor,<sup>[120, 121]</sup> sondern liegt hier aufgrund der Wechselwirkung des Boratoms mit dem Eisenzentrum abgewinkelt vor (Fe–C1–B1 92.4(2)° und Fe–C1–N2 159.6(2)°). Der B1–Fe-Abstand beträgt 2.427(3) Å und ist somit viel länger als in Eisenborylkomplexen (**69**: 2.036(2) Å). Allerdings liegt der Abstand im Bereich eines literaturbekannten Brom-substituierten Eisenboratrankomplexes (2.458(5) Å), während der Fe–B-Abstand in dem analogen

literaturbekanntem CO-substituierten Eisenboratrankomplex kürzer ist (2.227(3) Å).<sup>[123]</sup> Sowohl die endocyclischen als auch die exocyclische Bor–Stickstoffbindungen besitzen Mehrfachbindungscharakter (B1–N2 1.433(3) Å, B2–N1 1.453(3) Å, B2–N2 1.466(3) Å, B2–N3 1.445(3) Å).

Aufgrund von Zersetzungsreaktionen sowie ähnlicher Löslichkeitseigenschaften des Produkts **148** und der Zersetzungsprodukte, konnte keine Ausbeute bestimmt und keine weitere Charakterisierung dieses Komplexes durchgeführt werden.

### 2.1.3.1 Umsetzung des Eisenkomplexes **148** mit Kohlenmonoxid

Mit dem Ziel, das Ringsystem unter Eliminierung von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  abzuspalten, wurde der Cyclohexyl-substituierte Eisenkomplex **148** bei  $-78\text{ °C}$  die Argon-Atmosphäre durch CO-Atmosphäre ausgetauscht. Hier lässt sich ein Farbumschlag von dunkelrot nach tief violett beobachten. Wird die Reaktionslösung wieder auf Raumtemperatur erwärmt, so färbte sich die Lösung wieder dunkelrot. Dieser Farbumschlag war reversibel. Allerdings konnten bei tiefen Temperaturen keine Veränderungen der  $^{11}\text{B}$ - sowie  $^1\text{H}$ -NMR-Signale detektiert werden.

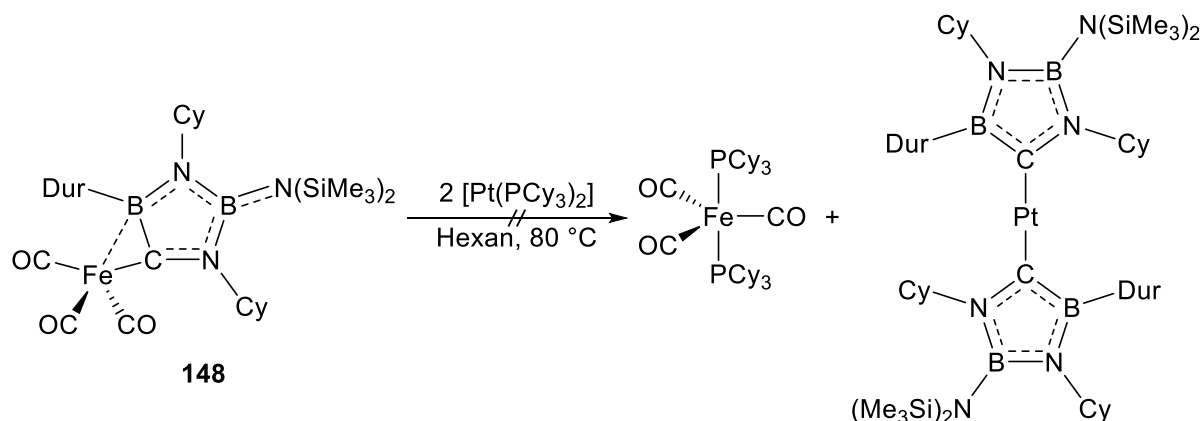


**Schema 48:** Umsetzung des Komplexes **148** mit Kohlenstoffmonoxid bei tiefen Temperaturen.

### 2.1.3.2 Umsetzung des Eisenkomplexes **148** mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

Um die Reaktivität des eisengebundenen Fünfringsystems **148** zu untersuchen, wurde versucht, die Ringeinheit auf ein anderes Metallzentrum zu übertragen. Hierfür wurde die Pt(0)-Verbindung  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  verwendet. Nach 2 d bei  $80\text{ °C}$  in Hexan sind im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum neue Resonanzen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 52\text{ ppm}$  und  $\delta(^{11}\text{B}) = 31\text{ ppm}$  beobachtbar sowie im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum das Signal des Edukts  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\delta(^{195}\text{Pt}) = -6501\text{ ppm}$ ) hin zu  $\delta(^{195}\text{Pt}) = -4382\text{ ppm}$  verschoben. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum konnten neue Verschiebungen bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 87, 76, 63$  und  $55\text{ ppm}$  detektiert werden, welche im Laufe der Reaktion an Intensität verlieren. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 63\text{ ppm}$  kann der Pt(0)-Verbindung  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

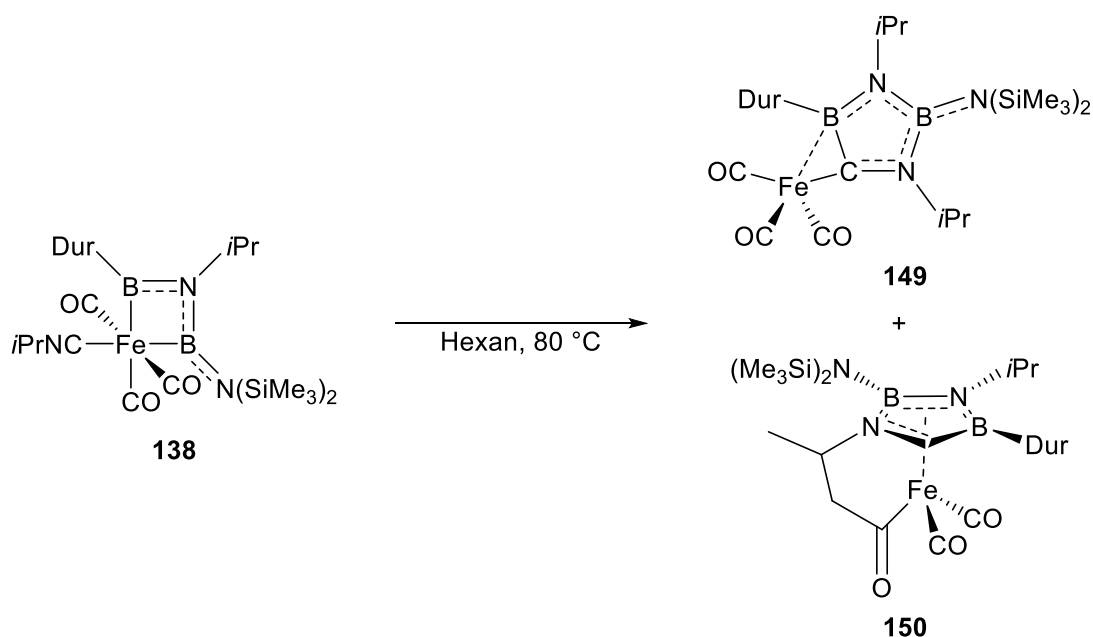
zugeordnet werden, die Signale bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 87$  ppm und  $\delta(^{31}\text{P}) = 77$  ppm liegen im Bereich der möglicherweise entstandenen Eisenmono- und -bis(phosphan)komplexe  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PCy}_3)]$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 79.5$  ppm) und  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 84.3$  ppm).<sup>[111, 112]</sup> Dies kann für eine Ligandenaustauschreaktion zwischen dem Eisenkomplex **148** und dem Platinkomplex  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  sprechen, für eine Freisetzung des Fünfringsystems oder für eine Zersetzungsreaktion. Versuche, die entstandenen Produkte analysenrein zu isolieren, waren erfolglos.



**Schema 49:** Umsetzung des Komplexes **148** mit Bis(tricyclohexylphosphan)platin.

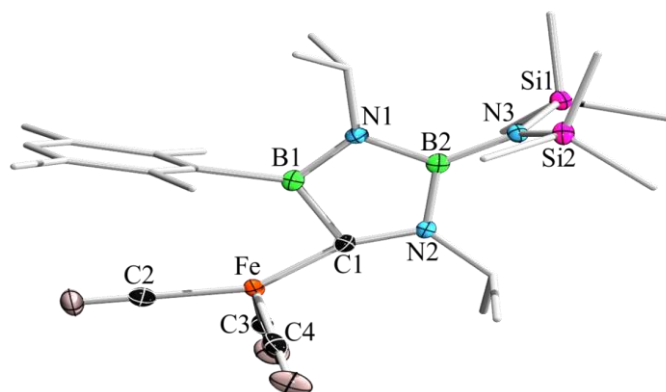
#### 2.1.4 Thermische Behandlung des Komplexes **138**

Wird hingegen der *Isopropyl*-substituierte Komplex **138** für 4 h in Hexan auf 80 °C geheizt, entsteht ein Produktgemisch (**Schema 50**). Aufgrund der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 42$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 34$  ppm wird ein vergleichbares System **149**, wie bei der thermischen Behandlung des Cyclohexyl-substituierten Komplexes **139** angenommen. Zusätzlich zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zwei neue Verschiebungen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 52$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 21$  ppm (**150**).



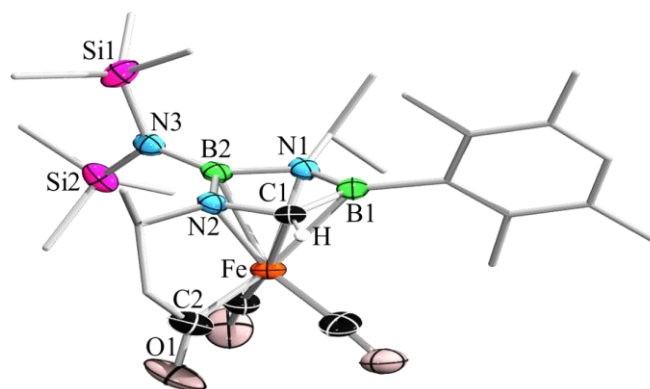
**Schema 50:** Thermische Behandlung von **138**, welche sowohl zum Produkt **149** als auch zum C-H-Aktivierungsprodukt **150** führt.

Eine Analyse zur Bestimmung des Produktgemisches durch das Verhältnis der Trimethylsilylgruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte aufgrund von Verunreinigungen nicht durchgeführt werden. Das Produktgemisch entsteht unabhängig vom gewählten Lösungsmittel. Beide Produkte konnten nur strukturell durch geeignete Einkristalle aus einer Hexanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Es zeigte sich, dass es sich bei **150** um eine Halbsandwichverbindung handelt, bei welcher durch eine C-H-Aktivierung am *Isopropylrest* eine Bindung zum Carbonylkohlenstoff eines CO-Liganden geknüpft wird. Aufgrund der ähnlichen Löslichkeitseigenschaften der entstandenen Verbindungen in allen gängigen organischen Lösungsmitteln konnte das Produktgemisch nicht voneinander getrennt werden.



**Abbildung 24:** Festkörperstruktur des Eisenkomplexes **149**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Fe–C1 1.760(2), C1–B1 1.617(4), B1–N1 1.430(3), N1–B2 1.449(3), B2–N2 1.472(4), N2–C1 1.344(3), B2–N3 1.442(3), Fe–B1 2.448(3); C1–B1–N1 103.2(2), B1–N1–B2 110.3(2), N1–B2–N2 108.1(2), B2–N2–C1 110.3(2), N2–C1–B1 108.1(2); B1–N1–B2–N2–C1 540.0(4), Fe–C1–B1 92.8(1), Fe–C1–N2 159.0(2).

Die Festkörperstruktur des Eisenkomplexes **149** ist, wie vermutet, vergleichbar mit dem Cyclohexyl-substituierten Eisenkomplex **148**. Hierbei liegen die Fe–C1-Bindung mit 1.760(2) Å, wie auch die Fe–C2-, Fe–C3- und Fe–C4-Bindungen mit 1.828(2) Å, 1.752(3) Å und 1.774(2) Å in einem ähnlichen Bereich wie in **148**. Die B–N-Bindungen liegen exo-, wie auch endocyclisch, mit 1.430(3) Å – 1.472(3) Å im Bereich von B–N-Doppelbindungen.



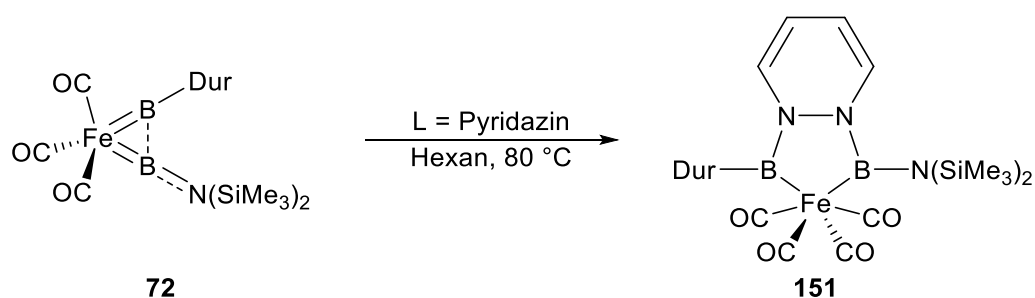
**Abbildung 25:** Festkörperstruktur des C–H-Aktivierungsprodukt **150**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind, mit Ausnahme von H1, aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Das Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatom konnte durch die entsprechende Restelektronendichte lokalisiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C1–B1 1.537(3), B1–N1 1.461(3), N1–B2 1.480(2), B2–N2 1.464(3), N2–C1 1.417(3), B2–N3 1.448(3), Fe–C2 1.934(2), C2–O1 1.203(3), Fe–B1 2.356(2), Fe–N1 2.370(2), Fe–B2 2.333(2), Fe–N2 2.043(1), Fe–C1 2.032(2); C1–N2–B2 111.3(1), N2–B2–N1 104.4(2), B2–N1–B1 111.7(2), N1–B1–C1 103.5(2), B1–C1–N2 108.4(2); B1–N1–B2–N2–C1 539.3(3).

Wie zuvor beschrieben, entsteht der zweite Eisenkomplex **150** durch intramolekulare C–H-Bindungsaktivierung des Isopropylrestes des Isonitrils, wobei ein Wasserstoffatom zum Kohlenstoffatom des Fünfrings wandert. Wie erwartet, sorgt die C–C-Bindungsknüpfung zwischen Carbonylkohlenstoffatom und Kohlenstoffatom der vorherigen Isopropylgruppe für

eine C2–O1-Bindungsaufweitung auf 1.203(3) Å, während die anderen beiden Carbonylliganden eine C–O-Bindungslänge von 1.154(3) Å und 1.150(3) Å besitzen. Die Fe–C2-Bindung zum Eisenzentrum verkürzt sich somit auf 1.934(2) Å und liegt damit im Bereich einer Eisen-Kohlenstoff Einfachbindung.<sup>[107, 108]</sup> Alle endo- sowie exocyclischen B–N-Bindungslängen liegen, wie bereits in den Komplexen **148** und **149** mit 1.448(2) Å – 1.480(2) Å im Bereich von B–N-Doppelbindungen. Der Fünfring ist hier zusätzlich über den *Isopropylrest* und CO-Liganden an das Eisenzentrum in Form eines Halbsandwichkomplexes gebunden. Die Fe–B1- und Fe–B2-Abstände deuten mit 2.356(2) Å und 2.333(2) Å eine schwache Wechselwirkung des Eisenatoms in die freien p-Orbitale der Boratome an. Diese sind mit den Eisen-Bor-Abständen in literaturbekannten 1,4-Diboracyclohexadieneisenkomplexen, welche durch Umsetzung des Eisenbis(borylen)komplexes **72** mit verschiedenen Alkinen generiert wurden, vergleichbar (2.311(5) Å bis 2.4113(19) Å).<sup>[124]</sup> Dagegen unterscheiden sind die Fe–N1- und Fe–N2-Abstände mit 2.370(2) Å und 2.043(1) Å deutlich. Ersterer beschreibt nur eine schwache Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Eisenzentrum, letzterer liegt im Bereich einer Eisen-Stickstoff-Einfachbindung.<sup>[125]</sup> Die Fe–C1-Bindungslänge ist mit 2.032(2) Å vergleichbar mit dem mittleren Eisen–Kohlenstoffabstand im Ferrocenmolekül (2.05(3) Å).<sup>[126, 127]</sup> Somit liegt der planare Fünfring asymmetrisch verkippt über dem Eisenzentrum koordiniert vor.

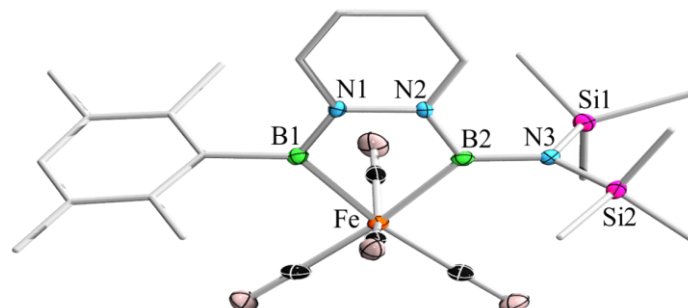
## 2.2 Umsetzungen mit Stickstoffbasen

In vorausgegangenen Arbeiten zur Untersuchung der Reaktivität, wurde der Eisen(bis)borylenkomplex **72** bereits mit Lewis-Säuren wie BBr<sub>3</sub> und Lewis-Basen wie NHC's, CAAC, Phosphanen und Isonitrilen umgesetzt.<sup>[128-130]</sup> Um die beiden Borylenfragmente an Stickstoffbasen zu koordinieren oder vom Metallfragment abzuspalten, wurde versucht, **72** jeweils mit Azobenzol, 2,2'-Bipyridin und Pyridazin (1,2-Diazabenzol) umzusetzen.



**Schema 51:** Umsetzung des Eisenbis(borylen)komplexes **72** mit Pyridazin.

Die Umsetzungen erfolgten in Hexan bei 80 °C und verliefen sehr unselektiv, was durch eine Vielzahl neuer Signale in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren deutlich wurde. Im Falle der Reaktion mit Pyridazin konnte eines der entstandenen Produkte durch geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse strukturell identifiziert werden. Die Isolierung eines analysenreinen Stoffes konnte hingegen nicht erreicht werden.



**Abbildung 26:** Festkörperstruktur der Verbindung **151**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], –winkel und Torsionswinkel [°]: Fe–B1 2.112(2), Fe–B2 2.114(3), B1–N1 1.403(3), B2–N2 1.427(3), B2–N3 1.459(3), N1–N2 1.443(2); Fe–B1–N1 112.3(3), B1–N1–N2 117.6(2), N1–N2–B2 117.0(2), N2–B2–Fe 111.7(2), B2–Fe–B1 80.9(1), B1–N1–N2–B2 –0.25; Fe–B1–N1–N2–B2 539.5(3).

Im Eisenkomplex **151** koordiniert das Pyridazin an beide Boratome der Borylenliganden, während ein zusätzlicher CO-Ligand an das Eisenzentrum übertragen wurde. Hierbei sind beide Fe–B-Bindungen im Vergleich zur Ausgangsverbindung **72** (1.844(2) Å und 1.799(2) Å) aufgeweitet und liegen mit 2.112(2) Å (Fe–B1) und 2.114(3) Å (Fe–B2) im Bereich von Fe–B-Bindungen in Eisenborylkomplexen. Die jeweiligen B–N-Bindungen liegen für die endocyclischen Stickstoffatome mit 1.403(3) Å (B1–N1) und 1.427(3) Å (B1–N2) nahezu im Bereich von Doppelbindungen. Die exocyclische Bindung (B2–N3) ist mit 1.459(3) Å etwas länger. Der Grund hierfür könnte die zweifache Substitution mit Stickstoffliganden an B2 sein, weshalb dieses durch den +M-Effekt elektronisch stärker abgesättigt ist. Die N1–N2-Bindungslänge innerhalb des Pyridazin-Liganden besitzt mit 1.443(2) Å Einfachbindungscharakter und somit liegt eine Aufhebung der Aromatizität im Sechsring und die zuvor erwähnte Delokalisierung der Elektronen über die Boryleinheiten vor. Außerdem wird während der Umsetzung ein zusätzlicher CO-Ligand an das Produkt koordiniert, womit die Darstellung der hier gezeigten Verbindung im Zusammenhang mit Zersetzungs- oder Umlagerungsreaktionen steht.

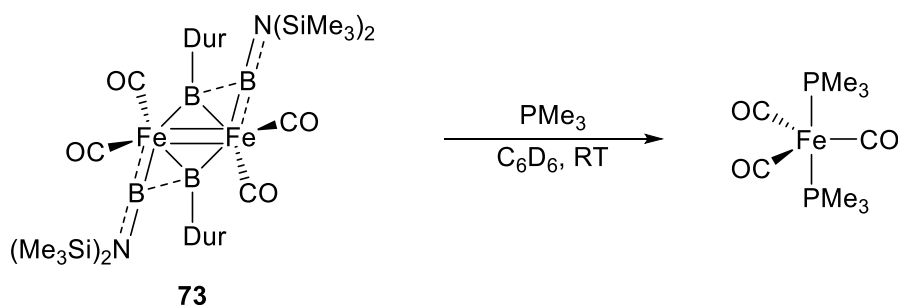
### 3 Untersuchungen zur Reaktivität des dinuklearen Eisentetrakis(borylen)komplexes $[(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{BDur})\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ (**73**)

Die Synthese der dinuklearen Spezies **73** wurde, wie in der Literatur beschrieben, durch Photolyse des Eisenbis(borylen)komplexes **72** durchgeführt (Kapitel I2.3, **Schema 21**).<sup>[86]</sup> Das schwarze Rohprodukt wurde durch Filtration und Waschen mit Hexan und Benzol gereinigt. Die Löslichkeit des Tetra(borylen)komplexes **73** in polaren Lösungsmitteln wie THF oder Diethylether ist mäßig. Reaktivitätsstudien zu dieser Verbindung sind nicht literaturbekannt. Die Umsetzungen mit Lewis-Basen sowie anderen Reagenzien sollen im Folgenden erörtert werden.

#### 3.1 Umsetzungen mit Lewis-Basen

Kohlenstoffmonoxid als Lewis-Base wurde bereits in vorangegangenen Reaktivitätsstudien eingesetzt, welches zu einer Verkettung der Boryleneinheiten und der Eliminierung von Eisenpentacarbonyl führt, um eine  $\text{B}_4$ -Kette am Eisenzentrum und damit Verbindung **74** mit  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signalen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 83$  und  $\delta(^{11}\text{B}) = 76$  ppm zu generieren. Daher wurden in dieser Arbeit ebenfalls sterisch wenig anspruchsvolle Lewis-Basen, wie Trimethylphosphan und Methylisocyanid eingesetzt.

Die Umsetzung mit  $\text{PMe}_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT verlief rasch und unselektiv. Unter anderem bildete sich bei der Reaktion ein bereits literaturbekanntes Produkt, das Bis(trimethylphosphan)tricarbonyleisen, welches durch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 40$  ppm identifiziert werden konnte.<sup>[112]</sup> Es sind auch weitere  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 25, 21, 19$  und  $14$  ppm detektierbar, welche nicht genauer zugeordnet werden konnten.

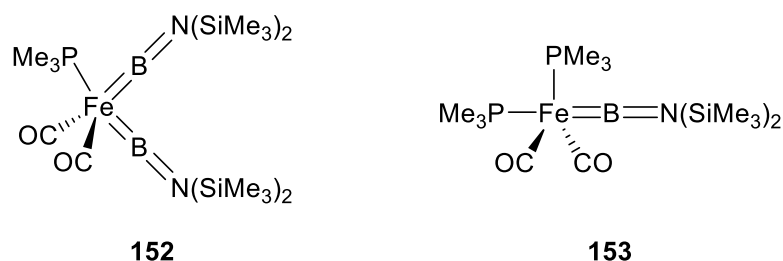


**Schema 52:** Umsetzung des dinuklearen Eisenkomplexes **73** mit  $\text{PMe}_3$  und eines der entstandenen Nebenprodukte, welches aus dem Vergleich mit der Literatur hervorgeht.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum liefert neue Signale bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 105, 91, 69$  und  $51$  ppm, von welchen die ersten beiden für einen Eisenborylen- bzw. Eisenbis(borylen)komplex mit jeweils

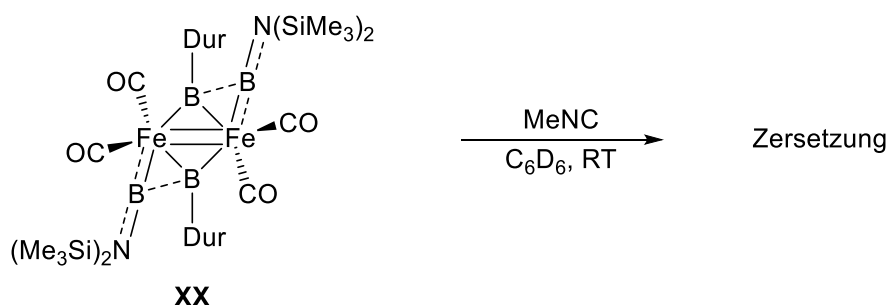


einem (**152**) oder zwei BN(SiMe<sub>3</sub>)-Einheiten (**153**) entsprechen könnten (**72**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 129$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 78$  ppm).<sup>[131, 132]</sup> Die beiden anderen <sup>11</sup>B–NMR-Signale liegen im Bereich von dreifach koordinierten Borzentren. Diese Signale konnten nicht weiter zugeordnet werden und die Isolierung einzelner Produkte schlug fehl.



**Abbildung 27:** Angenommene Produkte aus der Umsetzung des dinuklearen Eisenkomplexes **72** mit PMe<sub>3</sub>.

Die Umsetzung mit Methylisocyanid in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei RT lieferte nach Filtration eine <sup>11</sup>B–NMR-Verschiebung bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 14$  ppm mit geringer Intensität. Das Signal konnte nicht näher zugeordnet werden. Ebenso konnte die Isolierung eines Produktes nicht erzielt werden, es wird stattdessen angenommen, dass eine Zersetzungsreaktion stattfindet.



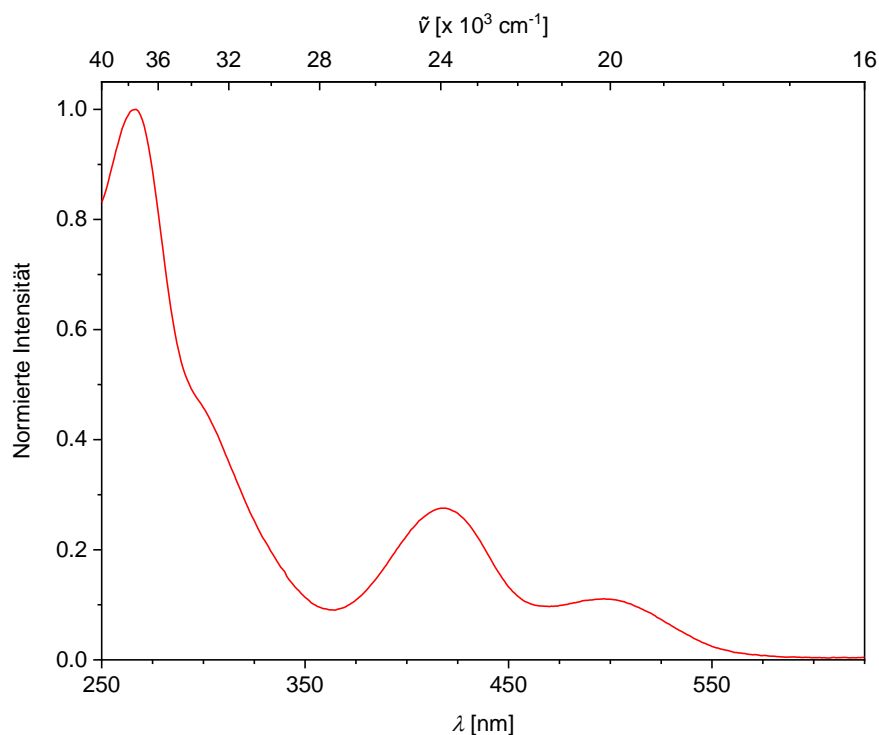
**Schema 53:** Umsetzung des dinuklearen Eisenkomplexes **73** mit Methylisocyanid.

### 3.2 Weitere Umsetzungen

Weitere Reaktivitätsstudien des Eisenkomplexes **73** wurden mit schwachen Reduktionsmitteln wie Magnesium, unpolaren Mehrfachbindungssystemen wie Bis(piperidyl)acetylen und polaren Mehrfachbindungssystemen wie DIC durchgeführt.

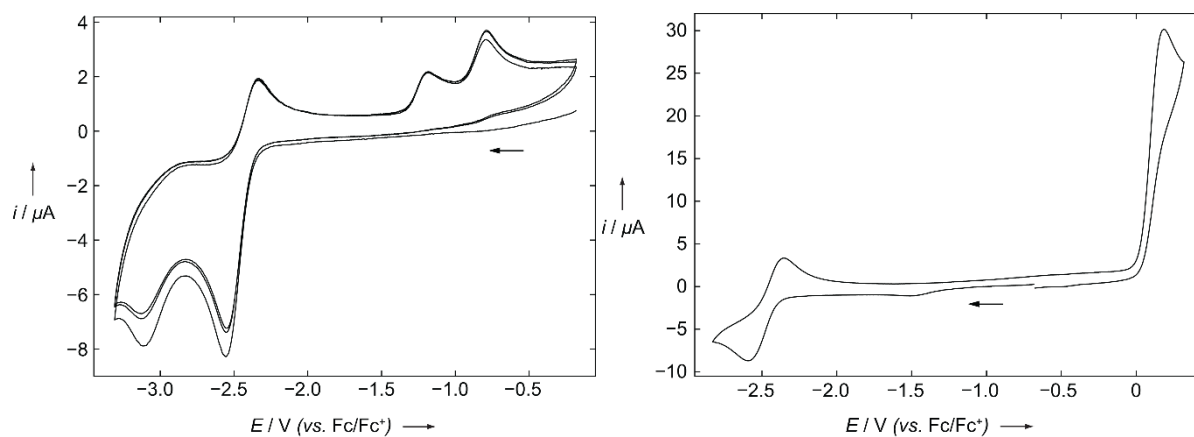
Die Umsetzung des Eisenkomplexes **73** mit elementarem Magnesium in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> oder THF führt zunächst zu zwei neuen <sup>11</sup>B–NMR-Signalen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 82$  und 47 ppm, welche nicht näher zugeordnet werden konnten. Nach Erwärmen auf 60 °C über 16 h können eine Vielzahl neuer Signale detektiert werden. Die Umsetzung mit Bis(piperidyl)acetylen in DCM führte sowohl unter thermischen als auch photolytischen Bedingungen zu keinem Produkt. Interessanterweise konnten bei der Umsetzung mit DIC in Toluol für 2 d bei 80 °C Spuren des mononuklearen





**Abbildung 28:** UV/Vis-Spektrum von **74** in THF mit Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 247, 417$  und  $497$  nm.

Zur Untersuchung des Redoxverhaltens von **74** wurde in Zusammenarbeit mit *Dr. Ivo Krummenacher* ein CV-Spektrum in THF als Lösungsmittel aufgenommen. Hieraus sind zwei reversible Reduktionswellen bei  $E_{1/2} = -2.55$  V und  $-3.11$  V sowie eine reversible Oxidationswelle bei  $E_{1/2} = +0.22$  V (jeweils vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) beobachtbar (**Abbildung 29**).

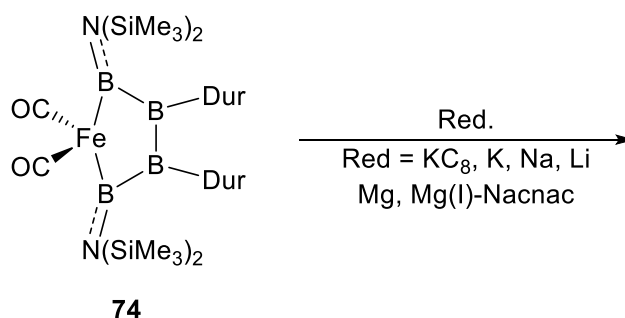


**Abbildung 29:** CV-Spektren von **74** in THF (0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s; Links:  $E_{1/2} = -2.55$  V,  $-3.11$  V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>), Rechts:  $E_{1/2} = +0.22$  V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>).

## 4.2 Reduktionsversuche

Der cyclovoltametrische Nachweis möglicher reversibler Reduktionen führte zur Durchführung einer Studie an Reduktionsversuchen. Als Reduktionsmittel wurden Kaliumgraphit,

elementares Kalium, Natrium-, Lithiumsand sowie elementares Magnesium und eine Nacnac-substituierte Magnesium(I)-Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln verwendet.



**Schema 54:** Reduktionsversuche von **74** mit verschiedenen (Erd-)alkalimetallverbindungen.

**Tabelle 2:** Reaktionsbedingungen und erhaltene  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale der Reduktionsversuche von **74** mit unterschiedlichen (Erd-)Alkalimetall(-verbindungen).

Reduktionsmittel	Äquivalente	Lösungsmittel	Temperatur	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]
KC <sub>8</sub>	2.2	Toluol	60 °C	Zersetzung
Mg(I)-Nacnac	1	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	60 °C	FeB4
Mg	2.4	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	60 °C	FeB4
Na, K, Li	exc.	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	60 °C	FeB4
Na	2.6	THF	RT	Zersetzung
Mg, Mg(I)-Nacnac	2.4, 1	THF	60 °C	FeB4
Na-Naphthalid	1	THF	-70 °C -> RT	Zersetzung

Bei der Umsetzung von **74** mit Kaliumgraphit in Toluol fand zunächst keine Reaktion statt, nach Erhitzen für 2 h bei 60 °C konnte jedoch eine Braunfärbung und Zersetzung in den NMR-Spektren beobachtet werden.

Setzte man hingegen Mg(I)-Nacnac, Magnesium, Natrium, Kalium oder Lithiumsand äquimolar bzw. im Überschuss ein, konnte in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> selbst nach 3 d Erhitzen der Reaktionslösung auf 60 °C nur das Startmaterial in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren detektiert werden.

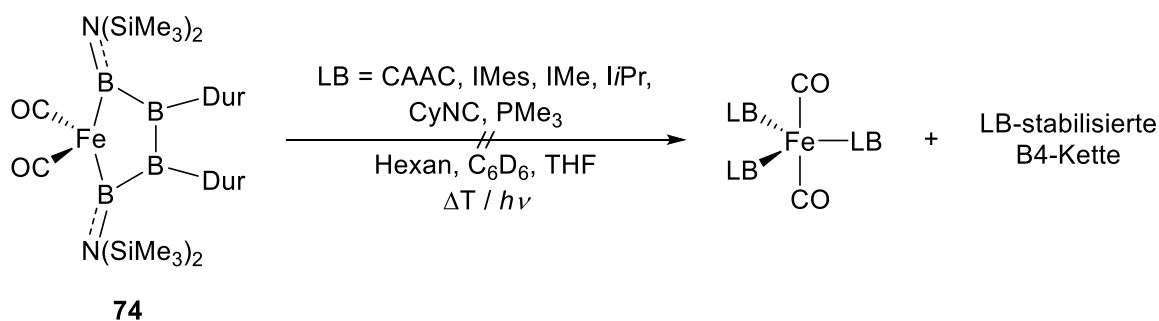
Weitere Umsetzungen in THF führten im Falle von Natrium nach 2 h RT zur Zersetzung, während beim Einsatz von Mg(I)-Nacnac oder Magnesium in THF selbst nach 3 d bei 60 °C keine Umsetzungen festgestellt werden konnten.

Eine Umsetzung mit einer Natriumnaphthalid-Lösung in THF bei -70 °C führte nach Aufwärmen auf RT zu einem Farbumschlag der Lösung nach hellrot und zeigte im  $^{11}\text{B}$ -NMR-

Spektrum keine Signale. Allerdings konnten in einem ESR-Spektrum auch keine Signale detektiert werden. Die Isolierung eines Produktes aus dieser Umsetzung konnte nicht erzielt werden.

### 4.3 Umsetzungen mit Lewis-Basen

Um die Kette aus vier Boreinheiten möglicherweise vom Eisenkomplex freizusetzen, wurde der Eisentetraborokomplex **74** mit verschiedenen Lewis-Basen wie Carbenen, *Isocyanid* und Phosphan umgesetzt. Bei den Umsetzungen mit CAAC, IMes und IMe in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> konnten unter thermischen als auch photolytischen Bedingungen keine Reaktionen beobachtet werden. Stattdessen konnte nur langsame Zersetzung der Lewis-Basen detektiert werden.



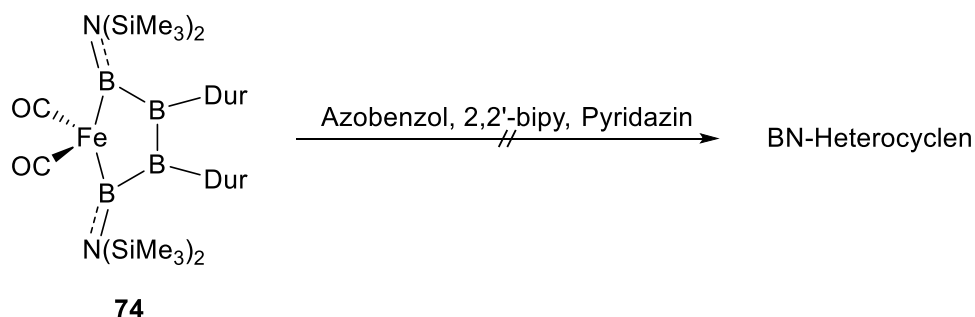
**Schema 55:** Umsetzungen von **74** mit Lewis-Basen.

Im Falle von *I*Pr konnte zunächst nach 2 h RT eine geringfügige Änderung der <sup>11</sup>B–NMR-Signale von  $\delta(^{11}\text{B}) = 83$  und 76 ppm nach  $\delta(^{11}\text{B}) = 90$  und 70 ppm festgestellt werden, jedoch verschwanden die Signale nach weiteren 2 h bei RT wieder und es konnten keine weiteren Produkte beobachtet werden. Mit zwei Äquivalenten Cyclohexylisocyanid konnten im <sup>11</sup>B–NMR-Spektrum nur die Signale des Edukts detektiert werden, welche bei Zugabe eines Überschusses der Lewis-Base verschwanden. Zuletzt konnte selbst mit einem Überschuss an Trimethylphosphan keine Reaktion, sowohl unter thermischen als auch photolytischen Bedingungen, beobachtet werden. Die Ergebnisse der Umsetzungen des Eisenkomplexes **74** mit den Lewis-Basen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3:** Reaktionsbedingungen und erhaltene  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale der Umsetzungen von **74** mit verschiedenen Lewis-Basen.

Lewis-Base	Äq. LB	Reaktionsbedingungen	$\delta(^{11}\text{B}) / \delta(^1\text{H})$ [ppm]
CAAC	1-3	RT/80 °C / <i>hν</i>	FeB4 + Zersetzung der LB
IMes	1-3	RT/80 °C / <i>hν</i>	FeB4 + Zersetzung der LB
<i>i</i> iPr	2	RT	90 und 70, dann Zersetzung
IMe	1-3	RT/80 °C / <i>hν</i>	FeB4 + Zersetzung der LB
CyNC	2-exc.	RT	Zersetzung
$\text{PMe}_3$	exc.	RT/80 °C / <i>hν</i>	FeB4

#### 4.4 Umsetzungen mit Stickstoffbasen

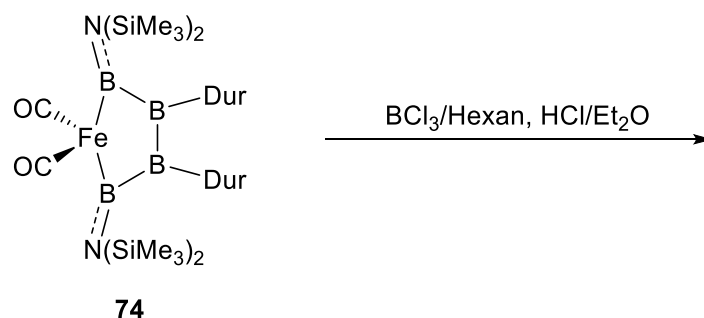

**Schema 56:** Umsetzungen des Eisentetraborokomplexes **74** mit Azobenzol, 2,2'-bipy und Pyridazin.

Umsetzungen des Eisenkomplexes **74** mit Stickstoffbasen wie Azobenzol oder Pyridazin in  $\text{C}_6\text{D}_6$  führten unter thermischen als auch photolytischen Bedingungen zu keinem Produkt. Lediglich bei der thermischen Umsetzung mit 2,2'-bipy in  $\text{C}_6\text{D}_6$  konnte eine sehr unselektive Reaktion beobachtet werden.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale konnten unter anderem bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 20$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 15$  ppm beobachtet werden. Jedoch konnten diese Signale keinem Produkt zugeordnet werden. Ein hypothetisches Produkt, welches in dieser Region des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums zu finden wäre, wäre ein Produkt einer oxidativen Addition eines vormaligen Borylenliganden an die Stickstoffatome des 2,2'-bipy-Liganden. Reaktionen dieser Art wurden bereits mit den Gruppe 6 und Gruppe 8 Borylenkomplexen  $[(\text{CO})_5\text{Mo}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  und  $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{B}^{\text{Mes}}\text{Tp})]$  sowie  $[(\text{PMe}_3)(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{BDur})]$  mit 2,2'-bipy durchgeführt.<sup>[133]</sup>

#### 4.5 Umsetzungen mit (Lewis-)Säuren

Die Reaktion mit einer 1M  $\text{BCl}_3$ -Lösung in Hexan als Lewis-Säure führte erst nach Erhitzen auf 80 °C über Nacht zu neuen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signalen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 28$  und 25 ppm. Ebenso konnten neue Duryl- sowie  $\text{SiMe}_3$ -Spezies im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta(^1\text{H}) = 2.34, 1.91$  und

0.17 ppm beobachtet werden. Allerdings konnte selbst nach Zugabe eines Überschusses an  $\text{BCl}_3$  keine vollständige Reaktion beobachtet werden. Der Versuch, ein oder mehrere Reaktionsprodukte aus der Lösung zu isolieren, schlug ebenfalls fehl.



**Schema 57:** Umsetzungen von **74** mit verschiedenen (Lewis-)Säuren.

Eine weitere Reaktion wurde mit einer etherischen HCl-Lösung durchgeführt. Hierbei konnte eine Umsetzung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nach 30 min durch neue Signale bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 31$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 20$  ppm festgestellt werden, wobei nach weiteren 30 min nur noch das Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 20$  ppm detektiert werden konnte. Eine Isolierung eines Produkts durch Kristallisationsversuche konnte nicht erzielt werden.

#### 4.6 Weitere Umsetzungen

Eine weitere Umsetzung des Eisentetraborokomplexes **74** wurden mit der Pt(0)-Verbindung  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  durchgeführt, um möglicherweise mittels Ligandenaustauschreaktionen die B<sub>4</sub>-Kette auf das Platin-Zentrum zu übertragen. Jeglicher Versuch einer Umsetzung bei erhöhten Temperaturen oder photolytischen Bedingungen führte zu keinem Produkt.

Die Umsetzungen des Eisentetraborokomplexes **74** mit Chalkogenen wie Schwefel oder Selen, um eventuell Heterocyclen in Form von  $\text{B}_4\text{E}$  oder  $\text{B}_4\text{E}_2$  sowie Eisensulfid- bzw. Eisenselenidkomplexe als Nebenprodukte zu generieren, führten auch bei erhöhten Temperaturen oder photolytischen Bedingungen zu keinem Produkt.

Eine erneute Umsetzung mit 2 bar Kohlenstoffmonoxid führte, wie auch eine thermische oder photolytische Umsetzung unter 1 bar Diwasserstoff, zu keiner Reaktion.

Die Reaktion mit DIC unter erhöhter Temperatur oder photolytischen Bedingungen, welche bei Umsetzungen von DIC mit dem Eisenborylenkomplex **71** oder dem Eisenbis(borylen)komplex **72** zu einer Cycloadditionsreaktion oder Insertion einer Nitrenspezies führten, konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden.

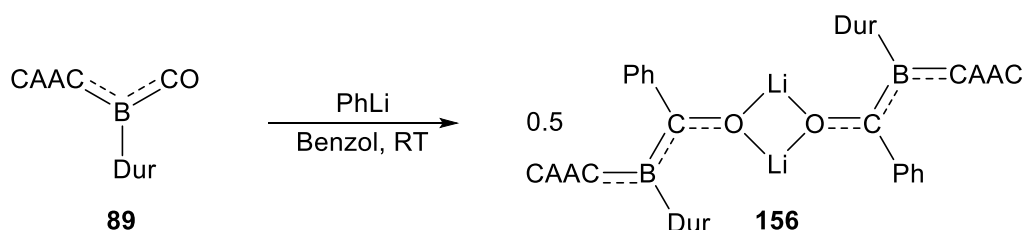




Anionen mit Elektrophilen wie beispielsweise  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  oder Methyltriflat methyliert werden sollten, um eine Fischer-carben-analoge Verbindung zu generieren.

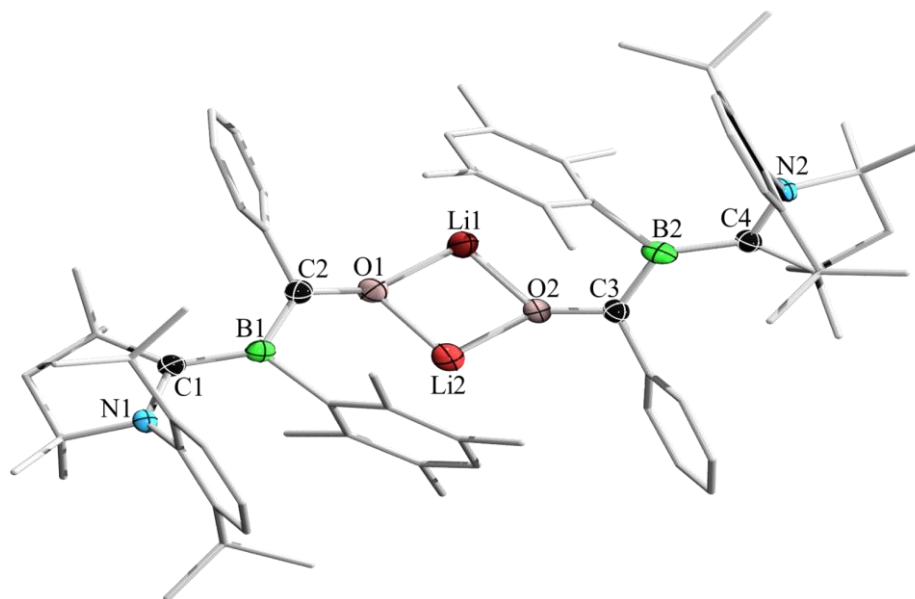
### 5.2.1 Reaktivität gegenüber Phenyllithium

Die Reaktion von **89** mit 2.2 Äquivalenten Phenyllithium bei RT in Benzol liefert gegenüber anderen Lösungsmitteln und höheren Temperaturen die höchste Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität zur Darstellung von **156** (Schema 59). Die Reaktion mit geringeren Mengen als 2.2 Äquivalenten Lithiumreagenz führte in etherischen als auch aliphatischen Lösungsmitteln zu nicht vollständigem Umsatz. In Benzol kann **156** am besten weiter mit Methyltriflat oder Meerweinsalz methyliert werden. Das Entfernen des Lösungsmittels führt zu ungewünschten Nebenprodukten, welche unter anderem auf eine C–H-Aktivierung zurückzuführen sind.



**Schema 59:** Darstellung der lithiierten Verbindung **156** aus dem CAAC-CO-stabilisierten Borylen **89**.

Trotz mehrmaligem Waschen und Umkristallisation aus diversen Lösungsmitteln konnte **156** nicht analysenrein isoliert werden. Allerdings konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **156** durch Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden. Zwar ist die Qualität der gesammelten Daten für eine Bindungsdiskussion nicht ausreichend, jedoch kann der nukleophile Angriff des Lithiumorganyls am Carbonylkohlenstoffatom verifiziert werden (**Abbildung 31**).



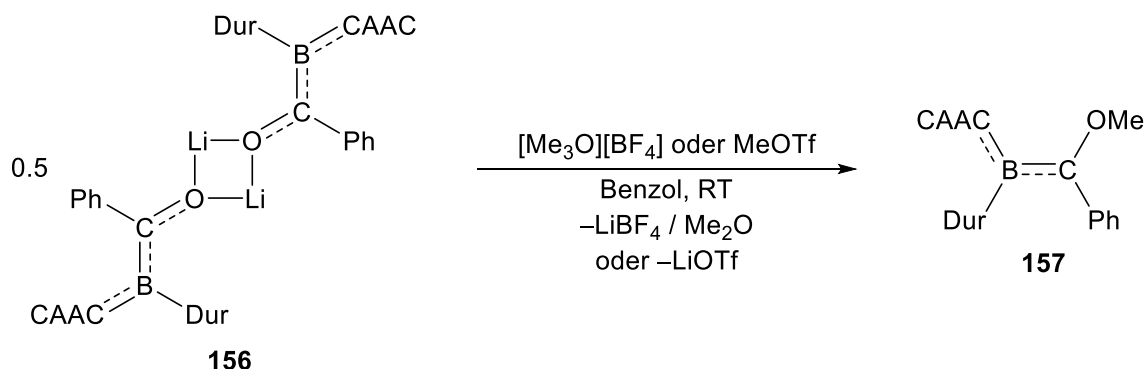
**Abbildung 31:** Festkörperstruktur von **156**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit von Fehlordnungen nicht abgebildet. Eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund der erhaltenen Daten nicht möglich.

Die Verbindung **156** besitzt eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 24$  ppm und bildet hierbei ein planares Koordinationsdimer über die Lithiumatome aus. In koordinierenden Lösungsmitteln wie Diethylether, DME oder THF liegt die Verbindung vermutlich monomer vor, was jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Während sich **156** in Benzol als stabil erweist, führt das Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck zur Zersetzung der Verbindung. Die Zersetzungsprodukte weisen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen im Bereich vierfach koordinierter Boratome auf. Diese besitzen ein Dublett- (BH) bzw. Triplet-Aufspaltungsmuster ( $\text{BH}_2$ ), was auf einen Zersetzungsprozess durch C–H-Aktivierung hindeutet. Die Labilität der Verbindung in koordinierenden Lösungsmitteln ist höher, was durch die rasche Entstehung der Zersetzungsprodukte laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum deutlich wird. Wird die Reaktion in nicht koordinierenden Lösungsmitteln durchgeführt, so verlängert sich, auch aufgrund der schlechteren Löslichkeiten des Phenyllithiums, die Reaktionsdauer. Die Isolierung eines der Produkte des Gemisches blieb aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten von Phenyllithium und den entstandenen Verbindungen erfolglos, weshalb **156** ohne Aufarbeitung *in situ* weiter umgesetzt wurde.

### 5.2.2 Umsetzung von **156** mit Methyltriflat oder dem Meerwein-Salz $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$

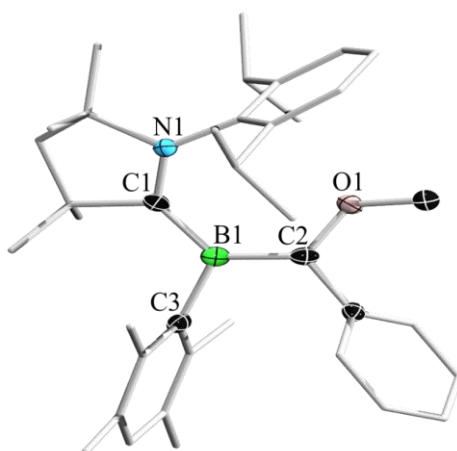
Bei der Umsetzung von **156** mit Methyltriflat bei RT in Benzol wird das Produkt **157** nach Filtration und Kristallisation als roter Feststoff mit einer  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von

$\delta(^{11}\text{B}) = 19$  ppm erhalten (**Schema 60**). Dies spricht für die Ausbildung einer B–C-Mehrfachbindung. Darüber hinaus bildet sich die beabsichtigte C–O-Einfachbindung und Methoxyfunktion, welche entsprechend hochfeldverschobene  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei  $\delta(^1\text{H}) = 2.42$  ppm und  $\delta(^{13}\text{C}) = 57.1$  ppm zeigt.



**Schema 60:** Umsetzung der lithiierten Spezies **156** mit dem Meerwein-Salz  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  oder Methyltriflat, um **157** darzustellen.

Die erhaltene Verbindung **157** konnte strukturell anhand von geeigneten Einkristallen aus einer Hexanlösung bei  $-30$  °C durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.



**Abbildung 32:** Festkörperstruktur von **157**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], –winkel und Torsionswinkel [°]: B1–C1 1.551(3), C1–N1 1.350(3), B1–C2 1.487(3), C2–O1 1.390(2);  $\angle(\text{C1-B1-C2-O1})$  17.7(4);  $\Sigma(\angle\text{B1})$  360.0(3),  $\Sigma(\angle\text{C2})$  359.1(3).

Die Betrachtung der Bindungslängen zeigt, dass die B1–C2-Bindung mit 1.487(3) Å im Bereich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung liegt. Die Bindung ist damit länger als in den literaturbekannten Alkylidenboranen  $[\text{tBuB}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$  (1.361(5) Å),<sup>[135]</sup> Diboryl(duryl)methylenboran (1.374(8) Å)<sup>[136]</sup> und einem Borylmethylenboran (1.391(3) Å).<sup>[137]</sup> Vergleicht man die B–C-Bindung in **157** mit dem Ether-stabilisierten Alkylidenboran (1.431(8) Å) oder mit einem Allen-stabilisierten Diborylcarben (1.450(3) Å

und 1.461(3) Å), so besitzen die Verbindungen eine Bindungslänge in einem ähnlichen Bereich.<sup>[137]</sup> Die B1–C1-Bindung ist mit 1.551(3) Å länger als in der Ausgangsverbindung **89** (1.499(2) Å)<sup>[93]</sup> und liegt damit zwischen einer Einfach- und Doppelbindung, was für die Ausbildung einer Mehrfachbindung zu C2 spricht, da weniger Elektronendichte für die  $\pi$ -Rückbindung zum CAAC-Liganden zur Verfügung steht. Im CAAC-Liganden selbst beträgt die Bindungslänge der C1–N1-Bindung 1.350(3) Å, welche im Bereich einer Doppelbindung liegt und vergleichbar mit der C–N-Bindung in der Ausgangsverbindung **89** (1.355(2) Å)<sup>[93]</sup> ist. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die Elektronendichte über die N1–C1–B1–C2-Einheit delokalisiert ist. Die Torsion um die zentrale B1–C2-Achse beträgt 17.7(4)°. Die C2–O1-Bindung verlängert sich auf 1.390(2) Å und liegt im erwarteten Bereich einer Einfachbindung.

Die <sup>11</sup>B–NMR-Verschiebung von **157** bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 19$  ppm ist im Vergleich zur Zwischenstufe **156** um 5 ppm zu höherem Feld verschoben. Somit liegt das Signal auch weiter hochfeldverschoben als literaturbekannte Alkylidenboran-Addukte von *Paetzold et al.* ( $\delta(^{11}\text{B}) = 40$  ppm für 2,6-Dimethylpyridin-Bis(trimethylsilyl)methylen(methyl)boran)<sup>[135]</sup> und *Berndt et al.* ( $\delta(^{11}\text{B}) = 28$  ppm für das Allen-stabilisierte Diborylcarben).<sup>[137]</sup>

Die intensiv gefärbte Verbindung **157** konnte durch UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Das Spektrum zeigte in Benzol eine breite Absorptionsbande mit einem Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 497$  nm, welches die Rotfärbung der Verbindung **157** widerspiegelt (**Abbildung 33**).

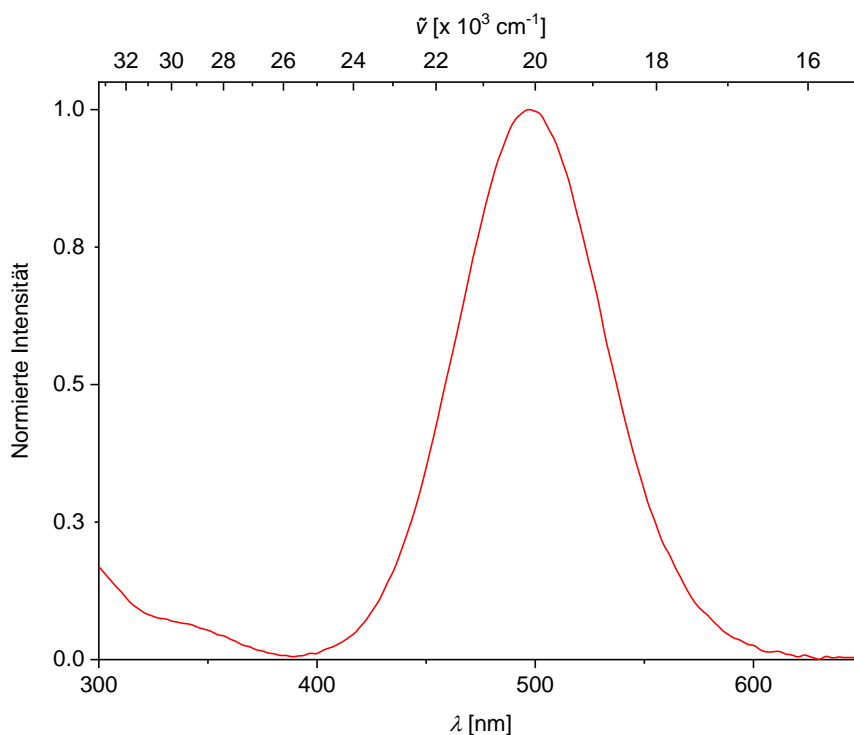
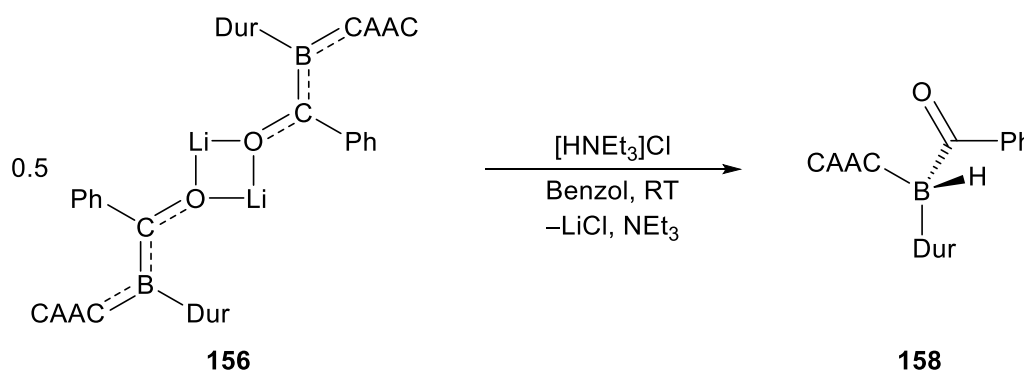


Abbildung 33: UV/Vis-Absorptionsspektrum von **157** in Benzol.

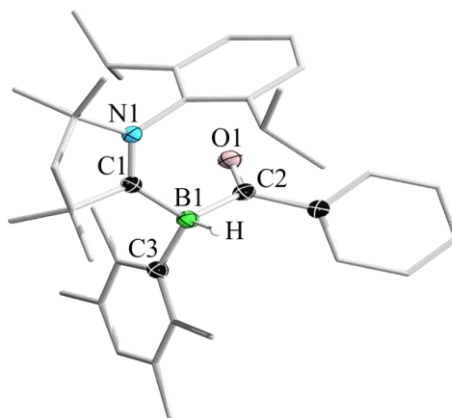
### 5.2.3 Protonierung von **156** durch Triethylammoniumchlorid

Zur Protonierung von **156** wurde diese in Benzol bzw. THF bei RT und 80 °C mit Borsäure umgesetzt, was jedoch in allen Fällen zur Zersetzung führte. Der Einsatz von  $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$  in Benzol bei RT führt zu einer Veränderung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz von  $\delta(^{11}\text{B}) = 24$  ppm hin zu  $\delta(^{11}\text{B}) = -15$  ppm. Dies deutet auf eine Vierfachkoordination des Borzentrums hin. Die Dublettaufspaltung im Borspektrum sowie die Quartetaufspaltung im Protonenspektrum bei  $\delta(^1\text{H}) = 4.06$  ppm ( $^1J_{\text{BH}} = 76.5$  Hz) bestätigen die Protonierung der Boreinheit und Entstehung des Boraketons **158** (Schema 61).



Schema 61: Umsetzung der lithiierten Spezies **156** mit  $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$ .

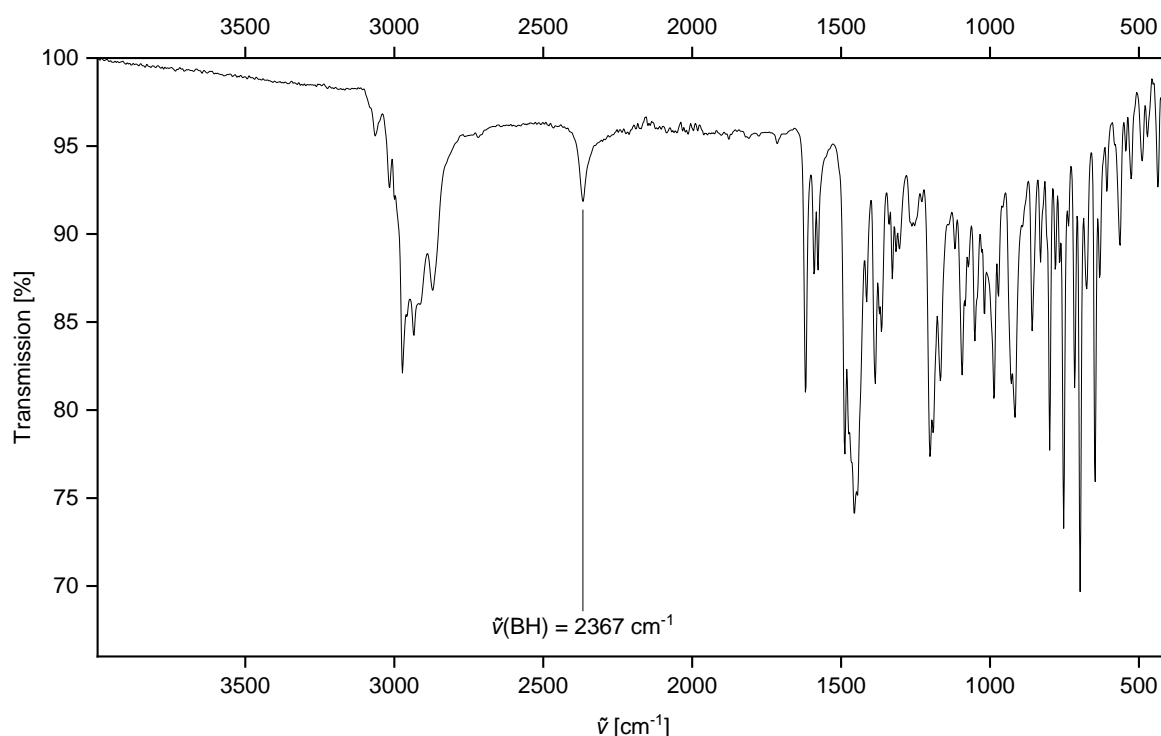
Durch Kristallisation in THF bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten und die Festkörperstruktur aufgeklärt werden (**Abbildung 34**). Hierbei bestätigt sich, dass es sich bei **158** um eine vierfach koordinierte B–H-Spezies handelt. Der Verlauf der Reaktion lässt sich dadurch erklären, dass eine intermediär entstandene protonierte Spezies mit einer OH-Gruppe eine Wasserstoffwanderung eingegangen sein könnte, was vergleichbar mit der Keto-Enol-Tautomerie in organischen Carbonylverbindungen ist.



**Abbildung 34:** Festkörperstruktur von **158**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.619(3), C1–N1 1.320(2), B1–C2 1.637(3), C2–O1 1.235(2); C1–B1–C2 119.8(2), C2–B1–C3 106.0(2), C3–B1–C1 116.4(2),  $\Sigma(\angle\text{B1})$  342.2(3),  $\Sigma(\angle\text{C2})$  359.8(3).

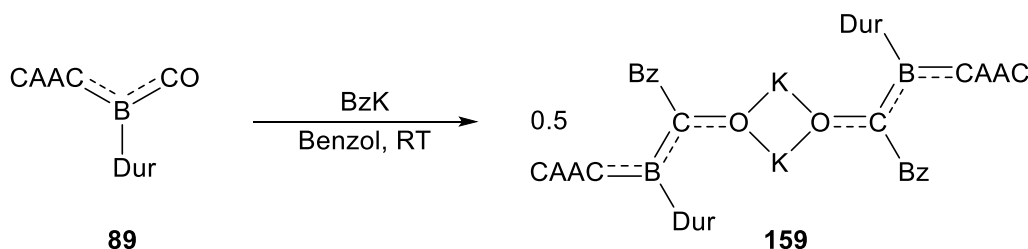
Die B1–C2-Bindungslänge liegt mit 1.637(3) Å, wie auch die B1–C3-Bindungslänge von 1.655(3) Å sowie der CAAC-Ligand ist mit einer C1–B1-Bindungslänge von 1.619(3) Å, im Bereich einer kovalenten Einfachbindung. Die C1–N1-Bindungslänge im CAAC-Liganden von 1.320(2) Å liegt hierbei im Bereich einer Doppelbindung und ist damit nur unwesentlich kürzer im Vergleich zur methylierten Spezies **157** (1.350(3) Å) oder der Ausgangsverbindung **89** (1.355(2) Å).<sup>[93]</sup> Dies bestätigt ebenfalls die C1–B1-Einfachbindung. Die Winkel, welche durch die Kohlenstoffsubstituenten um das Boratom aufgespannt werden, liegen hier bei 106.0(2)° (C2–B–C3), 116.4(2)° (C3–B–C1) und 119.8(2)° (C1–B–C2) und variieren aus sterischen Gründen um den idealen Tetraederwinkel  $\text{sp}^3$ -hybridisierter Atome von 109.5°.<sup>[138]</sup> Die CO-Funktion mit einer C2–O1-Bindungslänge von 1.235(2) Å kann als Doppelbindung, welche gegenüber **89** (1.158(2) Å) aufgeweitet ist, identifiziert werden.

Die Verbindung **158** konnte zusätzlich durch Infrarotspektroskopie charakterisiert werden. Hierbei konnte ein Signal für die B–H-Einheit bei  $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2367\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden (**Abbildung 35**), welche im Bereich literaturbekannter B–H-Streckschwingungen liegt ( $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2350\text{ cm}^{-1} - 2630\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[139]</sup>

Abbildung 35: IR-Spektrum von **158**.

#### 5.2.4 Umsetzung von **89** mit Benzylkalium und Methyltriflat oder dem Meerwein-Salz $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$

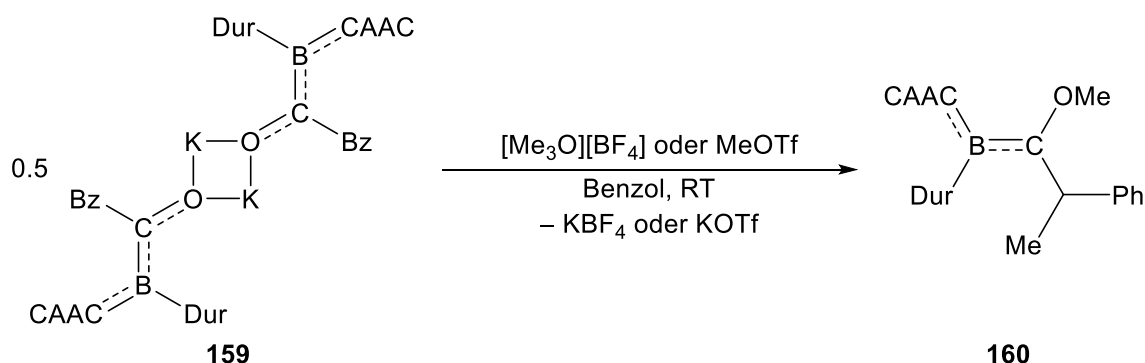
Neben Phenyllithium war es unter anderem möglich, das Borylen **89** mit Benzylkalium erfolgreich umzusetzen. Hierbei färbte sich die Reaktion dunkelrot und es konnte ein neues Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 24$  ppm detektiert werden, welches die Entstehung eines Produktes **159**, welches vergleichbar mit dem Produkt der Umsetzung von **89** mit Phenyllithium ( $\delta(^{11}\text{B}) = 24$  ppm), nahelegt (**Schema 62**).



**Schema 62:** Umsetzung des CAAC-CO-stabilisierten Borylens **89** mit Benzylkalium.

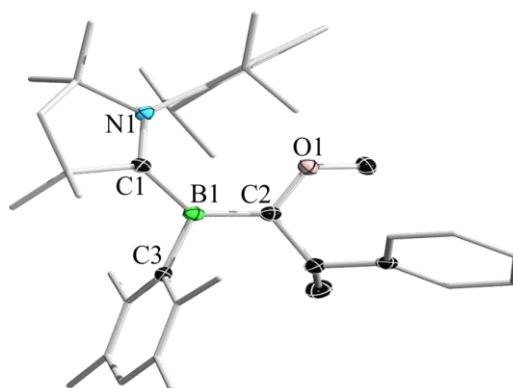
Hier konnte wiederum, aufgrund der ähnlichen Löslichkeit aller Reaktionsbestandteile, ein Produkt nicht analysenrein isoliert werden. Somit wurde **159**, wie zuvor auch **156**, *in situ* mit Methyltriflat oder dem Meerwein-Salz  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  umgesetzt. Daraus konnte die doppelt methylierte, benzyl-substituierte Spezies **160** erhalten werden, welche nun leichter vom

Zwischen- sowie von den Nebenprodukten getrennt werden konnte. Das Produkt **160** konnte im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mit einer Verschiebung bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 17$  ppm detektiert werden.



**Schema 63:** Umsetzung des Kaliumsalzes **159** mit Methyltriflat oder dem Meerwein-Salz  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ , um das Alkyldenboran **160** darzustellen.

Die Festkörperstruktur von **160** konnte durch Messung geeigneter Einkristalle aus einer Hexanlösung zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 36**). Es bildet sich das erwartete Strukturmotiv, welches eine Methoxyfunktion enthält. Darüber hinaus fand eine zweite Methylierung an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Benzylrests statt. Diese könnte durch Deprotonierung der Benzylposition sowie anschließender Methylierung durch ein weiteres Äquivalent des Methylierungs-Reagenzes entstanden sein.



**Abbildung 36:** Festkörperstruktur der zweifach methylierten Verbindung **160**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°]: B1–C1 1.566(2), C1–N1 1.352(2), B1–C2 1.500(2), C2–O1 1.380(2);  $\angle(\text{C1-B1-C2-O1})$  5.5(2);  $\Sigma(\angle\text{B1})$  360.0(2),  $\Sigma(\angle\text{C2})$  359.6(2).

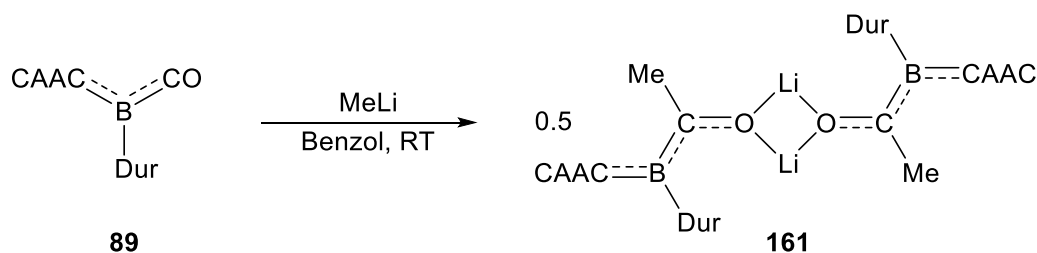
Vergleicht man die Bindungslängen der erhaltenen Festkörperstruktur von **160** mit denen des Produkts **157** aus der Umsetzung mit Phenyllithium und anschließender Methylierung, so liegen diese im vergleichbaren Bereich. Die B1–C1-Bindung beträgt 1.566(2) Å, die B1–C2-Bindung 1.500(2) Å und die C1–N1-Bindung 1.352(2) Å (vgl. **157**: 1.551(3) Å (B1–C1), 1.487(3) Å (B1–C2) und 1.350(3) Å (C1–N1)). Die C2–O1-Bindung ist mit 1.380(2) Å wiederum im Bereich einer Einfachbindung (**157**: 1.390(2) Å C2–O1). Der Torsionswinkel um



die zentrale B1-C2-Einheit beträgt  $5.5(2)^\circ$  (**157**:  $17.7(4)^\circ$ ), was wie bei **157** für eine erhöhte Delokalisierung der Elektronendichte über die N1-C1-B1-C2-Einheit spricht.

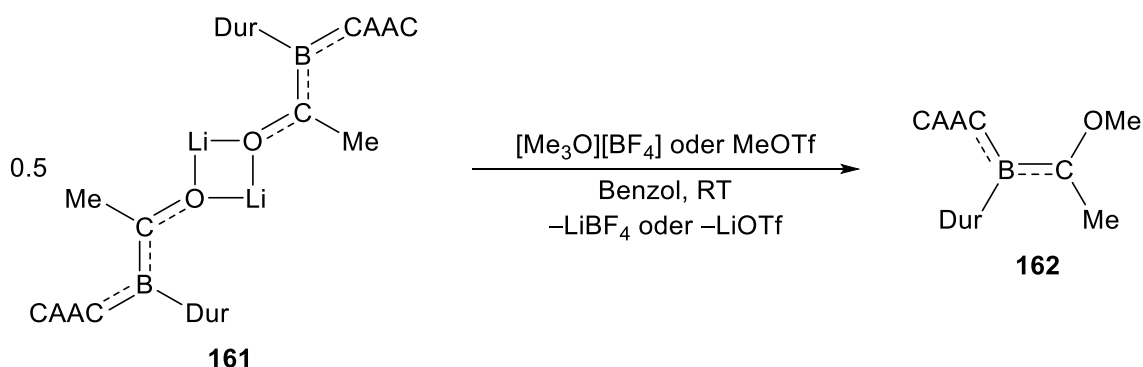
Neben der Entstehung von Zersetzungsprodukten konnten mittels NMR-Spektroskopie keine weiteren Produkte detektiert werden. Das Produkt **160** konnte nicht analysenrein isoliert werden.

### 5.2.5 Umsetzung von **89** mit Methyllithium und Methyltriflat oder dem Meerwein-Salz $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$



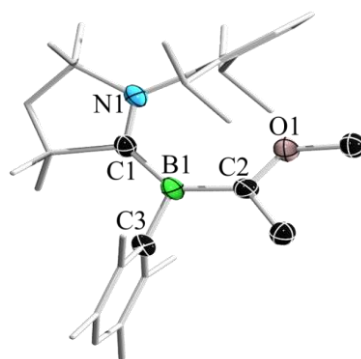
**Schema 64:** Umsetzung des CAAC-CO-stabilisierten Borylens **89** mit Methyllithium zur Darstellung der lithiierten Spezies **161**.

Bei Umsetzungen des Borylens **89** mit Methyllithium in Benzol bei RT konnte, wie bei der Umsetzung von **89** mit Phenyllithium, keine vollständige Reaktion unter Einsatz von weniger als 2.2 Äquivalenten Lithiumorganyl festgestellt werden. Hierbei konnte die lithiierte Spezies **161** ebenfalls, aufgrund von Zersetzungsreaktionen bei der Aufarbeitung, nicht isoliert werden, weshalb diese abermals *in situ* mit Methyltriflat oder Meerwein-Salz umgesetzt wurde. Die erhaltene  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung der lithiierten Verbindung **161** bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 26$  ppm (**156** und **159**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 24$  ppm), sowie auch die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung der methylierten Verbindung **162** bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 17$  ppm (**156**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 19$  ppm, **159**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 17$  ppm) liegen im erwarteten Bereich.



**Schema 65:** Umsetzung der lithiierten Spezies **161** mit Meerwein-Salz oder Methyltriflat zur Darstellung von **162**.

Die Festkörperstruktur konnte durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle aus einer Hexanlösung erhalten werden. Allerdings war die Qualität der gesammelten Daten unzureichend, weshalb nur das Strukturmotiv mit dem Produkt der Umsetzung von **162** mit Phenyllithium und Methyltriflat verglichen werden kann.

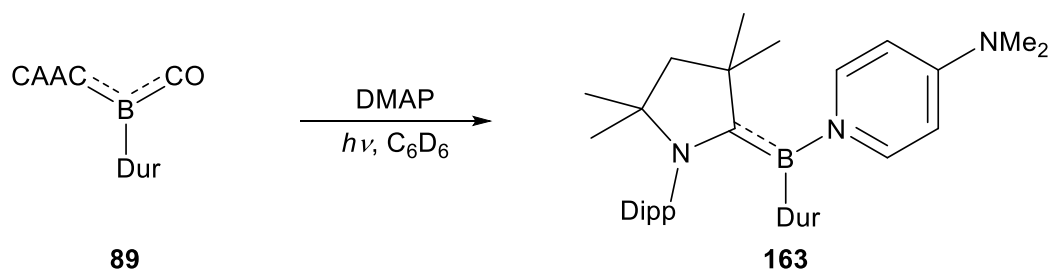


**Abbildung 37:** Festkörperstruktur von **162**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Eine Diskussion der Bindungslängen und –winkel ist aufgrund der erhaltenen Daten nicht möglich.

Es zeigt sich, dass **162** wie in der Phenyl-substituierten Spezies **157** und der Benzyl-substituierten Spezies **160** eine Methoxyfunktion enthält. Die Konnektivität der Atome bestätigt, wie die bereits genannten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen, dass es sich wiederum um ein Alkyldenboran handelt.

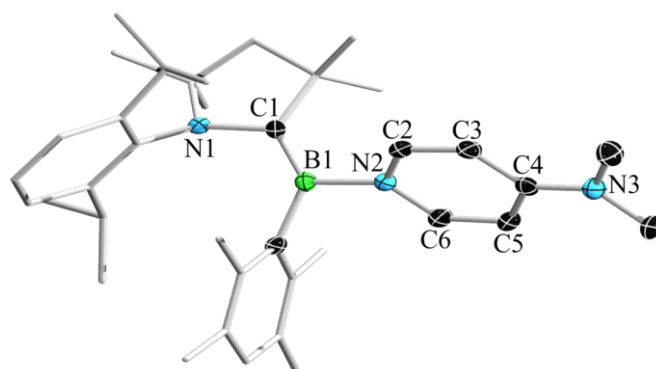
### 5.3 Umsetzung mit DMAP

Die photolytische Umsetzung von **89** mit DMAP in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT ist vergleichbar mit der literaturbekannten photochemischen Umsetzung von **89** mit Pyridin.<sup>[93]</sup> Zunächst konnte eine Farbänderung der Reaktionslösung von orange zu türkis beobachtet werden und die Resonanz im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum verschiebt sich hierbei von  $\delta(^{11}\text{B}) = -13$  ppm hin zu  $\delta(^{11}\text{B}) = 26$  ppm (**93**:  $\delta(^{11}\text{B}) = 23$  ppm), was für einen Austausch des CO-Liganden mit einem DMAP-Molekül spricht (**Schema 66**).



**Schema 66:** Photolytische Umsetzung des CAAC-CO-Borylens **89** mit DMAP zur Ausbildung der Verbindung **163**.

Hierbei war es möglich, die Festkörperstruktur durch geeignete Einkristalle aus einer Benzollösung zur Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen. Dabei handelt es sich wie beschrieben, um die DMAP-substituierte Spezies **163**.



**Abbildung 38:** Festkörperstruktur von **163**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.448(3), C1–N1 1.449(2), B1–N2 1.573(3), N2–C2 1.351(2), C2–C3 1.368(3), C3–C4 1.410(3), N2–C6 1.354(2), C5–C6 1.362(3), C4–C5 1.412(3), C4–N3 1.350(2), N3–C7 1.454(3), N3–C8 1.53(3);  $\Sigma(\delta B1)$  359.8(3).

Die B1–C1-Bindungslänge liegt mit 1.448(3) Å, im Vergleich zum Edukt **89** (1.499(2) Å),<sup>[93]</sup> leicht verkürzt aber immer noch im Bereich einer Doppelbindung, was auf eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung des Borylens in das Orbital des Carbenkohlenstoffatoms hinweist. Die C1–N1-Bindung verlängert sich auf 1.449(2) Å (**89**: 1.355(2) Å) und weist die Länge einer Einfachbindung auf. Des Weiteren ist N1 nicht planar umgeben, sondern leicht tetraedrisch koordiniert, was ebenfalls für eine verringerte Donation der Elektronendichte des Stickstoffatoms auf das Kohlenstoffatom spricht. Die B1–N2-Bindung beträgt 1.573(3) Å und liegt wie erwartet im Bereich einer dativen Bindung. Die Bindungslängen innerhalb des DMAP-Liganden können gut mit den literaturbekannten Bindungslängen im freien 4-Aminopyridin in Einklang gebracht werden.<sup>[140]</sup>

Allerdings konnte dem isolierten Produkt, im Gegensatz zur Reaktionslösung, kein eindeutiges NMR-Signal zugewiesen werden, was auf teilweise radikalischen Charakter hindeutet. Eine temperaturabhängige ESR-Messung zwischen 220 K und 300 K liefert den Nachweis für einen thermisch populierte Tripletzustand, da bei sinkender Temperatur die Signalintensität abnimmt (**Abbildung 39**). Der aus der Messung berechnete Singulett-Triplett-Abstand beträgt  $\Delta E = 2.82$  kJ/mol.

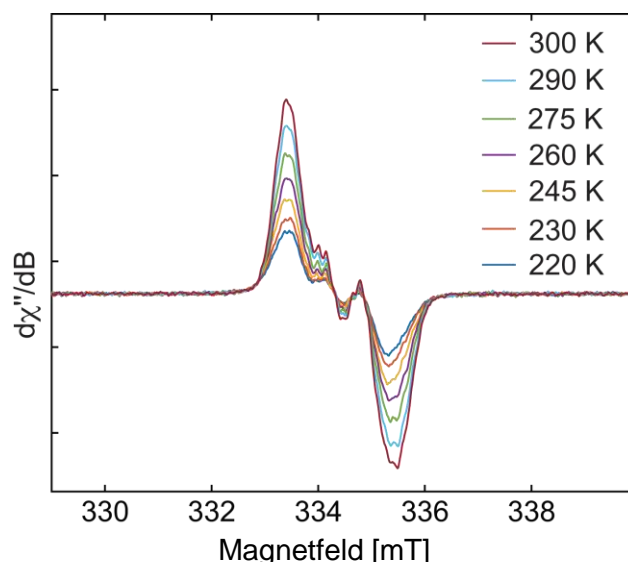
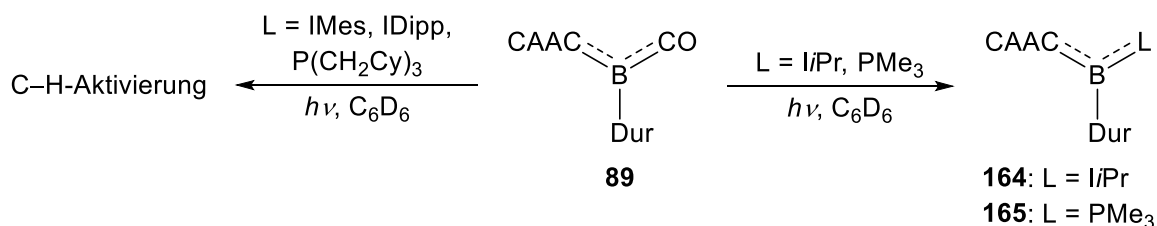


Abbildung 39: Temperaturabhängiges ESR-Spektrum der Verbindung **163** in THF.

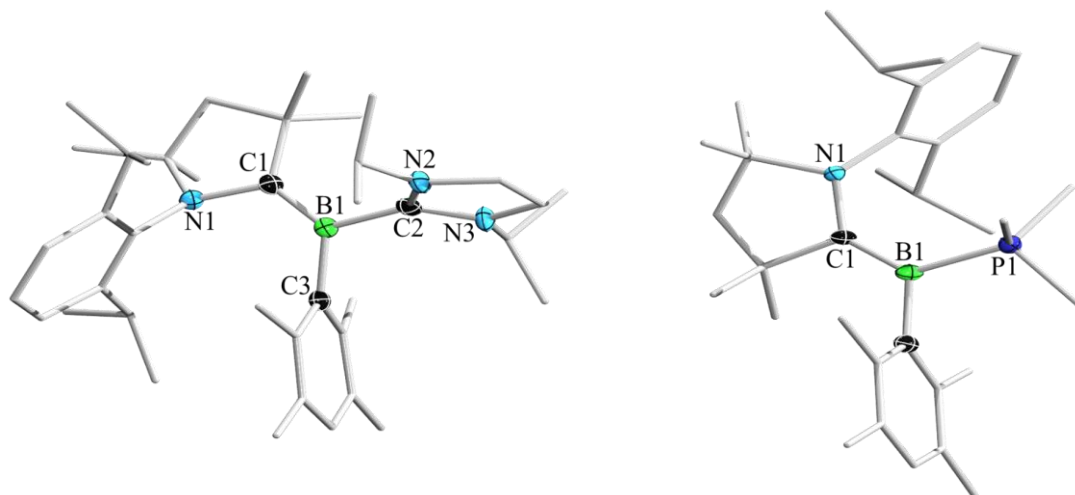
#### 5.4 Umsetzungen mit Carbenen und Phosphanen

Das CAAC-CO-stabilisierte Borylen **89** wurde unter photolytischen Bedingungen mit NHC- oder Phosphanliganden wie *i*Pr, IMes und IDipp bzw.  $\text{PMe}_3$ , und  $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$  umgesetzt, um den CO-Liganden zu substituieren. Der Einsatz der sterisch anspruchsvolleren NHC's IMes und IDipp bzw. des Phosphans  $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$  lieferten ausschließlich das C–H-Aktivierungsprodukt **95**, welches bei der photolytischen Umsetzung des Borylens ohne Lewis-Base entsteht (Schema 28). Dies ist im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum durch Verschiebungen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 92$  und  $73$  ppm beobachtbar. Werden hingegen die sterisch etwas weniger anspruchsvollen Liganden wie *i*Pr oder  $\text{PMe}_3$  photolytisch mit **89** umgesetzt, so zeigen die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren kein C–H-Aktivierungsprodukt. Die Reaktion mit *i*Pr liefert eine Resonanz bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 11$  ppm. Diese ist vergleichbar mit den Verschiebungen der literaturbekannten Produkte der Umsetzungen von **89** mit IMe ( $\delta(^{11}\text{B}) = 12$  ppm).<sup>[93]</sup> Die Umsetzung mit  $\text{PMe}_3$  zeigt jedoch zwei Verschiebungen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 6.4$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 3.3$  ppm.



Schema 67: Photolytische Umsetzungen des CO-Borylens **89** mit Lewis-Basen.

Durch Kristallisation einer gesättigten Hexanlösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten von **164** und **165** zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (**Abbildung 40**).

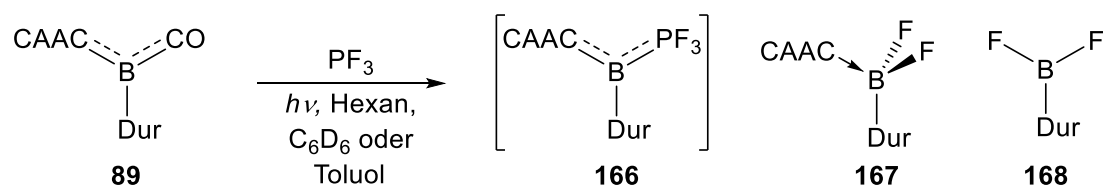


**Abbildung 40:** Festkörperstruktur von **164** (links) und **165** (rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **164** (links): B1–C1 1.446(5), C1–N1 1.449(3), B1–C2 1.627(5), B1–C3 1.620(5);  $\Sigma(\angle\text{B1})$  359.9(4). **165** (rechts): B1–C1 1.463(2), C1–N1 1.436(2), B1–P1 1.927(2), B1–C2 1.629(2);  $\Sigma(\angle\text{B1})$  359.4(2).

Hierbei liegt in **164** und **165** jeweils eine Bor-CAAC-Bindung (B1–C1) von 1.446(5) Å bzw. 1.463(3) Å vor. Diese Bindungen liegen damit leicht verkürzt im Vergleich zur Ausgangsverbindung **89** vor, was für eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung des Bors zum CAAC-Liganden spricht. Der Grund ist die geringe Lewis-Basizität von  $\text{PMe}_3$  und  $i\text{Pr}$  im Vergleich zum CO-Liganden, welcher mit dem CAAC-Liganden um das besetzte p-Orbital des Bors konkurriert. In Folge dessen verlängern sich die C1–N1-Bindungen auf 1.449(3) Å (**164**) und 1.436(2) Å (**165**), während in **89** eine C1–N1-Bindungslänge von 1.355(2) Å vorliegt. In **164** zeigt der B1–C2-Abstand zum NHC mit 1.627(5) Å (B1–C2), vergleichbar mit der literaturbekannten IMe-stabilisierten Verbindung **92** (1.605(2) Å), die verringerte  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit eines NHCs im Vergleich zu einem CAAC-Liganden auf. Die Kohlenstoff-Stickstoffbindungen (C2–N2 und C2–N3) im NHC besitzen mit 1.368(3) Å und 1.362(4) Å wie in **92** (1.358(1) Å und 1.362(2) Å) oder der literaturbekannten Verbindung [(CAAC)B(CN)( $\text{I}^{\text{Me}}\text{Me}$ )] (1.353(1) Å und 1.350(1) Å) partiellen Doppelbindungscharakter.<sup>[93, 141]</sup> In **165** beträgt der B1–P1-Abstand 1.927(2) Å und ist damit in einem ähnlichen Bereich wie im literaturbekannten Phosphan-stabilisierten Borylen [(CAAC)B(CN)( $\text{PEt}_3$ )] (1.903(4) Å).<sup>[141]</sup>

Die Produkte **164** und **165** konnten jedoch aufgrund von gut löslichen Verunreinigungen nicht analysenrein gewonnen werden, weshalb sie nicht vollständig charakterisiert werden konnten.

Die Umsetzung von **89** mit  $\text{PF}_3$  bei tiefen Temperaturen liefert, abhängig vom verwendeten Solvens, die Bildung verschiedener Verbindungen (**Schema 68**). Im Falle von Hexan ist nach Photolyse über Nacht ein neues Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = -14$  ppm (**166**) zu erkennen, welches für ein  $\text{PF}_3$ -stabilisiertes Borylen spricht, das eine ähnliche Verschiebung wie die Ausgangsverbindung **89** besitzt ( $\delta(^{11}\text{B}) = -13$  ppm). Eine Aufspaltung aufgrund der Kopplung zwischen Bor und Phosphor kann nicht beobachtet werden. Diesem Produkt **166** können Verschiebungen in den  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei  $\delta(^{19}\text{F}) = -62$  ppm und  $\delta(^{31}\text{P}) = 106$  ppm zugeordnet werden. Diese sind im Vergleich zum  $\text{PF}_3$  zu tieferem bzw. höherem Feld hin verschoben ( $\delta(^{19}\text{F}) = -34$  ppm,  $\delta(^{31}\text{P}) = 104$  ppm).<sup>[142]</sup> Wird die Reaktion allerdings in Benzol oder Toluol durchgeführt, so sind in Benzol  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen für zwei Produkte bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 27$  ppm (**168**) und  $\delta(^{11}\text{B}) = 5$  ppm (**167**), in Toluol nur eine Verschiebung bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 27$  ppm (**168**) detektierbar. In Benzol können  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen bei  $\delta(^{19}\text{F}) = -65$  ppm sowie  $\delta(^{31}\text{P}) = 147$  ppm und  $\delta(^{31}\text{P}) = 116$  ppm, in Toluol bei  $\delta(^{19}\text{F}) = -63$  ppm und  $\delta(^{31}\text{P}) = 146$  ppm beobachtet werden. Hierbei könnte die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 5$  ppm für das vierfach koordinierte Difluorodurylboran-CAAC-Addukt **167** und die Verschiebung bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 27$  ppm für das entsprechende Difluorodurylboran **168** stehen (**Schema 68**), da das Signal in einem Bereich eines literaturbekannten Difluoromesitylborans liegt ( $\delta(^{11}\text{B}) = 26$  ppm).<sup>[143]</sup> Das  $\text{PF}_3$ -stabilisierte Borylen zeigt in Lösung Instabilität, was nach einigen Stunden bei Raumtemperatur durch Signale für eine C-H-Aktivierungsreaktion im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum suggeriert wird ( $\delta(^{11}\text{B}) = 92$  und  $73$  ppm).



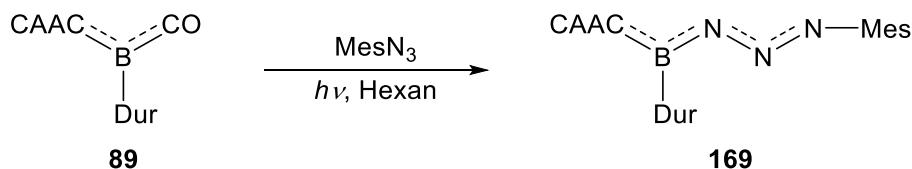
**Schema 68** Photolytische Umsetzung mit  $\text{PF}_3$ , Darstellung des Phosphan-stabilisierten Borylens **166** sowie die difluorierten Nebenprodukte **167** und **168**.

## 5.5 Umsetzungen mit Aziden

Literaturbekannte Umsetzungen von Borylenverbindungen mit Aziden führen sowohl in thermischen als auch photolytischen Reaktionen in der Regel zu Iminoboranen.<sup>[115]</sup> Diese entstehen formal aus der Bildung eines Nitrens aus dem Azid und anschließender Reaktion des Borylens mit dem Nitren. Daher wurde die Reaktivität von **89** gegenüber organischen Aziden

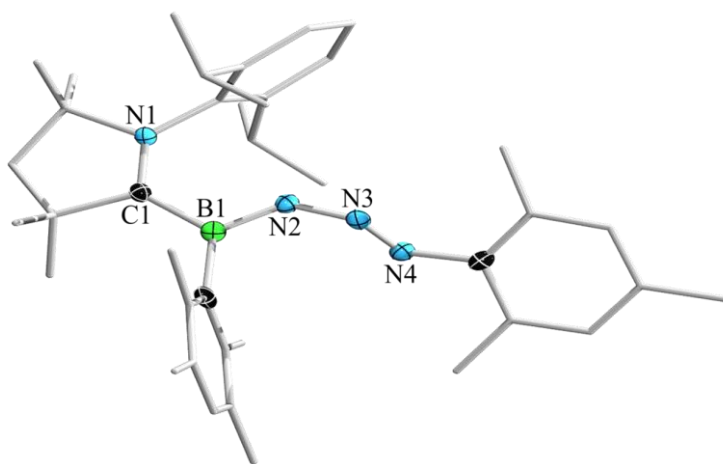
in einer Photolysereaktion untersucht, bei welcher der CO-Ligand durch das Nitren substituiert werden soll, um ein CAAC-stabilisiertes Iminoboran zu generieren.

Die Reaktionslösung der Umsetzung des CAAC-CO-stabilisierten Borylens **89** mit Mesitylazid in Hexan unter photolytischen Bedingungen färbte sich nach 3 h von orange zu rotbraun und es konnte im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 16$  ppm detektiert werden.



**Schema 69:** Photolytische Umsetzung des CAAC-CO-stabilisierten Borylens **89** mit Mesitylazid.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung der literaturbekannten CAAC- oder NHC-stabilisierten Iminoborane [CAAC(*t*Bu)BN*t*Bu] und [ $^{\text{Me}}$ Me(*t*Bu)BN*t*Bu] liegen mit  $\delta(^{11}\text{B}) = 22$  ppm bzw.  $\delta(^{11}\text{B}) = 24$  ppm im Vergleich zu dieser Reaktion etwas tieffeldverschoben vor.<sup>[144]</sup> Das erhaltene Produkt **169** konnte durch geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse strukturell aufgeklärt werden.



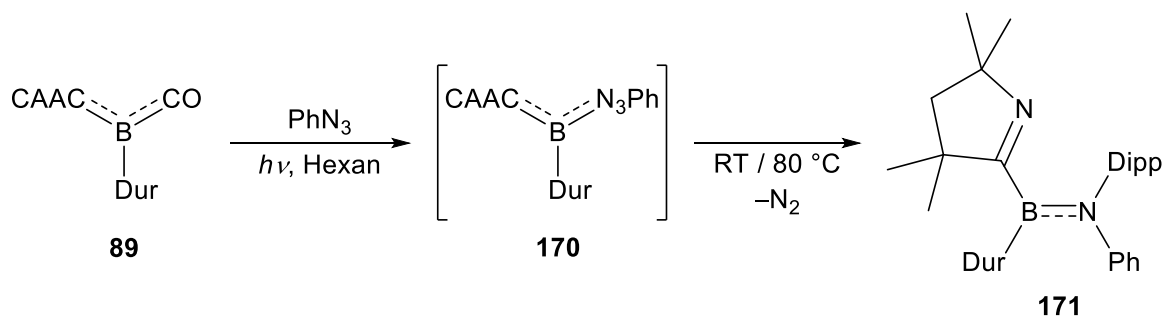
**Abbildung 41:** Festkörperstruktur von **169**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], –winkel und Torsionswinkel [°]: B1–C1 1.595(3), C1–N1 1.312(3), B1–N2 1.366(3), N2–N3 1.310(2), N3–N4 1.275(3);  $\Sigma(\angle\text{B1})$  360.0(3); B1–N2–N3–N4 91.4(3).

Bei dieser Reaktion ist der CO-Ligand abgespalten worden und das Azid koordiniert nun über das  $\gamma$ -Stickstoffatom an das Borylen. Die B1–C1-Bindungslänge verlängert sich auf 1.595(3) Å und liegt damit im Bereich einer Einfachbindung. Entsprechend verkürzt sich die C1–N1-Bindung innerhalb des CAAC-Liganden auf 1.312(3) Å, welche damit im Bereich einer Doppelbindung liegt. Somit ist der CAAC-Ligand aufgrund fehlender  $\pi$ -Rückbindung des Borylens dativ gebunden. Die B1–N2-Bindung besitzt mit 1.366(3) Å

Mehrfachbindungscharakter,<sup>[145]</sup> ebenso wie die N2–N3- und N3–N4-Bindung im Azid-Liganden mit 1.310(2) Å und 1.275(3) Å, welche zwischen einer N–N-Doppel- und Einfachbindung liegen.<sup>[146]</sup> Somit liegt eine Delokalisierung der Elektronendichte über die gesamte Bor-Azid-Einheit vor.

Weitere thermische Behandlung des Produkts führten zu keiner weiteren Umsetzung wie beispielsweise der Eliminierung von Distickstoff und einer Nitrenwanderung zur Entstehung eines Aminoborans.

Bei der Umsetzung von **89** mit Phenylazid unter photolytischen Bedingungen ist zunächst eine Farbänderung zu beobachten, dennoch ist im <sup>11</sup>B–NMR-Spektrum ein neues Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 17$  ppm detektierbar. Dieses ist nahezu identisch mit der <sup>11</sup>B–NMR-Verschiebung von **169**, wobei dieses Zwischenprodukt nicht isoliert werden konnte. Stattdessen konnte nach Rühren bei RT über 16 h ein neues Signal im <sup>11</sup>B–NMR-Spektrum bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 43$  ppm detektiert werden, welches für die Entstehung eines Aminoborans spricht. Das neue Produkt zeigt eine chemische Verschiebung im Bereich literaturbekannter Aminoborane wie [*i*Pr<sub>2</sub>N=B{C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] mit  $\delta(^{11}\text{B}) = 46$  ppm oder [*t*Bu(H)N=B(*t*Bu){S(Si(O*t*Bu)<sub>3</sub>)}] mit  $\delta(^{11}\text{B}) = 45$  ppm.<sup>[145, 147]</sup> Aminoboran **171** kann auch, nach der photolytischen Umsetzung, durch Heizen über 4 h bei 80 °C gebildet werden, wobei eine Stickstoffeliminierung während der Reaktion erkennbar ist.

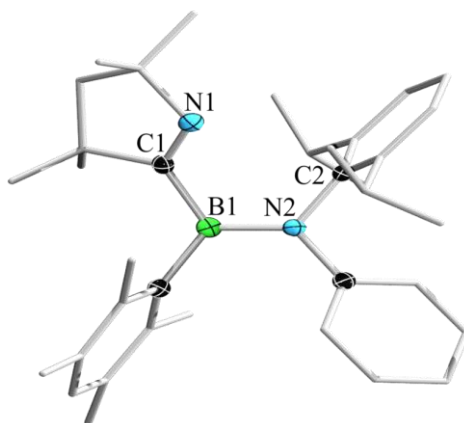


**Schema 70:** Photolytische Umsetzung des CAAC-CO-stabilisierten Borylens **89** zur Zwischenstufe **170** und anschließender thermischer Behandlung zur Darstellung des Aminoborans **171**.

Dieses Aminoboran **171** konnte ebenfalls, durch Kristallisation einer Hexanlösung bei –30 °C, im Festkörper strukturell charakterisiert werden (**Abbildung 42**). Die Eliminierung von Distickstoff und anschließende Nitrenwanderung liefert aus **170** das Aminoboran **171**. Zusätzlich migrierte der Dipp-Rest des CAAC-Liganden auf das Stickstoffatom des Aminoborylens, was auch schon bei der literaturbekannten Umsetzung von [*t*BuNBMe<sub>3</sub>] mit IDipp beobachtet werden konnte.<sup>[148]</sup> Infolgedessen ist der CAAC-Ligand nicht mehr als Lewis-Base, sondern kovalent ans Boratom gebunden. Hier ist erkennbar, dass die Bindungslänge des



vormaligen Carbenkohlenstoffatoms mit dem Boratom (C1–B1) mit 1.594(2) Å im Bereich einer Einfachbindung liegt. Die C1–N1-Bindungslänge des Liganden liegt aufgrund der Wanderung des Dipp-Liganden als Doppelbindung mit einer Bindungslänge von 1.284(2) Å vor.



**Abbildung 42:** Festkörperstruktur des Aminoborans **171**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], –winkel und Torsionswinkel [°]: B1–C1 1.594(2), C1–N1 1.284(2), B1–N2 1.415(2);  $\Sigma(\sphericalangle\text{B1})$  359.9(2),  $\Sigma(\sphericalangle\text{N2})$  359.9(2), C1–B1–N2–C2 0.5(2).

Die B1–N2-Bindung ist mit 1.415(2) Å etwas länger als in den bereits erwähnten literaturbekannten Aminoboranen  $[(i\text{Pr})_2\text{N}=\text{B}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  mit 1.363(4) Å oder  $[t\text{Bu}(\text{H})\text{N}=\text{B}(t\text{Bu})\{\text{S}(\text{Si}(\text{O}t\text{Bu})_3)\}]$  mit 1.369(4) Å<sup>[145, 147]</sup> und liegt mit einem Torsionswinkel der C1–B1–N2–C2-Einheit von 0.5(2)° nahezu planar vor.

Des Weiteren wurde Verbindung **171** IR-spektroskopisch untersucht und zeigt charakteristische Signale für eine B=N-Schwingungsbande bei  $\tilde{\nu}(\text{BN}) = 1454 \text{ cm}^{-1}$  und für eine C=N-Schwingungsbande bei  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1597 \text{ cm}^{-1}$ .

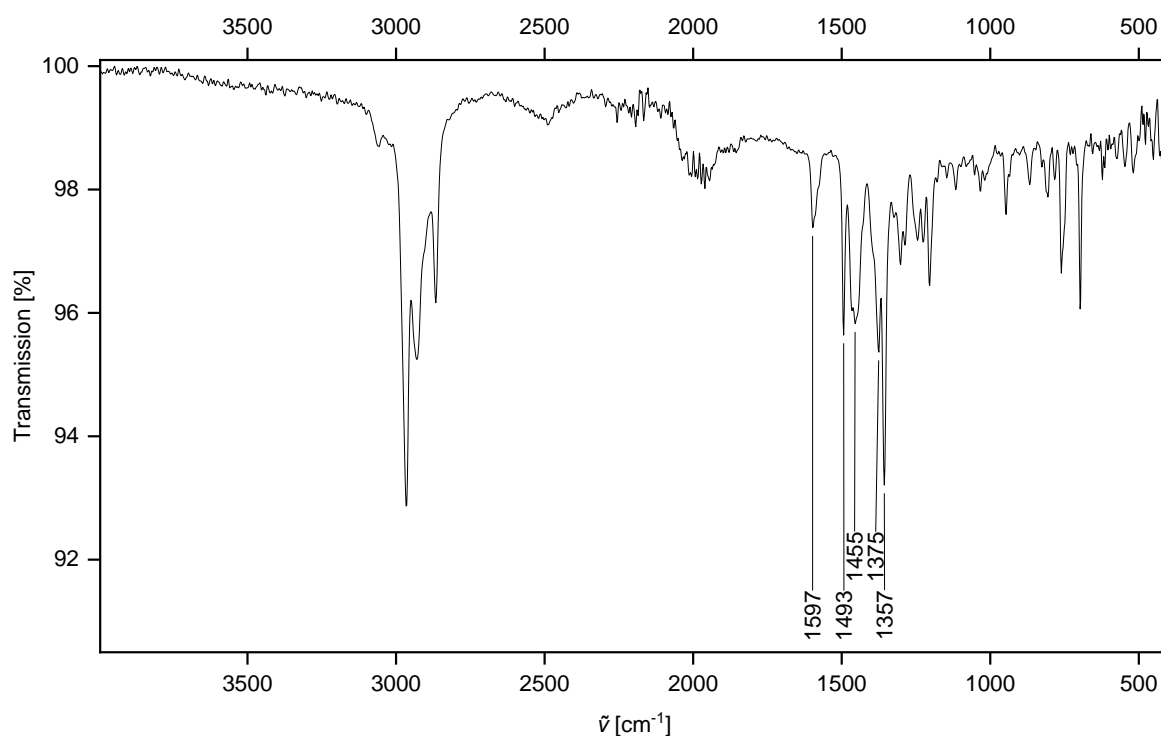


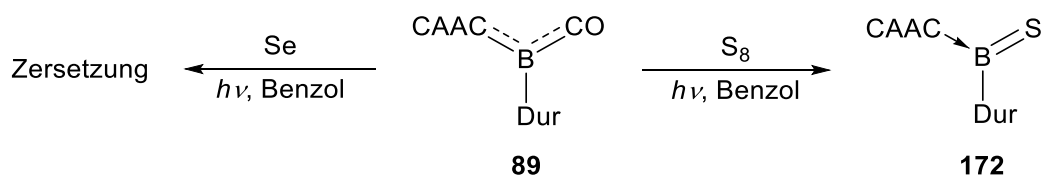
Abbildung 43: IR-Spektrum von **171**.

Umsetzungen von **89** mit *ortho*-Dibromo-*para*-tolylazid, Diisopropylphenylazid oder 1,5-Diazidonaphthalin in Benzol zeigen unter anderem im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum jeweils eine Verschiebung bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 16$  ppm, welche vergleichbar mit der Umsetzung mit Mesitylazid oder Phenylazid sind und somit im Bereich Azid-substituierter Borylene, anstelle von Aminoboranen, liegt. Allerdings waren die Reaktionen entweder nicht vollständig, unabhängig von der eingesetzten Menge des Azids, oder nicht selektiv und enthielten daher noch weitere Nebenprodukte wie beispielsweise das C-H-Aktivierungsprodukt mit <sup>11</sup>B-NMR-Signalen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 92$  und 73 ppm. Weitere Nebenprodukte konnten für die Umsetzung von **89** mit *ortho*-Dibromo-*para*-tolylazid im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 0$  ppm und für die Umsetzung mit Diisopropylphenylazid bei  $\delta(^{11}\text{B}) = -2$  ppm detektiert, aber nicht weiter identifiziert werden. Des Weiteren konnten die Verunreinigungen nicht von den gewünschten Produkten getrennt werden, weshalb die Isolierung eines analysenreinen Produkts fehlschlug.

Wird **89** photolytisch über Nacht mit Trimethylsilylazid in Benzol umgesetzt, liefert das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 32$  ppm, welches im Bereich von **171** liegt ( $\delta(^{11}\text{B}) = 43$  ppm). Der Grund für ein leicht hochfeldverschobenes Signal könnte durch den Silylsubstituenten am Stickstoff, welcher dann in  $\beta$ -Position zum Bor liegt, verursacht werden. Allerdings konnte die Isolierung und Charakterisierung eines analysenreinen Produkts nicht erzielt werden.

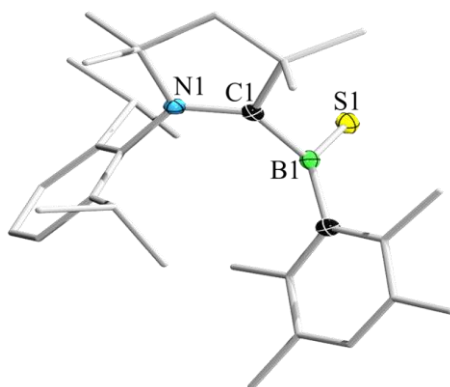
## 5.6 Umsetzungen mit Chalkogenen

Angelehnt an die Umsetzungen des NHC-stabilisierten Manganborylenkomplexes **161** mit Chalkogenen (**Schema 36**), wurde das CAAC-CO-stabilisierte Borylen **89** mit Schwefel und rotem Selen photolytisch in Benzol umgesetzt, um eine Bor–Chalkogen-Doppelbindung oder einen BE<sub>x</sub>-Heterozyklus zu generieren. Hier zeigte sich, dass sich die Reaktionslösungen nach vollständiger Reaktion jeweils von orange nach gelb färben. Bei der Umsetzung mit Selen führte die Photolyse nach 5 h nur zum C–H-Aktivierungsprodukt **95** mit <sup>11</sup>B–NMR-Verschiebungen von  $\delta(^{11}\text{B}) = 92$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 73$  ppm. Die Umsetzung von **89** mit Schwefel zeigt nach 15 h Photolyse eine <sup>11</sup>B–NMR-Verschiebung bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 64$  ppm, welche im Bereich der Verbindung **117** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 67$  ppm) liegt und somit für eine Spezies mit einer Bor–Schwefel-Doppelbindung spricht.<sup>[109]</sup>



**Schema 71:** Photolytische Umsetzungen des CAAC-CO-Borylens **89** mit Schwefel und Selen, welche zum Produkt **172** bzw. zu Zersetzung führen.

Die Festkörperstruktur konnte durch geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse aus einer gesättigten Hexanlösung bei  $-30$  °C erhalten werden (**Abbildung 44**).



**Abbildung 44:** Festkörperstruktur von **172**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å], –winkel und Torsionswinkel [°]: B1–C1 1.616(2), C1–N1 1.316(2), B1–S1 1.734(2);  $\Sigma(\angle\text{B1})$  359.9(2); N1–C1–B1–S1 95.0(2).

Die B1–S1-Bindung liegt mit 1.734(2) Å im Bereich einer Bor-Schwefel-Doppelbindung und damit auch im Bereich der bereits literaturbekannten Verbindung **117** (1.747(3) Å).<sup>[109]</sup> Der CAAC-Ligand ist mit einem B–C1-Bindungsabstand von 1.616(2) Å im Bereich einer Einfachbindung wie auch die B–C2-Bindung mit 1.594(2) Å. Die C1–N1-Bindungslänge im







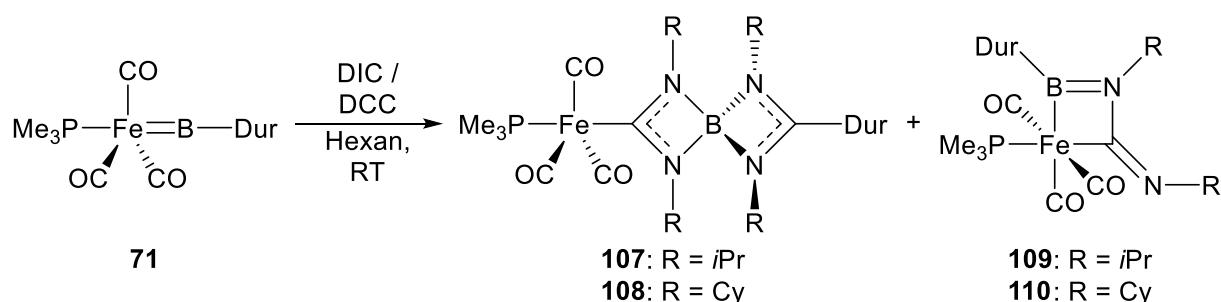
### III Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf die Synthese und Reaktivität von Eisenborylenverbindungen. Als Ausgangspunkt der Reaktivitätsstudien wurden der Eisenborylenkomplex **71**, der Eisenbis(borylen)komplex **72**, darüber hinaus der dinukleare Eisentetrakis(borylen)komplex **73** und der Eisentetraborkomplex **74**, gewählt.

#### 1 Reaktivität der metallgebundenen Borylenverbindungen

##### 1.1 Reaktivität des Eisenborylenkomplexes **71**

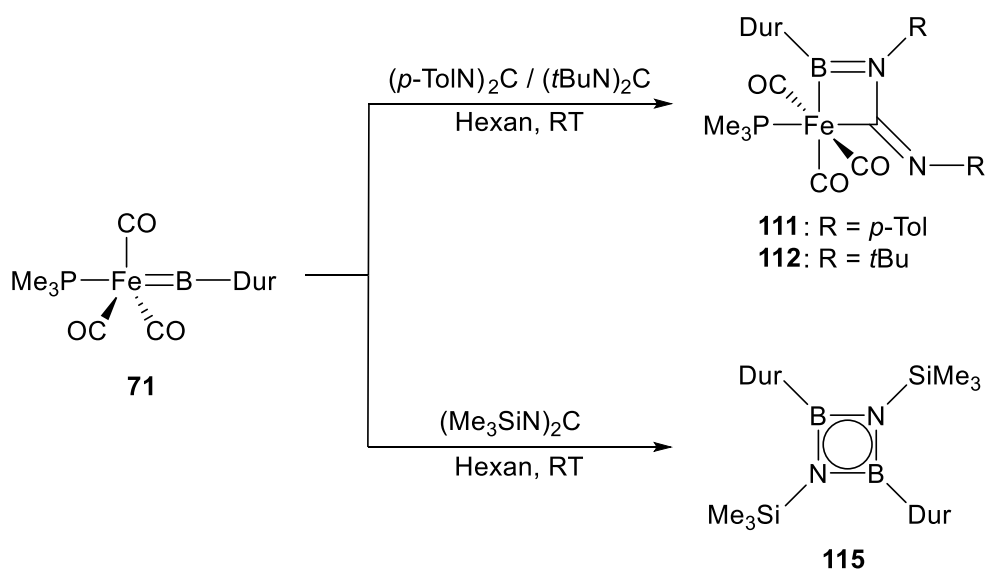
Der Eisenborylenkomplex **71** wurde in dieser Arbeit mit verschiedenen Carbodiimiden umgesetzt. Hier konnten unterschiedliche Produkte, abhängig von der Sterik des eingesetzten Carbodiimids, erhalten werden. Bei **107** und **108** handelt es sich um boroniumartige Verbindungen, welche durch Insertion eines Moleküls *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (DIC) bzw. *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in die Metall–Borbindung und anschließender Insertion eines weiteren Carbodiimids in die Bor–Kohlenstoffbindung, gebildet werden. Bei diesen Reaktionen entsteht jeweils noch ein Nebenprodukt, welches durch eine [2+2]-Cycloaddition des Carbodiimids mit dem Borylenfragment gebildet wird (**Schema 74**). Die Verbindungen **107**, **108** und **110** konnten strukturell untersucht werden. **107** und **108** reagieren unter thermischen Bedingungen weiter zu den entsprechenden 1,3,2,4-Diazadiboretidinen. Diese wurden durch eine Cycloreversion zum entsprechenden Iminoboran und anschließender Dimerisierung dessen gebildet. NMR-spektroskopisch konnte nur **110** untersucht werden.



**Schema 74:** Umsetzung des Eisenborylenkomplexes **71** mit DIC und DCC.

Durch Einsatz der *para*-Tolyl- und *t*-Butyl-substituierten Carbodiimide konnten ausschließlich die [2+2]-Cycloadditionsprodukte **111** und **112** erhalten und charakterisiert werden. Bei der Umsetzung von **71** mit dem Trimethylsilyl-substituierten Carbodiimid entsteht zunächst auch

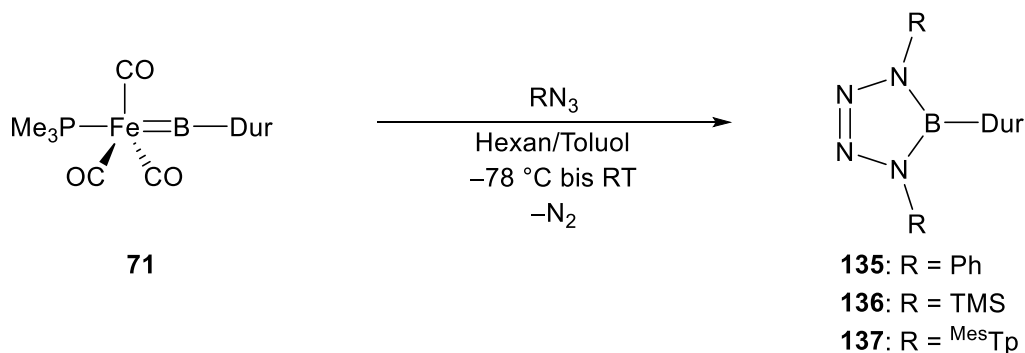
das Cycloadditionsprodukt aus Carbodiimid und Borylen, welches dann weiter zum Iminoboran reagiert und anschließend wiederum zu einem 1,3,2,4-Diazadiboretidin **115** dimerisiert (**Schema 75**). Dieses konnte röntgenkristallographisch identifiziert werden.



**Schema 75:** Umsetzung des Eisenborylenkomplexes **71** mit  $(p\text{-TolN})_2\text{C}$ ,  $(t\text{BuN})_2\text{C}$  und  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{C}$ .

Des Weiteren wurde **71** mit NHCs (IMe, *i*Pr, IMes und IDipp) zu den basenstabilisierten Eisenborylenkomplexen **123-126** umgesetzt, welche *in situ* mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur zur Reaktion gebracht wurden. Hierbei wurden NMR-spektroskopische Hinweise auf die Entstehung von Borachalkogenkomplexen gefunden.

Die Umsetzungen von **71** mit unterschiedlichen Aziden ( $\text{PhN}_3$ ,  $\text{MesN}_3$  und  $^{\text{Mes}}\text{TpN}_3$ ) führte, laut den NMR-Spektren, zur Entstehung der entsprechenden Tetrazaborole **135-137**. Diese können durch eine [2+3]-Cycloaddition eines Azids mit einem Iminoboran, welches durch Reaktion eines intermediären Nitrens mit dem Borylen gebildet wird, entstehen (**Schema 76**).



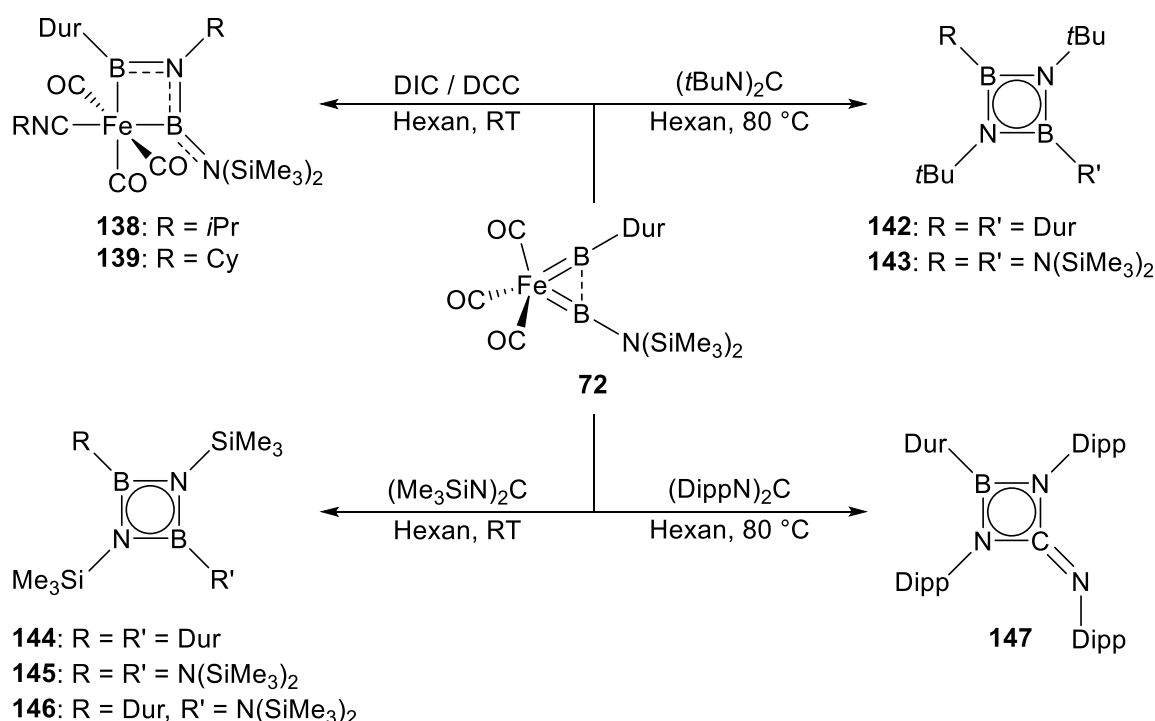
**Schema 76:** Umsetzung des Eisenborylenkomplexes **71** mit verschiedenen Aziden.



## 1.2 Reaktivität des Eisenbis(borylen)komplexes **72**

Der Eisenbis(borylen)komplex **72** wurde ebenfalls mit Carbodiimiden umgesetzt. Diese zerfallen bei den Reaktionen in Nitren und Isonitril. Bei den Umsetzungen mit DIC und DCC inseriert das Nitren zwischen die Borylenfragmente von **72**, während das gebildete Isonitrilfragment ans Eisenzentrum bindet, um **138** bzw. **139** zu bilden.

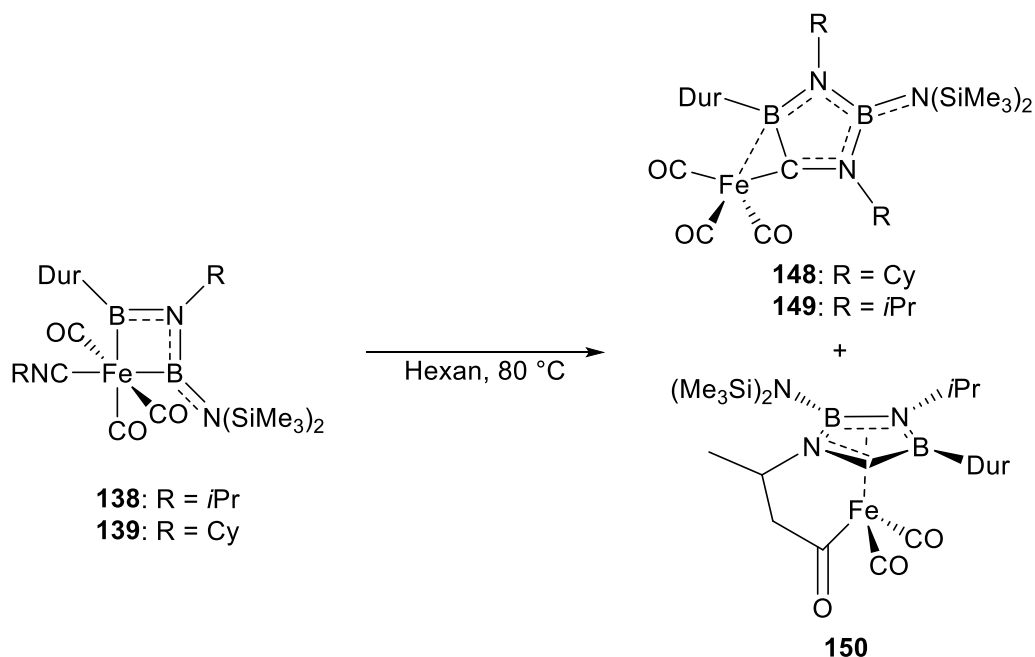
Im Falle der *t*-Butyl- und Trimethylsilyl-substituierten Carbodiimide werden die 1,3,2,4-Diazadiboretidine **142–146** gebildet, während für das Diisopropyl-substituierte Carbodiimid das [2+2]-Cycloadditionsprodukt **147** entsteht (**Schema 77**). Teilweise konnten in dieser Arbeit auch die Zwischenprodukte, zumindest strukturell, charakterisiert werden. Die entsprechenden Iminoborane konnten NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



**Schema 77:** Umsetzung des Eisenbis(borylen)komplexes **72** mit verschiedenen Carbodiimiden.

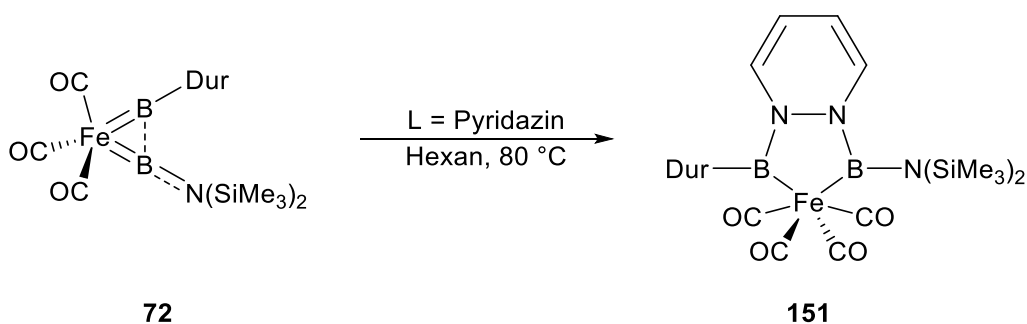
Die Produkte **138** und **139** aus den Umsetzungen von **72** mit DIC und DCC konnten thermisch weiter zur Reaktion gebracht werden. Dabei entstehen die Umlagerungsprodukte **148–150** (**Schema 78**). Im Falle der thermischen Umsetzung der Isopropyl-substituierten Verbindung **138** konnte ein Produktgemisch aus zwei Verbindungen erhalten werden, welches nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Allerdings konnten beide Verbindungen strukturell charakterisiert werden. **149** ist hierbei vergleichbar mit dem Cyclohexyl-substituierten Produkt **148**, während das zweite Produkt **150** durch eine intramolekulare C–H-Aktivierung generiert wurde. Weitere

Umsetzungen des Cyclohexyl-substituierten Produkts **148** mit Kohlenstoffmonoxid oder  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  führten zu keinem Ergebnis.



**Schema 78:** Thermische Behandlung der Verbindungen **138** und **139**, welche beim Cyclohexyl-substituierten Komplex ausschließlich zu **148** führt, während beim *Isopropyl*-substituierten Komplex ein Produktgemisch aus **149** und **150** entsteht.

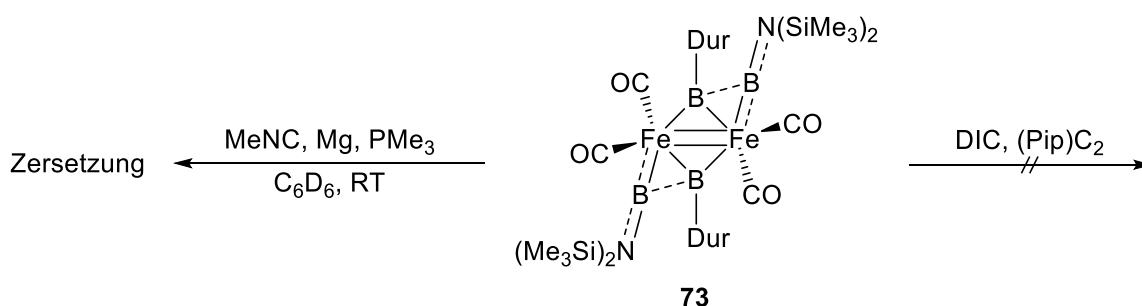
Weitere Umsetzungen des Eisenbis(borylen)komplexes erfolgten mit Stickstoffbasen wie Azobenzol, 2,2'-Bipyridin oder Pyridazin, um beispielsweise Bor-Stickstoff-Heterocyclen zu erhalten. Bei der Umsetzung mit Pyridazin konnte ein Produkt strukturell charakterisiert werden. Bei dieser Verbindung **151** handelt es sich um das Koordinationsprodukt des Pyridazins an die Borzentren, während ein zusätzlicher CO-Ligand am Eisenzentrum gebunden vorliegt (**Schema 79**). Weitere Produkte konnten nicht charakterisiert werden.



**Schema 79:** Umsetzung des Eisenbis(borylen)komplexes **72** mit Pyridazin, welche unter anderem zum Produkt **151** führt.

### 1.3 Reaktivität des dinuklearen Eisentetrakis(borylen)komplexes **73**

Die einzig dokumentierte Umsetzung des dinuklearen Eisentetrakis(borylen)komplexes **73** ist die Darstellung des Eisentetraborkomplexes **74** durch die thermische Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre. In dieser Arbeit wurde **73** mit den Lewis-Basen  $\text{PMe}_3$  und Methylisocyanid zur Reaktion gebracht. Im Falle von Trimethylphosphan entstehen sowohl bekannte Zersetzungsprodukte als auch vermutlich ein Eisenborylen- oder Eisenbis-(borylen)komplex, während mit dem Methylisocyanid nur Zersetzung beobachtet werden konnte. Weitere Reaktivitätsstudien an **73** wurden mit Magnesium, Bis(piperidyl)acetylen und DIC durchgeführt, welche entweder zu Zersetzung oder zu keiner Umsetzung führten (**Schema 80**).



**Schema 80:** Umsetzungen des dinuklearen Eisentetrakis(borylen)komplex **73**.

### 1.4 Reaktivität des Eisentetraborkomplexes **74**

Zunächst wurden die spektroskopischen Daten des Eisentetraborkomplexes **74** vervollständigt. Aufgrund der erhaltenen CV-Daten wurden Reduktionsversuche mit diversen Erd- und Erdalkalimetallverbindungen (Li, Na, K,  $\text{KC}_8$ , Mg, Mg(I)-Nacnac) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Toluol oder THF durchgeführt. Die einzelnen Umsetzungen sind in **Tabelle 2** aufgelistet. Hierbei konnte entweder keine Reaktion oder Zersetzung festgestellt werden.

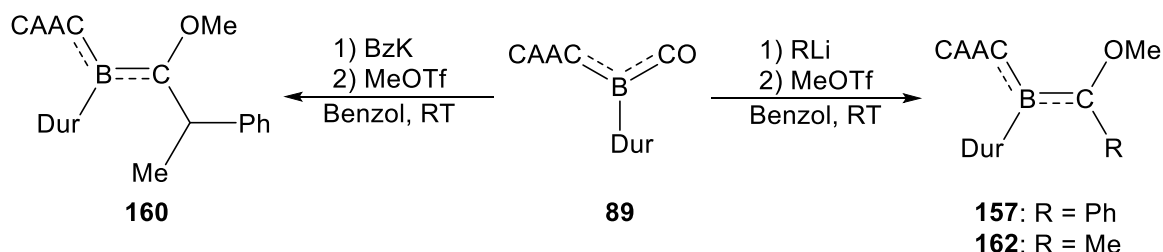
Weitere Umsetzungen von **74** erfolgten mit den Lewis-Basen CAAC, IMes, *i*Pr, IMe, CyNC und  $\text{PMe}_3$ , mit den Stickstoffbasen Azobenzol, 2,2'-bpy und Pyridazin und mit den (Lewis-)Säuren  $\text{BCl}_3$  und etherischer HCl-Lösung. Außerdem wurde **74** mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ , den Chalkogenen Schwefel und Selen, den Gasen Kohlenstoffmonoxid und Diwasserstoff sowie DIC umgesetzt. Diese Umsetzungen führten zu keinen identifizierbaren Produkten (**Tabelle 3**).

## 2 Metallfreie Borylenverbindungen

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Synthese und Reaktivität eines metallfreien, basenstabilisierten Borylens untersucht. Hierbei handelt es sich um [(CAAC)(CO)B(Dur)] (**89**). Zunächst wurde die Synthese optimiert, indem ein anderes Reduktionsmittel und ein anderes Lösungsmittel gewählt wurden. Verbindung **89** wurde durch die Reduktion des CAAC-stabilisierten Dibromodurylborans mit Lithium unter CO-Atmosphäre in Diethylether dargestellt. Anschließende photolytische Umsetzungen zielten auf einen Ligandenaustausch zwischen dem Substrat und dem CO-Liganden ab, thermische Umsetzungen führten zu Reaktionen mit der Ligandensphäre des Borylens.

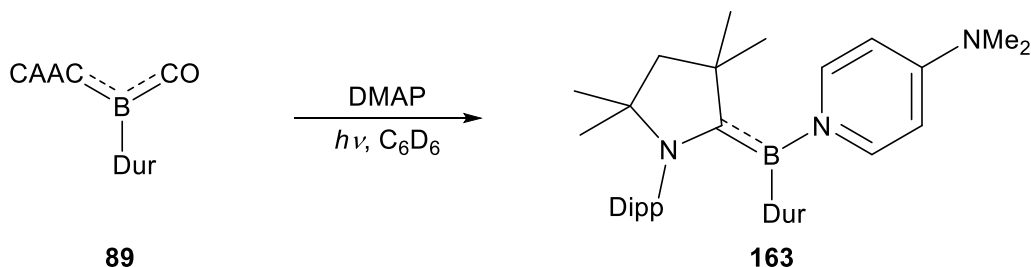
### 2.1 Reaktivität des CAAC-CO-stabilisierten Durylborylens **89**

Aus Metallcarbonylkomplexen konnten, wie bereits in **Schema 1** gezeigt, Fischer-carbenkomplexe dargestellt werden. Daher wurde am CO-Liganden des Borylens **89** ebenfalls eine Reaktion mit Organolithium- bzw. -kaliumverbindungen durchgeführt. Hierbei wurde **89** zunächst mit Phenyllithium zur Zwischenstufe **156** umgesetzt, welche anschließend mit Methyltriflat oder dem Meerwein-Salz [Me<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>] zu **157** methyliert werden konnte (**Schema 81**). Durch die röntgenkristallographische und NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Nukleophil an der Carbonylgruppe angegriffen hat und anschließend eine Methoxyfunktion entstanden ist. Die analoge Verbindung **162** konnte durch Einsatz von Methylolithium und nachfolgender Methylierung generiert werden. Die zweifach methylierte Verbindung **160** konnte durch Umsetzung von **89** mit Benzylkalium und anschließender Methylierung dargestellt werden. Hierbei könnte das Intermediat durch ein weiteres Äquivalent Benzylkalium deprotoniert worden sein, wodurch die entsprechende Position mit Methyltriflat zusätzlich methyliert wurde.



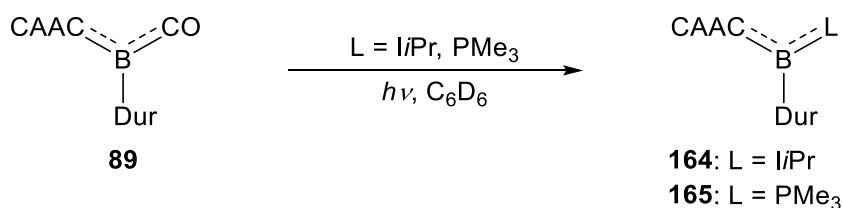
**Schema 81:** Darstellung der Fischer-carben-analogen Verbindungen **157**, **160** und **162** durch Umsetzung mit Lithiumorganoylen oder Benzylkalium und anschließender Methylierung.

Die photolytische Umsetzung mit DMAP führt zu einem vergleichbaren Ergebnis, wie die literaturbekannte Umsetzung mit Pyridin. Es erfolgt ein Austausch des CO-Liganden mit DMAP (**Schema 82**). Die Verbindung **163** konnte strukturell charakterisiert werden und der elektronische Zustand wurde durch eine temperaturabhängige ESR-Messung untersucht. Bei Verbindung **163** handelt es sich um eine Spezies mit thermisch popultierten Triplet-Zustand.



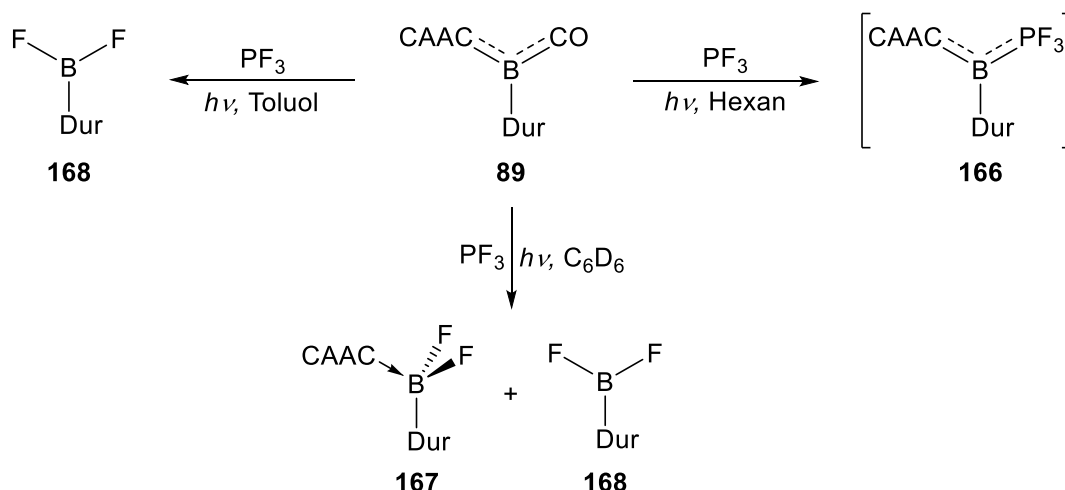
**Schema 82:** Photolytische Umsetzung des Borylens **89** mit DMAP zur Ausbildung der Verbindung **163**.

Da bereits photolytisch induzierte Ligandenaustauschreaktionen des CO-Liganden mit IMe, Pyridin und *t*-Butylisonitril erfolgreich durchgeführt wurden, wurden in dieser Arbeit Umsetzungen mit den Phosphanen  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$  und den Carbenen *i*Pr, IMes und IDipp untersucht. Für die sterisch anspruchsvolleren Liganden konnte nur das literaturbekannte Zersetzungsprodukt durch C–H-Aktivierung beobachtet werden. Im Gegensatz dazu konnten die Produkte **164** und **165** durch Umsetzung von  $\text{PMe}_3$  bzw. *i*Pr strukturell charakterisiert werden (**Schema 83**).



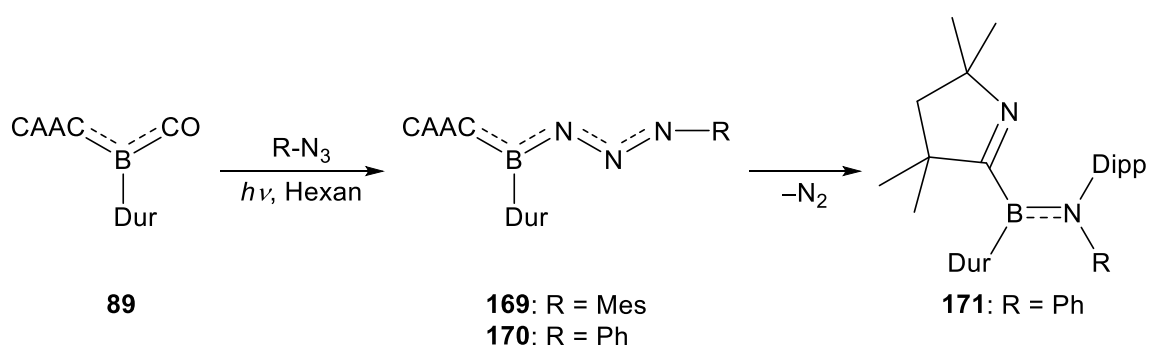
**Schema 83:** Photolytische Umsetzungen des Borylens **89** mit Lewis-Basen.

Als schwache Lewis-Base wurde auch das Trifluorophosphan eingesetzt, welche eine interessante Reaktivität zeigt. Abhängig vom Lösungsmittel konnten verschiedene Produkte NMR-spektroskopisch beobachtet werden. In Hexan entsteht vermutlich das  $\text{PF}_3$ -stabilisierte Borylen **166**, welches sich in Lösung als instabil erweist. In aromatischen Lösungsmitteln erfolgt durch die Fluorierung des Borzentrums die Bildung des Difluorodurylborans **168**. Zusätzlich entsteht in Benzol das CAAC-stabilisierte Difluorodurylboran **167** (**Schema 84**).



**Schema 84:** Umsetzungen von **89** mit PF<sub>3</sub> in verschiedenen Lösungsmitteln.

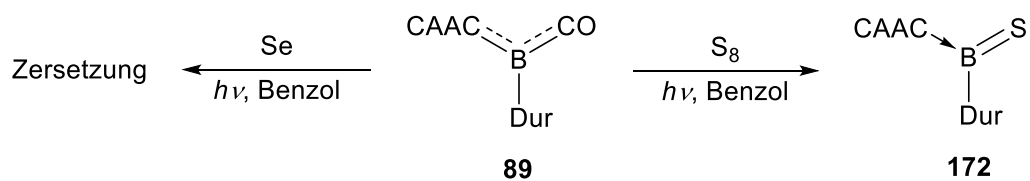
Angelehnt an die Reaktivitätsstudien der Metallborylenverbindungen mit Aziden wurde auch **89** mit Aziden wie Mesityl-, Phenyl- und Trimethylsilylazid umgesetzt. Während bei der Reaktion mit MesN<sub>3</sub> die Borazid-Spezies **169** das Endprodukt ist, reagiert das Phenyl-substituierte Intermediat **170** in einer Umlagerung weiter zum Aminoboran **171** (**Schema 85**). Die Produkte **169** und **171** konnten analysenrein isoliert und charakterisiert werden. Das Produkt aus der Umsetzung mit TMSN<sub>3</sub> konnte nur NMR-spektroskopisch beobachtet werden, es liegt allerdings nahe, dass ebenfalls ein Aminoboran entsteht. Weitere Azide wie *ortho*-Dibromo-*para*-tolylazid, Diisopropylphenylazid oder 1,5-Diazidonaphthalin zeigen nicht vollständige oder unselektive Reaktionen, bei denen kein Produkt isoliert werden konnte.



**Schema 85:** Umsetzung von **89** mit Mesityl-, Phenyl- und Trimethylsilylazid.

Das CAAC-CO-stabilisierte Durylborylen **89** wurde, wie zuvor der Eisenborylenkomplex **71**, mit Chalkogenen umgesetzt. Unter thermischen Bedingungen konnten keine Veränderung beim Einsatz von Schwefel oder Selen beobachtet werden. Erst durch photolytische Abspaltung des

CO-Liganden konnte eine Bor-Schwefel-Spezies generiert werden (**Schema 86**), welche strukturell charakterisiert werden konnte. Selen geht keine Reaktion mit dem Borylen ein.

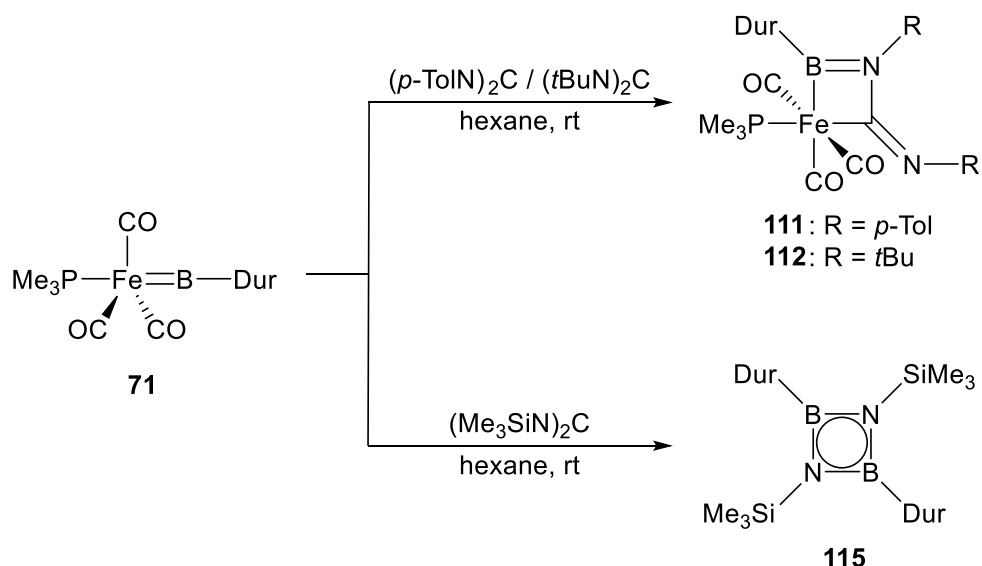


**Schema 86:** Photolytische Umsetzung von **89** mit Schwefel und Selen.





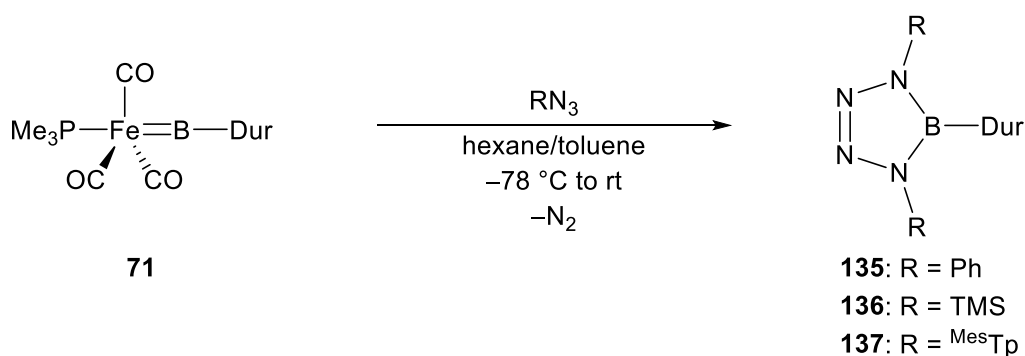




**Scheme 2:** Reaction of the iron borylene complex **71** with  $(p\text{-TolN})_2\text{C}$ ,  $(t\text{BuN})_2\text{C}$  and  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{C}$ .

Furthermore, **71** was reacted with NHCs (IMe, *i*Pr, IMes and IDipp) to give the base-stabilized iron borylene complexes **123–126**, which were reacted *in situ* with the chalcogens sulfur, selenium and tellurium. NMR spectroscopic evidence for the formation of borachalcogen complexes was found.

According to the NMR spectra, the reactions of **71** with different azides ( $\text{PhN}_3$ ,  $\text{MesN}_3$  and  $^{\text{Mes}}\text{TpN}_3$ ) led to the formation of the corresponding tetrazaboroles **135–137**. These can be formed by a [2+3] cycloaddition of an azide with an iminoborane by reaction of an intermediate nitrene with the borylene (**Scheme 3**).

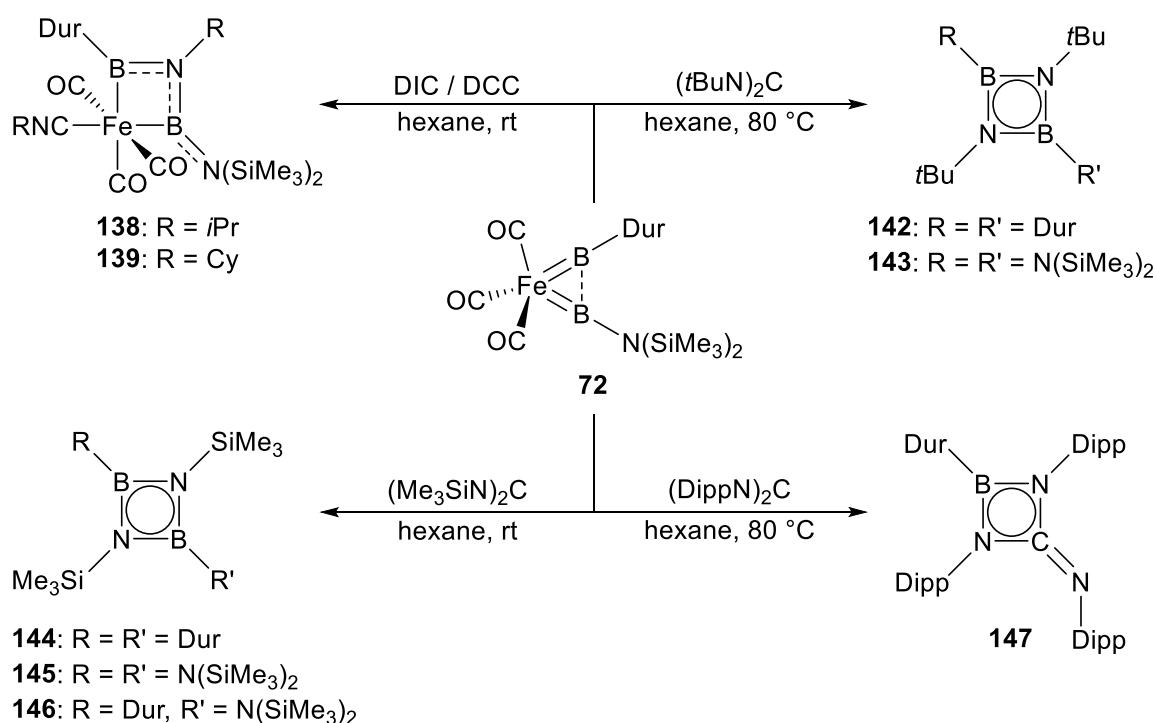


**Scheme 3:** Reaction of the iron borylene complex **71** with various azides.

## 1.2 Reactivity of the iron bis(borylene) complex **72**

The iron bis(borylene) complex **72** was also reacted with carbodiimides. These decompose into nitrene and isonitrile during the reactions. In the reactions with DIC and DCC the nitrene inserts between the borylene fragments of **72**, while the isonitrile fragment formed binds to the iron center, which generates **138** and **139**.

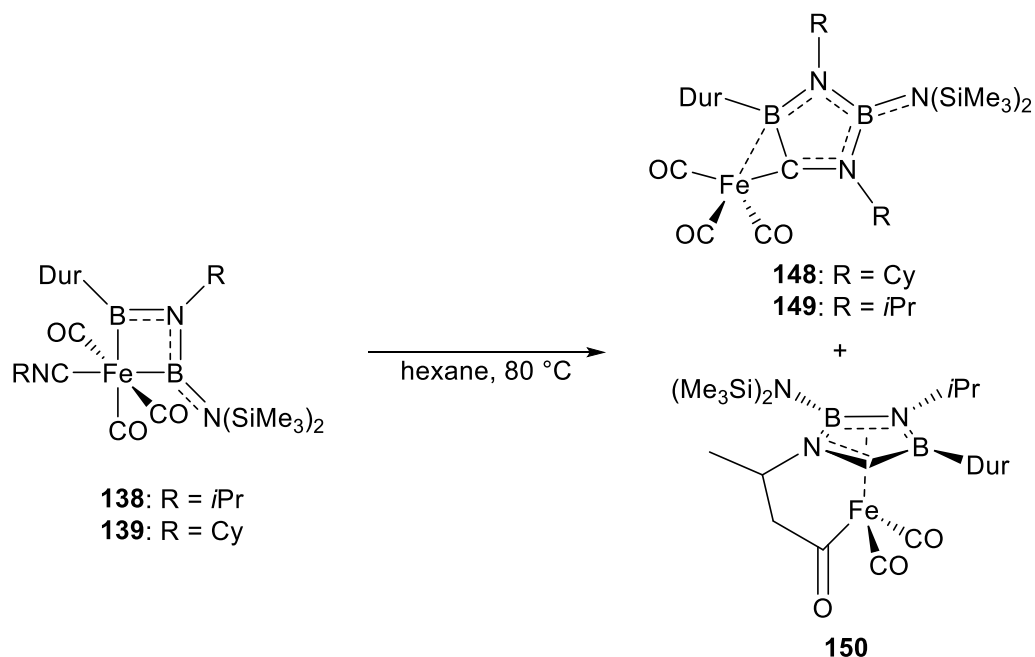
In the case of the *t*-butyl- and trimethylsilyl-substituted carbodiimides, the 1,3,2,4-diazadiboretidines **142–146** are formed, while the [2+2]-cycloaddition product **147** is formed by using the diisopropylphenyl-substituted carbodiimide (**Scheme 4**). A number of the intermediates were also characterized, at least structurally, in this work. The corresponding iminoboranes were detected by NMR spectroscopy.



**Scheme 4:** Reactions of the iron bis(borylene) complex **72** with various carbodiimides.

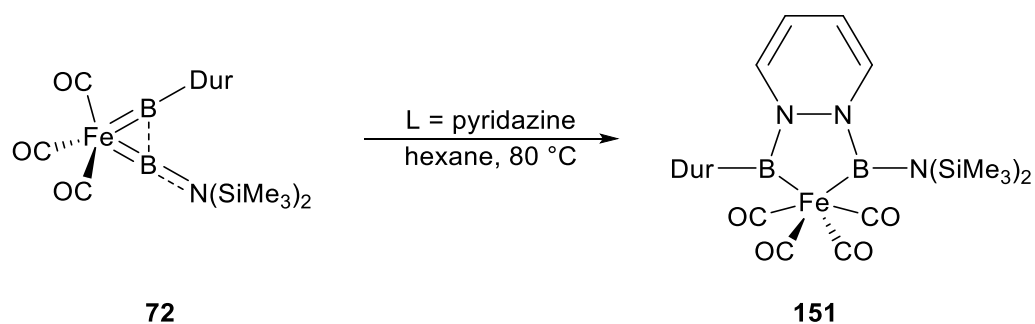
The products **138** and **139** from the reactions with DIC and DCC could be reacted further by heating, forming the rearrangement products **148–150**. In the case of the thermal reaction of the *isopropyl*-substituted compound **138**, a product mixture of two compounds was obtained, which could not be separated further. However, both compounds were structurally characterized. **149** is comparable to the cyclohexyl-substituted product **148**, while the second product **150** was generated by an intramolecular C–H activation (**Scheme 5**). Further reactions of the

cyclohexyl-substituted product **148** with carbon monoxide or  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  did not lead to any result.



**Scheme 5:** Thermolysis of compounds **138** and **139**, which in the cyclohexyl-substituted complex leads exclusively to **148**, while in the *isopropyl*-substituted complex a mixture of **149** and **150** is formed.

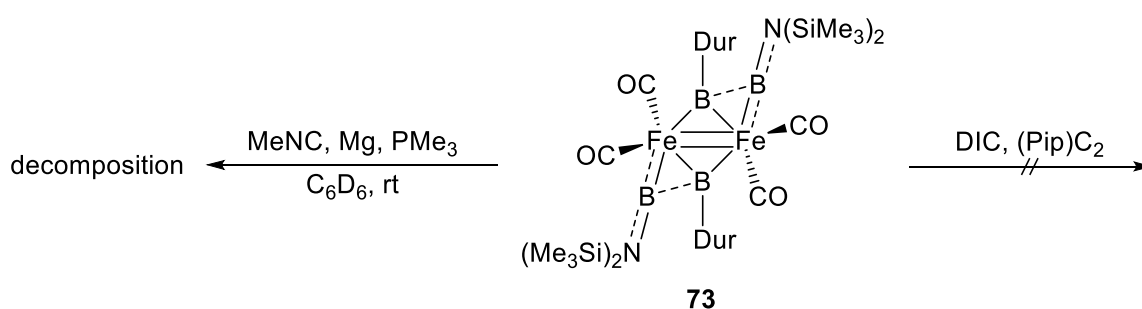
Further reactions of the iron bis(borylene) complex **72** were carried out with nitrogen bases such as azobenzene, 2,2'-bpy or pyridazine, leading to, for example, boron-nitrogen heterocycles. In the reaction with pyridazine, one product was structurally characterized. This compound **151** is the product of the coordination of pyridazine to the boron centers, while an additional CO ligand is present bound to the iron center (**Scheme 6**). Further products from this reaction could not be characterized.



**Scheme 6:** Reaction of the iron bis(borylene) complex **72** with pyridazine, which leads, among other things, to the product **151**.

### 1.3 Reactivity of the dinuclear iron tetra(borylene) complex **73**

The only documented reaction of the dinuclear iron tetra(borylene) complex **73** is the preparation of the iron tetraboron complex **74** by thermolysis under a carbon monoxide atmosphere. In this work, **73** was reacted with the Lewis bases  $\text{PMe}_3$  and methylisocyanide. In the case of trimethylphosphin, both known decomposition products and an iron borylene or iron bis(borylene) complex are formed, while only decomposition was observed with the methyl isocyanide. Further reactivity studies on **73** were carried out with magnesium, bis(piperidyl)acetylene and DIC, which resulted in either decomposition or no reaction (**Scheme 7**).



**Scheme 7:** Reactions of the dinuclear tetra(borylene) complex **73**.

### 1.4 Reactivity of the iron tetraboron complex **74**

Initially, more complete spectroscopic data for the iron tetraboron complex **74** were compiled. Based on the obtained CV data, reduction experiments were carried out with various alkali and earth alkaline metal compounds (Li, Na, K,  $\text{KC}_8$ , Mg,  $\text{Mg(I)-Nacnac}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , toluene or THF. The individual reactions are listed in **Table 2**. Here, either no reaction or decomposition was detected.

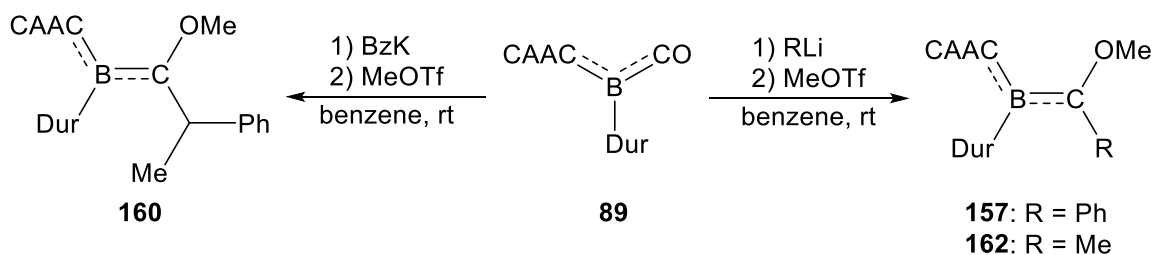
Further reactions of **74** were carried out with the Lewis bases CAAC, IMes, *i*Pr, IMe, CyNC and  $\text{PMe}_3$ , with the nitrogen bases azobenzene, 2,2'-bpy and pyridazine and with the (Lewis) acid  $\text{BCl}_3$  and ethereal HCl. In addition, **74** was reacted with  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ , the elemental chalcogens sulfur and selenium, the gases carbon monoxide and dihydrogen, and DIC. These reactions did not lead to any identifiable products (**Table 3**).

## 2 Metal-free borylene compounds

In the second part of this work, the synthesis and reactivity of a metal-free, base-stabilized borylene was investigated, in this case [(CAAC)(CO)B(Dur)] (**89**). First, the synthesis was optimized by choosing a different reducing agent and solvent. Compound **89** was prepared by the reduction of the CAAC-adduct of dibromodurylborane with lithium under a CO atmosphere in diethyl ether. Subsequent photolytic reactions were aimed at ligand exchange between the substrate and the CO ligand, and thermal reactions led to reactions with the ligand sphere of the borylene.

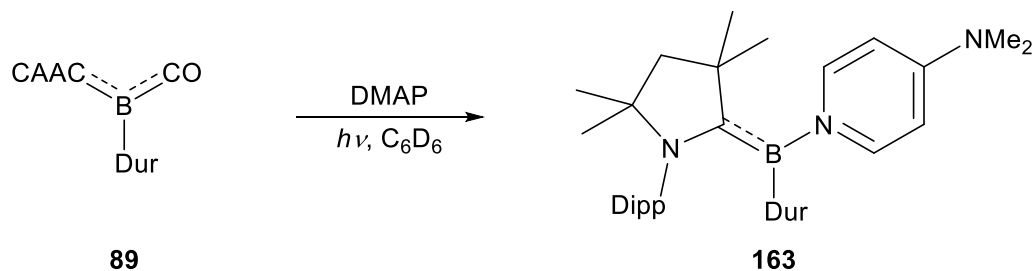
### 2.1 Reactivity of the CAAC/CO-stabilized durylborylene **89**

Fischer carbene complexes are most commonly prepared using metal carbonyl complexes, as described in the introduction of this thesis. Therefore reactions of organolithium and -potassium compounds, respectively, with the borylene **89** were performed. Here, **89** was first reacted with phenyllithium to give the intermediate **156**, which could then be methylated with methyl triflate or the Meerwein salt [Me<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>] to give **157** (Scheme 8). X-ray crystallographic and NMR spectroscopic studies showed that the nucleophile attacked at the carbonyl group, subsequently forming a methoxy group. The analogous compound **162** could be generated respectively by using methyllithium followed by methylation. The doubly methylated compound **160** could be prepared by reaction of **89** with benzyl potassium followed by methylation. Here, the intermediate could have been deprotonated by another equivalent of benzyl potassium, resulting in additional methylation at the corresponding position with methyl triflate (Scheme 8).



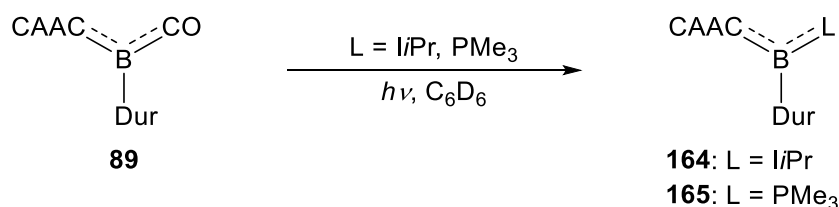
**Scheme 8:** Preparation of Fischer carbene complexes **157**, **160** and **162** by reaction with organyllithiums or benzyl potassium followed by methylation.

The photolytic reaction with DMAP leads to a comparable result to the literature-reported reaction with pyridine known from the literature. An exchange of the CO ligand with DMAP takes place (**Scheme 9**). Compound **163** was structurally characterized and its electronic state was investigated by temperature-dependent ESR spectroscopy. Compound **163** is a species with thermally-populated triplet state.



**Scheme 9:** Photolytic reaction of the borylene **89** with DMAP to form compound **163**.

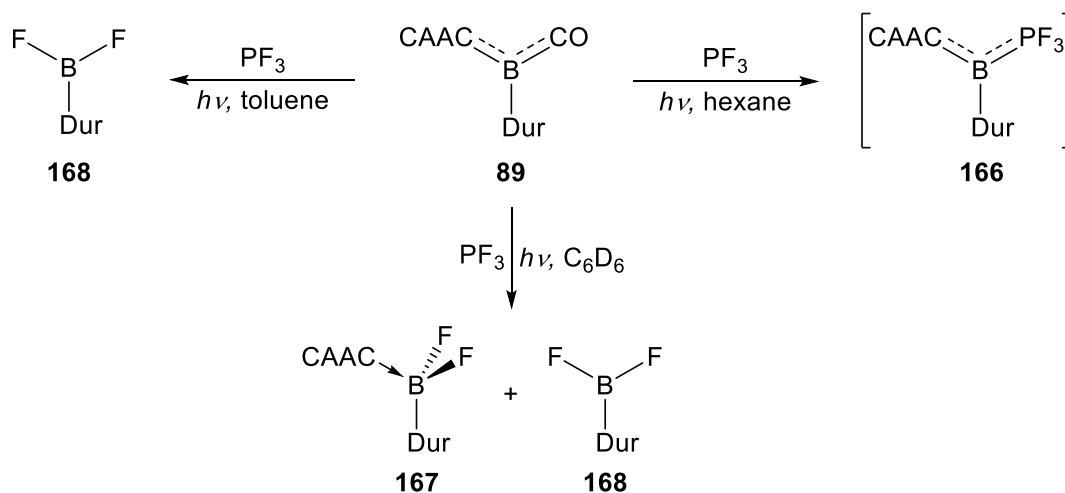
Since photolytically-induced ligand exchange reactions of the CO ligand of **89** with IMe, pyridine and *t*-butylisocyanide have already been carried out successfully, reactions with the phosphines  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$  and the carbenes *i*Pr, IMes and IDipp were investigated in this work. For the sterically more demanding ligands, only the known C–H activation product was observed. In contrast, the products **164** and **165** were structurally characterized by reaction of  $\text{PMe}_3$  and *i*Pr, respectively (**Scheme 10**).



**Scheme 10:** Photolytic reactions of borylene **89** with Lewis bases.

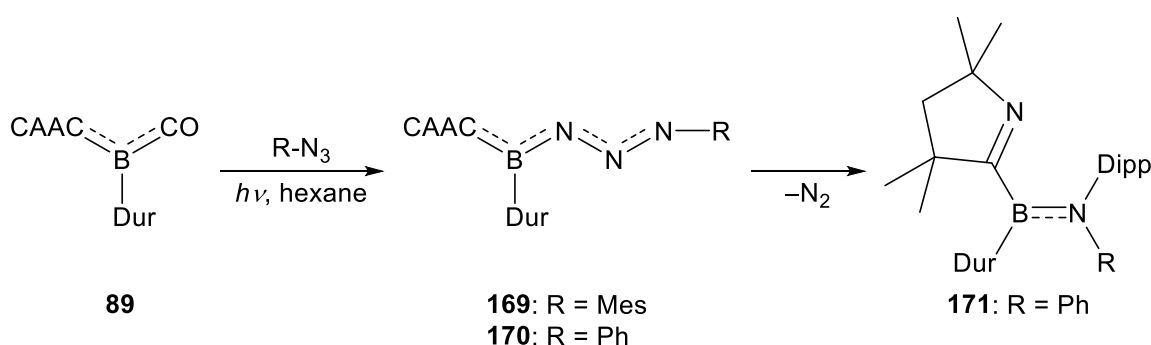
Trifluorophosphine was also used as a weak Lewis base, which showed interesting reactivity. Depending on the solvent, different products could be observed by NMR spectroscopy. In hexane, the  $\text{PF}_3$ -stabilized borylene **166** is likely formed, which proves to be unstable in solution. In aromatic solvents, the fluorination of the boron center leads to the formation of difluorodurylborane **168**. In addition, the CAAC-stabilized difluorodurylborane **167** is formed in benzene (**Scheme 11**).

Summary



**Scheme 11:** Reactions of **89** with PF<sub>3</sub> in various solvents.

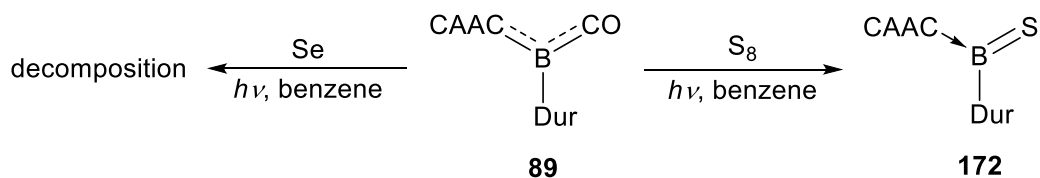
Following the reactivity studies of the metal boron compounds with azides, **89** was also reacted with azides such as mesityl-, phenyl- and trimethylsilylazide. While the borazide species **169** is the final product in the reaction with MesN<sub>3</sub>, the phenyl-substituted intermediate **170** reacts further in a rearrangement to give the aminoborane **171** (**Scheme 12**). The products **169** and **171** could be isolated and characterized in analytical purity. The RN<sub>3</sub>-binding product of the reaction with TMSN<sub>3</sub> could only be observed by NMR spectroscopy, but it seems likely that an aminoborane is also formed. Other azides such as *ortho*-dibromo-*para*-tolylazide, diisopropylphenylazide or 1,5-diazidonaphthalene show incomplete or unselective reactions from which no product could be isolated.



**Scheme 12:** Reaction of **89** with mesityl-, phenyl- and trimethylsilylazide.



The CAAC/CO-stabilized durylborylene **89** was reacted with chalcogens, similar to the aforementioned reactions of the iron borylene complex **71** with chalcogens. Under thermal conditions, no change was observed when **89** was treated with sulfur or selenium. Only by photolytic cleavage of the CO ligand could a boron-sulfur species be generated (**Scheme 13**), which was structurally characterized. Selenium did not react with the borylene.



**Scheme 13:** Photolytic reaction of **89** with sulfur and selenium.



## V Experimenteller Teil

### 1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Synthesen wurden, sofern nicht anders erwähnt, in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter einer trockenen Argonatmosphäre über Molekularsieb (3 Å oder 4 Å) aufbewahrt. Es wurden gängige Schlenk- und Kanülentechniken angewandt oder in einer Glovebox der Firma *Braun* oder *Inert* durchgeführt. Für Reaktionen unter einer CO-Atmosphäre wurden die Reaktionslösungen eingefroren, unter Vakuum aufgetaut und anschließend unter CO-Atmosphäre gesetzt. Dieser Vorgang wurde jeweils drei Mal durchgeführt und ist unter dem *freeze-pump-thaw*-Verfahren bekannt. Deuterierte Lösungsmittel wurden ebenfalls unter gängigen Verfahren absolutiert, getrocknet und mittels drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen unter Argonschutzgasatmosphäre gesetzt. Thermische Verfahren in *J. Young* NMR-Rohren wurden durch Verwendung eines VLM Metallblock-Thermostats durchgeführt. Für photolytische Bedingungen wurde eine 500 W Hg/Xe-Lampe Thermo der Firma *Oriel* mit IR-Filter verwendet.

### 2 Analysemethoden

NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 400 ( $^1\text{H}$ : 400.1 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 128.4 MHz,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 100.6 MHz,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 162.0 MHz) oder einem Bruker Avance 500 ( $^1\text{H}$ : 500.1 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 160.5 MHz,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 125.8 MHz,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 202.5 MHz) Gerät gemessen. Die erhaltenen Angaben der chemischen Verschiebung  $\delta$  in ppm beziehen sich für  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen auf  $\text{SiMe}_4$ , für  $^{11}\text{B}$ -Messungen auf  $[\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3]$  und für  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Messungen auf eine 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung als externen Standard. Die  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden relativ zu den Restprotonen im Solvens ( $^1\text{H}$ ) oder dem Solvens selbst ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) kalibriert. Falls nicht anders angegeben, wurden alle Messungen bei Raumtemperatur, in Lösung und unter  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung durchgeführt. Alle angegebenen Verschiebungen beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala und sind in ppm angegeben.

Elementaranalysen wurden an einem *Elementar Vario MICRO cube* Instrument (*Elementar Analysensysteme GmbH*) oder an einem *CHNS-932* (*Leco*) unter Zugabe von Vanadiumpentoxid angefertigt.

Die Kristalldaten wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder durch ein *Bruker D8-QUEST* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (ShelXT) gelöst, mit dem ShelX-Software-Paket verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder wenn möglich direkt gefunden.

Die Messungen der hochauflösenden Massen wurden an einem HRMS-Gerät der Firma *Thermo-Scientific* mit Orbitrap-Detektor durchgeführt. Als Ionenquelle diente eine LIFDI 700 Einheit der Firma Linden CMS.

UV/Vis-Messungen wurden unter einer Argonatmosphäre in einer Glovebox mittels Quartzglasküvetten (10 mm) an einem *JASCO-V660*- oder *Mettler-Toledo-UV5*-Spektrometer durchgeführt.

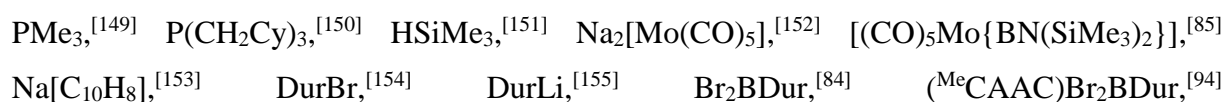
IR-Spektren wurden an einem *JASCO FT/IR-6200*-Spektrometer gemessen. Die Substanzen wurden auf einem ATR-Probenkopf als Feststoffe oder Flüssigkeiten in einer Glovebox gemessen.

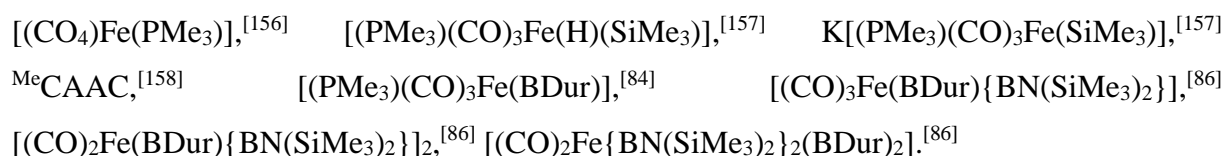
ESR-Spektren wurden an einem *ELEXSYS E580 CW/FT* Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen.

Die cyclovoltammetrischen Messungen erfolgten an einem *Gamry Instruments Reference 600 Potentiometer* unter Argonatmosphäre. Der Aufbau der Zelle entsprach einer Standard-Dreielektroden-Anordnung aus einer Platin-Arbeits Elektrode, einer Platin-Gegenelektrode sowie einem Silberdraht, welcher durch eine *Vycor*-Membran getrennt wird und als Referenzelektrode dient. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat ( $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , 0.1 M) eingesetzt. Als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials diente das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

### 3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:





Folgende Verbindungen wurden von Mitarbeitern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

$[(\text{NMe}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ,  $[(\text{NMe}_3)\text{Mo}(\text{CO})_5]$ ,  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ , *IMe*, *IDipp*, *IMes*, *Iipr*, Phenylazid, Mesitylazid, 2,6-Dimesitylphenylazid, Trimethylsilylazid, *Ortho*-Dibromo-*para*-tolylazid, Diisopropylphenylazid, 1,5-diazidonaphthalin,  $\text{PF}_3$ , Lithiumsand, Natrium, Kalium, Mg(I)-Nacnac, Magnesium,  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ , Bis(amidinato)silylen, Bis(guanidinato)silylen, *N*-Mesityl cyclisches Silylen, *N-ortho*-Xylyl cyclisches Silylen, Neopentyllithium, Methyllithium, Lithiumdimethylamid, Bis(piperidyl)acetylen.

Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben und, falls nötig, durch herkömmliche Methoden gereinigt:

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{BBr}_3$ , *KH*, *DIC*, *DCC*,  $(t\text{BuN})_2\text{C}$ ,  $(p\text{-TolN})_2\text{C}$ ,  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{C}$ ,  $(\text{DippN})_2\text{C}$ , *DMAP*,  $\text{S}_8$ , Selen, Tellur,  $\text{SMe}_2$ , *TEMPO*, *NMNO*,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}$ , Acetylen, Methylisocyanid, Cyclohexylisocyanid, Azobenzol, Pyridazin, 2,2'-Bipyridin.

## 4 Synthese und Charakterisierung

### 4.1 Reaktivität des Eisenborylenkomplexes 71

#### 4.1.1 Reaktivität gegenüber Carbodiimiden

##### Umsetzung von 71 mit DIC zur Darstellung von 107 und 109

50.0 mg (139  $\mu\text{mol}$ ) **71** wurden in Hexan (10 mL) gelöst und 17.5 mg (21.5  $\mu\text{L}$ , 139  $\mu\text{mol}$ ) *DIC* zugegeben. Das Gemisch wurde 3 d bei 80 °C gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert. Nach Lagerung der Lösung bei -30 °C über Nacht konnte **107** in Form von geeigneten Einkristallen für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 63.3$  ppm (**109**), 44.4 ppm, 6.6 ppm (**107**).

##### Umsetzung von 71 mit DCC zur Darstellung von 108 und 110

50.0 mg (139  $\mu\text{mol}$ ) **71** wurden in Hexan (10 mL) gelöst und 17.5 mg (139  $\mu\text{mol}$ ) *DCC* zugegeben. Nach 3 d rühren bei 80 °C wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum

entfernt und der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert. Nach Lagerung der Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  über Nacht konnten durch fraktionierte Kristallisation geeignete Einkristalle (**108** und **110**) für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 63.3$  ppm (**110**), 44.3 ppm, 6.9 ppm (**108**).

*NMR-Daten von 110:*

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.67$  (d, 9H,  $^2J_{\text{PH}} = 8.80$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.81 – 0.93 (m, 1H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1.11 – 1.21 (m, 2H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1.34 – 1.37 (m, 2H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1.52 – 1.56 (m, 2H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1.62 – 1.79 (m, 5H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 1.86 – 1.95 (m, 4H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 2.06 (s, 6H, Dur- $\text{CH}_3$ ), 2.17 – 2.24 (m, 4H, Cy- $\text{CH}_2$ ), 2.41 (s, 6H, Dur- $\text{CH}_3$ ), 3.51 – 3.64 (m, 1H, Cy- $\text{CH}$ ), 4.49 – 4.63 (m, 1H, Cy- $\text{CH}$ ), 6.78 (s, 1H, Dur- $\text{CH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 18.9$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 28.05$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 19.8 (s, Dur- $\text{CH}_3$ ), 21.2 (s, Dur- $\text{CH}_3$ ), 25.5 (s, Cy- $\text{CH}_2$ ), 26.1 (s, Cy- $\text{CH}_2$ ), 26.3 (s, Cy- $\text{CH}_2$ ), 26.7 (s, Cy- $\text{CH}_2$ ), 32.7 (s, Cy- $\text{CH}_2$ ), 35.5 (s, Cy- $\text{CH}_2$ ), 58.1 (s, Cy- $\text{CH}$ ), 63.3 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.37$  Hz, Cy- $\text{CH}$ ), 131.4 (s, Dur- $\text{CH}$ ), 133.5 (s, Dur- $\text{C}_q$ ), 133.8 (s, Dur- $\text{C}_q$ ), 158.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.23$  Hz,  $\text{C}_q$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 63.3$  ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.2$  ppm.

### Umsetzung von **71** mit (*p*-TolN) $_2$ C zur Darstellung von **111**

100 mg (278  $\mu\text{mol}$ ) **71** und 61.8 mg (278  $\mu\text{mol}$ ) (*p*-TolN) $_2$ C wurden in 10 mL eines Hexan-Toluol-Gemisches (1:1) gelöst. Nach Rühren über Nacht wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (10 mL) gewaschen und getrocknet. Das Produkt **111** konnte als farbloser Feststoff in 57% Ausbeute (92.2 mg 158  $\mu\text{mol}$ ) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.10$  (d, 9H,  $^2J_{\text{PH}} = 9.05$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.14 (s, 6H, Dur- $\text{CH}_3$ ), 2.25 (s, 9H, Dur- $\text{CH}_3$  und Tol- $\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 3H, Tol- $\text{CH}_3$ ), 6.69 – 6.71 (m, 2H, Ar- $\text{CH}$ ), 6.86 (s, 1H, Dur- $\text{CH}$ ), 7.02 – 7.04 (m, 2H, Ar- $\text{CH}$ ), 7.08 – 7.10 (m, 2H, Ar- $\text{CH}$ ), 7.17 – 7.22 (m, 2H, Ar- $\text{CH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 19.3$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 29.20$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 19.7 (s, Dur- $\text{CH}_3$ ), 20.3 (s, Dur- $\text{CH}_3$ ), 20.9 (s, Tol- $\text{CH}_3$ ), 21.1 (s, Dur- $\text{CH}_3$ ), 121.9 (s, Ar- $\text{CH}$ ), 124.7 (s,

Ar-CH), 129.3 (s, Ar-CH), 129.7 (s, Ar-CH), 131.7 (s, Dur-CH), 132.1 (s, Ar-C<sub>q</sub>), 133.5 (s, Ar-C<sub>q</sub>), 134.1 (s, Ar-C<sub>q</sub>), 135.6 (s, Ar-C<sub>q</sub>), 139.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.70 Hz, Ar-C<sub>q</sub>), 151.6 (s, C<sub>q</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 69.3 ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 11.5 ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2028, 1979, 1944 \text{ cm}^{-1}$ .

EA ber. (%) für C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>BF<sub>2</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P: C 63.95, H 6.23, N 4.81, gef.: C 63.20, H 6.63, N 4.30.

### Umsetzung von **71** mit (tBuN)<sub>2</sub>C zur Darstellung von **112**

100 mg (278 μmol) **71** wurden in Hexan (10 mL) gelöst und mit 42.8 mg (53.5 μL, 278 μmol) (tBuN)<sub>2</sub>C versetzt. Nach Rühren bei RT über Nacht wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (10 mL) extrahiert. Nach Kristallisation durch langsames Einengen der Hexanlösung und waschen mit Pentan konnte **112** als kristalliner farbloser Feststoff in 48% Ausbeute (68.0 mg 132 μmol) isoliert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.60 (d, 9H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 8.76 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.63 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.68 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.05 (s, 6H, Dur-CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 6H, Dur-CH<sub>3</sub>), 6.75 (s, 1H, Dur-CH) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 18.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 27.64 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.7 (s, Dur-CH<sub>3</sub>), 21.1 (s, Dur-CH<sub>3</sub>), 30.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53.5 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.42 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 61.8 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 0.80 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 130.8 (s, Dur-CH), 132.7 (s, Dur-C<sub>q</sub>), 133.8 (s, Dur-C<sub>q</sub>), 154.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10.49 Hz, C<sub>q</sub>), 216.4 (CO) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 65.7 ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.1 ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2022, 1954, 1936 \text{ cm}^{-1}$ .

EA ber. (%) für C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>FeBPO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: C 58.39, H 7.84 N 5.45, gef.: C 58.06, H 7.58, N 5.22.

### Umsetzung von **71** mit (Me<sub>3</sub>SiN)<sub>2</sub>C zur Darstellung von **115**

10.0 mg (27.8 μmol) **71** und 5.2 mg (6.3 μL, 27.8 μmol) (Me<sub>3</sub>SiN)<sub>2</sub>C wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) gelöst. Nach 3 h rühren bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt

und der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert. Nach Lagerung der Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten geeignete Einkristalle (**115**) für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 47.1$  ppm.

#### Umsetzung von **71** mit $(\text{DippN})_2\text{C}$

50.0 mg (139  $\mu\text{mol}$ ) **71** wurden in Toluol (10 mL) gelöst und 50.4 mg (139  $\mu\text{mol}$ )  $(\text{DippN})_2\text{C}$  in Toluol (10 mL) zugegeben und 1 h bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde der Rückstand mit Hexan (10 mL) gewaschen. Das Rohprodukt konnte als farbloser Feststoff in 53% Ausbeute (53.1 mg, 73.4  $\mu\text{mol}$ ) erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 69.3$  ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 12.8$  ppm.

**FT-IR** (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2020, 1967, 1938\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.1.2 Reaktivität gegenüber Chalkogenen

*Für die folgenden Reaktionen konnte kein analysenreines Produkt isoliert werden.*

#### Umsetzung von **71** mit IMe und $\text{S}_8$

20 mg (55.6  $\mu\text{mol}$ ) **71** wurden in Toluol (0.5 mL) gelöst und zunächst 5.9 mg (61.1  $\mu\text{mol}$ ) IMe hinzugegeben. Nach 1 h bei RT und Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach rot wurden *in situ* 3.6 mg (112  $\mu\text{mol}$ )  $\text{S}_8$  hinzugegeben. Nach 16 h rühren bei RT wurde abfiltriert und die Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz, Toluol):  $\delta = 75.4, 69.1, -6.7$  ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (162.0 MHz, Toluol):  $\delta = 38.2, 33.1$  ppm.

#### Umsetzung von **71** mit Selen

20 mg (55.6  $\mu\text{mol}$ ) **71** wurden in Toluol (0.5 mL) gelöst und 7.0 mg (88.6  $\mu\text{mol}$ ) Selen hinzugegeben. Nach 16 h bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Lösung abfiltriert und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert.



**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz, Toluol):  $\delta = 78.7$  ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162.0 MHz, Toluol):  $\delta = 38.3, 33.2$  ppm.

#### Umsetzung von **71** mit Tellur

20.0 mg (55.6  $\mu\text{mol}$ ) **71** wurden in Toluol (0.5 mL) gelöst und 10.0 mg (78.4  $\mu\text{mol}$ ) Tellur hinzugegeben. Nach heizen für 2 h bei 60 °C wurde die Lösung abfiltriert und bei –30 °C gelagert.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz, Toluol):  $\delta = 76.6, 67.5$  ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162.0 MHz, Toluol):  $\delta = 38.2, 33.1$  ppm.

#### 4.1.3 Reaktivität gegenüber Aziden

*Für die folgenden Reaktionen konnte kein analysenreines Produkt isoliert werden.*

#### Umsetzung von **71** mit Phenylazid

100 mg (278  $\mu\text{mol}$ ) **71** wurden in Hexan (10 mL) gelöst, 65.0 mg (556  $\mu\text{mol}$ ) Phenylazid in Hexan (10 mL) gelöst bei –78 °C hinzugegeben und für 1 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und die Lösung bei –30 °C gelagert.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz, Hexan):  $\delta = 161.1, 125.5, 26.6$  ppm.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162.0 MHz, Hexan):  $\delta = 40.0, 36.3, 24.2, 8.1$  ppm.

#### Umsetzung von **71** mit Mesitylazid

20.0 mg (55.6  $\mu\text{mol}$ ) **71** wurden in Benzol (0.5 mL) gelöst und 0.22 mL (111.2  $\mu\text{mol}$ ) einer 0.5M Mesitylazid-Lösung in Benzol hinzugegeben. Nach 1 h bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und die Lösung bei –30 °C gelagert.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (128.4 MHz, Benzol):  $\delta = 161.0, 124.3, 27.7$  ppm.

**Umsetzung von 71 mit 2,6-Dimesitylphenylazid**

20.0 mg (55.6  $\mu\text{mol}$ ) **71** und 38.6 mg (111.2  $\mu\text{mol}$ ) 2,6-Dimesitylphenylazid wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gelöst. Nach 2 h bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.1$  ppm.

**4.2 Reaktivität des Eisenbis(borylen)komplexes 72****4.2.1 Reaktivität gegenüber Carbodiimiden****Umsetzung von 72 mit DIC zur Darstellung von 138**

100 mg (220  $\mu\text{mol}$ ) **72** wurden in Hexan (20 mL) gelöst und 27.7 mg (34.0  $\mu\text{L}$ , 220  $\mu\text{mol}$ ) DIC hinzugegeben. Nach 1 h Rühren bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert. Das Produkt **138** konnte durch Lagerung der Lösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  als kristalliner farbloser Feststoff in 58% Ausbeute (75.1 mg, 129  $\mu\text{mol}$ ) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.48$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.63$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.53 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.15 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.63$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.12 (s, 6H, Dur- $\text{CH}_3$ ), 2.41 (s, 6H, Dur- $\text{CH}_3$ ), 2.82 (sept., 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.63$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.07 (sept., 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.63$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 6.81 (s, 1H, Dur- $\text{CH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.5$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 19.9 (Dur- $\text{CH}_3$ ), 20.5 (Dur- $\text{CH}_3$ ), 22.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 47.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 51.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 130.6 (Dur- $\text{CH}$ ), 131.9 (Dur- $\text{C}_q$ ), 133.1 (Dur- $\text{C}_q$ ), 215.6 (CO) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 51.7$  ( $\text{BN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$ ), 67.6 (BDur) ppm.

**FT-IR** (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2163\text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1997, 1936, 1912, 1885\text{ cm}^{-1}$ .

**Umsetzung von 72 mit DCC zur Darstellung von 139**

100 mg (220  $\mu\text{mol}$ ) **72** wurden in Hexan (20 mL) gelöst und 45.3 mg (220  $\mu\text{mol}$ ) DCC hinzugegeben. Nach 1 h Rühren bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert. Das Produkt **139** konnte durch

Lagerung der Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  als farbloser Feststoff in 31% Ausbeute (45 mg,  $68.0\text{ }\mu\text{mol}$ ) isoliert werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.56$  (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $0.67 - 1.62$  (m, 20H, Cy- $\text{CH}_2$ ),  $2.13$  (s, 6H, Dur- $\text{CH}_3$ ),  $2.47$  (s, 6H, Dur- $\text{CH}_3$ ),  $2.62 - 2.75$  (m, 1H, Cy- $\text{CH}$ ),  $3.70 - 3.83$  (m, 1H, Cy- $\text{CH}$ ),  $6.79$  (s, 1H, Dur- $\text{CH}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 51.5$  ( $\text{BN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$ ),  $68.1$  ( $\text{BDur}$ ) ppm.

**FT-IR** (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2148, 2130\text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1999, 1942, 1922\text{ cm}^{-1}$ .

### Umsetzung von **72** mit $(t\text{BuN})_2\text{C}$ zur Darstellung von **140–143**

$20.0\text{ mg}$  ( $43.9\text{ }\mu\text{mol}$ ) **72** und  $13.6\text{ mg}$  ( $17.0\text{ }\mu\text{L}$ ,  $88.2\text{ }\mu\text{mol}$ )  $(t\text{BuN})_2\text{C}$  wurden in Hexan ( $0.5\text{ mL}$ ) gelöst. Nach  $4\text{ h}$  rühren bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan ( $1\text{ mL}$ ) extrahiert und die Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Ein Zwischenprodukt **140** sowie zwei mögliche Produkte (**142** und **143**) konnten in Form von geeigneten Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse durch fraktionierte Kristallisation erhalten werden. Die Isolierung eines analysenreinen Produkts konnte nicht erreicht werden.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 45.3, 36.4$  ppm.

### Umsetzung von **72** mit $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{C}$ zur Darstellung von **144–146**

$20.0\text{ mg}$  ( $43.9\text{ }\mu\text{mol}$ ) **72** und  $16.4\text{ mg}$  ( $20.0\text{ }\mu\text{L}$ ,  $88.1\text{ }\mu\text{mol}$ )  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{C}$  wurden in Hexan ( $0.5\text{ mL}$ ) gelöst. Nach  $1\text{ d}$  bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan ( $1\text{ mL}$ ) extrahiert und die Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Zwei (**145** und **146**) der drei möglichen Produkte konnten in Form von geeigneten Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse durch fraktionierte Kristallisation erhalten werden, die Isolierung eines analysenreinen Produkts gelang nicht.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 46.2, 36.3, 27.1$  ppm.

### Umsetzung von **72** mit (*p*-TolN)<sub>2</sub>C

10.0 mg (22.0 μmol) **72** und 9.8 mg (44.0 μmol) (*p*-TolN)<sub>2</sub>C wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) gelöst. Nach 5 min bei RT konnten in den NMR-Spektren nur Zersetzung beobachtet werden.

### Umsetzung von **72** mit (DippN)<sub>2</sub>C zur Darstellung von **147**

20.0 mg (43.9 μmol) **72** und 32.0 mg (88.3 μmol) (DippN)<sub>2</sub>C wurden in Hexan (0.5 mL) gelöst. Nach 16 h bei 80 °C wurde die Reaktionslösung abfiltriert und bei –30 °C gelagert. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch nur **147** in Form von geeigneten Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Isolierung eines analysenreinen Produkts gelang nicht.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, Hexan): δ = 94.3, 91.1, 45.0, 25.5 ppm.

#### 4.2.1.1 Thermische Aktivierung von **138** und **139**

50.0 mg (75.6 μmol) **139** wurden in Hexan (10 mL) gelöst und über 4 h bei 60 °C geheizt. Die Lösung färbte sich von braun nach rot, wurde abfiltriert, unter vermindertem Druck eingengt und bei –30 °C gelagert. Das Produkt **148** konnte in Form von geeigneten Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Isolierung eines analysenreinen Produkts gelang nicht.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 42.2, 34.3 ppm.

50.0 mg (86.0 μmol) **138** wurden in Hexan (10 mL) gelöst und über 4 h bei 60 °C geheizt. Die Lösung färbte sich dunkelrot, wurde abfiltriert, unter vermindertem Druck eingengt und bei –30 °C gelagert. Die Produkte **149** und **150** konnten jeweils in Form von geeigneten Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Isolierung eines analysenreinen Produkts gelang nicht.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 42.3, 34.4 ppm (**149**), 52.1, 21.2 ppm (**150**).

#### 4.2.2 Reaktivität gegenüber Stickstoffbasen

##### Umsetzung von **72** mit Azobenzol

20.0 mg (43.9  $\mu\text{mol}$ ) **72** und 8.0 mg (43.9  $\mu\text{mol}$ ) Azobenzol wurden in Hexan (0.5 mL) gelöst und für 16 h bestrahlt. Nach Filtration wurde die Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Die Isolierung eines analysenreinen Produkts gelang nicht.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 43.3, 34.4$  ppm.

##### Umsetzung von **72** mit 2,2'-Bipyridin

20.0 mg (43.9  $\mu\text{mol}$ ) **72** und 6.9 mg (43.9  $\mu\text{mol}$ ) 2,2'-Bipyridin wurden in Hexan (0.5 mL) gelöst und für 3 h bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  geheizt. Nach Filtration wurde die Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Die Isolierung eines analysenreinen Produkts gelang nicht.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.3, 22.2, 20.1$  ppm.

##### Umsetzung von **72** mit Pyridazin zur Darstellung von **151**

20.0 mg (43.9  $\mu\text{mol}$ ) **72** und 3.5 mg (43.9  $\mu\text{mol}$ ) Pyridazin wurden in Hexan (0.5 mL) gelöst und für 3 h bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  geheizt. Nach Filtration wurde die Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Ein Produkt **151** konnte in Form von geeigneten Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Isolierung eines analysenreinen Produkts gelang nicht, weitere Produkte konnten nicht isoliert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 61.1, 54.3, 23.2$  ppm.

#### 4.3 Reaktivität des dinuklearen Eisentetrakis(borylen)komplexes **73**

##### 4.3.1 Umsetzungen mit Lewis-Basen

*Für die folgenden Umsetzungen konnte kein analysenreines Produkt isoliert werden.*

##### Umsetzung von **73** mit Methylisocyanid

10.0 mg (11.7  $\mu\text{mol}$ ) **73** wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) suspendiert und 1.0 mg (1.45  $\mu\text{L}$ , 23.4  $\mu\text{mol}$ ) Methylisocyanid hinzugegeben. Nach 2.5 h bei RT wurde abfiltriert und versucht ein Produkt zu kristallisieren, was allerdings nicht gelang.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 15.1$  ppm.

#### Umsetzung von **73** mit PMe<sub>3</sub>

20.0 mg (23.4  $\mu$ mol) **73** wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) suspendiert und 0.05 mL (485  $\mu$ mol) PMe<sub>3</sub> hinzugegeben. Nach 5 min wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und bei -30 °C gelagert.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 104.0, 88.7, 70.3, 51.1$  ppm.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 38.6, 33.3$  ppm.

### 4.3.2 Weitere Umsetzungen

#### Umsetzung von **73** mit Magnesium

Umsetzungen von 10.0 mg (11.7  $\mu$ mol) **73** und 0.6 mg (23.4  $\mu$ mol) Magnesium wurden einmal in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) und einmal in THF (0.5 mL) durchgeführt. Nach heizen für 16 h bei 60 °C konnte nur Zersetzung beobachtet werden.

#### Umsetzung von **73** mit DIC

10.0 mg (11.7  $\mu$ mol) **73** und 1.5 mg (1.8  $\mu$ L, 11.7  $\mu$ mol) DIC wurden in Toluol (0.5 mL) gelöst und bei 80 °C über 2 d geheizt. Die dunkelrote Suspension wurde abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Nach Extraktion mit Hexan (1 mL) und Lagerung der Hexanlösung bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, welche die Entstehung von **74** zeigen.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 84.4, 79.1$  ppm.

#### Umsetzung von **73** mit Bis(piperidyl)acetylen

10.0 mg (11.7  $\mu$ mol) **73** und 2.25 mg (11.7  $\mu$ mol) Bis(piperidyl)acetylen wurden in DCM (0.5 mL) gelöst. Thermische und photolytische Reaktionsbedingungen führten zu keiner Umsetzung.

## 4.4 Reaktivität des Eisentetraborokomplexes **74**

### 4.4.1 Umsetzung mit Lewis-Basen

#### Umsetzungen von **74** mit CAAC, IMes oder IMe

Je 5.0 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) **74** wurden mit 1.9 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) CAAC, 2.1 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) IMes bzw. 0.7 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) IMe in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gelöst. Thermische und photolytische Reaktionsbedingungen führten lediglich zur teilweisen Zersetzung der Carbenverbindungen, welche im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden konnte.

#### Umsetzung von **74** mit *LiPr*

5.0 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) **74** und 2.0 mg (13.5  $\mu\text{mol}$ ) *LiPr* wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gelöst. Nach 2 h RT konnten breite  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale zwischen  $\delta(^{11}\text{B}) = 90.3$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 70.1$  ppm detektiert werden. Nach weiteren 2 h bei RT konnte im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur noch Zersetzung detektiert werden.

#### Umsetzung von **74** mit Cyclohexylisocyanid

5.0 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) **74** und 1.5 mg (13.5  $\mu\text{mol}$ ) Cyclohexylisocyanid wurden in Hexan (0.5 mL) gelöst. Thermische und photolytische Reaktionsbedingungen führten zu keiner Umsetzung. Nach weiterer Zugabe von 5.0 mg (45.8  $\mu\text{mol}$ ) Cyclohexylisocyanid konnten im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum keine Signale mehr detektiert werden.

#### Umsetzung von **74** mit $\text{PMe}_3$

10.0 mg (13.5  $\mu\text{mol}$ ) **74** wurden in THF (0.5 mL) gelöst und 0.05 mL (879  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PMe}_3$  hinzugegeben. Thermische und photolytische Reaktionsbedingungen führten jedoch zu keiner Umsetzung.

#### 4.4.2 Reduktionsversuche

##### Umsetzung von **74** mit $\text{KC}_8$

10.0 mg (13.5  $\mu\text{mol}$ ) **74** und 4.0 mg (29.6  $\mu\text{mol}$ )  $\text{KC}_8$  wurden in Toluol (0.5 mL) gelöst. Nach 2 h bei 60 °C konnte in den NMR-Spektren keine Zersetzung detektiert werden.

##### Umsetzungen von **74** mit Mg(I)-Nacnac, Magnesium, Natriumsand, Kalium oder Lithiumsand

Je 5.0 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) **74** wurden mit 4.8 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) Mg(I)-Nacnac, 0.4 mg (16.4  $\mu\text{mol}$ ) Magnesium, 2.0 mg (87.0  $\mu\text{mol}$ ) Natriumsand, 2.0 mg (51.2  $\mu\text{mol}$ ) Kalium bzw. 2.0 mg (288  $\mu\text{mol}$ ) Lithiumsand in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gelöst. Nach 3 d bei 60 °C konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

5.0 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) **74** und 0.4 mg (17.4  $\mu\text{mol}$ ) Natriumsand wurden in THF (0.5 mL) gelöst. Nach 2 h RT konnte im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur noch Zersetzung beobachtet werden.

Je 5.0 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) **74** wurden mit 4.8 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) Mg(I)-Nacnac bzw. 0.4 mg (16.4  $\mu\text{mol}$ ) Magnesium in THF (0.5 mL) gelöst. Nach 3 d bei 60 °C konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

##### Umsetzung von **74** mit Natriumnaphthalid-THF-Lösung

10.0 mg (13.5  $\mu\text{mol}$ ) **74** wurden in THF (0.5 mL) gelöst und 0.14 mL (14.0  $\mu\text{mol}$ ) einer 0.1M Natriumnaphthalid-Lösung in THF bei -70 °C zugegeben. Nach 30 min rühren wurde die Lösung aufgetaut und es konnten keine Signale sowohl im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum als auch im ESR-Spektrum detektiert werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde der Rückstand mit Benzol (1 mL) extrahiert und mit Pentan überschichtet. Die Isolierung eines analysenreinen Produkts gelang nicht.



#### 4.4.3 Umsetzungen mit (Lewis-)Säuren

*Für die nachfolgenden Reaktionen konnte kein analysenreines Produkt isoliert werden.*

##### Umsetzung von **74** mit etherischer HCl-Lösung

5.0 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) **74** wurden in  $\text{Et}_2\text{O}$  (0.5 mL) gelöst und 0.05 mL (100  $\mu\text{mol}$ ) einer 2M etherischen HCl-Lösung hinzugegeben. Nach 30 min RT konnten im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum Signale bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 31.1$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 20.0$  ppm detektiert werden. Nach weiteren 3 h bei RT konnte in der gelben Lösung nur noch das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 20.0$  ppm detektiert werden.

##### Umsetzung von **74** mit einer $\text{BCl}_3$ -Hexan-Lösung

5.0 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) **74** wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gelöst und 0.1 mL (100  $\mu\text{mol}$ ) einer 1M  $\text{BCl}_3$ -Hexan-Lösung hinzugegeben. Nach heizen über 16 h bei 80 °C konnten im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zwei neue Signale bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 28.4$  ppm und  $\delta(^{11}\text{B}) = 25.5$  ppm, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten neue Signale bei  $\delta(^1\text{H}) = 2.34$  ppm,  $\delta(^1\text{H}) = 1.91$  ppm und  $\delta(^1\text{H}) = 0.17$  ppm detektiert werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde der Rückstand mit Benzol (0.5 mL) extrahiert, mit Hexan (0.5 mL) überschichtet und bei RT gelagert.

#### 4.4.4 Umsetzungen mit Stickstoffbasen

*Für die nachfolgenden Reaktionen konnten sowohl unter thermischen als auch photolytischen Bedingungen keine (vollständigen) Umsetzungen beobachtet werden.*

Gemische aus:

- 5.0 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) **74** und 1.2 mg (6.74  $\mu\text{mol}$ ) Azobenzol in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL).
- 10.0 mg (13.5  $\mu\text{mol}$ ) **74** und 2.1 mg (13.5  $\mu\text{mol}$ ) 2,2'-Bipyridin in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL).
- 10.0 mg (13.5  $\mu\text{mol}$ ) **74** und 1.1 mg (13.5  $\mu\text{mol}$ ) Pyridazin in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL).

#### 4.4.5 Weitere Umsetzungen

Für die nachfolgenden Reaktionen konnten sowohl unter thermischen (80 °C) als auch photolytischen Bedingungen keine Umsetzungen beobachtet werden.

Gemische aus:

- 10.0 mg (13.5  $\mu$ mol) **74** und 10.2 mg (13.5  $\mu$ mol) [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in Hexan (0.5 mL).
- 5.0 mg (6.74  $\mu$ mol) **74** und 1.9 mg (23.4  $\mu$ mol) Selen in Hexan (0.5 mL).
- 5.0 mg (6.74  $\mu$ mol) **74** und 1.9 mg (7.41  $\mu$ mol) S<sub>8</sub> in Hexan (0.5 mL).
- 10.0 mg (13.5  $\mu$ mol) **74** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL), bei –40 °C wurde die Argonatmosphäre mit 1.2 bar H<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgetauscht.
- 10.0 mg (13.5  $\mu$ mol) **74** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL), bei –40 °C wurde die Argonatmosphäre mit 1.2 bar CO-Atmosphäre ausgetauscht.
- 10.0 mg (13.5  $\mu$ mol) **74** und 1.7 mg (13.5  $\mu$ mol) DIC in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL).

#### 4.5 Synthese des CAAC-CO-stabilisierten Durylborylens **89**

1,50 g (2.55 mmol) **90** und 77.7 mg (11.2 mmol) Lithium-Sand wurden in Diethylether (100 mL) suspendiert und die Argonatmosphäre in drei *freeze-pump-thaw* Zyklen bei –78 °C mit 1 bar CO-Gas ausgetauscht. Die Reaktionslösung wurde nach 4 h rühren bei RT abfiltriert, alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol (10 mL) extrahiert. Nach Kristallisation konnte **89** als orangefarbener Feststoff in 70% Ausbeute (815 mg, 1.78 mmol) erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.08 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.62 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.55 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.62 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.70 (s, 2H, CAAC-CH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.54 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.13 (sept., <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.62 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.98 (s, 1H, Dur-CH), 7.19 – 7.31 (m, 3H, Ar-CH) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –13.5 ppm.

## 4.6 Reaktivität des CAAC-CO-stabilisierten Durylborylens **89**

### 4.6.1 Reaktivität gegenüber Organolithium- und -kaliumverbindungen

#### Synthese des Phenyl-substituierten Alkylidenborans **157**

100 mg (219  $\mu\text{mol}$ ) **89** wurden in Benzol (20 mL) gelöst und 40.4 mg (481  $\mu\text{mol}$ ) Phenyllithium hinzugegeben. Nach 3 h rühren bei RT wurde die Lösung *in situ* mit 79.3 mg (483  $\mu\text{mol}$ ) MeOTf versetzt. Nach 2 h rühren bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und das Produkt **157** durch Kristallisation bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  als roter Feststoff (63.8 mg, 116  $\mu\text{mol}$ , 53 %) isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.02$  (s, 6H, CAAC- $\text{CH}_3$ ), 1.25 (s, 6H, CAAC- $\text{CH}_3$ ), 1.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.63$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.59 – 1.67 (m, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.17 (s, 6H, Dur- $\text{CH}_3$ ), 2.42 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.47 (s, 6H, Dur- $\text{CH}_3$ ), 3.24 (sept.,  $^3J_{\text{HH}} = 6.63$  Hz, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.72 – 6.75 (m, 1H, Ar- $\text{CH}$ ), 6.78 (s, 1H, Ar- $\text{CH}$ ), 6.83 – 6.89 (m, 4H, Ar- $\text{CH}$ ), 7.08 (s, 3H, Ar- $\text{CH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.0$  (Dur- $\text{CH}_3$ ), 23.0 (Dur- $\text{CH}_3$ ), 24.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.3 (CAAC- $\text{CH}_3$ ), 29.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.3 (CAAC- $\text{CH}_3$ ), 51.6 (CAAC- $\text{C}_q$ ), 55.3 (CAAC- $\text{CH}_2$ ), 57.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 72.8 (CAAC- $\text{C}_q$ ), 124.0 (Dipp- $\text{CH}$ ), 125.2 (Ar- $\text{CH}$ ), 126.1 (Ar- $\text{CH}$ ), 129.1 (Ar- $\text{CH}$ ), 129.4 (Dur- $\text{CH}$ ), 131.8 (Dur- $\text{C}_q$ ), 138.3 (Dur- $\text{C}_q$ ), 138.8 (Dipp- $\text{C}_q$ ), 144.1 (Ar- $\text{C}_q$ ), 146.4 (Dipp- $\text{C}_q$ ), 194.6 (CAAC- $\text{C}_q$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 19.0$  ppm.

**HRMS (LIFDI)** [ $\text{C}_{36}\text{H}_{53}\text{BNO}$ ] m/z ber.: 549.4136; gef.: 549.4141.

**HRMS (ASAP)** [ $\text{C}_{36}\text{H}_{53}\text{BNO}$ ] m/z ber.: 550.4215; gef.: 550.4210.

**FT-IR** (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{BC}) = 1331, 1312\text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}(\text{COC}) = 1169, 1135\text{ cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 497\text{ nm}$ .

#### Synthese des Phenyl-substituierten Boraketons **158**

30.0 mg (65.6  $\mu\text{mol}$ ) **89** wurden in Benzol (0.5 mL) gelöst und 12.1 mg (144  $\mu\text{mol}$ ) Phenyllithium hinzugegeben. Nach 3 h rühren bei RT wurde die Lösung *in situ* mit 20.1 mg (146  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$  umgesetzt. Nach 2 h rühren bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (3x je 1 mL) gewaschen, in THF (1 mL) gelöst und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Produkt **158** konnte als orangefarbener Feststoff (12.6 mg, 23.6  $\mu\text{mol}$ , 36 %) isoliert werden.

Aufgrund von Überlagerungen einiger Signale werden im Folgenden zwei  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in unterschiedlichen deuterierten Lösungsmitteln angegeben.

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.03$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.28$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.19 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.84$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.28 (s, 3H, CAAC- $\text{CH}_3$ ) 1.37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.39$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.43 (s, 3H, CAAC- $\text{CH}_3$ ), 1.64 (s, 3H, CAAC- $\text{CH}_3$ ), 1.78 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.79$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.01 – 2.50 (12H, Dur- $\text{CH}_3$ ), 2.63 (sept.,  $^3J_{\text{HH}} = 6.28$  Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.10 (sept.,  $^3J_{\text{HH}} = 6.84$  Hz 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.06 (q,  $^1J_{\text{BH}} = 74.84$  Hz, BH), 6.66 (s, 1H, Dur-CH), 6.97 – 7.11 (m, 4H, Ar-CH), 7.20 – 7.21 (m, 2H, Ar-CH), 7.29 – 7.38 (m, 2H, Ar-CH) ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz, THF- $d_8$ , 283 K):  $\delta = 1.02$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.65$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.16 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.50$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22 (s, 3H, CAAC- $(\text{CH}_3)_2$ ), 1.28 (s, 3H, CAAC- $(\text{CH}_3)_2$ ) 1.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.30$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.43 (s, 3H, CAAC- $(\text{CH}_3)_2$ ), 1.71 (s, 3H, CAAC- $(\text{CH}_3)_2$ ), 1.85 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.05$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.00 – 2.15 (12H, Dur- $\text{CH}_3$ ), 2.63 (sept., 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.18 (sept., 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.06 (q,  $^1J_{\text{BH}} = 72.33$  Hz, BH), 6.58 (s, 1H, Dur-CH), 6.90 – 7.00 (m, 4H, Ar-CH), 7.19 – 7.20 (m, 2H, Ar-CH), 7.24 – 7.27 (m, 1H, Ar-CH), 7.36 – 7.37 (m, 1H, Ar-CH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 26.4$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 27.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 28.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 28.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 29.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 30.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 30.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 31.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 54.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 55.0 (s, CAAC- $\text{C}_q$ ), 78.1 (s, CAAC- $\text{C}_q$ ), 125.5 (s, Ar-CH), 126.0 (s, Ar-CH), 126.9 (s, Ar-CH), 127.6 (s, Ar-CH), 128.8 (s,  $\text{C}_q$ ), 129.0 (s, Ar-CH), 129.5 (s, Ar-CH), 129.7 (s, Ar-CH) 137.0 (s,  $\text{C}_q$ ) 145.3 (s,  $\text{C}_q$ ), 147.1 (s,  $\text{C}_q$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -14.9$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 76.46$  Hz, BH) ppm.

HRMS (LIFDI) [ $\text{C}_{37}\text{H}_{51}\text{BNO}$ ] m/z ber.: 535.3974; gef.: 535.3980.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{BH}) = 2367$   $\text{cm}^{-1}$ .

### Synthese des Benzyl-substituierten Alkylidenborans **160**

100 mg (219  $\mu\text{mol}$ ) **89** in Benzol (20 mL) gelöst und 57.0 mg (437  $\mu\text{mol}$ ) Benzylkalium hinzugegeben. Nach 3 h rühren bei RT wurde die Lösung *in situ* mit 72.6 mg (442  $\mu\text{mol}$ ) MeOTf versetzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und bei  $-30$  °C gelagert. Geeignete Einkristalle (**160**) zur Röntgenstrukturanalyse konnten gewonnen werden, jedoch kein analysenreines Produkt isoliert werden.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 17.1$  ppm.

### Umsetzung von **89** mit Lithiumdimethylamid und Methyltriflat

30.0 mg (65.6  $\mu$ mol) **89** wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) gelöst und 9.0 mg (176  $\mu$ mol) Lithiumdimethylamid hinzugegeben. Nach 3 h rühren bei RT wurde die Lösung *in situ* mit 30.0 mg (183  $\mu$ mol) MeOTf versetzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und bei –30 °C gelagert. Ein analysenreines Produkt konnte nicht isoliert werden.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 19.4$  ppm.

### Synthese des Methyl-substituierten Alkylidenborans **162**

30.0 mg (65.6  $\mu$ mol) **89** wurden in THF (0.5 mL) gelöst und 5.0 mg (228  $\mu$ mol) Methyllithium hinzugegeben. Nach 2 h rühren bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und 44.0 mg (268  $\mu$ mol) MeOTf in Benzol (0.5 mL) hinzugegeben. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und bei –30 °C gelagert. Geeignete Einkristalle (**162**) zur Röntgenstrukturanalyse konnten gewonnen werden, jedoch kein analysenreines Produkt isoliert werden.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, Benzol):  $\delta = 17.1$  ppm.

Weitere Umsetzungen von 30.0 mg (65.6  $\mu$ mol) **89** wurden mit verschiedenen Organolithiumverbindungen durchgeführt (**Tabelle 4**), es konnten jedoch keine analysenreinen Produkte isoliert werden.

**Tabelle 4:** Umsetzungen von **89** mit verschiedenen Organolithiumverbindungen.

Reaktant	Bedingungen	Beobachtungen
Duryllithium	THF, 80 °C, 16 h	Zersetzung
Mesityllithium	THF, 80 °C, 16 h	Zersetzung
nButyllithium	Hexan/THF, 80 °C, 16 h	Zersetzung
Neopentyllithium	THF, 80 °C, 16 h	keine Umsetzung

#### 4.6.2 Reaktivität gegenüber DMAP

30 mg (65.6  $\mu\text{mol}$ ) **89** wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gelöst und 8.0 mg (65.6  $\mu\text{mol}$ ) DMAP hinzugegeben. Nach 16 h Photolyse wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Benzol (1 mL) extrahiert und es konnte ein Produkt **163** durch Kristallisation in Form von geeigneten Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = silent.

**HRMS (LIFDI)** [ $\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{BN}_3$ ]  $m/z$  ber.: 551.4405; gef.: 551.4398.

**UV-Vis:**  $\lambda_{\text{max}}$  = 397, 651 nm.

#### 4.6.3 Reaktivität gegenüber Carbenen

##### Umsetzung von **89** mit *i*Pr zur Darstellung von **164**

20.0 mg (43.7  $\mu\text{mol}$ ) **89** wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gelöst und 6.7 mg (43.7  $\mu\text{mol}$ ) *i*Pr hinzugegeben. Nach 16 h Photolyse färbte sich die Lösung orangerot und es wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (1 mL) extrahiert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Hauptprodukt **164** konnte in Form von geeigneten Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Die Isolierung eines analysenreinen Produkts konnte nicht erzielt werden.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 12.2 ppm.

##### Umsetzung von **89** mit IMes

10.0 mg (21.9  $\mu\text{mol}$ ) **89** wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gelöst und 6.7 mg (21.9  $\mu\text{mol}$ ) IMes hinzugegeben und photolytisch umgesetzt (16 h).

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 92.2, 73.3 ppm.

#### 4.6.4 Reaktivität gegenüber Trialkylphosphanen

Für die nachfolgenden Reaktionen konnte kein analysenreines Produkt isoliert werden.

##### Umsetzung von **89** mit PMe<sub>3</sub> zur Darstellung von **165**

30 mg (65.6 μmol) **89** wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) gelöst und 0.1 mL (74.8 mg, 970 μmol) PMe<sub>3</sub> hinzugegeben. Nach 16 h Photolyse wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und es konnte ein Produkt **165** bei –30 °C in Form von Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse kristallisiert werden.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.4, 3.3 ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 31.0, –26.6, –49.0 ppm.

##### Umsetzung von **89** mit P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub>

30.0 mg (65.6 μmol) **89** und 23.2 mg (72.1 μmol) P(CH<sub>2</sub>Cy)<sub>3</sub> wurden in Benzol (0.5 mL) gelöst und 16 h photolytisch umgesetzt.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 92.2, 73.3 ppm.

#### 4.6.5 Reaktivität gegenüber Trifluorophosphan

Je 10 mg (21.9 μmol) **89** wurden in Hexan, Benzol oder Toluol (je 0.5 mL) gelöst und mit je 10 mbar einkondensiertem PF<sub>3</sub>-Gas bei –196 °C versetzt. Nach Photolyse über 16 h wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, die Rückstände jeweils mit Hexan (1 mL) extrahiert und die Lösungen bei –30 °C zur Kristallisation gelagert. Ein analysenreines Produkt konnte nicht isoliert werden.

**Tabelle 5:** Umsetzungen von **89** mit PF<sub>3</sub> in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	<sup>11</sup> B-NMR- Resonanzen [ppm]	<sup>19</sup> F-NMR- Resonanzen [ppm]	<sup>31</sup> P-NMR- Resonanzen [ppm]
Hexan	–14.1	–62.2	106.0
Benzol	27.3, 5.2	–65.1	147.1, 116.3
Toluol	27.2	–63.4	146.3

#### 4.6.6 Reaktivität gegenüber Aziden

##### Umsetzung von **89** mit Mesitylazid zur Darstellung von (CAAC)(Dur)B(N<sub>3</sub>Mes) (**169**)

100 mg (219  $\mu$ mol) **89** wurden in Benzol (20 mL) gelöst und 77.0 mg (481  $\mu$ mol) Mesitylazid in Benzol (10 mL) zugegeben. Nach 3 h Photolyse wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Benzol (1 mL) extrahiert und mit Hexan (1 mL) überschichtet. Das Produkt **169** konnte durch Kristallisation bei RT als rotbrauner Feststoff in 60% Ausbeute (77.6 mg, 131  $\mu$ mol) isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.92 (s, 6H, CAAC-CH<sub>3</sub>), 1.17 (s, 6H, CAAC-CH<sub>3</sub>), 1.26 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.59 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.58 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.90 (s, 6H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 3H, Mes-CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6H, Dur-CH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 6H, Dur-CH<sub>3</sub>), 2.77 (sept., 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.67 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.58 Hz, 2H, Mes-CH), 6.92 (s, Dur-CH), 7.12 – 7.13 (m, 2H, Dipp-CH), 7.19 – 7.22 (m, Dipp-CH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 18.2 (Mes-CH<sub>3</sub>), 20.4 (Dur-CH<sub>3</sub>), 21.0 (Mes-CH<sub>3</sub>), 22.0 (Dur-CH<sub>3</sub>), 24.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.1 (CAAC-CH<sub>3</sub>), 28.8 (CAAC-CH<sub>3</sub>), 29.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 51.9 (CH<sub>2</sub>), 51.9 (CAAC-C<sub>q</sub>), 77.1 (CAAC-C<sub>q</sub>), 125.0 (Dipp-CH), 128.79 (Dipp-CH), 128.82 (Mes-CH), 130.4 (Dur-C<sub>q</sub>), 130.5 (Dur-CH), 132.3 (Mes-C<sub>q</sub>), 132.7 (Dur-C<sub>q</sub>), 134.7 (Dipp-C<sub>q</sub>), 136.5 (Dur-C<sub>q</sub>), 144.1 (Dipp-C<sub>q</sub>), 149.7 (Mes-C<sub>q</sub>), 210.9 (CAAC-C<sub>q</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 16.1 (s) ppm.

**HRMS (LIFDI)** [C<sub>39</sub>H<sub>59</sub>BN<sub>4</sub>] m/z ber.: 590.4514; gef.: 590.4508.

##### Umsetzung von **89** mit Phenylazid zur Darstellung des Aminoborans **171**

100 mg (219  $\mu$ mol) **89** wurden in Toluol (20 mL) gelöst und 57.3 mg (481  $\mu$ mol) Phenylazid zugegeben. Nach 3 h Photolyse und 16 h rühren bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit THF (1 mL) extrahiert und mit Hexan (1 mL) überschichtet. Das Produkt **171** konnte nach Kristallisation als farbloser Feststoff in 49% Ausbeute (56.0 mg, 107  $\mu$ mol) isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.95 (s, 6H, CAAC-CH<sub>3</sub>), 1.02 (s, 6H, CAAC-CH<sub>3</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.79 Hz, 6H, CH((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.83 Hz, 6H, CH((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 2.07 (s, 6H, Dur-CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 6H, Dur-CH<sub>3</sub>), 3.73 (sept., 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.61 – 6.64 (m, 1H,



Ar-CH), 6.75 – 6.78 (m, 2H, Ar-CH), 6.88 (s, 1H, Ar-CH), 7.11 – 7.14 (m, 4H, Ar-CH), 7.23 – 7.26 (m, 1H, Ar-CH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 19.9 (Dur-CH<sub>3</sub>), 24.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.9 (CAAC-CH<sub>3</sub>), 28.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.0 (CAAC-CH<sub>3</sub>), 53.0 (CH<sub>2</sub>), 56.3 (CAAC-C<sub>q</sub>), 72.9 (CAAC-C<sub>q</sub>), 123.9 (Ar-CH), 124.1 (Dipp-CH), 125.7 (Ar-C<sub>q</sub>), 126.0 (Ar-CH), 126.9 (Ar-CH), 131.7 (Dur-CH), 133.7 (Dur-C<sub>q</sub>), 134.8 (Dur-C<sub>q</sub>), 145.0 (Dipp-C<sub>q</sub>), 145.1 (Ar-C<sub>q</sub>), 149.4 (Ar-C<sub>q</sub>) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 41.9 ppm.

FT-IR (Festkörper)  $\tilde{\nu}(\text{BN})$  = 1455  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}(\text{CN})$  = 1597  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (LIFDI) [ $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{BN}_2$ ] m/z ber.: 521.4062; gef.: 521.4053.

HRMS (ASAP) [ $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{BN}_2$ ] m/z ber.: 521.4062; gef.: 521.4065.

Weitere photolytische Umsetzungen von 30.0 mg (65.6  $\mu\text{mol}$ ) **89** erfolgte mit verschiedenen Aziden in Benzol (**Tabelle 6**). Nach Photolyse wurden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Es konnten keine analysenreinen Produkte isoliert werden.

**Tabelle 6:** Umsetzungen von **89** mit verschiedenen Aziden.

Azid	Bedingungen	$^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen [ppm]
Trimethylsilylazid	Benzol, $h\nu$ , 16 h	$\delta(^{11}\text{B})$ = 32.0, 0.1
<i>Ortho</i> -dibromo- <i>para</i> -tolylazid	Benzol, $h\nu$ , 16 h	$\delta(^{11}\text{B})$ = 16.0, 0.2
Diisopropylphenylazid	Benzol, $h\nu$ , 16 h	$\delta(^{11}\text{B})$ = 92.2, 73.3, 16.0, -2.1
1,5-diazidonaphthalin	Benzol, $h\nu$ , 72 h	$\delta(^{11}\text{B})$ = 16.1, -13.3

#### 4.6.7 Reaktivität gegenüber Chalkogenen

##### Umsetzung von **89** mit Schwefel

30.0 mg (65.6  $\mu$ mol) **89** wurden in Benzol (0.5 mL) gelöst und 2.1 mg (8.19  $\mu$ mol) S<sub>8</sub> hinzugegeben. Die Lösung wurde über 16 h bestrahlt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und es konnten bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  geeignete Einkristalle (**172**) zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Isolierung eines analysenreinen Produkts gelang nicht.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 63.3$  ppm.

##### Umsetzung von **89** mit Selen

30.0 mg (65.6  $\mu$ mol) **89** wurden in Benzol (0.5 mL) gelöst und 5.2 mg (65.6  $\mu$ mol) Selen hinzugegeben. Die Lösung wurde 5 h bestrahlt.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 92.2, 73.3$  ppm.

#### 4.6.8 Reaktivität gegenüber Dimethylsulfid

30.0 mg (65.6  $\mu$ mol) **89** wurden in Benzol (0.5 mL) gelöst und 0.2 mL (0.17 g, 2.74 mmol) SMe<sub>2</sub> hinzugegeben. Nach 16 h Photolyse wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Ein analysenreines Produkt konnte nicht isoliert werden.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, Benzol):  $\delta = 75.4, 68.1$  ppm.

#### 4.6.9 Reaktivität gegenüber Silylenen

*Für die nachfolgenden Reaktionen konnte kein analysenreines Produkt erhalten werden.*

##### Umsetzung von **89** mit **173**

10.0 mg (21.9  $\mu$ mol) **89** wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) gelöst und 19.2 mg (65.6  $\mu$ mol) *N*-Mesithyl cyclisches Silylen (**173**) hinzugegeben. Nach 16 h Photolyse wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Benzol (0.5 mL) extrahiert und mit Hexan (0.5 mL) überschichtet.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 92.2, 73.3, 0.8$  ppm.

#### Umsetzung von **89** mit **174**

10.0 mg (21.9  $\mu\text{mol}$ ) **89** wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gelöst und 6.4 mg (21.9  $\mu\text{mol}$ ) *N-ortho-Xylyl* cyclisches Silylen (**174**) hinzugegeben. Nach 16 h Photolyse wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 92.2, 73.3$  ppm.

#### Umsetzung von **89** mit **175**

30.0 mg (65.6  $\mu\text{mol}$ ) **89** und 28.5 mg (65.6  $\mu\text{mol}$ ) Bis(amidinato)silylen (**175**) wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gelöst und über 16 h bestrahlt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 92.2, 73.3, 10.0$  ppm.

#### Umsetzung von **89** mit **176**

30.0 mg (65.6  $\mu\text{mol}$ ) **89** und 31.6 mg (65.6  $\mu\text{mol}$ ) Bis(guanidinato)silylen (**176**) wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gelöst und über 16 h bestrahlt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde der Rückstand mit Hexan (1 mL) extrahiert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 92.2, 73.3, -30.3$  (t,  $^1J_{\text{BH}} = 84.70$  Hz) ppm.

#### 4.6.10 Reaktivität gegenüber Oxidationsmitteln

*Für folgende Reaktionen konnte kein analysenreines Produkt isoliert werden.*

20.0 mg (43.7  $\mu\text{mol}$ ) **89** wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.5 mL) gelöst und 6.8 mg (43.7  $\mu\text{mol}$ ) TEMPO bzw. 5.1 mg (43.7  $\mu\text{mol}$ ) NMNO hinzugegeben und über 16 h photolytisch behandelt.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 92.2, 73.3, -5.5$  ppm. (TEMPO)

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 92.2, 73.3, 17.1, 0$  ppm. (NMNO)

#### 4.6.11 Reaktivität gegenüber Gasen

Für die nachfolgenden Reaktionen wurden jeweils 30.0 mg (65.6  $\mu$ mol) **89** mit verschiedenen Gasen umgesetzt (**Tabelle 7**). Nach Photolyse wurden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand jeweils mit Hexan (1 mL) extrahiert und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert, wobei keine analysenreinen Produkte isoliert werden konnten.

**Tabelle 7:** Umsetzungen von **89** mit verschiedenen Gasen.

Gase	Bedingungen	$^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen [ppm]
Stickstoffmonoxid	$\text{C}_6\text{D}_6$ , $h\nu$ , 16 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 33.1, 2.0$
Sauerstoff	$\text{C}_6\text{D}_6$ , $h\nu$ , 16 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 30.1, 2.0$
Acetylen	$\text{C}_6\text{D}_6$ , $h\nu$ , 16 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 30.2, 2.1$
Wasserstoff	$\text{C}_6\text{D}_6$ , $h\nu$ , 16 h	$\delta(^{11}\text{B}) = 92.2, 73.3, -3.1, -9.4$

## VI Verbindungsverzeichnis

- |    |  |    |   |
|----|--|----|---|
| 1  | [W(CO) <sub>6</sub> ]  | 30 | (HC) <sub>2</sub> BF  |
| 2  | [(CO) <sub>5</sub> W{C(OLi)(Ph)}]  | 31 | (Me <sub>3</sub> SiC) <sub>2</sub> B(SiPh <sub>3</sub> )  |
| 3  | [(CO) <sub>5</sub> W{C(OCH <sub>3</sub> )(Ph)}]                                | 32 | K[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me)Mn(CO) <sub>2</sub> (H)]                                |
| 4  | [Np <sub>3</sub> TaCl <sub>2</sub> ]   | 33 | K[(Cp* <sup>*</sup> Mn(CO) <sub>2</sub> (H)]  |
| 5  | [Np <sub>5</sub> Ta]   | 34 | [μ-BNMe <sub>2</sub> {(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Mn(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>   |
| 6  | [Np <sub>3</sub> Ta{C(H)( <i>t</i> Bu)}]                                       | 35 | [μ-BNMe <sub>2</sub> {(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me)Mn(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> |
| 7  | SIPh <sub>2</sub>  | 36 | [μ-B <i>t</i> Bu{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me)Mn(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>      |
| 8  | (SIPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>  | 37 | [μ-BCl{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me)Mn(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>                |
| 9  | (SI( <i>p</i> -Tol) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                                | 38 | [μ-BNH <i>t</i> Bu{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me)Mn(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>    |
| 10 | SIPh <sub>2</sub> =SI( <i>p</i> -Tol) <sub>2</sub>                             | 39 | [μ-BNPh{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me)Mn(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>               |
| 11 | Dibenzotetraazafulvalen (a=Me, b=Et, c= <i>t</i> Bu, d=Np)                     | 40 | [μ-BOH{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me)Mn(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>                |
| 12 | <i>N,N'</i> -Diphenyl-benzimidazol-2-yliden (a=Me, b=Et, c= <i>t</i> Bu, d=Np) | 41 | [μ-BOMe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me)Mn(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>               |
| 13 | [Hg(IPh) <sub>2</sub> ]  | 42 | [μ-BOEt{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me)Mn(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>               |
| 14 | [(CO) <sub>5</sub> Cr(IMe)]  | 43 | [μ-BO <i>i</i> Pr{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me)Mn(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>     |
| 15 | IAd  | 44 | [μ-BBr{Mn(CO) <sub>5</sub> }] <sub>2</sub>  |
| 16 | [(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO)Ru(Cl)(Ph)]                              | 45 | [μ-BCl{Mn(CO) <sub>5</sub> }] <sub>2</sub>  |
| 17 | [(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO)Ru(Cl)(Vi)]                              | 46 | [μ-BF{(Cp)Ru(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>   |
| 18 | [(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO)Os(Cl)(Ph)]                              | 47 | [μ-BCl{(Cp)Fe(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>  |
| 19 | [(PPh <sub>3</sub> )(CO)Ru{B(mt) <sub>3</sub> }]                               | 48 | Na <sub>2</sub> [Cr(CO) <sub>5</sub> ]  |
| 20 | [(PPh <sub>3</sub> )(CO)Os{B(mt) <sub>3</sub> }]                               | 49 | Na <sub>2</sub> [W(CO) <sub>5</sub> ]   |
| 21 | [(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> RhCl]  | 50 | [(CO) <sub>5</sub> Cr{BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]  |
| 22 | [(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Rh(BCat) <sub>2</sub> Cl]                    | 51 | [(CO) <sub>5</sub> Cr{BSi(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]   |
| 23 | [CpFe(CO) <sub>2</sub> (BCl <sub>2</sub> )]                                    | 52 | [(CO) <sub>5</sub> Mo{BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]  |
| 24 | [CpFe(CO) <sub>2</sub> {BCl <sub>2</sub> (NC <sub>6</sub> H <sub>7</sub> )}]   | 53 | [(CO) <sub>5</sub> W{BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]   |
| 25 | <i>cyclo</i> -[(DippN) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> BLi]       | 54 | K <sub>2</sub> [Fe(CO) <sub>4</sub> ]   |
| 26 | <i>cyclo</i> -[(DippN) <sub>2</sub> (CH) <sub>2</sub> BLi]                     | 55 | [(CO) <sub>4</sub> Fe{B(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )}]                                  |
| 27 | BF   | 56 | [CpFe(CO) <sub>2</sub> (BMesBr)]  |
| 28 | BSiPh <sub>3</sub>   | 57 | [CpFe(CO) <sub>2</sub> (BMes)][BAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> ]  |
| 29 | B(SiPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | 58 | [μ-B <i>t</i> Bu{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Mn(CO) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>        |
|    |  | 59 | [CpMn(CO) <sub>2</sub> (B <i>t</i> Bu)]   |

- |           |  |            |   |
|-----------|--|------------|---|
| <b>60</b> | [CpMn(CO) <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> )]  | <b>93</b>  | (CAAC)(4-MePyr)BDur   |
| <b>61</b> | [(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ru(H)(Cl)(η <sup>2</sup> -H <sub>2</sub> )]                          | <b>94</b>  | (CAAC)(CN <i>t</i> Bu)BDur  |
| <b>62</b> | [(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ru(H)(Cl)(BMes)]   | <b>95</b>  | CAAC-Dur-1,3-azaborepin   |
| <b>63</b> | [RhCl(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>  | <b>96</b>  | (CAAC)(κ <sup>1</sup> -N <sub>2</sub> )BDur   |
| <b>64</b> | [Rh <sub>4</sub> {μ-BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }(μ-Cl) <sub>4</sub> (μ-CO)(CO) <sub>4</sub> ] | <b>97</b>  | [(CAAC)B(Dur)] <sub>2</sub> (μ <sup>2</sup> -N <sub>2</sub> )   |
| <b>65</b> | [(Cp*)Ir(CO) <sub>2</sub> ]  | <b>98</b>  | (CAAC)BTipp   |
| <b>66</b> | [(Cp*)Ir(CO){BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]  | <b>99</b>  | K[(CAAC)(κ <sup>1</sup> -N <sub>2</sub> )BTipp]   |
| <b>67</b> | [(Cp*)Ir{BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>   | <b>100</b> | K <sub>2</sub> [(CAAC)(μ <sup>2</sup> -N <sub>2</sub> )BTipp] <sub>2</sub>                                |
| <b>68</b> | K[(PMe <sub>3</sub> )(CO) <sub>3</sub> Fe(SiMe <sub>3</sub> )]   | <b>101</b> | [CpMn(CO) <sub>2</sub> B( <i>t</i> Bu)C(NCy) <sub>2</sub> ]   |
| <b>69</b> | [(PMe <sub>3</sub> )(CO) <sub>3</sub> Fe(BClDur)]  | <b>102</b> | [CpMn(CO) <sub>2</sub> C{N(Cy)B( <i>t</i> Bu)N(Cy)}]  |
| <b>70</b> | [(PMe <sub>3</sub> )(CO) <sub>3</sub> Fe(BBrDur)]  | <b>103</b> | [CpFe(CO) <sub>2</sub> BNCy <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>   |
| <b>71</b> | [(PMe <sub>3</sub> )(CO) <sub>3</sub> Fe(BDur)]  | <b>104</b> | [CpFe(CO) <sub>2</sub> B(NCy) <sub>2</sub> {(NCy) <sub>2</sub> C}] <sup>+</sup>                           |
| <b>72</b> | [(CO) <sub>3</sub> Fe(BDur){BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]                                     | <b>105</b> | [CpFe(CO) <sub>2</sub> C{(NCy) <sub>2</sub> (BNCy <sub>2</sub> )}] <sup>+</sup>                           |
| <b>73</b> | [(CO) <sub>2</sub> Fe(BDur){BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>                        | <b>106</b> | [CpFe(CO) <sub>2</sub> C(NCy) <sub>2</sub> B-(NCy) <sub>2</sub> CNCy <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>          |
| <b>74</b> | [(CO) <sub>2</sub> Fe(BDur) <sub>2</sub> {BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>          | <b>107</b> | [(PMe <sub>3</sub> )Fe(CO) <sub>3</sub> C(NiPr) <sub>2</sub> B-(NiPr) <sub>2</sub> CDur]                  |
| <b>75</b> | ( <sup>Cy</sup> CAAC)BBr <sub>3</sub>  | <b>108</b> | [(PMe <sub>3</sub> )Fe(CO) <sub>3</sub> C(NCy) <sub>2</sub> B-(NCy) <sub>2</sub> CDur]                    |
| <b>76</b> | ( <sup>Cy</sup> CAAC) <sub>2</sub> BH  | <b>109</b> | [(PMe <sub>3</sub> )Fe(CO) <sub>3</sub> {κ <sup>2</sup> -B,C-B(Dur)C(NiPr) <sub>2</sub> }]                |
| <b>77</b> | Li[(4,4'-Me <sub>2</sub> -1,3-oxazol) <sub>2</sub> BClPh]  | <b>110</b> | [(PMe <sub>3</sub> )Fe(CO) <sub>3</sub> {κ <sup>2</sup> -B,C-B(Dur)C(NCy) <sub>2</sub> }]                 |
| <b>78</b> | (3,4,4'-Me <sub>3</sub> -1,3-oxazol) <sub>2</sub> BPh  | <b>111</b> | [(PMe <sub>3</sub> )Fe(CO) <sub>3</sub> {κ <sup>2</sup> -B,C-B(Dur)C( <i>Np</i> Tol) <sub>2</sub> }]      |
| <b>79</b> | ( <sup>Cy</sup> CAAC)BCl <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }                            | <b>112</b> | [(PMe <sub>3</sub> )Fe(CO) <sub>3</sub> {κ <sup>2</sup> -B,C-B(Dur)C( <i>Nt</i> Bu) <sub>2</sub> }]       |
| <b>80</b> | ( <sup>Cy</sup> CAAC)BCl{N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }  | <b>113</b> | [(PMe <sub>3</sub> )Fe(CO) <sub>3</sub> {κ <sup>2</sup> -B,C-B(Dur)C(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] |
| <b>81</b> | ( <sup>Cy</sup> CAAC)B{N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }  | <b>114</b> | (Dur)BN(SiMe <sub>3</sub> )   |
| <b>82</b> | ( <sup>Cy</sup> CAAC)B(CO){N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }  | <b>115</b> | [(Dur)BN(SiMe <sub>3</sub> )] <sub>2</sub>  |
| <b>83</b> | ( <sup>Cy</sup> CAACH)B(H){N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }  | <b>116</b> | [CpMn(CO) <sub>2</sub> B( <i>t</i> Bu)(IMe)]  |
| <b>84</b> | [(CO) <sub>5</sub> Cr(BTp)]  | <b>117</b> | [CpMn(CO) <sub>2</sub> SB( <i>t</i> Bu)(IMe)]   |
| <b>85</b> | [(CO) <sub>5</sub> Mo(BTp)]  | <b>118</b> | [CpMn(CO) <sub>2</sub> SeB( <i>t</i> Bu)(IMe)]  |
| <b>86</b> | (CO) <sub>2</sub> BTp  |            |   |
| <b>87</b> | (CNMe) <sub>2</sub> BTp  |            |   |
| <b>88</b> | (CO)(CNDipp)BTp  |            |   |
| <b>89</b> | (CAAC)(CO)B(Dur)   |            |   |
| <b>90</b> | (CAAC)BBr <sub>2</sub> Dur   |            |   |
| <b>91</b> | (CAAC)BDur   |            |   |
| <b>92</b> | (CAAC)(IMe)BDur  |            |   |

- 119 [CpMn(CO)<sub>2</sub>TeB(*t*Bu)(IMe)]
- 120 [CpMn(CO)<sub>2</sub>{κ<sup>1</sup>-*cyclo*-SSB(*t*Bu)(IMe)}]
- 121 [CpMn(CO)<sub>2</sub>{κ<sup>1</sup>-*cyclo*-SeSeB(*t*Bu)(IMe)}]
- 122 [*cyclo*-TeTeB(*t*Bu)(IMe)]
- 123 [(PMe<sub>3</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>B(Dur)(IMe)]
- 124 [(PMe<sub>3</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>B(Dur)(*i*Pr)]
- 125 [(PMe<sub>3</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>B(Dur)(IMes)]
- 126 [(PMe<sub>3</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>B(Dur)(IDipp)]
- 127 [(PMe<sub>3</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>SB(Dur)(IMe)]
- 128 [(PMe<sub>3</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>{κ<sup>1</sup>-*cyclo*-SSB(Dur)(IMe)}]
- 129 [*cyclo*-SSB(Dur)(IMe)]
- 130 [Cr(CO)<sub>5</sub>B<sup>Mes</sup>Tp]
- 131 [<sup>Mes</sup>TpBNPh]
- 132 [<sup>Mes</sup>TpBN(4-OMe-Ph)]
- 133 *cyclo*-(Ph)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>B(<sup>Mes</sup>Tp)
- 134 *cyclo*-(4-OMe-Ph)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>B(<sup>Mes</sup>Tp)
- 135 *cyclo*-(Ph)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>B(Dur)
- 136 *cyclo*-(Mes)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>B(Dur)
- 137 *cyclo*-(<sup>Mes</sup>Tp)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>B(Dur)
- 138 [(*i*PrNC)Fe(CO)<sub>3</sub>{κ<sup>2</sup>-B,B-B(Dur)N(*i*Pr)B(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)}]
- 139 [(CyNC)Fe(CO)<sub>3</sub>{κ<sup>2</sup>-B,B-B(Dur)N(Cy)B(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)}]
- 140 [(*t*BuNC)Fe(CO)<sub>3</sub>{κ<sup>2</sup>-B,B-B(Dur)N(*t*Bu)B(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)}]
- 141 {N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}BN(*t*Bu)
- 142 *cyclo*-[(Dur)BN(*t*Bu)]<sub>2</sub>
- 143 *cyclo*-[{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}BN(*t*Bu)]<sub>2</sub>
- 144 *cyclo*-[(Dur)BN(SiMe<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>
- 145 *cyclo*-[{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}BN(SiMe<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>
- 146 *cyclo*-[{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}B(Dur)B<sub>2</sub>-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]
- 147 *cyclo*-[(Dur)BN<sub>2</sub>(Dipp)<sub>2</sub>C(NDipp)]
- 148 [Fe(CO)<sub>3</sub>{κ<sup>1</sup>-C-*cyclo*-CN(Cy)-B(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(Cy)B(Dur)}]
- 149 [Fe(CO)<sub>3</sub>{κ<sup>1</sup>-C-*cyclo*-CN(*i*Pr)-B(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(*i*Pr)B(Dur)}]
- 150 [Fe(CO)<sub>2</sub>(μ-CO){η<sup>5</sup>-*cyclo*-C(H)N(*i*Pr)B(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N(*i*Pr)B(Dur)}]
- 151 [Fe(CO)<sub>4</sub>{κ<sup>2</sup>-B,B-*cyclo*-B(Dur)B(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)N<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)}]
- 152 [(PMe<sub>3</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>{BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]
- 153 [(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>B{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]
- 154 (CAAC)BBrDur
- 155 [(CAAC)(CO)B(Dur)Li(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>
- 156 [(CAAC)(Dur)BC(Ph)OLi]<sub>2</sub>
- 157 (CAAC)(Dur)BC(Ph)(OMe)
- 158 (CAAC)(Dur)(H)BC(Ph)O
- 159 [(CAAC)(Dur)BC(Bz)OK]<sub>2</sub>
- 160 (CAAC)(Dur)BC(OMe)C(Me)(Ph)
- 161 [(CAAC)(Dur)BC(Me)OLi]<sub>2</sub>
- 162 (CAAC)(Dur)BC(Me)(OMe)
- 163 (CAAC)(Dur)B(DMAP)
- 164 (CAAC)(*i*Pr)B(Dur)
- 165 (CAAC)(PMe<sub>3</sub>)B(Dur)
- 166 (CAAC)(PF<sub>3</sub>)B(Dur)
- 167 (CAAC)BF<sub>2</sub>Dur
- 168 BF<sub>2</sub>Dur
- 169 (CAAC)(Dur)B(N<sub>3</sub>Mes)
- 170 (CAAC)(Dur)B(N<sub>3</sub>Ph)
- 171 (CAAC)(Dur)BN(Ph)(Dipp)
- 172 (CAAC)(Dur)BS

- 173** *cyclo*-SiN<sub>2</sub>(Mes)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
**174** *cyclo*-SiN<sub>2</sub>(*o*-Xyl)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
**175** [(N*i*Pr)<sub>2</sub>C(Ph)]<sub>2</sub>Si  
**176** [(N*i*Pr)<sub>2</sub>C{N(*i*Pr)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>Si



## VII Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	107	108	110
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> BFeN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P	C <sub>42</sub> H <sub>66</sub> BFeN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P	C <sub>29</sub> H <sub>44</sub> BFeN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P
M [g/mol]	612.37	772.61	566.29
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessungen der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	11.006(5)	11.208(6)	10.830(4)
<i>b</i> [Å]	16.839(6)	16.786(7)	10.9882(19)
<i>c</i> [Å]	17.923(3)	22.510(13)	14.875(5)
$\alpha$ [Å]	90	90	89.102(13)
$\beta$ [Å]	90	90	75.134(11)
$\gamma$ [Å]	90	90	62.20(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3321.6(19)	4235(4)	1502.3(8)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.225	1.212	1.252
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.537	0.435	0.586
<i>F</i> (000)	1312	1664	604
Beugungsbereich	2.171 bis 26.020°	1.513 bis 26.020°	2.211 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	21825	38255	20993
Unabhängige Reflexe	6530	8341	5920
minimale/maximale Transmission	0.6598/0.7454	0.3385/0.7459	0.6202/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares von <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	6530 / 376 / 0	8341 / 477 / 0	5920 / 341 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von <i>F</i> <sup>2</sup>	0.700	1.074	0.785
finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0377, wR <sup>2</sup> = 0.0862	R <sub>1</sub> = 0.0444, wR <sup>2</sup> = 0.1049	R <sub>1</sub> = 0.0394, wR <sup>2</sup> = 0.0836
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0509, wR <sup>2</sup> = 0.0957	R <sub>1</sub> = 0.0495, wR <sup>2</sup> = 0.1079	R <sub>1</sub> = 0.0651, wR <sup>2</sup> = 0.0987
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.284 / -0.324	0.717 / -0.405	0.354 / -0.373

## Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	111	112	115
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>31</sub> H <sub>36</sub> BF <sub>e</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P	C <sub>25</sub> H <sub>40</sub> BF <sub>e</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
M [g/mol]	582.25	514.22	462.43
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$C2/c$
Abmessungen der Einheitszelle			
$a$ [Å]	13.856(3)	13.970(4)	22.081(6)
$b$ [Å]	15.133(3)	13.9999(13)	9.192(3)
$c$ [Å]	16.191(3)	15.511(5)	15.121(7)
$\alpha$ [Å]	111.856(11)	90	90
$\beta$ [Å]	100.167(14)	113.786(18)	109.96(2)
$\gamma$ [Å]	100.536(16)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2984.4(11)	2776.0(13)	2884.6(18)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.296	1.230	1.065
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.593	0.628	0.139
$F(000)$	1224	1096	1008
Beugungsbereich	2.187 bis 26.372°	2.157 bis 26.372°	2.423 bis 26.363°
Gemessene Reflexe	79511	30555	16943
Unabhängige Reflexe	12190	5658	2933
minimale/maximale Transmission	0.7118/0.7454	0.6700/0.7454	0.6848/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	12190 / 721 / 0	5658 / 311 / 0	2933 / 152 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	1.035	1.023	0.633
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0321, wR <sup>2</sup> = 0.0798	R <sub>1</sub> = 0.0250, wR <sup>2</sup> = 0.0668	R <sub>1</sub> = 0.0370, wR <sup>2</sup> = 0.0971
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0378, wR <sup>2</sup> = 0.0839	R <sub>1</sub> = 0.0280, wR <sup>2</sup> = 0.0691	R <sub>1</sub> = 0.0422, wR <sup>2</sup> = 0.1036
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.335 / -0.414	0.565 / -0.259	0.363 / -0.237

## Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	138	139	140
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	$C_{52}H_{90}B_4Fe_2N_6O_6Si_4$	$C_{32}H_{53}B_2FeN_3O_3Si_2$	$C_{36}H_{67}B_2FeN_5O_3Si_3$
M [g/mol]	1162.59	661.42	779.68
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
Abmessungen der Einheitszelle			
$a$ [Å]	8.9731(6)	9.7685(17)	9.379(2)
$b$ [Å]	13.5974(9)	11.7189(19)	10.203(2)
$c$ [Å]	13.8948(9)	17.273(3)	24.611(4)
$\alpha$ [Å]	98.829(2)	73.39(2)	83.324(14)
$\beta$ [Å]	98.441(2)	78.365(19)	89.302(14)
$\gamma$ [Å]	102.776(2)	82.58(3)	70.915(15)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1604.76(18)	1850.5(6)	2209.7(8)
Z	1	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.203	1.187	1.172
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.574	0.506	0.460
$F(000)$	620	708	840
Beugungsbereich	1.510 bis 26.022°	2.279 bis 26.017°	2.127 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	35449	26371	54349
Unabhängige Reflexe	6305	7276	8708
minimale/maximale Transmission	0.5229/0.7454	0.6672/0.7454	0.6978/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	6305 / 348 / 0	7276 / 462 / 258	8708 / 483 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	1.037	0.932	1.066
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0316,$ $wR^2 = 0.0831$	$R_1 = 0.0451,$ $wR^2 = 0.0976$	$R_1 = 0.0588,$ $wR^2 = 0.1691$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0372,$ $wR^2 = 0.0880$	$R_1 = 0.0759,$ $wR^2 = 0.1120$	$R_1 = 0.0673,$ $wR^2 = 0.1769$
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.705 / -0.318	0.610 / -0.414	0.738 / -1.382

## Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	143	145	146
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	$C_{20}H_{54}B_2N_4Si_4$	$C_{36}H_{67}B_2FeN_5O_3Si_3$	$C_{22}H_{49}B_2N_3Si_4$
M [g/mol]	484.65	779.68	489.62
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	$MoK\alpha$ 0.71073	$MoK\alpha$ 0.71073	$MoK\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P2/n$
Abmessungen der Einheitszelle			
$a$ [Å]	8.572(4)	9.379(2)	8.7149(9)
$b$ [Å]	9.285(6)	10.203(2)	14.234(3)
$c$ [Å]	10.764(5)	24.611(4)	12.4968(15)
$\alpha$ [Å]	93.546(17)	83.324(14)	90
$\beta$ [Å]	104.033(12)	89.302(14)	96.522(13)
$\gamma$ [Å]	112.53(2)	70.915(15)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	756.2(7)	2209.7(8)	1540.2(4)
Z	1	2	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.064	1.172	1.056
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.211	0.460	0.207
$F(000)$	268	840	536
Beugungsbereich	1.980 bis 26.021°	2.127 bis 26.022°	2.177 bis 26.367°
Gemessene Reflexe	12578	54349	50814
Unabhängige Reflexe	2989	8708	3144
minimale/maximale Transmission	0.5471/0.7456	0.6978/0.7454	0.6774/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	2989 / 145 / 0	8708 / 483 / 0	3144 / 151 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	1.052	1.066	0.522
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0527,$ $wR^2 = 0.1319$	$R_1 = 0.0588,$ $wR^2 = 0.1691$	$R_1 = 0.0299,$ $wR^2 = 0.0791$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0842,$ $wR^2 = 0.1454$	$R_1 = 0.0673,$ $wR^2 = 0.1769$	$R_1 = 0.0327,$ $wR^2 = 0.0827$
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.459 / -0.421	0.738 / -1.382	0.388 / -0.216

## Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	148	149	150
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>35</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>45</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>45</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
M [g/mol]	704.51	581.30	581.30
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	105(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P2_1/n$
Abmessungen der Einheitszelle			
$a$ [Å]	11.0868(9)	12.868(4)	9.372(2)
$b$ [Å]	14.0726(9)	17.011(3)	20.433(4)
$c$ [Å]	14.3688(9)	17.068(3)	16.292(8)
$\alpha$ [Å]	62.807(2)	115.974(5)	90
$\beta$ [Å]	82.496(2)	91.082(16)	90.55(2)
$\gamma$ [Å]	88.618(2)	101.413(11)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1975.4(2)	3268.6(14)	3119.5(18)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.184	1.181	1.238
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.478	0.564	0.591
$F(000)$	758	1240	1240
Beugungsbereich	2.285 bis 26.022°	1.337 bis 26.372°	1.993 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	28648	59644	65551
Unabhängige Reflexe	7784	13356	6154
minimale/maximale Transmission	0.6474/0.7454	0.6819/0.7454	0.6906/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	7784 / 455 / 84	13356 / 695 / 0	6154 / 347 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	0.997	1.009	1.029
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0454, wR <sup>2</sup> = 0.0837	R <sub>1</sub> = 0.0373, wR <sup>2</sup> = 0.0857	R <sub>1</sub> = 0.0340, wR <sup>2</sup> = 0.0877
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0887, wR <sup>2</sup> = 0.0980	R <sub>1</sub> = 0.0569, wR <sup>2</sup> = 0.0955	R <sub>1</sub> = 0.0419, wR <sup>2</sup> = 0.0929
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.309 / -0.392	0.485 / -0.334	0.626 / -0.298

## Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	151	157	158
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>35</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>52</sub> BNO	C <sub>37</sub> H <sub>50</sub> BNO
M [g/mol]	563.20	549.61	535.59
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P2_1/n$
Abmessungen der Einheitszelle			
$a$ [Å]	8.4478(19)	11.681(2)	12.894(8)
$b$ [Å]	11.667(4)	16.697(5)	18.816(7)
$c$ [Å]	14.972(3)	18.295(5)	12.930(4)
$\alpha$ [Å]	90.577(9)	70.829(10)	90
$\beta$ [Å]	105.42(3)	80.578(12)	91.16(3)
$\gamma$ [Å]	99.459(9)	89.440(12)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1400.9(7)	3321.0(15)	3136(3)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.335	1.099	1.134
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.658	0.064	0.066
$F(000)$	592	1200	1168
Beugungsbereich	1.413 bis 26.371°	2.240 bis 26.022°	2.460 bis 25.347°
Gemessene Reflexe	32215	109538	46530
Unabhängige Reflexe	5744	13083	5753
minimale/maximale Transmission	0.4859/0.7454	0.6998/0.7454	0.6704/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	5744 / 335 / 0	13083 / 765 / 0	5753 / 377 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	1.039	1.035	1.038
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0367, wR <sup>2</sup> = 0.0885	R <sub>1</sub> = 0.0667, wR <sup>2</sup> = 0.1646	R <sub>1</sub> = 0.0533, wR <sup>2</sup> = 0.1053
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0528, wR <sup>2</sup> = 0.0969	R <sub>1</sub> = 0.0945, wR <sup>2</sup> = 0.1870	R <sub>1</sub> = 0.0903, wR <sup>2</sup> = 0.1233
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.473 / -0.412	0.677 / -0.247	0.239 / -0.222

## Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	160	163	164
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> BN <sub>0</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>54</sub> BN <sub>3</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>60</sub> BN <sub>3</sub>
M [g/mol]	577.66	551.64	581.71
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Abmessungen der Einheitszelle			
$a$ [Å]	10.6442(19)	9.286(3)	9.400(5)
$b$ [Å]	11.0132(18)	19.315(11)	11.890(6)
$c$ [Å]	14.907(2)	21.698(9)	17.163(7)
$\alpha$ [Å]	80.655(7)	90	88.263(11)
$\beta$ [Å]	86.758(9)	91.661(13)	76.280(13)
$\gamma$ [Å]	77.025(10)	90	70.816(18)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1679.9(5)	3890(3)	1757.6(15)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.142	0.942	1.099
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.066	0.054	0.063
$F(000)$	632	1208	640
Beugungsbereich	2.379 bis 26.370°	2.308 bis 26.021°	1.223 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	59520	64667	27220
Unabhängige Reflexe	6865	7660	6931
minimale/maximale Transmission	0.7127/0.7454	0.6898/0.7456	0.5785/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	6865 / 402 / 0	7660 / 384 / 0	6931 / 404 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	1.054	1.021	0.977
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0374, wR <sup>2</sup> = 0.0928	R <sub>1</sub> = 0.0586, wR <sup>2</sup> = 0.1198	R <sub>1</sub> = 0.0692, wR <sup>2</sup> = 0.1311
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0450, wR <sup>2</sup> = 0.0986	R <sub>1</sub> = 0.0878, wR <sup>2</sup> = 0.1326	R <sub>1</sub> = 0.1643, wR <sup>2</sup> = 0.1637
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.275 / -0.210	0.211 / -0.197	0.234 / -0.288

## Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	165	169	171
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>33</sub> H <sub>53</sub> BNP	C <sub>39</sub> H <sub>55</sub> BN <sub>4</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>49</sub> BN <sub>2</sub>
M [g/mol]	505.54	590.68	520.58
Temperatur [K]	105(2)	100(2)	101(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Abmessungen der Einheitszelle			
$a$ [Å]	9.8234(15)	16.143(5)	15.190(9)
$b$ [Å]	10.6435(17)	11.2099(18)	10.577(5)
$c$ [Å]	14.657(3)	20.674(5)	19.891(7)
$\alpha$ [Å]	81.578(7)	90	90
$\beta$ [Å]	86.519(8)	106.670(16)	102.621(10)
$\gamma$ [Å]	85.461(7)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1509.4(5)	3584.0(15)	3119(3)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.112	1.095	1.109
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.112	0.063	0.063
$F(000)$	556	1288	1136
Beugungsbereich	2.228 bis 26.021°	2.244 bis 26.022°	2.193 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	53032	69746	82486
Unabhängige Reflexe	5932	7050	6131
minimale/maximale Transmission	0.7044/0.7454	0.7022/0.7454	0.6999/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$	Full-matrix least-squares von $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	5932 / 340 / 0	7050 / 412 / 0	6131 / 364 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	1.048	1.027	1.026
finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0389, wR <sup>2</sup> = 0.0915	R <sub>1</sub> = 0.0531, wR <sup>2</sup> = 0.1247	R <sub>1</sub> = 0.0422, wR <sup>2</sup> = 0.0989
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0485, wR <sup>2</sup> = 0.0977	R <sub>1</sub> = 0.0726, wR <sup>2</sup> = 0.1373	R <sub>1</sub> = 0.0614, wR <sup>2</sup> = 0.1120
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.281 / -0.298	1.566 / -0.241	0.297 / -0.237



Verbindung	172
CCDC-Nummer	-
Empirische Formel	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> BNS
M [g/mol]	461.53
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Abmessungen der Einheitszelle	
<i>a</i> [Å]	9.394(4)
<i>b</i> [Å]	17.7454(19)
<i>c</i> [Å]	16.248(5)
$\alpha$ [Å]	90
$\beta$ [Å]	91.36(3)
$\gamma$ [Å]	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2707.8(16)
Z	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.132
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.137
<i>F</i> (000)	1008
Beugungsbereich	2.295 bis 26.019°
Gemessene Reflexe	29227
Unabhängige Reflexe	5322
minimale/maximale Transmission	0.6938/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	5322 / 310 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.026
finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0380, wR <sup>2</sup> = 0.0866
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0516, wR <sup>2</sup> = 0.0946
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.284 / -0.207



**VIII Literaturverzeichnis**

- [1] E. Wiberg, *Chem. Ber.* **1950**, *83*, XIX-LXXVI.
- [2] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047.
- [3] K. Wade, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 92-92.
- [4] D. Li, H. Zhang, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8416-8433.
- [5] Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245-4272.
- [6] Z. M. Hudson, S. Wang, *Dalton. Trans.* **2011**, *40*, 7805-7816.
- [7] M. Reben, H. Li, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **2011**, *2*, 96-107.
- [8] N. Wiberg, A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, **2008**.
- [9] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722-6737.
- [10] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96-115.
- [11] C. Y. Tang, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 921-925.
- [12] P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2552-2553.
- [13] M.-A. Légaré, C. Prankevicius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231-8261.
- [14] Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740-3747.
- [15] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765.
- [16] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.
- [17] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580-581.
- [18] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796-6797.
- [19] C. Elschenbroich, *Vol. 6. Auflage*, Vieweg+Teubner Verlag, **2008**, p. 318.
- [20] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75-80.
- [21] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518-2519.
- [22] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4036-4038.
- [23] K. Öfele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 950-950.
- [24] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [25] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [26] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [27] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046-10068.
- [28] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810-8849.
- [29] U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3362-3375.
- [30] M. F. Hawthorne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 97-110.
- [31] K. Wade, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 18 (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1976**, pp. 1-66.
- [32] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3509-3510.
- [33] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008-3010.
- [34] 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.
- [35] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613-1614.
- [36] H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1618-1620.
- [37] H. Braunschweig, C. Kollann, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 839-842.
- [38] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1-51.
- [39] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878-879.
- [40] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 361-364.
- [41] J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702-1709.

- [42] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759-2761.
- [43] S. Bontemps, G. Bouhadir, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1481-1484.
- [44] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924-3957.
- [45] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056-12057.
- [46] M. Sircoglou, S. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729-16738.
- [47] D. J. Mihalczik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton. Trans.* **2004**, 1626-1634.
- [48] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062-1064.
- [49] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9201-9203.
- [50] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Organometallics* **2009**, *28*, 6234-6242.
- [51] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 4889-4892.
- [52] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957-5026.
- [53] J. H. Brewster, E.-I. Negishi, *Science* **1980**, *207*, 44.
- [54] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995.
- [55] I. A. I. Mkhalid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931.
- [56] J. F. Hartwig, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1992-2002.
- [57] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018-11019.
- [58] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713-720.
- [59] H. Hopf, *Chemie in unserer Zeit* **1970**, *4*, 95-98.
- [60] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63-73.
- [61] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4623-4624.
- [62] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178-4180.
- [63] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113.
- [64] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254-5274.
- [65] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197-3208.
- [66] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. - Eur. J.* **1998**, *4*, 210-221.
- [67] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629-1632.
- [68] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454-455.
- [69] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825-826.
- [70] U. Flierler, M. Burzler, D. Leusser, J. Henn, H. Ott, H. Braunschweig, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4321-4325.
- [71] K. Götz, M. Kaupp, H. Braunschweig, D. Stalke, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 623-632.
- [72] H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295-1298.
- [73] P. Bissinger, H. Braunschweig, F. Seeler, *Organometallics* **2007**, *26*, 4700-4701.
- [74] D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3669-3672.
- [75] P. Greiwe, A. Bethäuser, H. Pritzkow, T. Kühler, P. Jutzi, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1927-1929.
- [76] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179-3180.
- [77] A. H. Cowley, V. Lomelí, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401-6402.

- [78] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298-2300.
- [79] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198-4200.
- [80] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785-7787.
- [81] G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12878-12879.
- [82] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132-2134.
- [83] S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517-9520.
- [84] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701-2703.
- [85] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 4770-4781.
- [86] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563-567.
- [87] F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Chem. Soc.* **1974**, 800-802.
- [88] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10282-10292.
- [89] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610.
- [90] L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280-9283.
- [91] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159-13163.
- [92] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327-330.
- [93] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802-1805.
- [94] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896.
- [95] M.-A. Légaré, M. Rang, G. Bélanger-Chabot, J. I. Schweizer, I. Krummenacher, R. Bertermann, M. Arrowsmith, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Science* **2019**, *363*, 1329.
- [96] 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.
- [97] G. A. Pierce, N. D. Coombs, D. J. Willock, J. K. Day, A. Stasch, S. Aldridge, *Dalton. Trans.* **2007**, 4405-4412.
- [98] S. De, G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, E. D. Jemmis, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 2961-2975.
- [99] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016-5036.
- [100] H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071-8073.
- [101] K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2994-2999.
- [102] H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954-1964.
- [103] P. Paetzold, C. V. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schüfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089-1102.
- [104] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099-1101.
- [105] H. Braunschweig, C. Kollann, M. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 291-293.
- [106] E. Firinci, J. I. Bates, I. M. Riddlestone, N. Phillips, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1509-1511.
- [107] D. A. Smith, M. J. Heeg, W. R. Heineman, R. C. Elder, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3053-3054.

- [108] R. Ferede, M. Noble, A. W. Cordes, N. T. Allison, J. Lay, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 339, 1-6.
- [109] S. Liu, M.-A. Légaré, D. Auerhammer, A. Hofmann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 15760-15763.
- [110] S. Liu, M.-A. Légaré, A. Hofmann, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 11223-11226.
- [111] I. Hidenari, N. Takashi, K. Takeshi, S. Tsuneo, F. Ekkehard, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 573-578.
- [112] I. Hidenari, T. Tomoko, H. Gernot, F. Ekkehard, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 682-686.
- [113] M. A. Beckett, P. R. Minton, *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1994**, 93, 461-462.
- [114] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 707-712.
- [115] M. Nutz, B. Borthakur, R. D. Dewhurst, A. Deibenberger, T. Dellermann, M. Schäfer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 7975-7979.
- [116] J. B. Leach, J. H. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 313-321.
- [117] H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 51, 163-192.
- [118] X. He, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1996**, 15, 400-407.
- [119] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, Vol. 6. Auflage*, Vieweg+Teubner Verlag, **2008**.
- [120] G. Huttner, W. Gartzke, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2714-2725.
- [121] S. Warratz, L. Postigo, B. Royo, *Organometallics* **2013**, 32, 893-897.
- [122] J. Donohue, A. Caron, *Acta Crystallographica* **1964**, 17, 663-667.
- [123] M.-E. Moret, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2063-2067.
- [124] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7839-7842.
- [125] J. D. Oliver, D. F. Mullica, B. B. Hutchinson, W. O. Milligan, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 165-169.
- [126] P. F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4971-4971.
- [127] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Crystallographica* **1956**, 9, 373-375.
- [128] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10657-10660.
- [129] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7593-7595.
- [130] B. Wennemann, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2016**.
- [131] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, C. Kaufmann, A. K. Phukan, C. Schneider, Q. Ye, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 4099-4104.
- [132] C. Kollann, *Dissertation*, Aachen, **1999**.
- [133] S. Liu, M.-A. Légaré, J. Seufert, D. Prieschl, A. Rempel, L. Englert, T. Dellermann, V. Paprocki, A. Stoy, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 10866-10873.
- [134] M. Rang, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, I. Krummenacher, E. Beck, R. Witte, A. Matler, A. Rempel, T. Bischof, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 2963-2968.
- [135] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1057-1060.
- [136] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von Ragué Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 781-784.
- [137] M. Menzel, H. J. Winkler, T. Ablelom, D. Steiner, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1340-1343.
- [138] W. E. Brittin, *J. Chem. Educ.* **1945**, 22, 145.
- [139] L. J. Bellamy, W. Gerrard, M. F. Lappert, R. L. Williams, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2412-2415.
- [140] M. Chao, E. Schempp, *Acta Crystallographica Section B* **1977**, 33, 1557-1564.

- [141] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14464-14468.
- [142] A. M. A. Boshala, S. J. Simpson, J. Autschbach, S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9279-9292.
- [143] G. Bir, W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 267-271.
- [144] H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Geetharani, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1662-1665.
- [145] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069-1071.
- [146] T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 443-452.
- [147] W. Wojnowski, K. Przyjemska, K. Peters, H. G. von Schnering, T. von Bennisgen-Mackiewicz, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *556*, 92-96.
- [148] L. Winner, G. Bélanger-Chabot, M. A. Celik, M. Schäfer, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9349-9351.
- [149] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149-156.
- [150] P. Brenner, *Dissertation*, Würzburg, **2012**.
- [151] S. Tannenbaum, S. Kaye, G. F. Lewenz, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3753-3757.
- [152] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cooper, *Organometallics* **1985**, *4*, 1354-1361.
- [153] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [154] E. Zysman-Colman, K. Arias, J. S. Siegel, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 440-447.
- [155] N. Anner, U. Klingebiel, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**.
- [156] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3613-3615.
- [157] G. Reinhard, B. Hirle, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 173-192.
- [158] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360-7363.





# Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Möglichkeit, die Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen, bedanken. Danke für die sehr guten Arbeitsbedingungen und wissenschaftlichen Freiheiten, die wir bei dir genießen, die stets offene Tür für Ratschläge jeglicher Art und Diskussionen über wissenschaftliche und nichtwissenschaftliche Themen.

Ein großer Dank gilt allen Arbeitskollegen, besonders aus den Laboren 207 und 02.020, für die tolle und angenehme Arbeitsatmosphäre, die das Arbeiten um einiges angenehmer gestaltet hat. Besonders Domi, Saale, Alex, Brüggi, Benny, Marcel, Marcel Michl und Mörl danke ich für die geniale Zeit und allen anderen Aktionen außerhalb des Laborbetriebs, bei welchen unter anderem manche Maßeinheiten neu definiert wurden oder diverse Fressorgien stattfanden. Besonderer Dank geht an meine Vorgänger und ehemaligen Arbeitskollegen Prof. Dr. Qing Ye und Dr. Benedikt Wennemann, die seit meiner Bachelorarbeit jederzeit bei chemischen Arbeiten helfen konnten und mich in die Thematik der Metallborylene und den Umgang dieser Verbindungen eingelernt haben. Dr. Marc-André Légaré möchte ich für die interessanten und hilfreichen Ideen zur Reaktivität verschiedener Verbindungen in dieser Arbeit danken.

Für die Unterstützung bei organisatorischen und bürokratischen Angelegenheiten gilt Cornelia Walter und Birgit Zepke besonderer Dank.

Bedanken möchte ich mich vor allem auch bei den Kristallographen Priv.-Doz. Dr. Crispin Lichtenberg, Dr. Alexander Hofmann, Dr. Alexander Hermann, Dr. Carsten Lenczyk, Dr. Jonas Müssig und Andreas Stoy bedanken, die das Messen der oftmals nicht optimalen Kristallen durchgeführt haben und so zur Aufklärung vieler Festkörperstrukturen beigetragen haben. Danke Krysz für die vielen hilfreichen Tipps und Tricks beim Messen und Auswerten der Kristallstrukturen sowie den zahlreichen interessanten und informativen Unterhaltungen, nicht nur in Xray- oder Computerangelegenheiten. Für die NMR-spektroskopischen Messungen möchte ich mich bei Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer und Laura Wolz sowie für die CHN-Analysen bei Sabine Timmroth und Liselotte Michels bedanken. Danke Dr. Ivo Krummenacher für die CV- und ESR-Messungen. Bei Christoph Mahler bedanke ich mich für die HRMS-Messungen sowie die unkomplizierten terminlichen Absprachen. Für UV/Vis-Messungen danke ich Stephanie Kachel. Ebenso gebührt Alfred Schertzer, Gertrud Wunderling, Alois Ruf, Manfred Reinhart, Wolfgang Obert, Berthold Fertig, Bernhard Werner und Jonathan Landeck dank für den reibungslosen Ablauf in diesem Institut.

Für die Synthese und Bereitstellung von einigen Eduktverbindungen möchte ich Kai Hammond, Marcel Müller, Yannik Reuß und Carina Heer danken. Sascha Stellwag-Konertz danke ich für die Versorgung von Verbrauchsmaterialien.

Recht herzlich möchte ich mich bei Dr. Justin Wolf und Dr. Thomas Kupfer für die Organisation sowie den Umgang im AC2-Praktikum bedanken. Mit euch konnte man problemlos über alle Angelegenheiten des Praktikums diskutieren. Dank euch konnten auch die großen Ansätze erfolgreich mit den entsprechenden Gerätschaften durchgeführt werden.

Meinen Praktikanten Daniel Gillung und Fabian Schorr möchte ich für die ordentliche Mitarbeit in ihrer Zeit im Labor 207 danken, ihr habt euren Teil zu dieser Arbeit beigetragen.

Vielen Dank auch an das Office-Team, Anna, Tobi, Uwe, Merlin, Jacky und Max, für die angenehme und ruhige Zeit, in der viele Probleme geklärt werden konnten und immer ein reger Austausch an Informationen herrschte.

Für die gewissenhaften Korrekturen und hilfreichen Diskussionen zu dieser Arbeit möchte ich Dr. Christian Saalfrank, Dr. Tobias Brückner, Dr. Dominic Prieschl, Dr. Ivo Krummenacher, Dr. Rian Dewhurst, Dr. Carsten Kollann und Maximilian Rang danken.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Kommilitonen Kerstin, Magda und Klaus, es war eine sehr tolle und angenehme Zeit mit euch!

Danke auch allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises und Instituts, die nicht erwähnt wurden, aber Teil dieser Forschungszeit waren, für eine gute Zeit gesorgt haben und auch Wissenswertes mit auf den Weg geben konnten. Die Erinnerungen an die vergangenen ChemCups und Feiern werde ich immer sehr wertschätzen

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie, vor allem meinen Eltern, danken. Ohne euch wäre dieses Studium niemals möglich gewesen, danke für eure stete Unterstützung und Hilfe.