





**Photochemisch und thermisch induzierter  
Borylenttransfer  
auf späte Übergangsmetallsysteme**



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

vorgelegt von  
Melanie Forster  
aus Stuttgart

Würzburg 2008



Eingereicht am: 10. Juli 2008

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfdieter Schenk  
der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Wolfdieter Schenk

3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel  
des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 24. Oktober 2008

Doktorurkunde ausgehändigt am:



**Fabian und meiner Familie**





Wer nicht an Wunder glaubt, ist kein Realist.

*David Ben Gurion*



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juli 2005 bis Mai 2008 im Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8036–8038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.

H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. Whittell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5304–5307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214 (VIP).

H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6070–6072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981–5983.

H. Braunschweig, M. Forster, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, zur Publikation angenommen.



## **Mein besonderer Dank gilt**

*Professor Dr. Holger Braunschweig* für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis unter perfekten Bedingungen meine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen sowie für die interessante Themenstellung, seine stets vorhandene Diskussionsbereitschaft und seine nie nachlassende Begeisterung für die Chemie.

*Dr. Daniela Rais* – in memoriam –, die mir zusammen mit *Dr. George R. Whittell* die Grundlagen dieser Arbeit vermittelt hat, für ihr immerwährendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und ihre Freundschaft.

*Thomas Herbst* für die sehr schöne, sehr lustige Atmosphäre und die tollen Arbeitsbedingungen im Labor 222 sowie die große Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei chemischen Problemen.

*Dominik Hager* und *Bastian Christ*, die mich im Rahmen ihres F-Praktikums zuverlässig und erfolgreich unterstützt haben.

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

*Kai Hammond* und *Sascha Stellwag* für die zuverlässige Synthese einiger Eduktverbindungen.

*Dr. Rüdiger Bertermann* und *Marie-Luise Schäfer* für den NMR-Service, *Liselotte Michels* und *Sabine Timmroth* für die Durchführung der Elementaranalysen sowie *Berthold Fertig* für die Anfertigung und Reparatur mancher Glasgeräte.

*Kathrin Götz* und *Dr. Krzysztof Radacki* für die Durchführung quantenchemischer Rechnungen sowie deren lehrreiche Diskussion.

*Maja Friedrich*, *Manuela Groß*, *Thomas Herbst*, *Dr. Carsten Kollann*, *Dr. Fabian Seeler* und *Rainer Sigritz* für die kritischen Durchsichten und zuverlässigen Korrekturen dieses Manuskripts.

Den derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Braunschweig für die großartige Arbeitsatmosphäre und die stets sehr gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren.

Meiner *Oma* – in memoriam – für ihr stetiges Interesse an meiner Doktorarbeit und ihr Vertrauen in meine Fähigkeiten.

Meiner Schwester *Isabel*, deren Fleiß und Beharrlichkeit immer ein Vorbild für mich sind, für ihre emotionale Unterstützung. Danke, beste Schwester!

Ein besonderer Dank gilt *meinen Eltern*, die mir das Studium nicht nur ermöglicht haben, sondern mich auch während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit, auch in manch schwierigen Tagen, immer liebevoll unterstützt und ermutigt haben. Danke für alles!

Abschließend möchte ich meinem Mann *Fabian* von ganzem Herzen danken, der mich immer unterstützt, mir besonders in den letzten Wochen bei der Erstellung dieses Manuskripts den Rücken frei gehalten und mir das Leben neben der Doktorarbeit wunderschön gestaltet hat. Alles Liebe!



## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ar <sup>f</sup>	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl
Bu	Butyl
<i>t</i> Bu	Tertiärbutyl
Cat	Catechol
Cat'	3,5-Dimethylcatechol
Cat*	3,5-Ditertiärbutylcatechol
cod	1,5-Cyclooctadien
Cht	Cycloheptatrienyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Tag
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ELF	Elektronenlokalisationsfunktion
Fc	Ferrocenyl
h	Stunde
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
M	Metall
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minute
mt	2-Sulfanyl-methylimidazol
Ph	Phenyl
Pin	Pinakol
Py	Pyridyl
QTAIM	Quantum Theory of Atoms In Moleculs
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
Xyl	Xylyl

VE	Valenzelektronen
VSCC	Valence Shell Charge Concentration
3,6-dbdiox-4,5-Cl <sub>2</sub>	3,6-Ditertiärbutyl-4,5-dichlorocatechol
3,6-dbsq	3,6-Ditertiärbutyl-1,2-benzosemiquinon
NMR	Kernmagnetische Resonanz
s	Singulett
d	Dublett
m	Multipllett
br	breit

# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
	<b>I. Borankomplexe</b>	<b>2</b>
	<b>II. Borylkomplexe</b>	<b>6</b>
	1. Darstellungsmöglichkeiten	7
	1.1 Oxidative Addition	7
	1.2 Salz-Eliminierungsreaktionen	9
	2. Anwendungen	13
	2.1 Metallkatalysierte Hydro- und Diborierung	13
	2.2 C–H-Aktivierung unter photochemischen Bedingungen	15
	<b>III. Borylenkomplexe</b>	<b>16</b>
	1. Darstellungsmöglichkeiten	19
	1.1 Salz-Eliminierungsreaktionen	19
	1.2 Halogenidabstraktion	23
	1.3 Photochemischer Borylentransfer	25
	1.4 Weitere Synthesewege	25
	2. Reaktivität	29
	2.1 Reaktivität von verbrückten Borylenkomplexen	29
	2.2 Reaktivität von terminalen Borylenkomplexen	33
	<b>IV. Zielsetzung</b>	<b>38</b>
<b>B</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>41</b>
	<b>I. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Titans</b>	<b>41</b>
	1. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(CO)_2]$ ( <b>94</b> : R = H; <b>95</b> : R = Me) in $C_6D_6$	42
	2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(CO)_2]$ ( <b>94</b> : R = H; <b>95</b> : R = Me) in THF	42
	<b>II. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Zirkoniums</b>	<b>43</b>
	1. Thermische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Zr(\eta^7-C_7H_7)]$ ( <b>100</b> )	44
	2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Zr(\eta^7-C_7H_7)]$ ( <b>100</b> )	45
	<b>III. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Mangans</b>	<b>46</b>
	1. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3]$ ( <b>102</b> )	46
	2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> ) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3]$ ( <b>102</b> ) in $C_6D_6$	47
	3. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> ) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3]$ ( <b>102</b> ) in THF	47
	<b>IV. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Eisens</b>	<b>49</b>
	1. Salzeliminierungsreaktionen von $K_2[Fe(CNXyl)_4]$ ( <b>105</b> ) mit $BX_2R$ [ <b>106</b> : X = Cl, R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; <b>107</b> : X = Br, R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; <b>108</b> : X = Br, R = Ph; <b>109</b> : X = Cl, R = N(SiMe <sub>3</sub> )(tBu)]	49
	<b>V. Synthese und Charakterisierung von Borylenkomplexen des Cobalts</b>	<b>50</b>
	1. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2]$ ( <b>111</b> )	50

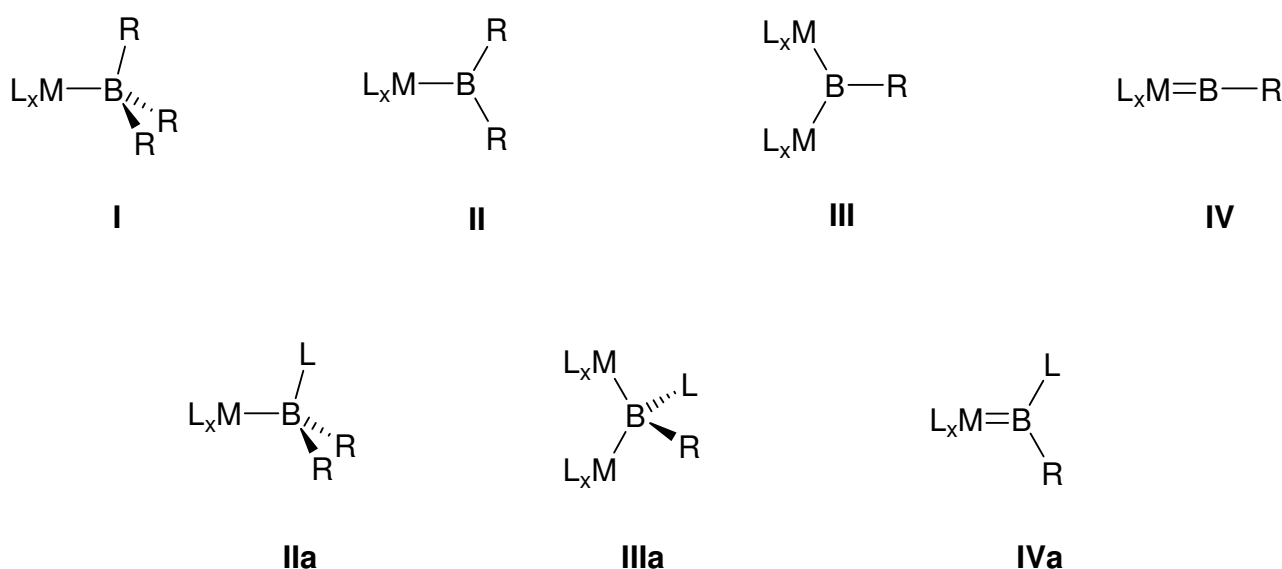
2. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_4Me)Co(CO)_2]$ ( <b>118</b> )	59
3. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$ ( <b>123</b> )	66
4. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[\{\eta^5-C_5H_4(SiMePh_2)\}Co(CO)_2]$ ( <b>125</b> )	70
5. Reaktionen von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>50</b> ) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ ( <b>127</b> )	72
<b>VI. Synthese und Charakterisierung von Borylenkomplexen des Rhodiums</b>	<b>73</b>
1. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$ ( <b>129</b> )	73
2. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W) mit $[Rh_2Cl_2(CO)_4]$ ( <b>134</b> ) in $C_6D_6$	81
<b>VII. Synthese und Charakterisierung von Borylenkomplexen des Iridiums</b>	<b>84</b>
1. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>50</b> ) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ ( <b>136</b> )	85
2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> ) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ ( <b>136</b> ) in $C_6D_6$	87
3. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> ) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ ( <b>136</b> ) in THF	90
4. Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>89</b> ) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ ( <b>136</b> ) in $C_6D_6$	92
<b>VIII. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Nickels</b>	<b>95</b>
1. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W) mit $[Ni(CO)_4]$ ( <b>141</b> )	96
2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>50</b> ) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ni_2(CO)_2]$ ( <b>142</b> ) in $C_6D_6$	97
3. Versuche zur Darstellung von $[\{(\eta^5-C_5H_5)Ni\}_2\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}_2]$ ( <b>145</b> )	100
<b>IX. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Kupfers</b>	<b>103</b>
1. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[\{\eta^5-C_5H(CHMe_2)_4\}Cu(CO)]$ ( <b>146</b> )	103
<b>X. Untersuchungen zur Reaktivität der heterodinuklearen Borylenkomplexe <math>[(\eta^5-C_5R_5)(OC)M\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]</math> (<b>113</b>: M = Co, R = H; <b>131</b>: M = Rh, R = H; <b>138</b>: M = Ir, R = Me)</b>	<b>105</b>
1. Photolyse von $[(\eta^5-C_5R_5)(OC)M\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$ ( <b>113</b> : M = Co, R = H; <b>131</b> : M = Rh, R = H; <b>138</b> : M = Ir, R = Me) in $C_6D_6$	105
2. Umsetzungen von $[(\eta^5-C_5R_5)(OC)M\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$ ( <b>113</b> : M = Co, R = H; <b>131</b> : M = Rh, R = H; <b>138</b> : M = Ir, R = Me) mit $PCy_3$ ( <b>148</b> ) in $C_6D_6$	106
3. Reaktivität von $[(\eta^5-C_5R_5)(OC)M\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$ ( <b>113</b> : M = Co, R = H; <b>131</b> : M = Rh, R = H; <b>138</b> : M = Ir, R = Me) in THF	109
4. Fazit	111
<b>XI. Untersuchungen zur Reaktivität von terminalen Borylenkomplexen</b>	<b>111</b>
1. Untersuchung der Stabilität	111
2. Reaktionen von $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Co=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>112</b> )	114
3. Umsetzung von $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Rh=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>130</b> ) mit $PCy_3$ ( <b>148</b> ) in $C_6D_6$	118
4. Reaktionen von $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Ir=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>137</b> )	119
<b>C ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>125</b>
<b>D SUMMARY</b>	<b>135</b>

<b>E</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>145</b>
<b>I.</b>	<b>Allgemeine Verfahrensweisen</b>	<b>145</b>
	1. Arbeitstechniken und Analytik	145
	2. Ausgangsverbindungen	145
<b>II.</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Titans</b>	<b>146</b>
	1. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(CO)_2]$ ( <b>94</b> : R = H; <b>95</b> : R = Me) in $C_6D_6$	146
	2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(CO)_2]$ ( <b>94</b> : R = H; <b>95</b> : R = Me) in THF	146
<b>III.</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Zirkoniums</b>	<b>146</b>
	1. Thermische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Zr(\eta^7-C_7H_7)]$ ( <b>100</b> )	146
	2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Zr(\eta^7-C_7H_7)]$ ( <b>100</b> )	147
<b>IV.</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Mangans</b>	<b>147</b>
	1. Photochemische Umsetzung von ( <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3]$ ( <b>102</b> )	147
	2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> ) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3]$ ( <b>102</b> ) in $C_6D_6$	148
	3. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> ) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3]$ ( <b>102</b> ) in THF	148
<b>V.</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Eisens</b>	<b>148</b>
	1. Salzeliminierungsreaktionen von $K_2[Fe(CNXyl)_4]$ ( <b>105</b> ) mit $BX_2R$ [ <b>106</b> : X = Cl, R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; <b>107</b> : X = Br, R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; <b>108</b> : X = Br, R = Ph; <b>109</b> : X = Cl, R = N(SiMe <sub>3</sub> )(tBu)]	148
<b>VI.</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von Borylenkomplexen des Cobalts</b>	<b>149</b>
	1. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2]$ ( <b>111</b> )	149
	2. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_4Me)Co(CO)_2]$ ( <b>118</b> )	151
	3. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$ ( <b>123</b> )	153
	4. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[\{\eta^5-C_5H_4(SiMePh_2)\}Co(CO)_2]$ ( <b>125</b> )	154
	5. Reaktionen von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>50</b> ) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ ( <b>127</b> )	155
<b>VII.</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von Borylenkomplexen des Rhodiums</b>	<b>156</b>
	1. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$ ( <b>129</b> )	156
	2. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W) mit $[Rh_2Cl_2(CO)_4]$ ( <b>134</b> ) in $C_6D_6$	157
<b>VIII.</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von Borylenkomplexen des Iridiums</b>	<b>158</b>
	1. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>50</b> ) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ ( <b>136</b> )	158
	2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> ) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ ( <b>136</b> ) in $C_6D_6$	159
	3. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> ) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ ( <b>136</b> ) in THF	159
	4. Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>89</b> ) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ ( <b>136</b> ) in $C_6D_6$	160
<b>IX.</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Nickels</b>	<b>160</b>

1. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W) mit $[Ni(CO)_4]$ ( <b>141</b> )	160
2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>50</b> ) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ni_2(CO)_2]$ ( <b>142</b> ) in $C_6D_6$	161
3. Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_5)Ni]_2\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}_2$ ( <b>145</b> )	161
<b>X. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Kupfers</b>	<b>162</b>
1. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>49</b> : M = Cr; <b>50</b> : M = W; <b>89</b> : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H(CHMe_2)_4)Cu(CO)]$ ( <b>146</b> )	162
<b>XI. Untersuchungen zur Reaktivität der heterodinuklearen Borylenkomplexen</b>	
$[(\eta^5-C_5R_5)(OC)M\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$ ( <b>113</b> : M = Co, R = H; <b>131</b> : M = Rh, R = H; <b>138</b> : M = Ir, R = Me)	<b>162</b>
1. Photolyse von $[(\eta^5-C_5R_5)(OC)M\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$ ( <b>113</b> : M = Co, R = H; <b>131</b> : M = Rh, R = H; <b>138</b> : M = Ir, R = Me) in $C_6D_6$	162
2. Umsetzungen von $[(\eta^5-C_5R_5)(OC)M\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$ ( <b>113</b> : M = Co, R = H; <b>131</b> : M = Rh, R = H; <b>138</b> : M = Ir, R = Me) mit $PCy_3$ ( <b>148</b> ) in $C_6D_6$	163
3. Reaktivität von $[(\eta^5-C_5R_5)(OC)M\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$ ( <b>113</b> : M = Co, R = H; <b>131</b> : M = Rh, R = H; <b>138</b> : M = Ir, R = Me) in THF	164
<b>XII. Untersuchungen zur Reaktivität von terminalen Borylenkomplexen</b>	<b>165</b>
1. Untersuchung der Stabilität	165
2. Reaktionen von $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Co=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>112</b> )	166
3. Umsetzung von $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Rh=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>130</b> ) mit $PCy_3$ ( <b>148</b> ) in $C_6D_6$	166
4. Reaktionen von $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Ir=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>137</b> )	167
<b>F ANHANG ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE</b>	<b>169</b>
<b>G LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>175</b>

## A Einleitung

1990 lieferten die Arbeitsgruppen von Baker und Marder<sup>[1]</sup> sowie Merola<sup>[2]</sup> den ersten Strukturnachweis für eine Übergangsmetallborylverbindung. Ihre Arbeiten über verschiedene Iridiumkomplexe mit metallgebundenen  $BR_2$ -Liganden legten den Grundstein für das große Interesse und die bis heute andauernden, intensiven Untersuchungen zu Übergangsmetallkomplexen des Bors. Diese Klasse metallorganischer Verbindungen zeichnet sich durch klassische, elektronenpräzise  $2c2e$ -Bindungen zwischen dem Boratom und dem Metallzentrum aus. Diese Bindungsverhältnisse sind für die schwereren Elemente der Gruppe 13 und Übergangsmetallkomplexe von Kohlenstoff oder Silizium schon seit Jahrzehnten etabliert, wie z. B. Alkyl-,<sup>[3;4]</sup> Alkyliden-,<sup>[5;6]</sup> Silyl-<sup>[7;8]</sup> oder Silylenkomplexe.<sup>[9;10]</sup> Im Fall des Bors ist ein Nachweis der entsprechenden Verbindungen jedoch erst relativ spät möglich gewesen, weil seine Reaktion mit Übergangsmetallverbindungen hauptsächlich clusterartige Elektronenmangelverbindungen mit nichtklassischen Mehrzentrenbindungen wie z. B. Metallaborane<sup>[11]</sup> oder Metallboride<sup>[12]</sup> liefert. Bis heute sind sehr viele Übergangsmetallkomplexe des Bors bekannt. Eine systematische Einteilung ist anhand der Koordinationszahl des Bors und der Anzahl der Metall–Bor-Bindungen möglich (**Abb. 1**).



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

Borankomplexe **I** können als Lewis-Säure-Base-Addukte von basischen Übergangsmetallzentren und sauren Boranen  $BR_3$  aufgefasst werden. Bis heute sind für diesen Komplexotyp sehr wenige Beispiele bekannt.

In Borylkomplexen **II**, der von allen Bor-Übergangsmetallkomplexen am besten erforschten Substanzklasse, weist das Boratom eine Dreifachkoordination auf, welche durch die Bindung des  $BR_2$ -Fragments an das Übergangsmetallatom zustande kommt. In den basenstabilisierten Borylkomplexen **IIa** ist das Boratom vierfach koordiniert, was auf ein zusätzliches neutrales Donormolekül in **IIa** zurückzuführen ist.

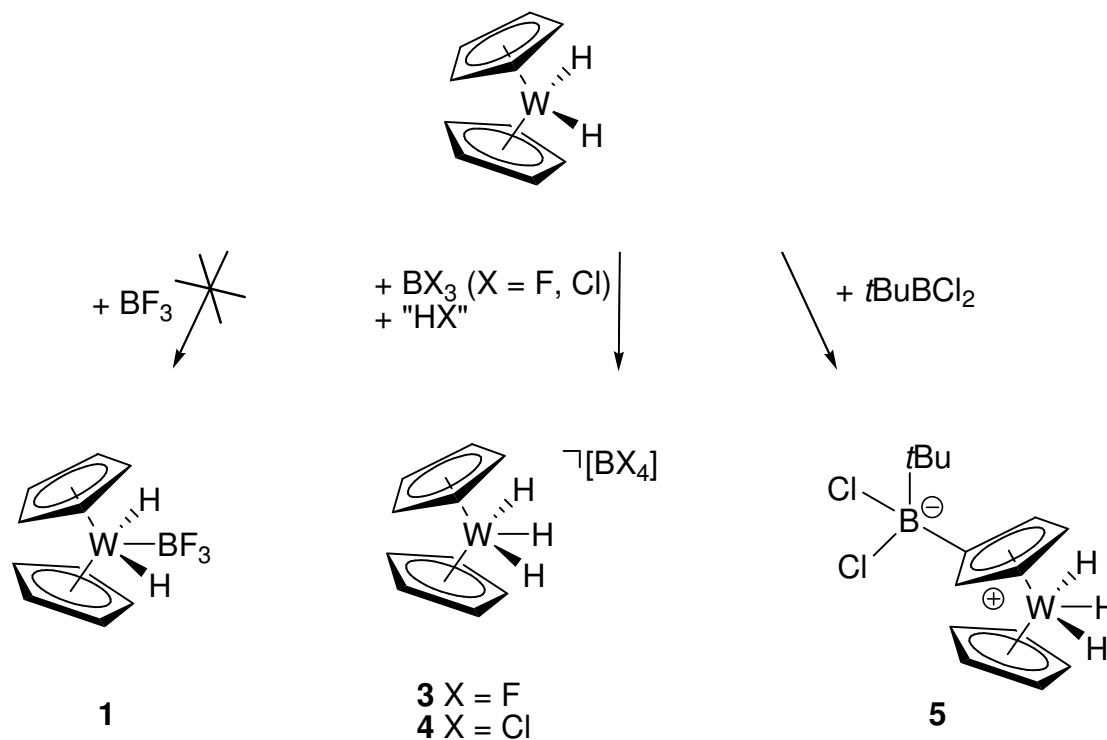
Der Borylenligand kann auf zwei verschiedene Arten an das Übergangsmetallzentrum koordiniert sein. Er kann verbrückend zwischen zwei Übergangsmetallatomen gebunden sein (**III**), wobei das Brückenboratom dreifach koordiniert ist. In terminalen Borylenkomplexen (**IV**) ist das  $BR$ -Fragment unter Bildung einer formalen  $B=M$ -Doppelbindung so an das Übergangsmetallzentrum koordiniert, dass die Koordinationszahl am Boratom auf zwei reduziert wird. Auch von dieser Substanzklasse sind basenstabilisierte Vertreter bekannt, in denen das Boratom vierfach (**IIIa**) bzw. dreifach (**IVa**) koordiniert ist. Das wachsende Interesse an diesen relativ schwer zugänglichen Übergangsmetallborylenkomplexen wird durch ihre enge Verwandtschaft zu den in der Metallorganik wichtigen Carbonyl- und Carbenkomplexen begründet.

## I. Borankomplexe

Bereits in den frühen 1980er Jahren wurde über die Synthese der ersten Borankomplexe  $[(\eta^5-C_5H_5)_2WH_2(BF_3)]$  (**1**) und  $[(\eta^5-C_5H_5)_2WH_2\{B(tBu)Cl_2\}]$  (**2**) aus dem neutralen, Lewis-basischen  $[(\eta^5-C_5H_5)_2WH_2]$  und den Boranen  $BF_3$  bzw.  $tBuBCl_2$  berichtet.<sup>[13;14]</sup> Die Konstitution dieser Borankomplexe wurde durch IR-Spektroskopie sowie Elementaranalysen bestimmt. Neuere Untersuchungen dieser Verbindungen mittels Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie widerlegten jedoch das Vorhandensein einer Wolfram–Bor-Bindung. Die Umsetzung von  $[(\eta^5-C_5H_5)_2WH_2]$  mit  $BX_3$  ( $X = F, Cl$ ) führt in einer nicht-stöchiometrischen Reaktion, in der das  $WH_2$ -Fragment als Protonenquelle dient,<sup>[15]</sup> zur Bildung von ionischen Komplexen wie  $[(\eta^5-C_5H_5)_2WH_3][BX_4]$  (**3**:  $X = F$ ; **4**:  $X = Cl$ ).<sup>[16]</sup> Die Verwendung von  $tBuBCl_2$

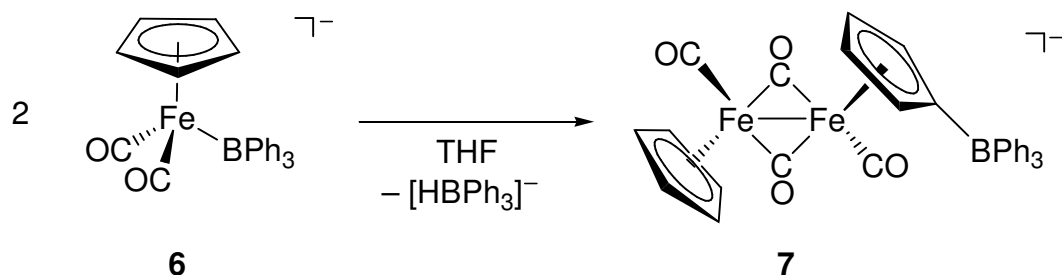


führt zur Substitution eines Protons am ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Ring durch *t*BuBCl<sub>2</sub> und gleichzeitiger Protonierung des Wolframatoms und liefert so die zwitterionische Verbindung **5** (Abb. 2).<sup>[17]</sup>



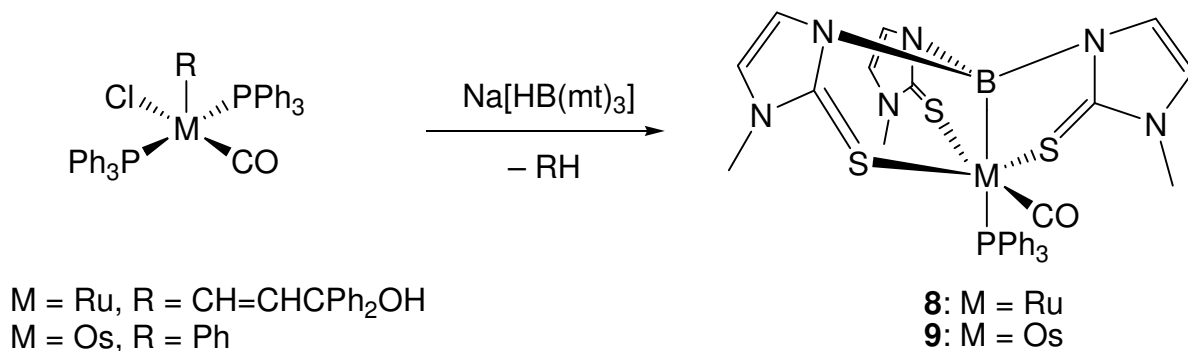
**Abb. 2:** Vermutete (**1**) und tatsächliche (**3, 4, 5**) Produkte der Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2]$  mit verschiedenen Boranen.

Die erste erfolgreiche Darstellungsmöglichkeit von Borankomplexen stellt die Umsetzung des anionischen Komplexes  $[\text{NEt}_4][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  mit  $\text{BPh}_3$  in Diethylether dar. Der erhaltene anionische Eisenborankomplex **6** zeichnet sich durch ein hochfeldverschobenes  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ( $\delta = -29$ ) aus, welches charakteristisch für eine Vierfachkoordination des Boratoms ist. Die Reaktion von **6** mit THF geht mit einer spontanen Wanderung der  $\text{BPh}_3$ -Gruppe vom Eisenzentrum an den ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Ring einher und liefert neben  $[\text{NEt}_4][\text{HBPh}_3]$  den anionischen zweikernigen Eisenkomplex **7**, der durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte (Abb. 3).<sup>[18]</sup>



**Abb. 3:** Reaktion von **6** in THF.

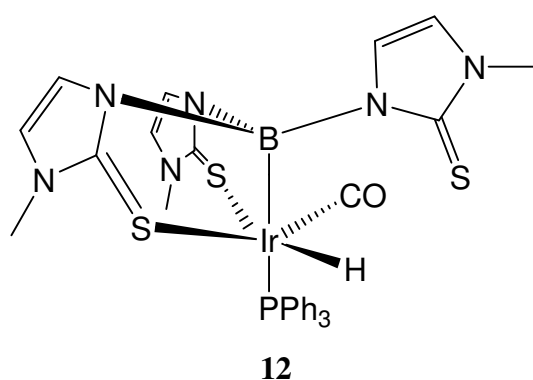
Seit 1983 sind einige andere neutrale und anionische Übergangsmetallborankomplexe beschrieben worden, von denen jedoch keiner strukturell charakterisiert werden konnte.<sup>[19-21]</sup> Erst 1999 führten Untersuchungen der Koordinationschemie der Poly(azolyl)boratliganden zu den ersten strukturell charakterisierten Borankomplexen  $[\text{M}\{\text{B}(\text{mt})_3\}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  (**8**:  $\text{M} = \text{Ru}$ , **9**:  $\text{M} = \text{Os}$ ). Diese Metallboratranderivate konnten in hohen Ausbeuten durch Umsetzung von  $[\text{M}(\text{R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Ru}$ ,  $\text{R} = \text{CH}=\text{CHCPh}_2\text{OH}$ ;  $\text{M} = \text{Os}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ) mit  $\text{Na}[\text{HB}(\text{mt})_3]$  erhalten werden (**Abb. 4**).<sup>[22;23]</sup>



**Abb. 4:** Synthese der nullwertigen Metallboratrane **8** und **9**.

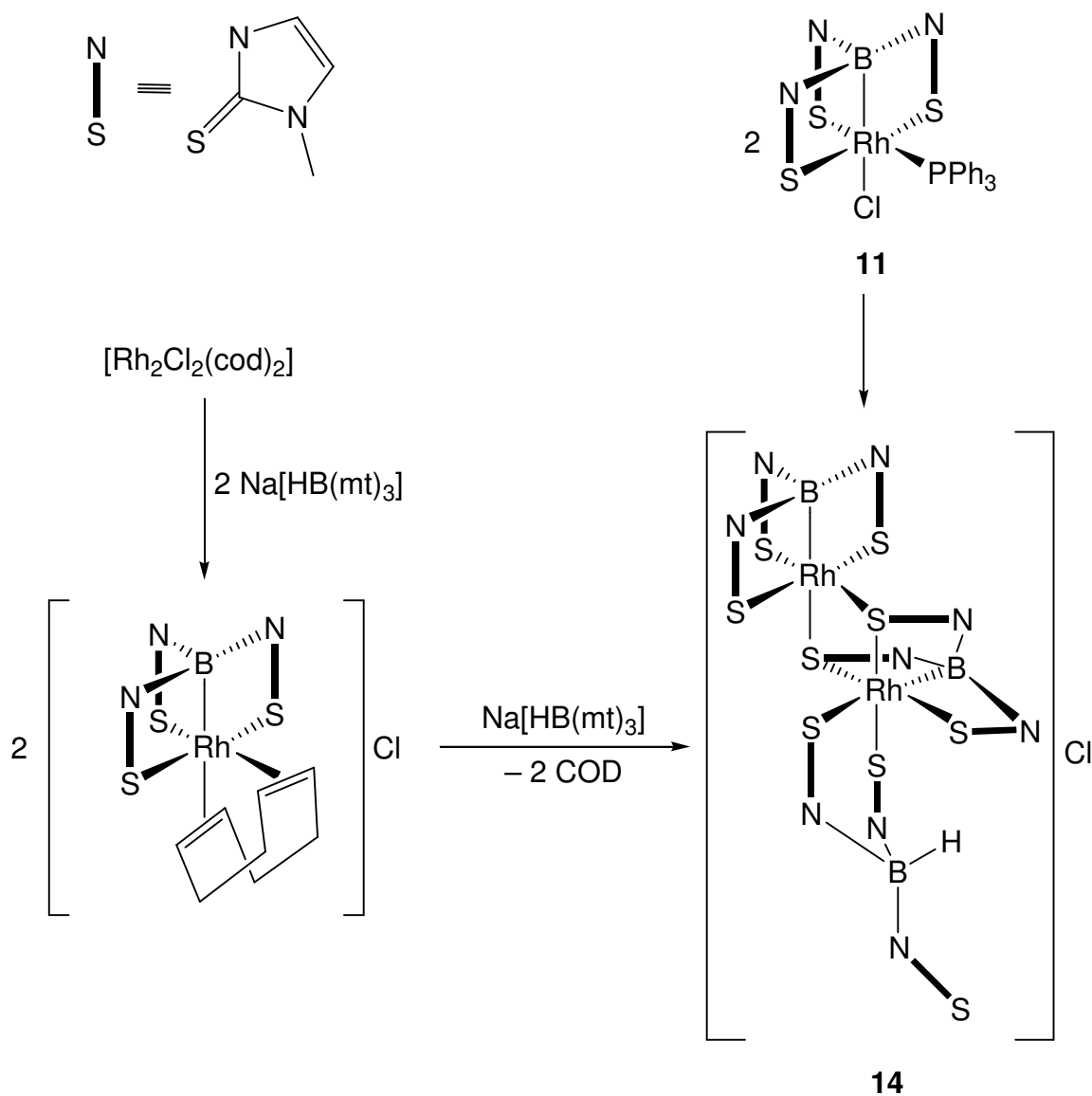
Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ( $\delta = 17$ ) für das verbrückte Boratom von **8** liegt im erwarteten Bereich für ein vierfach koordiniertes Boratom. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt eine verzerrt-oktaedrische Koordination am Übergangsmetallatom und eine tetraedrische Anordnung am Boratom; diese, zusammen mit dem kleinen Ruthenium–Bor-Abstand  $[2.161(5) \text{ \AA}]$  und der *trans*-Position des Boratoms zum starken  $\sigma$ -Donor  $\text{PPh}_3$ , weist auf eine

Bor–Ruthenium-Wechselwirkung hin. Neben den Metallboratranen **8** und **9**, die beide nullwertige Übergangsmetallzentren besitzen, sind auch Cobalt(I)- (**10**),<sup>[24]</sup> Rhodium(I)- (**11**),<sup>[25]</sup> Iridium(I)- (**12**)<sup>[26]</sup> und Platin(II)-Komplexe (**13**)<sup>[27]</sup> literaturbekannt. Der Tri(methylimidazolyl)boranligand  $B(mt)_3$  in **12** weist eine ungewöhnliche Koordination auf: das Boratom ist lediglich über zwei Methylimidazolyl-Einheiten mit dem Metallzentrum verbunden, während der dritte Schwefeldonor unkoordiniert vorliegt (**Abb. 5**). Die Anordnung der Liganden in **12** bestätigt die besondere Stabilität der dativen Metall–Bor-Bindung, die hier ohne den geometrischen Zwang eines Boratrankäfigs zu beobachten ist.



**Abb. 5:** Iridaboratran **12** mit einem unkoordinierten Schwefeldonor.

2005 berichteten Hill *et al.* über die Rhodiumverbindung **14**. Dieser Zweikernkomplex, in dem die Rhodium-Zentren ausschließlich von Poly(methylimidazolyl)boran-Liganden umgeben und über zwei Schwefel-Atome eines  $\{B(mt)_3\}$ -Liganden verbrückt sind, entstand durch die Lagerung des Einkernkomplex **11** in  $CDCl_3$  an Luft über mehrere Tage hinweg. **14** ist jedoch auch gezielt durch die stufenweise Umsetzung von  $[Rh_2Cl_2(cod)_2]$  mit  $Na[HB(mt)_3]$  darstellbar (**Abb. 6**).<sup>[28]</sup>



**Abb. 6:** Verschiedene Synthesemöglichkeiten für das zweikernige Metallaboratran **14**.

## II. Borylkomplexe

Von den Übergangmetallkomplexen des Bors stellen die Borylkomplexe (**II** in **Abb. 1**) mit über einhundert, meist strukturell charakterisierten Verbindungen die größte Substanzklasse dar. Die gängigen Synthesemöglichkeiten, wie z. B. Salz-Eliminierungs-Reaktionen zwischen anionischen Übergangmetallkomplexen und Halogenboranen bzw. Halogendiboran(4)verbindungen oder

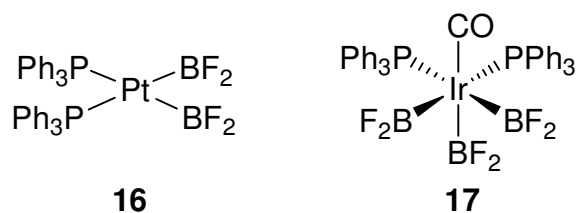
oxidativer Addition von B–H-, B–B- oder B–E-Bindungen an niedervalente Übergangsmetallzentren wurden schon in den 1980er Jahren entwickelt, als zum ersten Mal über die Existenz einer Vielzahl an Borylkomplexen berichtet worden war.<sup>[29]</sup> Das insbesondere seit 1990 bestehende Forschungsinteresse an Borylkomplexen ist vor allem auf ihre Schlüsselrolle in der metallkatalysierten Hydroborierung<sup>[30;31]</sup> und Diborierung sowie auf ihre erfolgreiche Anwendung zur Funktionalisierung von gesättigten, organischen Verbindungen durch C–H-Aktivierung zurückzuführen.<sup>[32]</sup>

## 1. Darstellungsmöglichkeiten

### 1.1 Oxidative Addition

Die oxidative Addition eines geeigneten Substrats an ein Übergangsmetallzentrum nimmt in der metallorganischen Chemie für eine Vielzahl von Synthesen eine fundamental wichtige Rolle ein.<sup>[33-38]</sup> Dabei findet eine Reaktion eines niedervalenten, koordinativ ungesättigten Metallzentrums entweder mit unpolaren  $R_xE-ER_x$ - oder polaren  $R_xE-E'R_y$ -Substraten statt. Für die Darstellung von Borylkomplexen sind beide Substrattypen geeignet und liefern eine Vielzahl von Komplexen mit unterschiedlich vielen Borylliganden am Übergangsmetallzentrum. Die unpolare B–B-Bindung der Diboran(4)verbindungen  $R_2B-BR_2$  sowie die B–H-Bindung der Diorganylborane  $R_2B-H$  sind die bekanntesten Vertreter der B–Element-Bindungen, die solche Additionsreaktionen eingehen; außerdem sind einige Beispiele für Oxidationsreaktionen von Bor–Halogen- und Bor–Zinn-Bindungen bekannt.

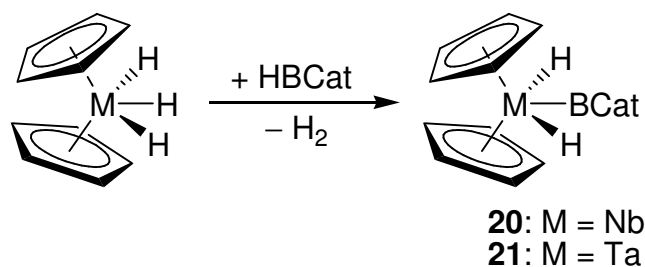
Bei der Bestrahlung von  $[Fe(CO)_5]$  in Gegenwart von  $B_2Cat^*_2$  wird das koordinativ ungesättigte  $[Fe(CO)_4]$ -Fragment intermediär erzeugt und reagiert unter Addition der Bor–Bor-Bindung zu *cis*- $[(Cat^*B)_2Fe(CO)_4]$  (**15**).<sup>[39]</sup> Ebenfalls durch Addition der B–B-Bindung von  $B_2F_4$  an Pt(0)- bzw. Ir(I)-Zentren werden Platin(difluorboryl)komplexe wie  $[(Ph_3P)_2Pt(BF_2)_2]$  (**16**)<sup>[40]</sup> oder *trans*- $[Ir(CO)(PPh_3)_2(BF_2)_3]$  (**17**)<sup>[41]</sup> dargestellt (**Abb. 7**); sie gehören zu den wenigen strukturanalytisch bestätigten Vertretern der Dihalogenborylkomplexe.



**Abb. 7:** Bis- und Tris(difluorboryl)komplexe **16** und **17**.

Durch Abspaltung labiler Liganden (Phosphane oder Ethen) von späten Übergangsmetallzentren sowie gleichzeitiger oxidativer Addition von geeigneten Diboran(4)verbindungen kann eine Vielzahl an Übergangsmetallbisborylkomplexen<sup>[42;43]</sup> generiert werden. So liefert die Reaktion von  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  (Cat = Phenylen-1,2-dioxo) mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  bzw. mit dem Wilkinson-Katalysator die entsprechenden Bisborylkomplexe *cis*- $[(\text{CatB})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  (**18**)<sup>[44]</sup> und  $[(\text{CatB})_2\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$  (**19**).<sup>[45]</sup>

Durch oxidative Addition der B–H-Bindung verschiedener Borane an Iridium(I)-Komplexe konnten zu Beginn der 1990er Jahre die ersten strukturell charakterisierten Borylkomplexe synthetisiert werden.<sup>[1;2]</sup> Auch die Reaktionen von CatBH mit Niob- oder Tantalverbindungen führen unter Addition der B–H-Bindung und gleichzeitiger Wasserstoffeliminierung zu den Metallocenborylkomplexen *endo*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{H}_2)(\text{BCat})]$  [**20**: M = Nb; **21**: M = Ta] (**Abb. 8**).<sup>[46;47]</sup>



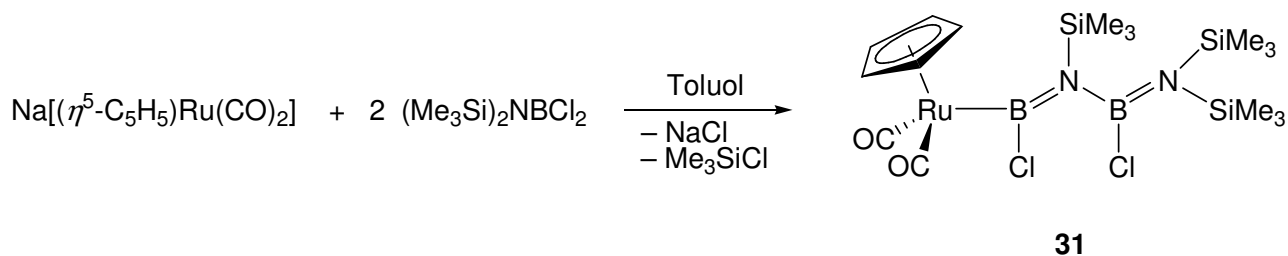
**Abb. 8:** Synthese der Metallocenborylkomplexe durch oxidative Addition der B–H-Bindung von HBCat.

Catechol(halogen)borylkomplexe sind ebenfalls für Additionsreaktionen geeignet; so liefert die oxidative Addition der Halogen–Bor-Bindung von CatBX (X = Cl, Br) an den niedervalenten



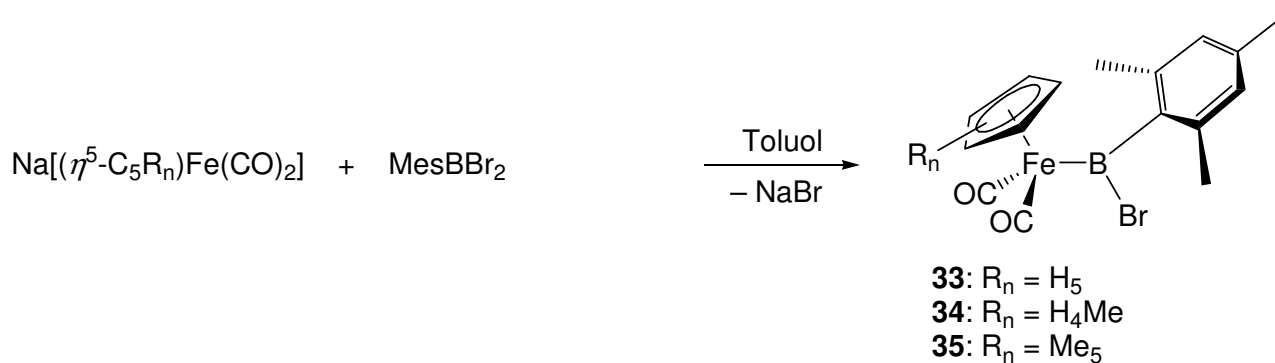
Am Boratom in **25–30** werden keine nukleophilen Substitutionsreaktionen beobachtet, da das Borzentrum durch die Dimethylaminogruppe elektronisch stabilisiert ist.<sup>[55]</sup>

Die Umsetzung von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2]$  mit zwei Äquivalenten  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCl}_2$  führt unter intramolekularer Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und  $\text{NaCl}$  zur Bildung des sehr außergewöhnlichen Rutheniumborylkomplexes **31** (**Abb. 10**).<sup>[53]</sup>



**Abb. 10:** Synthese von **31** unter Eliminierung von  $\text{NaCl}$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

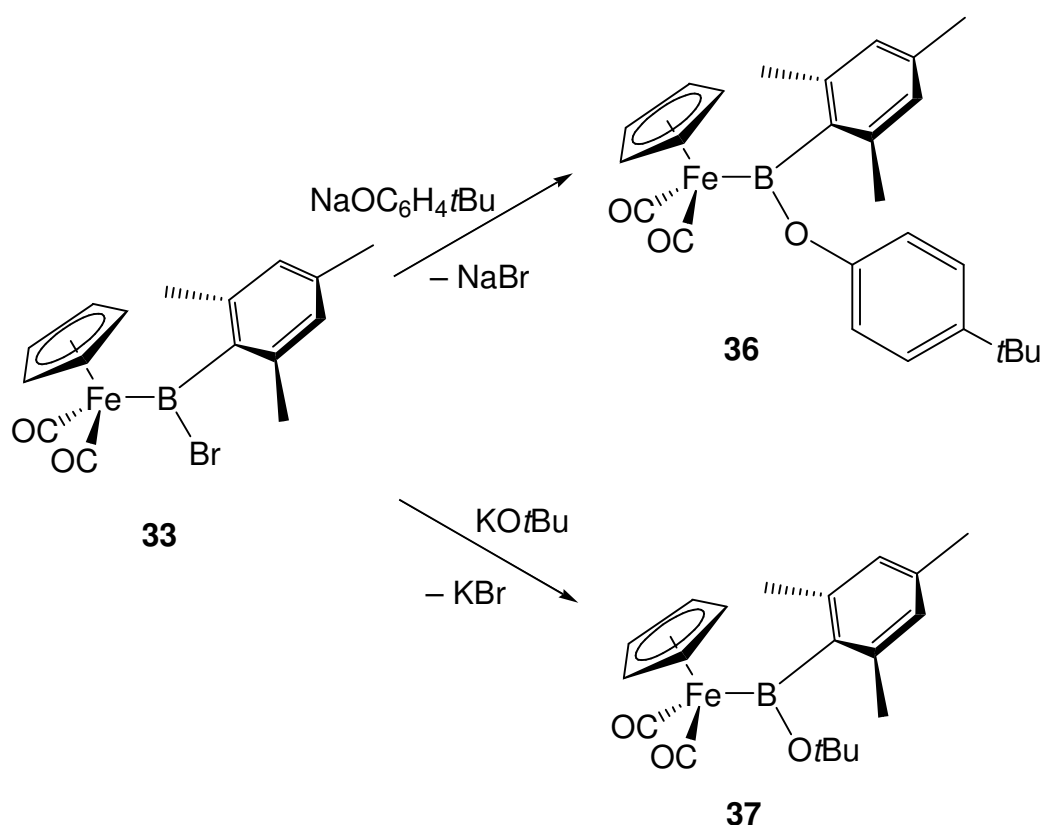
Der erste Aryl(halogen)borylkomplex wurde 1993 erstmals in der Literatur erwähnt. Der paramagnetische kationische Iridium(IV)-Borylkomplex  $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{BF}][\text{BPh}_4]$  (**32**) wird durch die Reaktion von  $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}(\text{C}_{12}\text{H}_8)]$  mit  $\text{NOBF}_4$  generiert, wobei ein formaler Einschub von „BF“ in eine Ir–C-Bindung beobachtet wird.<sup>[56]</sup> Allgemeinen Zugang zu Aryl(halogen)borylverbindungen liefern ebenfalls Salz-Eliminierungsreaktionen zwischen äquimolaren Mengen an anionischen Eisenkomplexen und  $\text{MesBBr}_2$  (**Abb. 11**).<sup>[57-59]</sup>



**Abb. 11:** Synthese der Aryl(brom)borylkomplexe **33-35**.

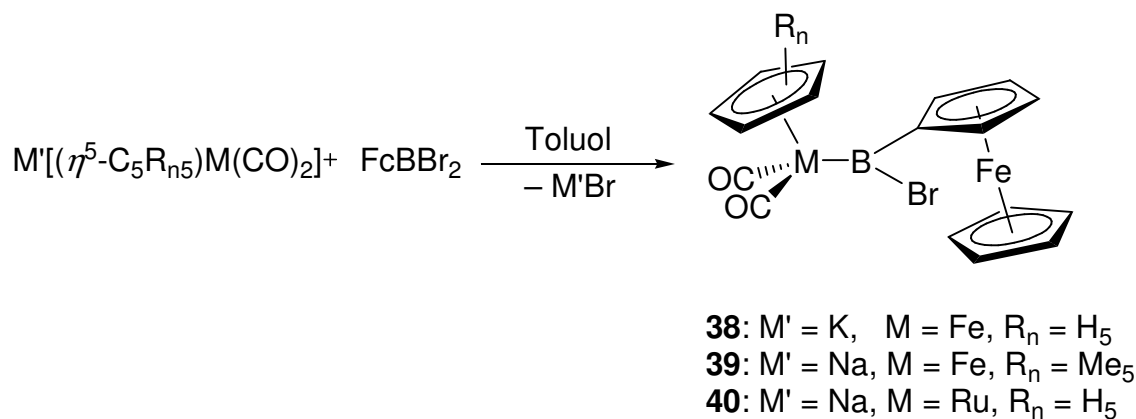


In den Aryl(brom)borylkomplexen **33-35** wird das Boratom zwar durch den sterisch anspruchsvollen Mesitylliganden etwas abgeschirmt, jedoch bietet dieser keine ausreichend starke elektronische Stabilisierung wie sie z. B. die  $\text{NMe}_2$ -Gruppe in **25-30** liefert. Das Borzentrum reagiert folglich stark Lewis-sauer und ist nicht vor nukleophilen Angriffen geschützt; charakteristische Substitutionsreaktionen sind z. B. der Austausch des Bromidliganden am Boratom gegen die wesentlich stärkeren  $\pi$ -Donoren Alkoxyo oder Aryloxyo (**Abb. 12**).



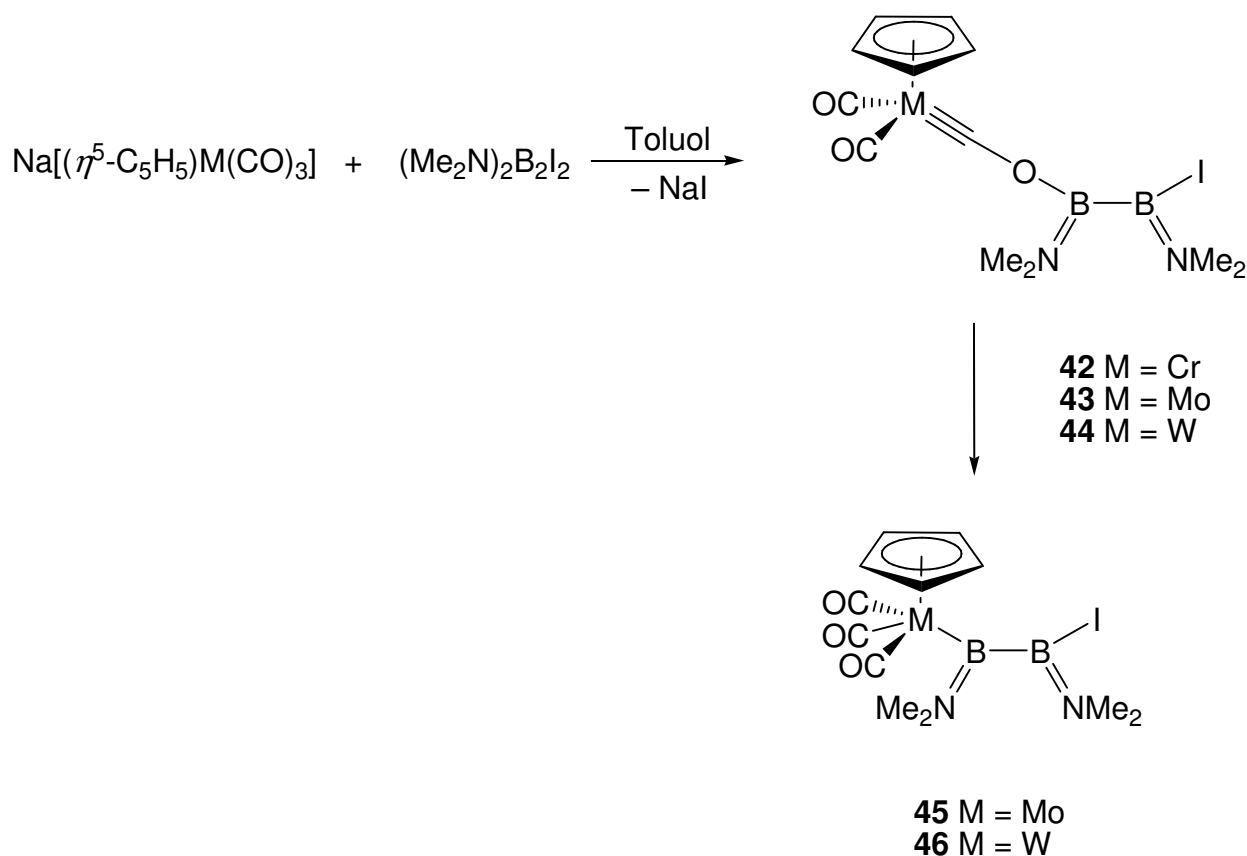
**Abb. 12:** Ausgewählte Substitutionsreaktionen des Mesityl(brom)borylkomplexes **33**.

Erstmals berichteten Braunschweig *et al.* 2004 über Verbindungen, die einen Ferrocenyl(brom)borylliganden  $\text{B}(\text{Br})\text{Fc}$  enthalten. Ausgehend von  $\text{FcBBr}_2$  werden die Borylkomplexe **38-40** durch Salz-Eliminierungsreaktionen mit  $\text{M}'[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_n)\text{M}(\text{CO})_2]$  zugänglich (**Abb. 13**).<sup>[60]</sup>



**Abb. 13:** Synthese von **38-40** durch Salz-Eliminierung.

Die Umsetzung der anionischen Wolframverbindung  $[(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3]^-$  mit  $B_2(NMe_2)_2Cl_2$  liefert unter Erhalt der Bor–Bor-Bindung den ersten Diboran(4)ylkomplex  $[(\eta^5-C_5H_5)W\{B(NMe_2)-B(NMe_2)Cl\}(CO)_3]$  (**41**).<sup>[61]</sup> Die bisher vorgestellten Salz-Eliminierungsreaktionen mit anionischen Carbonylkomplexen des Typs  $M'[L_xM(CO)_y]$  machen deutlich, dass das Übergangsmetall M als nukleophiles Reaktionszentrum agiert. Experimentelle und spektroskopische Befunde haben darüber hinaus ergeben, dass der Carbonyl-Sauerstoff ebenfalls – besonders gegenüber harten und sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren – gewissen nukleophilen Charakter besitzt.<sup>[62-65]</sup> Dies wird auch durch die Reaktion von  $[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3]^-$  (M = Cr, Mo, W) mit dem Diioddiboran(4)  $B_2(NMe_2)_2I_2$  zu den entsprechenden Oxycarbinkomplexen **42-44** bestätigt.<sup>[66]</sup> Die Molybdän- und Wolframkomplexe lagern sich quantitativ bei Raumtemperatur zu den thermodynamisch stabileren Diboran(4)ylverbindungen **45** und **46** um; dabei wird unter Wiederherstellung des Carbonylliganden ein 1,3-Shift des Borylliganden vom Carbinsauerstoffatom an das Metallzentrum beobachtet. Bei **42** wird keine Umlagerung beobachtet, was vermutlich auf das kleinere Chromzentralatom zurückzuführen ist (**Abb. 14**).

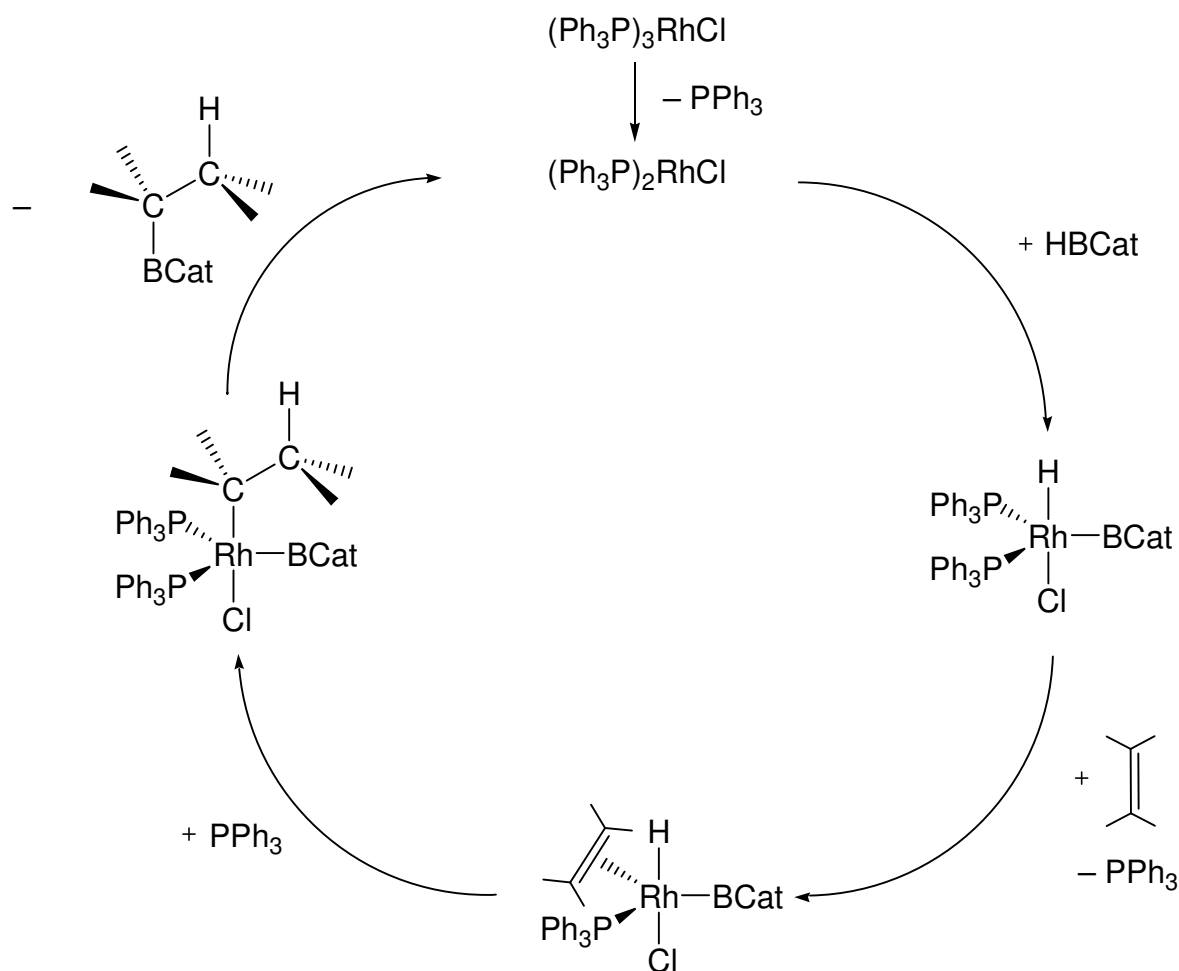


**Abb. 14:** Umlagerungsreaktionen der Oxycarbinkomplexe **43** und **44** zu den entsprechenden Diboran(4)ylverbindungen **45** und **46**.

## 2. Anwendungen

### 2.1 Metallkatalysierte Hydro- und Diborierung

Die Hydroborierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen stellt seit ihrer Entwicklung vor ca. 50 Jahren eine der nützlichsten Methoden zur Funktionalisierung organischer Moleküle dar.<sup>[67]</sup> Viele dieser Reaktionen verlaufen bereits bei RT mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit; unreaktive Borane, wie z. B. Pinakol- oder Catecholborane, reagieren hingegen erst bei höheren Temperaturen (70-100°C). 1985 berichteten Nöth *et al.* über die erste Hydroborierung mit Catecholboran, die durch Einsatz des Wilkinson-Katalysators bei RT erfolgreich abläuft.<sup>[68]</sup> Der postulierte Mechanismus ist in **Abb. 15** dargestellt.

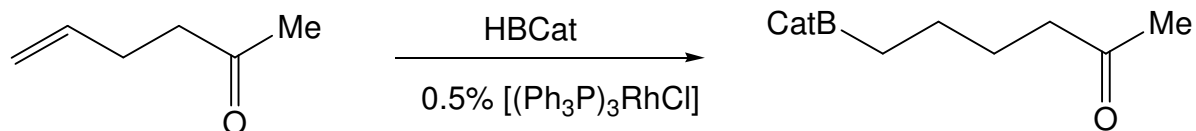


**Abb. 15:** Postulierter Mechanismus der metallkatalysierten Hydroborierung am Beispiel des Wilkinson-Katalysators.

Nach Abspaltung eines Phosphanliganden erfolgt im ersten Schritt die oxidative Addition der B–H-Bindung des Borans an das Rhodiumzentrum. Nach Abspaltung eines weiteren Phosphanliganden erfolgt die side-on Koordination des Alkens an den Rh(III)-Borylkomplex. Anschließend insertiert das Alken unter Anlagerung eines Phosphanliganden in die Rh–H-Bindung. Durch reduktive Eliminierung des borierten Kohlenwasserstoffes wird im letzten Schritt die katalytisch aktive Spezies zurückgewonnen.

Seit ihrer Entdeckung ist die metallkatalysierte Hydroborierung intensiv untersucht worden und so können Chemo-, Regio- und Stereoselektivität dieser Reaktionen durch Wahl eines geeigneten Katalysators entscheidend beeinflusst werden; dies wiederum führt zu einem noch breiteren Anwendungsgebiet der Hydroborierung. So werden C=C-Doppelbindungen sogar in Anwesenheit von Carbonylgruppen im gleichen Molekül chemoselektiv hydroboriert, während in der

unkatalysierten Reaktion das entsprechende Alkoxyboran als Hauptprodukt gebildet wird (**Abb. 16**).



**Abb. 16:** Chemoselektivität der metallkatalysierten Hydroborierung.

Neben dem Wilkinson-Katalysator sind bis heute viele andere, meist Rhodium- und Iridium-haltige, Katalysatoren entwickelt worden, die ebenfalls Einfluss auf die Stereo- und Chemoselektivität der Hydroborierungsprodukte nehmen.<sup>[31]</sup> Diborierungsreaktionen sind eng mit Hydroborierungsreaktionen verwandt; auch bei der Addition der B–B-Bindung von  $B_2Cat_2$  oder  $B_2Pin_2$  an ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen werden Übergangsmetallkomplexe wie z. B.  $[Pt(PPh_3)_4]$  als Katalysatoren verwendet. Die reaktiveren Diborane(4), wie z. B.  $B_2Cl_4$  benötigen zwar keinen Katalysator zur Borierung, sind jedoch schwer zugänglich und neigen zur Disproportionierung; deswegen sind sie nicht für die gängigen Diborierungsreaktionen geeignet.<sup>[69]</sup>

## 2.2 C–H-Aktivierung unter photochemischen Bedingungen

1997 berichteten Hartwig *et al.* erstmals über die selektive Funktionalisierung von Alkanen durch Übergangsmetallborylkomplexe, wobei die Borierung selektiv an der 1-Position des Alkans zu beobachten ist.<sup>[32]</sup> Die photochemische Umsetzung von Hexan mit  $[(\eta^5-C_5Me_5)W(CO)_3Bcat]$  (**47**) liefert so den entsprechenden Alkylboronsäureester. Im ersten Schritt wird vermutlich durch photochemisch induzierte CO-Abspaltung der 16-Elektronen-Komplex  $[(\eta^5-C_5Me_5)W(CO)_2Bcat]$  gebildet. Anschließend erfolgt entweder die oxidative Addition der C–H-Bindung des Alkans an den aktivierten Borylkomplex mit anschließender reduktiver Eliminierung des Alkylboronsäureesters oder alternativ eine  $\sigma$ -Bindungs-Metathesereaktion (**Abb. 17**).

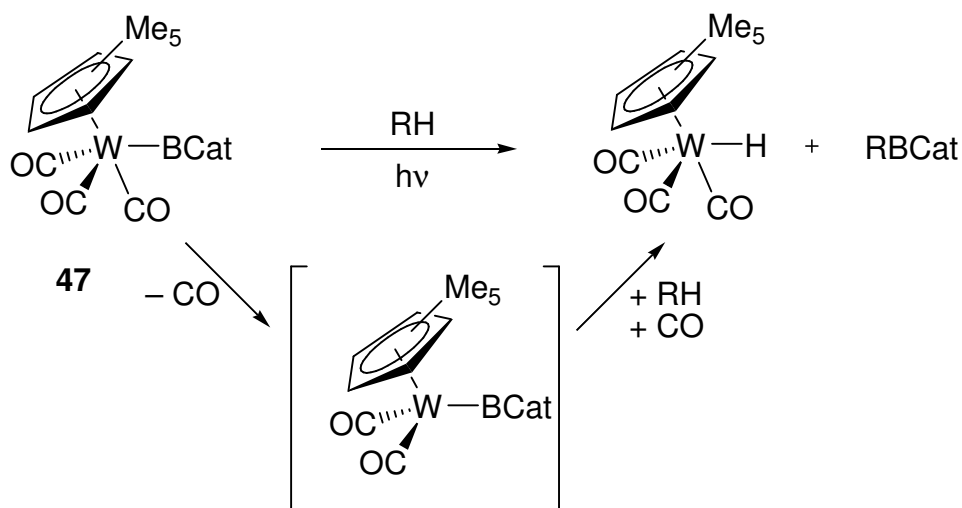


Abb. 17: Möglicher Mechanismus der Borierung von Alkanen „RH“ durch 47.

### III. Borylenkomplexe

Timms *et al.* berichteten 1987 im Rahmen ihrer Arbeiten zu Borsubhalogeniden über die Darstellung von Fluorborylen BF aus elementarem Bor und BF<sub>3</sub> bei ca. 2000°C. Eine Isolierung der Borylenverbindung war trotz spektroskopischer Charakterisierung von BF nicht möglich.<sup>[70;71]</sup> Erst ca. 20 Jahre später konnten West *et al.* ein weiteres Borylen, B–SiPh<sub>3</sub>, durch Bestrahlung von (Ph<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>B in einer Kohlenwasserstoffmatrix bei –198°C nachweisen; beim Erwärmen auf RT inseriert die Silylborylenverbindung jedoch in C–H-Bindungen von Solvensmolekülen.<sup>[72]</sup> Freie Borylene werden als hochreaktive Spezies angesehen und sind nur unter extremen Bedingungen zugänglich. In den letzten zehn Jahren ist es jedoch gelungen, Borylenkomplexe durch Koordination des Borylenliganden an verschiedene Übergangsmetallatome zu generieren, welche bei Normalbedingungen stabil sind.<sup>[73-75]</sup>

DFT-Rechnungen haben eine hohe thermodynamische Stabilität der Borylenkomplexe in Bezug auf eine homolytische Spaltung der Bor–Metall-Bindung vorhergesagt.<sup>[76;77]</sup> Der freie Borylenligand BF ist isoelektronisch zu CO und N<sub>2</sub>; durch den Vergleich der berechneten Grenzorital-Energien dieser Moleküle können deshalb Aussagen über ihre Eigenschaften als Liganden getätigt werden.<sup>[78]</sup> Alle drei Liganden besitzen ein freies Elektronenpaar ( $\sigma$  HOMO, sp-Charakter), welches eine  $\sigma$ -Hinbindung mit dem leeren  $d_z^2$ -Orbital des Metallzentrums eingeht; außerdem sind in jedem

dieser Liganden zwei unterschiedliche  $\pi^*$  LUMOs vorhanden, die durch  $\pi$ -Rückbindung Elektronendichte aus den besetzten  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Metallorbitalen aufnehmen können (Abb. 18).

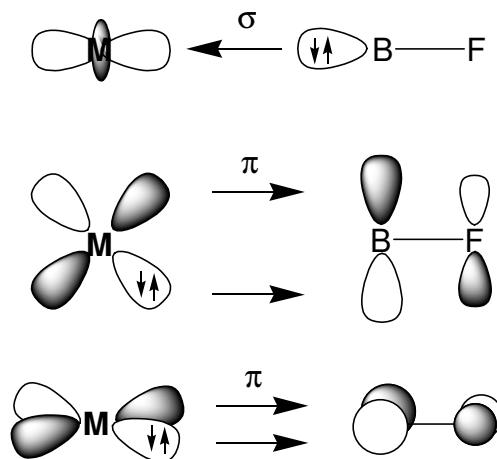


Abb. 18: Bindungsverhältnisse in BF-Komplexen.

Die berechneten Grenzorbinaleenergien der Liganden weisen aufgrund der abnehmenden Elektronegativität ( $B < C < N$ ) außerdem einen energetischen Anstieg des HOMOs sowie ein leichtes Absinken des LUMOs auf. Die daraus resultierenden Bindungseigenschaften der BX-Moleküle übertreffen die Carbonylliganden bei ähnlich guten  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften in ihrer  $\sigma$ -Donor-Fähigkeit bei weitem (Abb. 19).

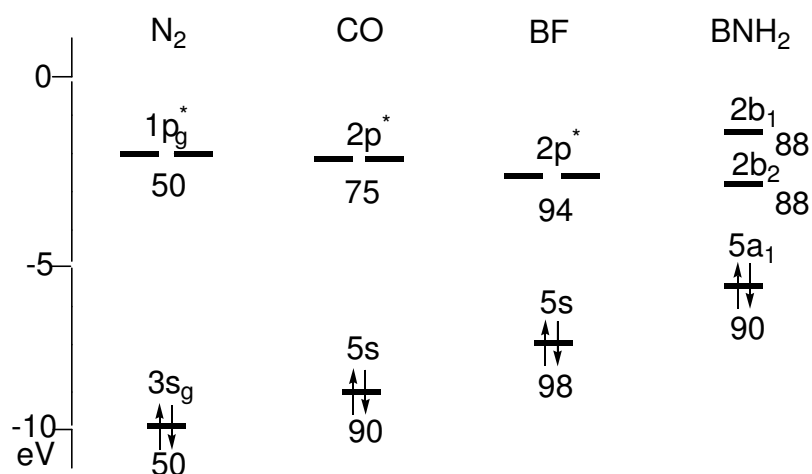


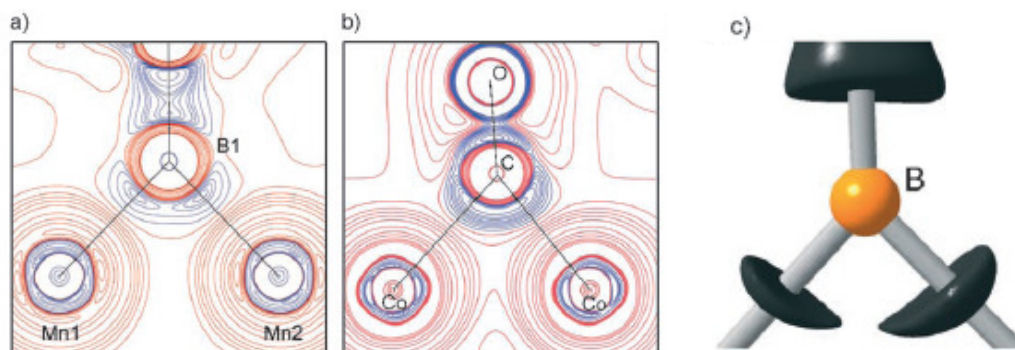
Abb. 19: Tendenz der HOMO- und LUMO-Energien der Liganden  $N_2$ , CO, BF und  $BNH_2$ . Die Lokalisierung der jeweiligen MOs am ersten Atom ist in Prozent angegeben.

Die Metall–Bor-Bindung in Borylenkomplexen ist deswegen in Bezug auf eine homolytische Spaltung der Metall–Element-Bindung thermodynamisch stabiler als die entsprechende Metall–Kohlenstoff-Bindung in Carbonylkomplexen. Das positiv polarisierte Boratom ist jedoch wegen des kleinen HOMO-LUMO-Abstandes und der hohen Polarität der B–X-Bindung nukleophilen Angriffen zugänglich. Zur Stabilisierung der metallgebundenen Borylenliganden werden deswegen entweder elektronisch stabilisierende oder sterisch anspruchsvolle Substituenten am Boratom benötigt.<sup>[76;79]</sup>

Bindungsverhältnisse in metallorganischen Verbindungen können mit Hilfe der Methode “Quantum Theory of Atoms in Molecules” (QTAIM) untersucht werden. Bei der QTAIM-Methode werden der räumliche Verlauf der Elektronendichte sowie die daraus abgeleiteten Funktionen als Grundlage der Analysen verwendet (z.B.  $\nabla^2\rho$ -Laplace von  $\rho$ ). Anhand der Modellverbindung  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BtBu})]$  (**48**) wurden quantenmechanische Rechnungen sowie experimentelle Elektronendichte-Studien durchgeführt und mit den Ergebnissen von  $\mu$ -verbrückten  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  verglichen, um die Natur der Metall–Bor-Bindungen zu untersuchen.

In Analogie zu den verbrückten Carbonylübergangsmetallkomplexen wird eine Mn–B–Mn-3c2e-Bindung erwartet, in der das Elektronenpaar des Boratoms in Richtung des Mittelpunkts der Mn–Mn-Verbindungsachse angeordnet ist und so die Bindung ausbildet; eine derartige Bindungssituation wird als borylenartig beschrieben.<sup>[80-82]</sup>

Die Laplace-Verteilung des symmetrischen,  $\mu$ -verbrückten  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  zeigt ein VSCC, das in Richtung des Mittelpunktes der Co–Co-Verbindungsachse deutet und stark verbreitert ist. Die Laplace-Verteilung von **48** hingegen weist zwei VSCCs auf, die in Richtung der Manganatome lokalisiert sind (**Abb. 20**). Diese unterschiedliche Laplace-Verteilung verdeutlicht den Unterschied zwischen dem Carbonyl- und dem Borylenliganden in **48** und schlägt die Beschreibung der Metall–Bor-Bindung in **48** als dimetallaboranartig vor.<sup>[83]</sup>



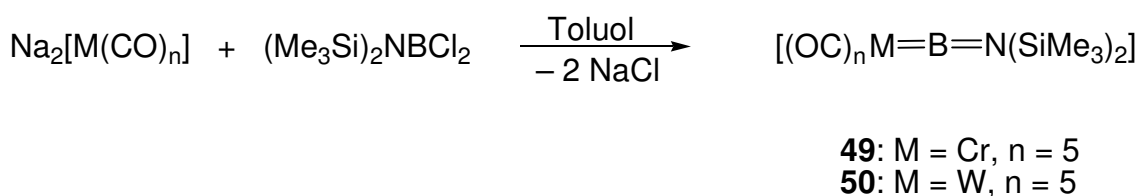
**Abb. 20:**  $\nabla^2\rho(r)$  in der  $\text{Mn}_2\text{B}$ -Ebene (a), zum Vergleich in der  $\text{Co}_2\text{CO}$ -Ebene (b). Blaue Linien zeigen negative Werte von  $\nabla^2\rho(r)$  an, während rote Linien für positive Werte stehen. Isoflächendarstellung von  $\nabla^2\rho(r)$  am Boratom (c). Die Graphiken des Mangankomplexes wurden auf der Grundlage von experimentellen Daten erstellt.<sup>[83]</sup>



## 1. Darstellungsmöglichkeiten

### 1.1 Salz-Eliminierungsreaktionen

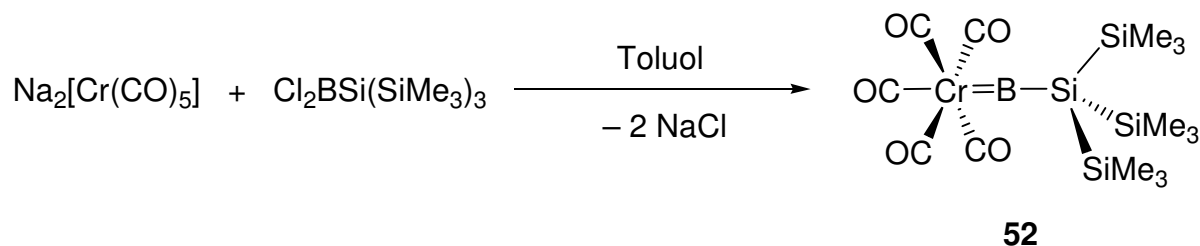
Die Umsetzung von dianionischen Metallcarbonylmetallaten mit geeigneten Dihalogenboranen liefert einen allgemeinen Zugang zu terminalen Übergangsmetallborylenkomplexen. Diese doppelten Salz-Eliminierungsreaktionen führen zu Übergangsmetallborylenkomplexen des Typs  $[(OC)_nM(BR)]$  (**Abb. 21**). Über die ersten Vertreter dieser Substanzklasse,  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W)<sup>[84]</sup> und  $[(OC)_4Fe-B(\eta^5-C_5Me_5)]$  (**51**)<sup>[85]</sup>, berichteten 1998 Braunschweig und Cowley.



**Abb. 21:** Synthese der Aminoborylenkomplexe **40** und **51** durch Salz-Eliminierung.

Das Boratom in **49-51** ist jeweils von einem sterisch anspruchsvollen und elektronenliefernden Liganden umgeben und ist so in der Lage, sich vor nukleophilen Angriffen zu schützen und seinen Elektronenmangel auszugleichen. Charakteristisch für die terminalen Borylenkomplexe **49** und **50** sind breite  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 92$  (**49**) und  $86$  (**50**), welche im Vergleich zu den Aminodihalogenboranen zu deutlich tieferem Feld verschoben sind. Im Festkörper zeichnen sich die Aminoborylenkomplexe durch eine fast lineare M–B–N-Einheit [M = Cr:  $177.4(4)^\circ$ <sup>[86]</sup> bzw. M = W:  $177.9(5)^\circ$ ]<sup>[84]</sup> sowie durch kleine B–N-Abstände [M = Cr:  $1.353(6)$  Å bzw. M = W:  $1.338(8)$  Å] und kurze M–B-Bindungen [M = Cr:  $1.998(6)$  Å bzw. M = W:  $2.151(7)$  Å] aus. In **51** wird der Elektronenmangel durch den Einbau des Boratoms in ein nichtklassisches Polyedergerüst gewährleistet; **51** kann deswegen auch als *nido*-Pentacarbahexaboran beschrieben werden.

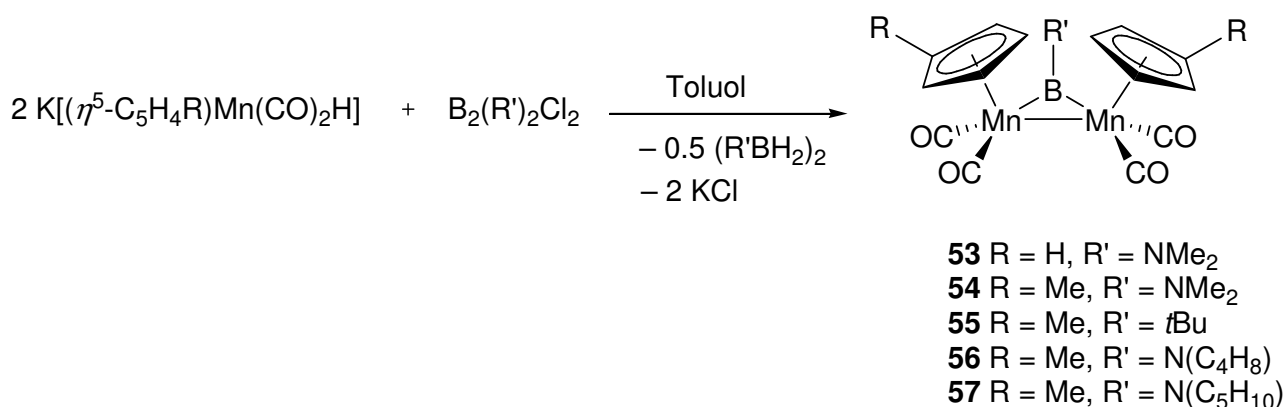
Durch die Umsetzung von  $Na_2[Cr(CO)_5]$  mit dem sterisch anspruchsvollen Silylboran  $Cl_2BSi(SiMe_3)_3$  konnte mit  $[(OC)_5Cr=BSi(SiMe_3)_3]$  (**52**) der erste terminale Borylenkomplex mit einem koordinativ und elektronisch ungesättigtem Boratom realisiert werden (**Abb. 22**).<sup>[87]</sup>



**Abb. 22:** Darstellung des elektronisch und koordinativ ungesättigten Borylenkomplexes **52** durch Salz-Eliminierung.

Durch die  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppe wird das Boratom zwar sterisch abgeschirmt, doch führt der Mangel eines  $\pi$ -Donorsubstituenten zu einer verminderten thermischen Stabilität im Vergleich zu dem entsprechenden Aminoborylenkomplex **49**. Die außergewöhnliche elektronische Situation spiegelt sich besonders in dem zu sehr tiefen Feld verschobenen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ( $\delta = 204$ ) und dem kleinen Cr–B-Abstand [1.878(10) Å] wider. Der Silylborylenligand besitzt im Gegensatz zu dem Aminoborylenliganden in **49** einen starken *trans*-Einfluss, was aus dem aufgeweiteten Cr–CO<sub>ax</sub>-Abstand [1.939(10) Å; Cr–CO<sub>eq</sub>: 1.894(7) Å] ersichtlich wird.

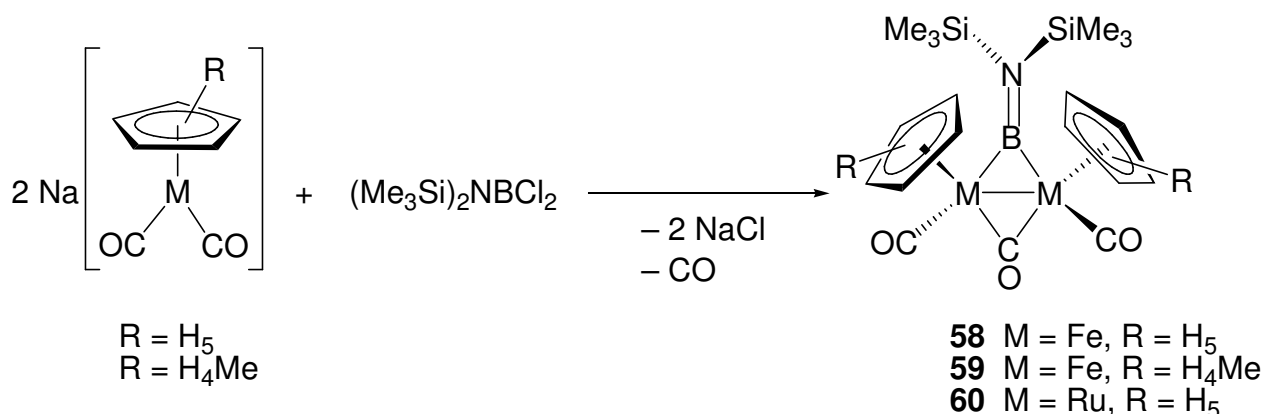
Verbrückte homodinukleare Manganborylenkomplexe, die ersten strukturell charakterisierten Übergangsmetallborylenkomplexe überhaupt, können ebenfalls durch Salz-Eliminierungsreaktionen dargestellt werden. Die Umsetzung von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  mit einer Vielzahl von Diboranen(4) führt unter Spaltung der B–B-Bindung zu den verbrückten Borylenkomplexen **53-57** (**Abb. 23**).<sup>[61]</sup>



**Abb. 23:** Synthese der verbrückten homodinuklearen Manganborylenkomplexe durch Salz-Eliminierung .

Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale dieser Verbindungen, die auch als Dimetallaborirane beschrieben werden können, sind gegenüber Vergleichswerten für verschiedene Diborane(4) deutlich zu tieferem Feld verschoben ( $\delta = 100\text{--}120$  für Aminoborylenkomplexe;  $\delta = 170$  für **55**), was auf das Vorhandensein von zwei Metall–Bor-Bindungen zurückzuführen ist. Im festen Zustand von **53** bilden die beiden Manganzentren sowie das Boratom ein gleichschenkliges Dreieck, welches nur leicht ( $8^\circ$ ) gegen die  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe verdreht ist. Der kurze B–N-Abstand [ $1.390(1) \text{ \AA}$ ] bestätigt das Vorliegen einer B=N-Doppelbindung.<sup>[80]</sup>

Auch Monoborane eignen sich für die Synthese von verbrückten Borylenkomplexen. Die homodinuklearen Eisen- und Rutheniumborylenkomplexe  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})\}_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**58**:  $\text{R} = \text{H}_5$ ; **59**:  $\text{R} = \text{H}_4\text{Me}$ )<sup>[54]</sup> und  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})\}_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**60**)<sup>[53]</sup> werden aus  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  und zwei Äquivalenten des entsprechenden Metallats dargestellt (**Abb. 24**).

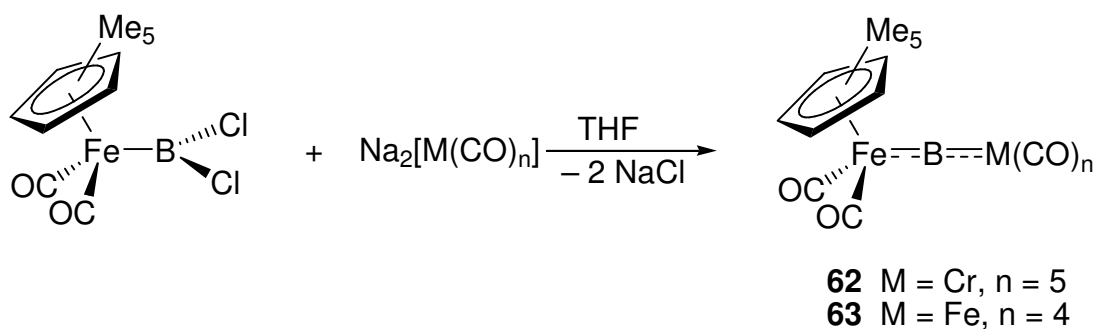


**Abb. 24:** Darstellung von **58-60** ausgehend von Monoboranen.

Die Struktur von **59** weist eine *trans*-Anordnung der CO-Liganden und der Cyclopentadienylringe zueinander auf. Aufgrund der Wechselwirkung der sterisch anspruchsvollen  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen mit den  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})$ -Liganden sind die Si–N–Si- und die Fe–B–Fe-Ebenen um  $54^\circ$  gegeneinander verdreht. Dies führt zu einer schwächeren  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und dem Boratom und bedingt einen größeren N–B-Abstand von  $1.412 \text{ \AA}$ .

Durch Umsetzung des Borylkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BBrMes})]$  mit einem Überschuss an  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  wird unter NaBr-Eliminierung der verbrückte Mesitylborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-BMes})$  (**61**) erhalten.<sup>[88]</sup> Im Gegensatz zu den bisher genannten verbrückten Borylenkomplexen wird die Boryleneinheit in **61** weder durch einen verbrückenden CO-Liganden noch durch eine Metall–Metall-Bindung stabilisiert.

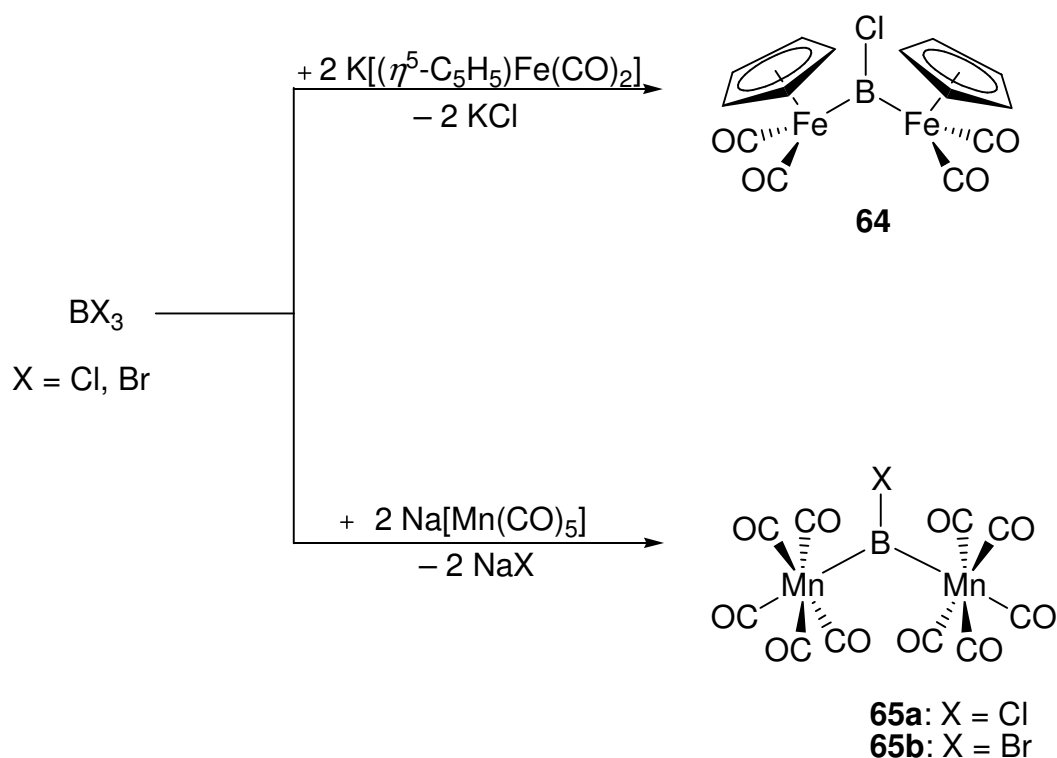
Das Boratom in allen bisher beschriebenen Borylenkomplexen weist mindestens einen Hauptgruppenelement-Substituenten auf. 2005 wurde erstmals über die Synthese von Metalloborylenkomplexen berichtet, in denen das  $\mu_2$ -verbrückte Boratom über klassische Bindungen ausschließlich an Übergangsmetalle koordiniert ist. Eine doppelte Salz-Eliminierungsreaktion zwischen dem Dichloroborylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$  und den entsprechenden Metallaten des Typs  $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_n]$  ( $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $n = 5$ ;  $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $n = 4$ ) führt zur Bildung von  $[(\mu\text{-B})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$  (**62**) und  $[(\mu\text{-B})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}]$  (**63**) (**Abb. 25**).<sup>[89]</sup>



**Abb. 25:** Synthese der Metalloborylenkomplexe **62** und **63** durch Salz-Eliminierung.

Ein charakteristisches spektroskopisches Merkmal von **62** und **63** in Lösung ist ein tieffeldverschobenes Signal im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 205$  bzw. 191. Strukturdaten zeigen, dass die Fe–B–M-Einheit nahezu linear angeordnet ist [ $\text{M} = \text{Cr}$ :  $177.75(11)^\circ$ ;  $\text{M} = \text{Fe}$ :  $175.38(12)^\circ$ ], was auf die verbrückte Stellung des sp-hybridisierten Boratoms zurückzuführen ist. Sowohl aus DFT-Rechnungen als auch aus experimentell bestimmten Abständen wird deutlich, dass beiden Metall–Bor-Wechselwirkungen  $\pi$ -Bindungsanteile zugeschrieben werden können.

Salz-Eliminierungsreaktionen zwischen  $\text{BX}_3$  und zwei Äquivalenten des entsprechenden Metallats liefern die verbrückten Halogenborylenkomplexe  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]$  (**64**) und  $[\{(\text{OC})_5\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BCl})]$  (**65**) (**Abb. 26**).<sup>[90]</sup>



**Abb. 26:** Darstellung von Halogenborylenkomplexen durch Salz-Eliminierung.

In Lösung zeichnen sich **64** und **65** durch ein erwartet stark entschirmtes  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 147$  bzw. 160 aus. Aus den Strukturdaten von **64** und **65** wird ersichtlich, dass der Borylenligand auch in den Halogenborylenkomplexen nicht durch eine Metall–Metall-Bindung stabilisiert wird.

### 1.2 Halogenidabstraktion

Eine weitere erfolgreiche Synthesemöglichkeit für terminale Borylenkomplexe stellt die Halogenidabstraktion von unsymmetrischen Halogenborylkomplexen dar. Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{Br})(\text{Mes})\}]$  mit  $\text{Na}[\text{BAR}^f_4]$  liefert unter Bildung von  $\text{NaBr}$  den ersten kationischen terminalen Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BMes})][\text{BAR}^f_4]$  (**66**) (**Abb. 27**).<sup>[91]</sup>

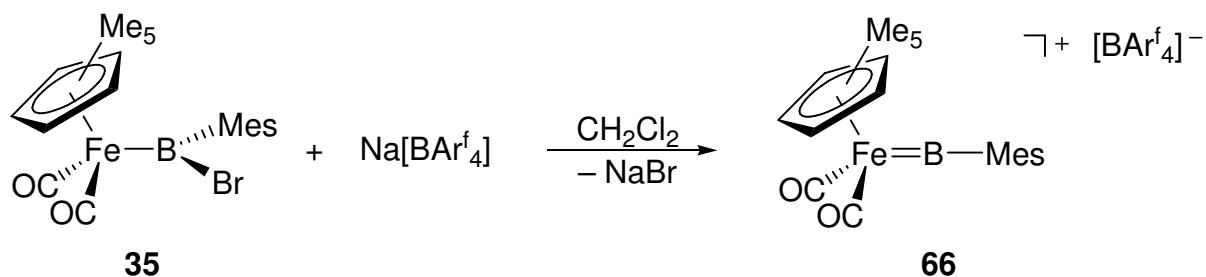


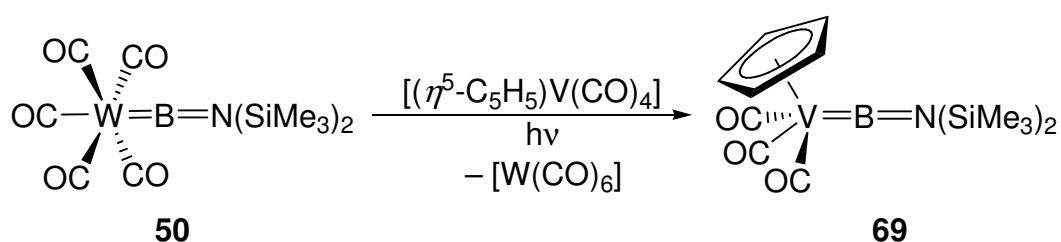
Abb. 27: Synthese des ersten kationischen terminalen Borylenkomplex **66** durch Halogenidabstraktion.

Das auffälligste spektroskopische Merkmal von **66** in Lösung ist ein zu tiefem Feld verschobenes Signal im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 145$ . Das Vorliegen einer Fe=B-Doppelbindung wird sowohl durch den sehr kleinen Fe—B-Abstand [1.792(8) Å] als auch durch die nahezu lineare Anordnung der Fe—B—C-Einheit [178.3(6)°] bestätigt. Die senkrechte Anordnung des Mesityl-Fragments in Bezug auf die  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{-Fe-B}$ -Ebene erlaubt eine Fe→B- $\pi$ -Rückbindung in eines der beiden freien p-Orbitale am Boratom; das andere Orbital wird durch eine  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem aromatischen Mesityl-Liganden stabilisiert.

Die Ausweitung dieser Synthese auf ähnliche Systeme mit anderen Cyclopentadienylliganden oder kleineren Aryl-Substituenten gelingt jedoch nicht. Experimentelle Befunde zeigen, dass das Boratom von beiden Seiten sterisch abgeschirmt werden muss, um die Stabilität des Borylenkomplexes zu gewährleisten. Analog zum erfolgreichen Einbau der Aminogruppe als elektronisch stabilisierender Substituent in die Gruppe-6-Borylenkomplexe **49** und **50**, führte der  $\pi$ -stabilisierende Diisopropylaminosubstituent anstelle der Mesitylgruppe zum kationischen Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BNiPr}_2)][\text{BAr}^f_4]$  (**67**), der als ein farbloses Öl isoliert wurde und interessante Metathese-Chemie zeigt (siehe weiter unten).<sup>[92]</sup> Durch die Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Dicyclohexylaminosubstituenten konnte  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BNCy}_2)][\text{BAr}^f_4]$  (**68**) als ein weiterer kationischer Borylenkomplex dargestellt und auch strukturell charakterisiert werden. Im festen Zustand weisen die Fe—B- und die B—N-Bindungen deutlichen Doppelbindungscharakter auf; deswegen kann **68** als BN-Analogon der kationischen Gruppe-8-Vinylidenkomplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ML}_2(=\text{C}=\text{CR}_2)]^+$  beschrieben werden.<sup>[93]</sup>

### 1.3 Photochemischer Borylenttransfer

Herkömmliche Synthesemöglichkeiten sind für die Darstellung von terminalen Borylenkomplexen nur sehr begrenzt anwendbar: eine erfolgreiche Anwendung der Salz-Eliminierungsreaktion ist auf Gruppe-6- und Gruppe-8-Metallate beschränkt. Eine vielversprechende Möglichkeit zur Synthese neuartiger terminaler Borylenkomplexe stellt der intermetallische Borylenttransfer dar. Hierbei werden die Gruppe-6-Aminoborylenkomplexe  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) als Borylenquelle verwendet und die Aminoborylen-Einheit unter photochemischen Bedingungen auf verschiedene Übergangsmetallsysteme übertragen. So ist es gelungen, den auch durch Salz-Eliminierung zugänglichen Chromborylenkomplex **49** durch photochemische Übertragung des  $[BN(SiMe_3)_2]$ -Fragments von **50** auf  $[(OC)_5Cr(NMe_3)]$  darzustellen.<sup>[86]</sup> Eine analoge Umsetzung der Vanadium-Verbindung  $[(\eta^5-C_5H_5)V(CO)_4]$  mit **50** führte zum ersten terminalen Halbsandwich-Borylenkomplex  $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3V=BN(SiMe_3)_2]$  (**69**) (**Abb. 28**).<sup>[94]</sup>



**Abb. 28:** Darstellung von **69** durch photochemischen Borylenttransfer.

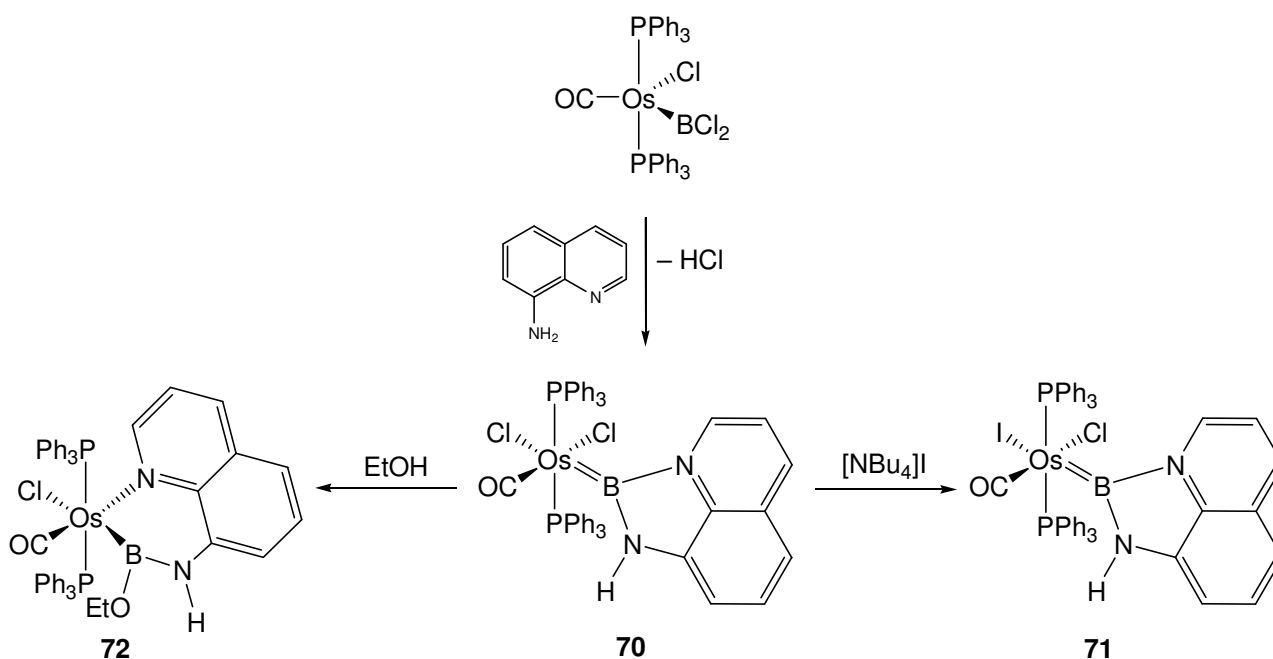
Die Darstellung von **69** verdeutlicht nachdrücklich die Bedeutung des intermetallischen Borylenttransfers für die Synthese von Übergangsmetallborylenkomplexen, deren Darstellung durch etablierte Synthesemethoden nicht möglich ist.

### 1.4 Weitere Synthesewege

2000 berichteten Roper *et al.* über die Synthese des ersten basenstabilisierten Borylenkomplexes.  $[\text{Os}(=\text{BNHC}_9\text{H}_6\text{N})\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  (**70**) wird durch Umsetzung des Dichloroborylkomplexes  $[\text{Os}(\text{BCl}_2)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  mit 8-Aminochinolin erhalten.<sup>[95]</sup> Der Chloroligand in *trans*-Stellung zum Borylenliganden kann durch die Reaktion mit  $[\text{NBu}_4]\text{I}$  unter Erhalt von **71** substituiert werden; diese Substitutionsreaktion belegt den starken *trans*-Einfluss des Borylenliganden. Das breite

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **71** bei  $\delta = 52$  ist gegenüber Vergleichswerten für Dichlorborylosmiumkomplexe nur leicht zu höherem Feld verschoben. Die Os–B-Bindung [2.055(8) Å] ist zwar deutlich kürzer als in ähnlichen Borylkomplexen mit Osmium in der Koordinationszahl sechs, liegt aber deutlich über dem erwarteten Wert für eine Osmium=Bor-Doppelbindung.

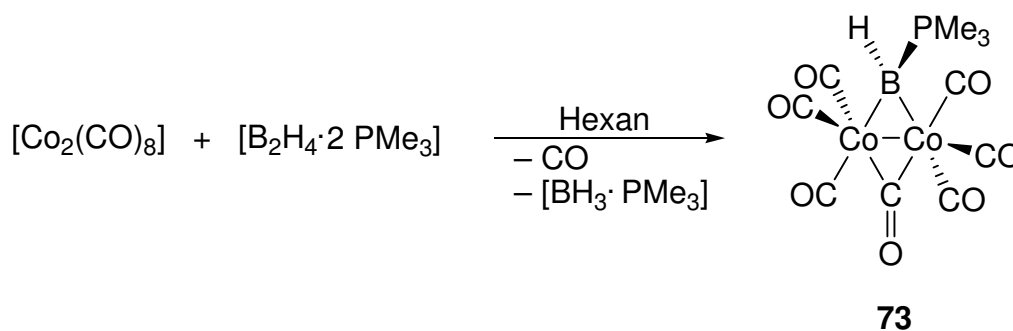
Das Boratom in **70** besitzt trotz Basenstabilisierung einen stark elektrophilen Charakter, was z. B. durch die Reaktion mit Ethanol zum Ethoxyborylkomplex **72** deutlich wird (**Abb. 29**).



**Abb. 29:** Darstellung und Reaktivität von basenstabilisierten Osmiumborylenkomplexen.

1998 konnten Shimoi und Ogino zeigen, dass sich Diborane(4) auch zur Herstellung von verbrückten basenstabilisierten Borylenkomplexen eignen (**Abb. 30**).<sup>[96]</sup>

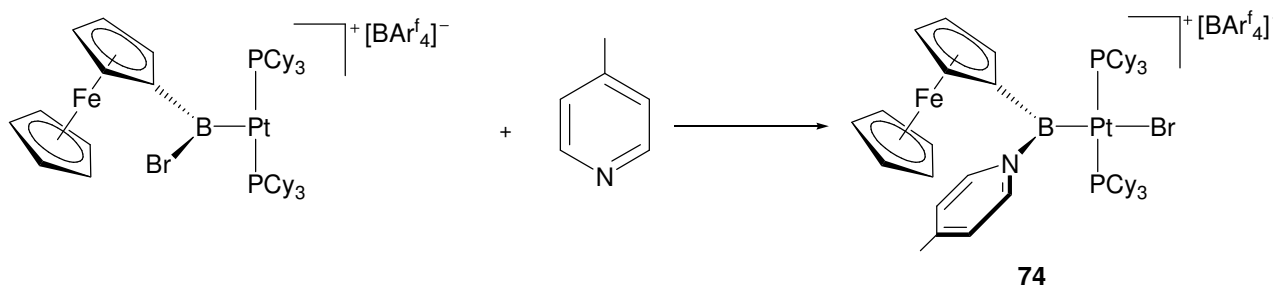




**Abb. 30:** Synthese des basenstabilisierten verbrückten Borylenkomplexes **73**.

Bei der Spaltung des Diboran-Phosphan-Addukts bildet sich unter Freisetzung von [BH<sub>3</sub>·PMe<sub>3</sub>] der Borylengrundkörper BH. Die Stabilisierung dieser hochreaktiven Spezies gelingt durch die Koordination an zwei Cobaltzentren sowie an den verbleibenden Phosphanliganden und führt zur Bildung des bislang einzigen basenstabilisierten verbrückten Borylenkomplexes [ $\{\mu\text{-BH(PMe}_3\text{)}\}(\mu\text{-CO)}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2$ ] (**73**). Wie schon bei **58-60** beobachtet, wird die Borylenbrücke in **73** durch eine Metall–Metall-Bindung und einen verbrückenden CO-Liganden stabilisiert.

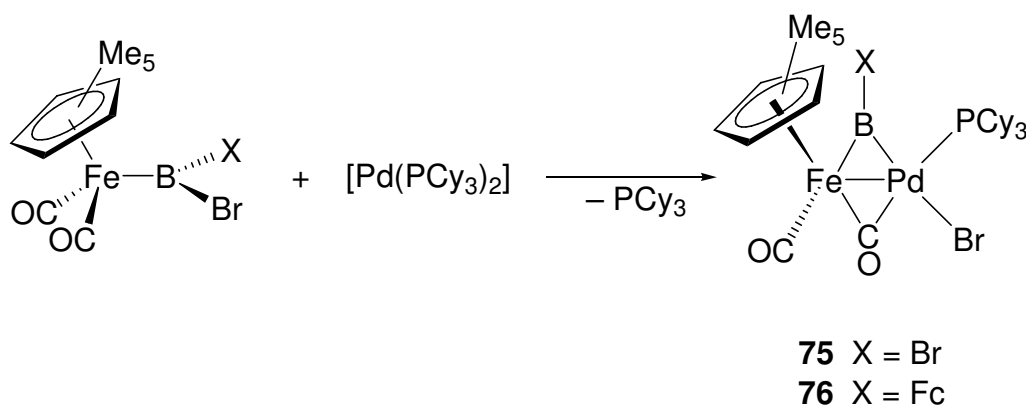
Die Umsetzung des T-förmigen dreifach koordinierten Platinborylkomplexes *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt{B(Br)(Fc)}][BAR<sup>f</sup><sub>4</sub>]<sup>+</sup> mit 4-Methylpyridin liefert den ersten kationischen basenstabilisierten Borylenkomplex *trans*-[(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br){B(Fc)(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me-4)}][BAR<sup>f</sup><sub>4</sub>]<sup>+</sup> (**74**) (**Abb. 31**).<sup>[97]</sup>



**Abb. 31:** Darstellung des T-förmigen kationischen Borylenkomplexes **74**.

Im festen Zustand ist das Borylenfragment fast orthogonal zur Koordinationsebene des Platinzentrums angeordnet, was auf seine Wechselwirkung mit den sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden zurückzuführen ist und auch in ähnlichen Systemen mit Carbenen<sup>[98]</sup> oder Silylenen<sup>[99]</sup> zu beobachten ist. Der sehr starke *trans*-Einfluss des Borylenliganden ist für die ungewöhnlich lange Pt—Br-Bindung [2.606(5) Å] verantwortlich.

Alle Versuche, verbrückte heterodinukleare Borylenkomplexe aus verschiedenen Dihalogenboranen und anionischen Komplexen in Salz-Eliminierungsreaktionen darzustellen, waren erfolglos. In den meisten Fällen kam es zu keiner Reaktion zwischen dem intermediär gebildeten Halogenborylkomplex und dem zweiten Metallat-Äquivalent.<sup>[100;101]</sup> Die oxidative Addition der B—Br-Bindung der Bromborylkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Br})(\text{X})\}]$  (X = Br;<sup>[102]</sup> X = Fc)<sup>[60]</sup> an das elektronenreiche Metallzentrum in  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  liefert die gewünschten heterodinuklearen verbrückten Borylenkomplexe  $[(\mu\text{-BX})(\mu\text{-CO})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})\}\{\text{Pd}(\text{Br})(\text{PCy}_3)\}]$  (**75**: X = Br; **76**: X = Fc) unter Abspaltung eines PCy<sub>3</sub>-Liganden (**Abb. 32**).



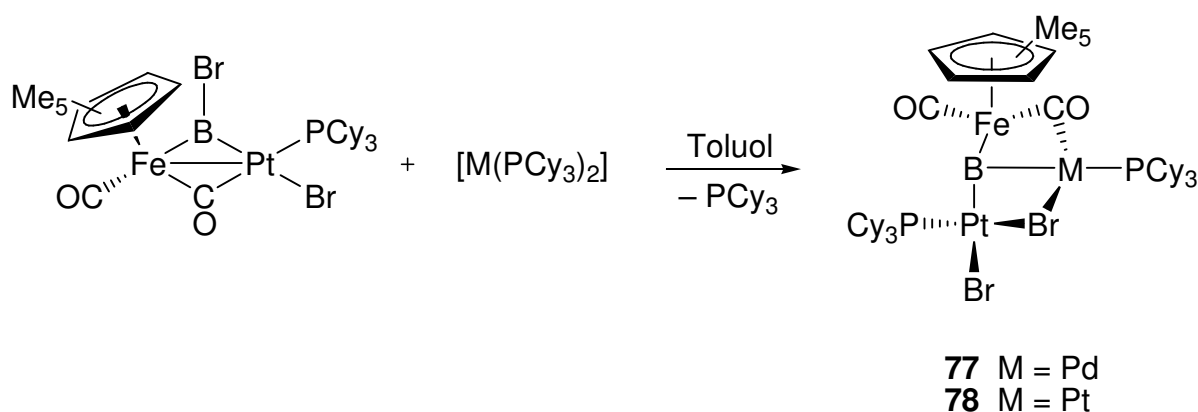
**Abb. 32:** Synthese von verbrückten heterodinuklearen Borylenkomplexen durch oxidative Addition.

Die Signale im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **75** und **76** weisen eine Tieffeldverschiebung (**75**:  $\delta = 136$ ; **76**:  $\delta = 118$ ) auf, welche durch die gestiegene Anzahl der Metall—Bor-Bindungen erklärt werden kann und die verbrückende Koordination der Bromborylen- und Ferrocenborylenliganden bestätigt. Die Strukturdaten von **76** zeigen eine *trans*-Anordnung der PCy<sub>3</sub>- und BFc-Liganden am Palladiumzentrum, der wahrscheinlich sterische Umstände zugrunde liegen. Interessanterweise weist die Strukturbestimmung von **75** eine *cis*-Anordnung der kleineren BBr-Gruppe und des PCy<sub>3</sub>-Liganden am Metallzentrum auf.

## 2. Reaktivität

### 2.1 Reaktivität von verbrückten Borylenkomplexen

In den bereits beschriebenen Metalloborylenkomplexen **62** und **63** sowie den verbrückten heterodinuklearen Borylenkomplexen **75** und **76** ist das Borzentrum bereits an zwei verschiedene Übergangsmetallsysteme koordiniert. Die Umsetzung von  $[M(PCy_3)_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ) mit  $[(\mu\text{-BBr})(\mu\text{-CO})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})\}\{\text{Pt}(\text{Br})(\text{PCy}_3)\}]$ , dem in Lösung stabileren Platinanalogon zu **75**, führt zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})M(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Br})\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Br}(\mu_3\text{-B})]$  (**77**:  $M = Pd$ ; **78**:  $M = Pt$ ); in diesen Verbindungen sind alle drei klassischen Valenzen des Boratoms durch die Bindung an drei Übergangsmetallfragmente abgesättigt (**Abb. 33**).<sup>[103]</sup>



**Abb. 33:** Darstellung der Metallbase-stabilisierten Metalloborylenkomplexe **77** und **78** durch Umsetzung von  $[(\mu\text{-BBr})(\mu\text{-CO})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})\}\{\text{Pt}(\text{Br})(\text{PCy}_3)\}]$  mit  $[M(\text{PCy}_3)_2]$ .

Das hervorsteckende spektroskopische Merkmal von **77** und **78** in Lösung ist das Signal im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 144$  bzw. 130. Diese Tieffeldverschiebung gegenüber dem Edukt steht im Einklang mit der höheren Zahl an Metall–Bor-Bindungen in diesen Komplexen. Das auffälligste strukturelle Merkmal von **77** und **78** ist die nahezu lineare Anordnung der Fe-, B- und Pt-Atome [**77**:  $\text{Fe}—\text{B}—\text{Pt} = 168.7(2)^\circ$ ; **78**:  $167.1(2)^\circ$ ]. Diese Linearität stimmt jedoch nicht mit der erwarteten Geometrie eines  $sp^2$ -hybridisierten Borzentrums überein, sondern deutet auf eine formale  $sp$ -Hybridisierung hin. Ein ähnliches Strukturmotiv wurde für die Metalloborylenkomplexe **62** und **63** beschrieben, mit dem Unterschied, dass **77** und **78** noch eine zusätzliche Metall–Bor-Wechselwirkung mit dem  $[M(\text{PCy}_3)]$ -Fragment [**77**:  $M = Pd$ ; **78**:  $M = Pt$ ] aufweisen.

Dieses Metallfragment wird über eine lange Metall–Bor-Bindung [77: 2.150(4) Å; 78: 2.158(4) Å] an das Fe-B-Pt-Gerüst koordiniert und über die verbrückenden Carbonyl- und Bromidliganden mit den äußeren Metallzentren verbunden; dies bedingt eine insgesamt T-förmige Koordination des Boratoms. DFT-Rechnungen auf B3LYP-Niveau für das Modellsystem  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-Br})\text{Pt}(\text{PMe}_3)\text{Br}(\mu_3\text{-B})]$  stützen die Beschreibung von **77** und **78** als Übergangmetallbasen-stabilisierte Metalloborylene.

Die verbrückten Aminoborylenkomplexe des Mangans (**53**, **54**, **56**, **57**) weisen gegenüber nukleophilen Substitutionsreaktionen am Borzentrum eine äußerst geringe Reaktivität auf. Es ist jedoch möglich, durch Umsetzung von **54** mit einem Überschuss an HCl den verbrückten Chloroborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2](\mu\text{-BCl})$  (**79**) darzustellen.<sup>[104]</sup> Die Reaktion des schwächer  $\pi$ -stabilisierten **79** mit protischen Reagenzien liefert zahlreiche Substitutionsprodukte unter Erhalt des  $\text{Mn}_2\text{B}$ -Gerüsts (Abb. 34).<sup>[104-107]</sup>

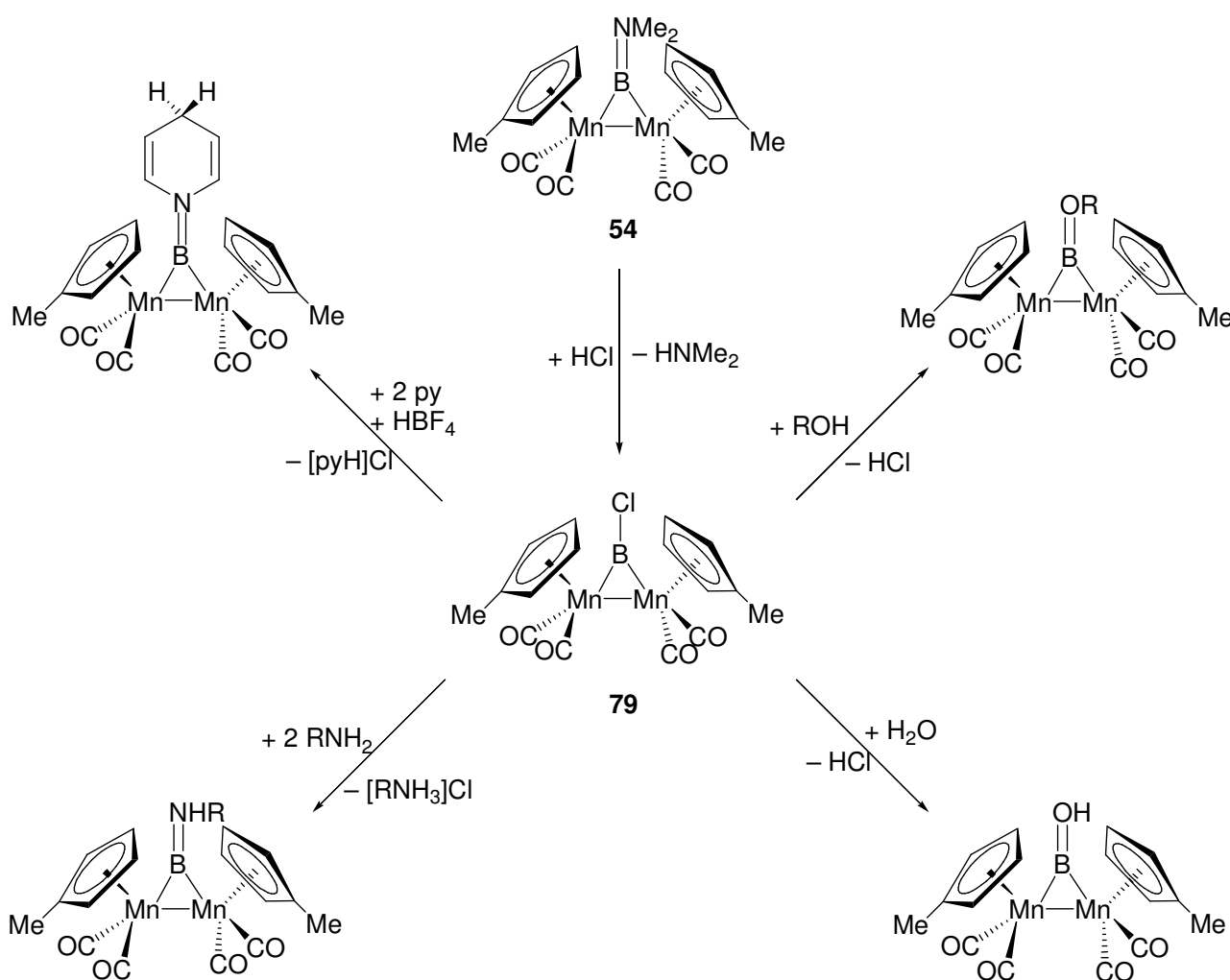
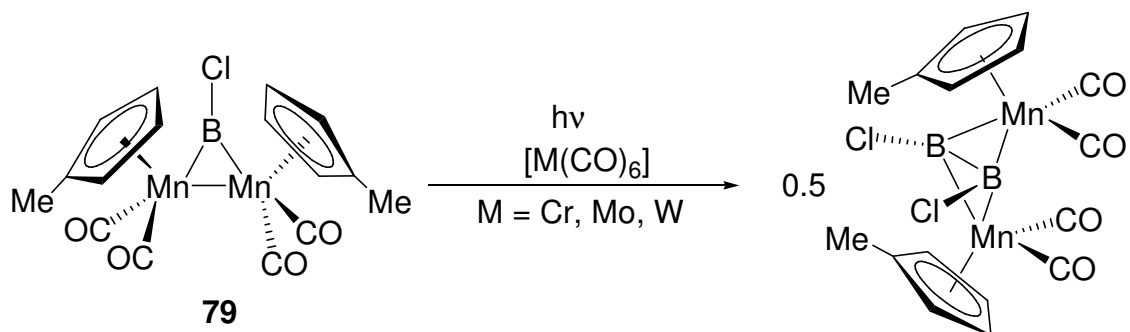


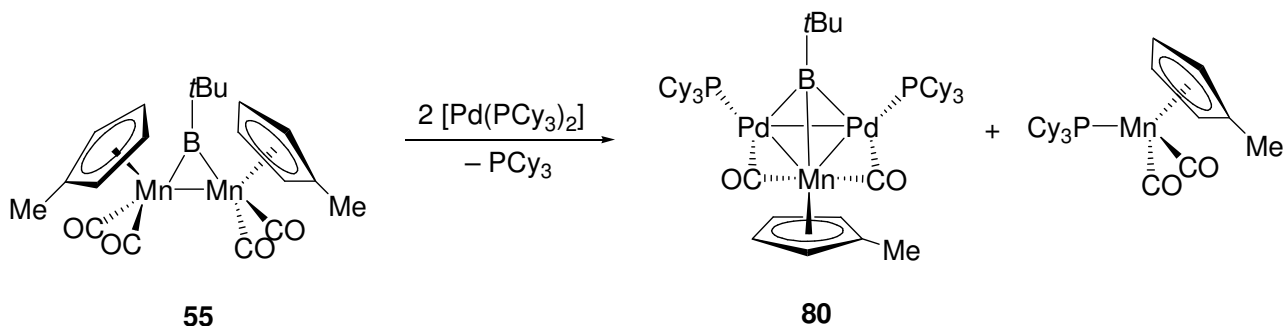
Abb. 34: Übersicht der Substitutionsreaktionen an **79**.

**79** ist auch unter photochemischen Bedingungen reaktiv: Die Bestrahlung von **79** in Gegenwart einer CO-Quelle [z. B.  $M(\text{CO})_6$ ;  $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ] liefert das Dimetalla-*nido*-tetraboran  $[\text{B}_2\text{Cl}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**Abb. 35**).<sup>[108]</sup> Diese Reaktion stellt eine synthetische Verknüpfung zwischen elektronenpräzisen Borylenkomplexen und nichtklassischen Metallaboranen dar.



**Abb. 35:** Darstellung eines Dimetalla-*nido*-tetraborans durch Photolyse von **79**.

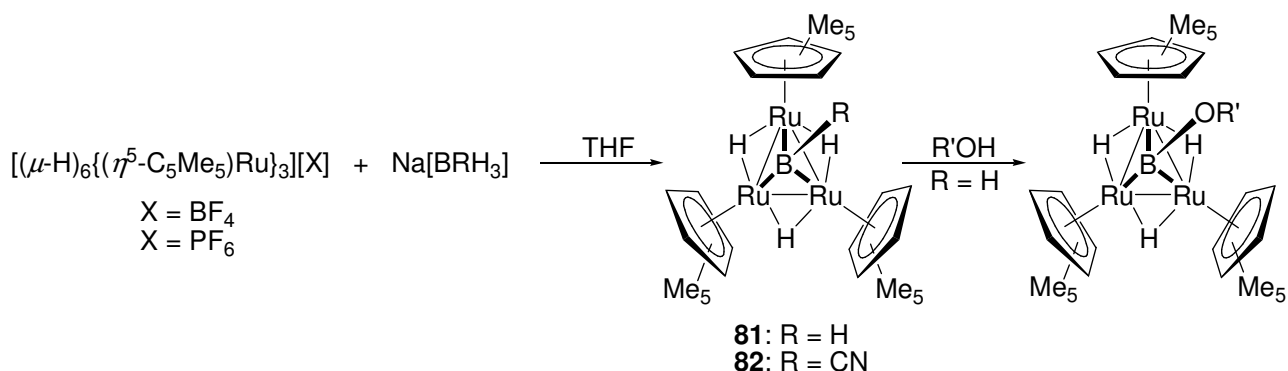
Der verbrückte Alkylmanganborylenkomplex **55** zeigt eine deutlich andere Reaktivität als die entsprechenden Aminoborylenkomplexe des Mangans. Der luft- und feuchtigkeitsempfindliche Borylenkomplex **55** reagiert mit zwei Äquivalenten  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  sehr langsam zu der ungewöhnlichen Trimetallaspezies  $[(\mu_3\text{-B}t\text{Bu})(\mu\text{-CO})_2\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}\}]$  (**80**) (**Abb. 36**).<sup>[81]</sup>



**Abb. 36:** Darstellung des durch zwei Metallbasen stabilisierten Borylenkomplexes **80**.

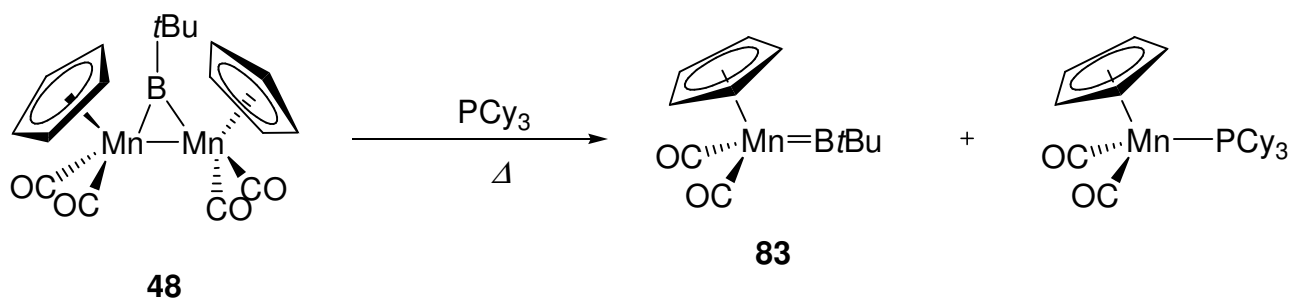
In der Festkörperstruktur von **80** bilden die beiden Palladiumatome zusammen mit dem Manganatom ein gleichschenkliges Dreieck, welches durch den  $\mu_3$ -Borylenliganden überbrückt wird. Die Bindungsverhältnisse in **80** lassen sich als die eines terminalen *tert*-Butylborylenkomplexes beschreiben, der von zwei basischen Pd(PCy<sub>3</sub>)-Fragmenten stabilisiert wird.

Bereits 2001 wurde über die Synthese des ersten dreifach verbrückten Borylenkomplexes berichtet.<sup>[109]</sup> Durch Umsetzung des kationischen Rutheniumclusters  $[(\mu\text{-H})_6(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3[\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ ) mit  $\text{Na}[\text{BRH}_3]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CN}$ ) werden die neutralen dreifach verbrückten Trirutheniumborylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-BR})$  (**81**:  $\text{R} = \text{H}$ ; **82**:  $\text{R} = \text{CN}$ ) generiert. Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale ( $\delta = 131$  bzw.  $117$ ) liegen im erwarteten Bereich für verbrückte Borylenkomplexe. Durch Alkohololyse werden die entsprechenden Alkoxyborylencluster  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-BOR}')$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$ ) (**Abb. 37**) synthetisiert.



**Abb. 37:** Synthese und Reaktivität von dreifach verbrückten Borylenkomplexen.

Das unsubstituierte Analogon zu **55**,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-B}t\text{Bu})$  (**48**) bildet durch eine neuartige phosphaninduzierte Spaltung den ersten terminalen Alkylborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}t\text{Bu}]$  (**83**) (**Abb. 38**).<sup>[110]</sup>



**Abb. 38:** Darstellung des ersten terminalen Alkylborlyenkomplexes **83**.

In Lösung zeigt **83** ein breites  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 144$ , welches im Vergleich zum verbrückten Edukt zwar hochfeldverschoben ist, aber verglichen mit den terminalen Aminoborylenkomplexen **49** und **50** eine starke Tieffeldverschiebung aufweist. DFT-Rechnungen zeigen, dass die Mn–B-Bindung eine starke Metall–Bor- $\pi$ -Rückbindung mit einem ausgeprägten Mehrfachbindungscharakter besitzt; dieses wird durch den bemerkenswert kurzen Mn–B-Abstand von nur 1.809(9) Å auch experimentell bestätigt. Die Mangan–Bor-Bindung in **83** stellt die kürzeste Metall–Bor-Bindung in einem neutralen Borylenkomplex dar. **83** ist trotz fehlender  $\pi$ -Stabilisierung durch den borgebundenen Alkylsubstituenten und des koordinativ ungesättigten Borzentrums thermisch stabil und zeigt interessante Folge-Chemie (*siehe weiter unten*).

## 2.2 Reaktivität von terminalen Borylenkomplexen

Die Reaktionen von **83** mit äquimolaren Mengen an Benzophenon bzw. DCC stellen die ersten konzertierten Borylen-Metathesen dar. Sofort nach Umsetzung entstehen in einer [2+2]-Cycloaddition die strukturell charakterisierten Intermediate  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{tBu})\text{OC}(\text{Ph})_2\}]$  (**84**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{Cy})\text{C}(\text{NCy})\}]$  (**85**) (**Abb. 39**).<sup>[111]</sup>

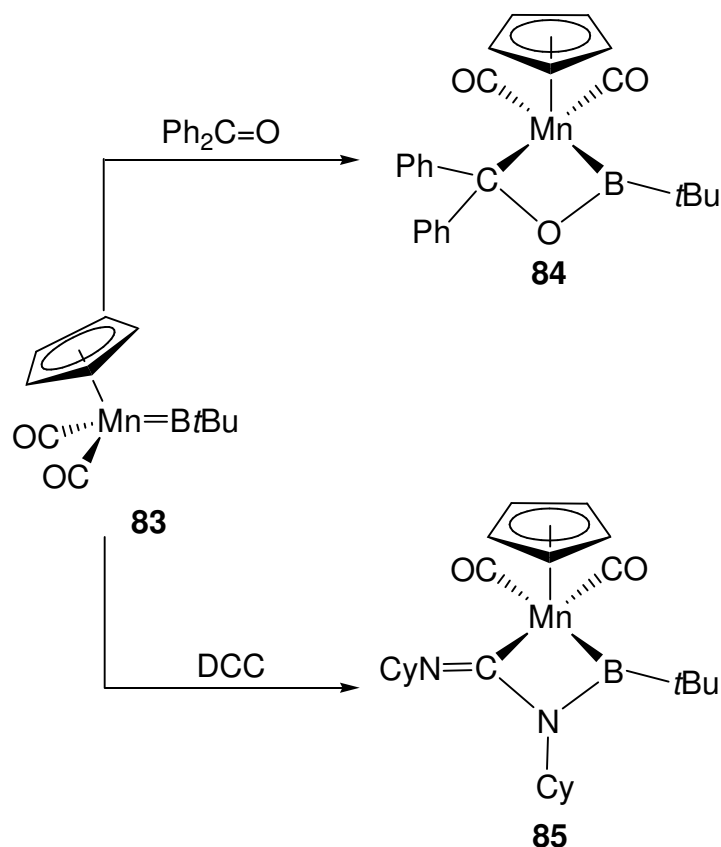


Abb. 39: Bildung von **84** und **85** durch eine [2+2]-Cycloaddition.

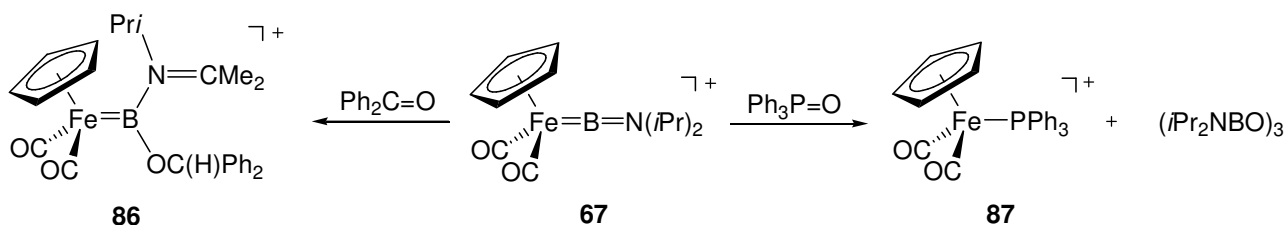
**84** und **85** weisen deutlich hochfeldverschobene Signale bei  $\delta = 72$  bzw. 62 im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf, was auf die Bildung von B–O- bzw. B–N-Bindungen hinweist. Die cyclischen Verbindungen besitzen als gemeinsames Strukturmerkmal einen planaren Mn–B–X–C–Vierring (X = O, N). Die deutlich aufgeweiteten Mangan–Bor-Abstände [**84**: 2.1274(16) Å; **85**: 2.185(5) Å] ähneln denen von Manganborylkomplexen<sup>[112;113]</sup> und sind sowohl auf die gestiegene Koordinationszahl am Boratom als auch auf den deutlich geringeren Mn–B-Mehrfachbindungscharakter zurückzuführen. Innerhalb von 6 h unterliegt **84** einer Cycloreversion: durch Bildung des Mangancarbenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CPh}_2]$  sowie Tri-*tert*-butylboroxin wird die Metathesereaktion abgeschlossen.

Die Umsetzung von Benzophenon mit dem kationischen Borylenkomplex **67** verläuft hingegen weder über eine Metathesereaktion noch unter Austausch der Liganden. Durch einen Meerwein-Ponndorf- $\beta$ -Hydrid-Transfer entsteht das erste Beispiel für einen iminostabilisierten Alkoxyborylenkomplex (**86**).<sup>[114]</sup>

Die Reaktion von **67** mit polaren Substanzen wie z. B.  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  verläuft nicht über eine [2+2]-Cycloaddition, sondern zunächst über den Angriff des Lewis-basischen Sauerstoffatoms auf

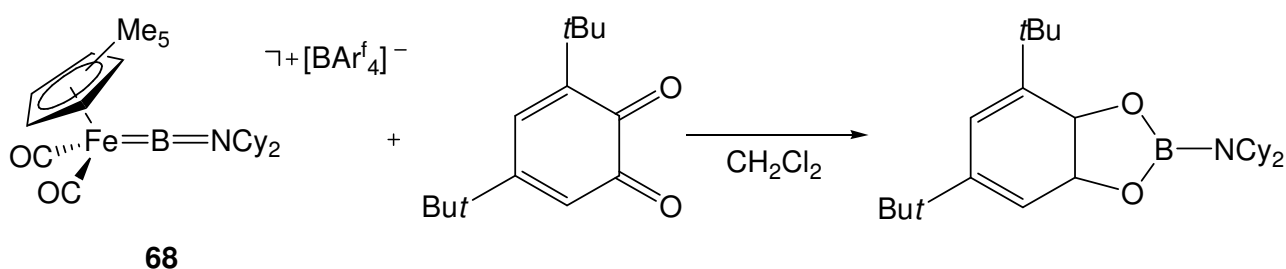


das kationische Borzentrum. Die Bildung des Addukts  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)(\text{OCPh}_2)][\text{BAR}^f_4]$  leitet eine Additions-Substitutions-Sequenz ein, die schließlich die Produkte einer Metathese liefert (**87**) (**Abb. 40**).<sup>[92]</sup>



**Abb. 40:** Reaktionen des kationischen Borylenkomplexes **67**.

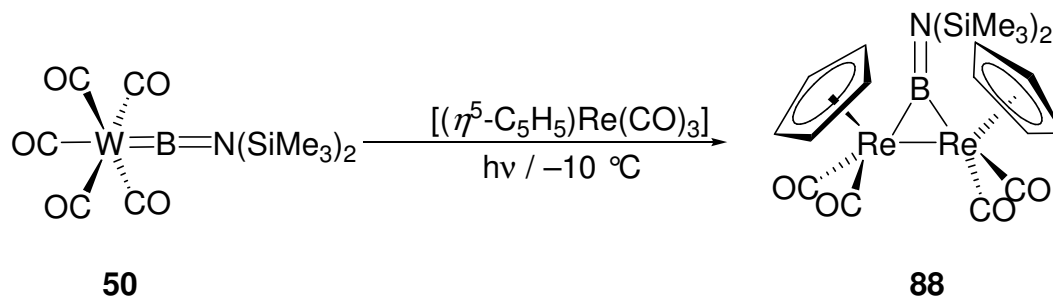
Der kationische Borylenkomplex **68** weist eine deutlich höhere Reaktivität als neutrale Aminoborylenkomplexe auf; so können 4-Methylpyridin und sogar THF am Boratom unter Bildung der Basenaddukte reversibel addiert werden. Die Umsetzung von **68** mit 3,5-Di-*tert*-Butyl-*ortho*-Benzochinon führt zum Produkt der ersten Borylen-[4+1]-Cycloaddition (**Abb. 41**).



**Abb. 41:** [4+1]-Cycloaddition von **68** mit 3,5-Di-*tert*-Butyl-*ortho*-Benzochinon.

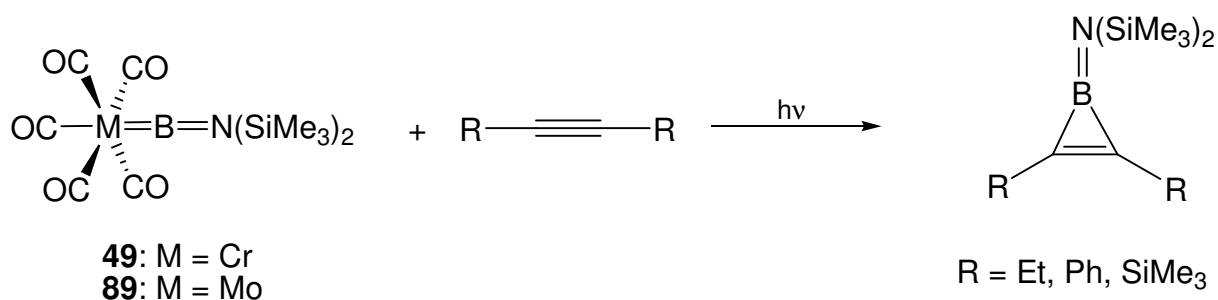
Der photochemisch induzierte Boryltransfer wurde bereits als wertvolle Synthesemöglichkeit zur Darstellung von Borylenkomplexen beschrieben, die nicht mit herkömmlichen Methoden zugänglich sind (*siehe weiter oben*). Photolyse von **50** in Gegenwart von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3]$  führt zur Bildung des verbrückten homodinuklearen Rheniumborylenkomplexes  $[\{\mu\text{-}$

$\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_2\}_2]$  (**88**) (**Abb. 42**). Alle Versuche, **88** durch Salz-Eliminierungsreaktionen zu erhalten, sind fehlgeschlagen.<sup>[86]</sup>



**Abb. 42:** Photochemischer Boryltransfer ausgehend von **50**.

Die Anwendungsmöglichkeiten des photochemisch induzierten Boryltransfers wurden durch neuere Untersuchungen erweitert, indem Hauptgruppenelementverbindungen als Borylenempfänger getestet wurden: die Photolyse von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**:  $\text{M} = \text{Cr}$ ; **89**:  $\text{M} = \text{Mo}$ ) in Gegenwart verschiedener Alkine liefert eine Vielzahl an Borirenen (**Abb. 43**).<sup>[115]</sup>



**Abb. 43:** Darstellung von Borirenen durch photochemischen Boryltransfer.

Auch die Umsetzung mit Diinen zu den entsprechenden Bisborirenen verläuft erfolgreich. Der photochemisch induzierte Boryltransfer kann einen breiteren Zugang zu dieser, in der Literatur bisher auf wenige Beispiele beschränkte Verbindungsklasse liefern.

Der Metalloborylenkomplex **62** kann unter photochemischen Bedingungen als Quelle für das Metalloborylen  $[\text{B-Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  genutzt werden. Die Photolyse von **62** in Gegenwart von 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethin führt zur Bildung des Metalloborirens **90** (Abb. 44). Sowohl IR-spektroskopische Daten als auch theoretische Rechnungen weisen auf eine Bindungssituation in **90** mit starker  $\pi$ -Delokalisation im Borirenring ohne relevante Fe–B-  $\pi$ -Rückbindung hin.<sup>[116]</sup>

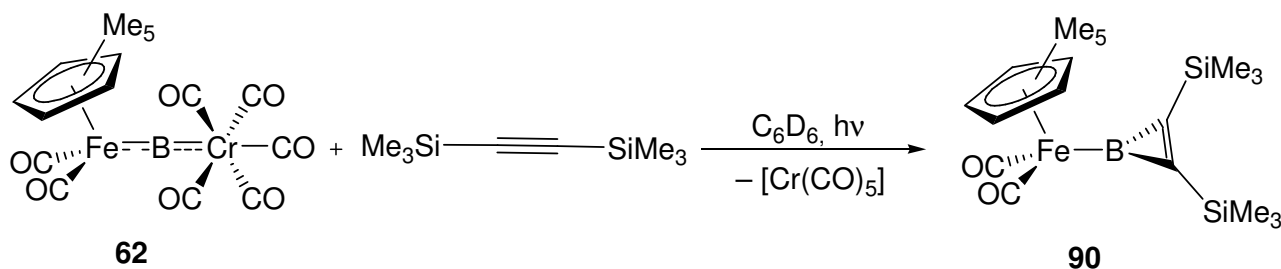


Abb. 44: Synthese des Ferrocenborirens **90** durch photochemischen Metalloborylenttransfer.

Die Umsetzung der Aminoborylenkomplexe **49** und **50** mit  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  bedarf keinerlei photochemischer Aktivierung und führt zu den ersten Borylenkomplexen, die einen halb-verbrückten Borylenliganden enthalten (Abb. 45).<sup>[117]</sup>

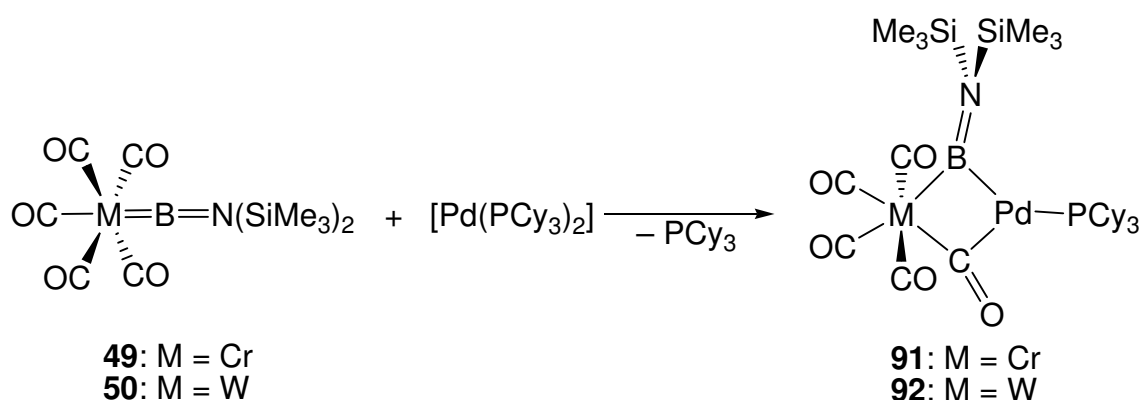


Abb. 45: Beispiele für die thermische Reaktivität von **49** und **50**.

**91** und **92** können entweder als Metallbase-stabilisierte Borylenkomplexe oder als Intermediate einer intermetallischen Borylen-Transferreaktion beschrieben werden. Alle Versuche, diesen Transfer zu vervollständigen, scheiterten bisher. In Lösung belegen die breiten tieffeldverschobenen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 100$  bzw. **97** die Bildung von verbrückten Borylenkomplexen. Das interessanteste strukturelle Merkmal in **91** ist die orthogonale Anordnung des Bis(trimethylsilyl)aminosubstituenten zur Pd-B-Cr-Ebene [Si1-N1-B1-Pd1:  $91.12(15)^\circ$ ]. Diese Orientierung unterscheidet sich deutlich von denen in **53** und **59**; die Strukturdaten dieser verbrückten Borylenkomplexe belegen eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung am Boratom. Selbst wenn eine formale  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des Boratoms in **91** angenommen wird, so verhindert die senkrechte Anordnung der Aminogruppe eine effektive  $\pi$ -Bindung zwischen dem N- und B-Atom, was sich in einem vergrößerten N–B-Abstand niederschlagen sollte. Trotz gestiegener Koordinationszahl am Boratom ist die B–N-Bindung mit  $1.377(2) \text{ \AA}$  jedoch nur unwesentlich länger als in der Ausgangsverbindung **49** [ $1.353(6) \text{ \AA}$ ] und liegt im erwarteten Bereich für B=N-Doppelbindungen. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Bindungssituation könnte eine  $\text{sp}$ -Hybridisierung des Boratoms sein.

Photolyse bzw. Erwärmen von **91** führt zu *trans*-[( $\text{C}_3\text{P}$ )(OC) $_4\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2$ ] (**93**), dem ersten terminalen Borylenkomplex, der verschiedene neutrale Co-Liganden aufweist.  $\text{PCy}_3$  ist ein schwächerer  $\pi$ -Akzeptor als CO und verursacht deswegen eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung zum Boratom, die sich in einem signifikant kürzeren B–Cr-Abstand [ $1.915(2) \text{ \AA}$ ] bemerkbar macht. Des Weiteren weist der phosphansubstituierte Borylenkomplex **93** einen stärkeren „umbrella-effect“ als der entsprechende unsubstituierte Borylenkomplex **49** auf, der durch die kleineren B-Cr- $\text{C}_{\text{eq}}$ - und Cr- $\text{C}_{\text{eq}}$ -O-Winkel [**93**: B1-Cr1-C(1,3):  $79^\circ$ , Cr1-C(1,3)-O(1,3):  $174^\circ$ ; **49**: B-Cr- $\text{C}_{\text{eq}}$ :  $88^\circ$ , Cr- $\text{C}_{\text{eq}}$ -O:  $179^\circ$ ] charakterisiert wird.<sup>[118]</sup>

## IV. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer Übergangsmetallborylenkomplexe. Es wird versucht, den intermetallischen Borylentransfer auf ein breiteres Spektrum von Übergangsmetallsystemen auszudehnen. Des Weiteren wird untersucht, welchen Einfluss das Lösungsmittel sowie die Verwendung verschiedener Aminoborylenkomplexe als Borylenquelle auf

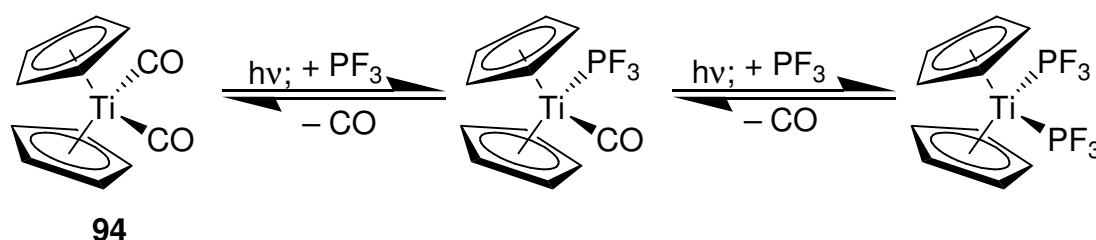
den intermetallischen Boryltransfer haben. Außerdem sollen Aussagen über den Mechanismus der Boryltransfer-Reaktion gemacht werden.



## B Allgemeiner Teil

### I. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Titans

Während die Bestrahlung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}(\text{CO})_2]$  in Hexan unter CO-Abspaltung zur Bildung von unlöslichen organometallischen Oligomeren führt und die Verwendung von  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Lösungsmittel die Zersetzung der Carbonyl-Metallocene zur Folge hat, zeigt die analoge Titanverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$  (**94**) unter diesen Bedingungen kein photolabiles Verhalten. Edwards *et al.* konnten jedoch zeigen, dass **94** in Gegenwart von geeigneten Liganden wie  $\text{PF}_3$  unter Substitution beider CO-Liganden reagiert (**Abb. 46**).<sup>[119]</sup>



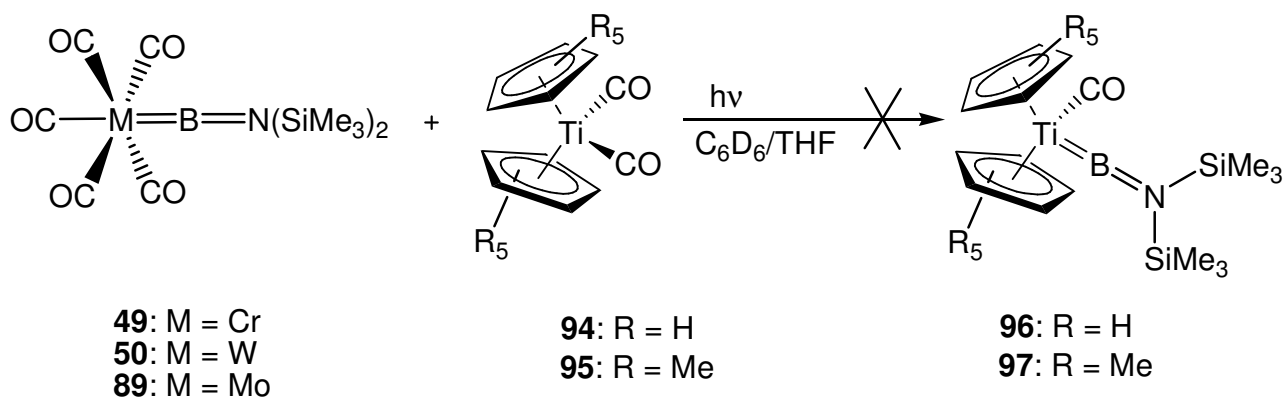
**Abb. 46:** Photolabilität von **94** in Gegenwart von  $\text{PF}_3$ .

Diese Photolabilität der Titanverbindung **94** soll bei der Umsetzung mit den Aminoborylenkomplexen  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**:  $\text{M} = \text{Cr}$ ; **50**:  $\text{M} = \text{W}$ ; **89**:  $\text{M} = \text{Mo}$ ) genutzt werden, um einen Carbonylliganden durch die Boryleneinheit  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  zu ersetzen und so einen terminalen Titanborylenkomplex zu generieren.

**1. Photochemische Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit  $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(CO)_2]$  (**94**: R = H; **95**: R = Me) in  $C_6D_6$**

Die photochemische Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(CO)_2]$  (**94**) liefert nicht den erwarteten Titanborylenkomplex **96**. Die  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Daten (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ ; **89**:  $\delta = 90$ )<sup>[84;120]</sup> und  $^1H$ -NMR-Daten ( $\delta = 4.59$ ;  $0.12$ )<sup>[84;120]</sup> belegen, dass auch nach 10 stündiger Photolyse in  $C_6D_6$  nur die Ausgangsverbindungen vorliegen.

Auch das analoge decamethylsubstituierte Titanocen  $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Ti(CO)_2]$  (**95**) eignet sich nicht als Borylenakzeptor, obwohl das Metallzentrum in **95** aufgrund des Pentamethylcyclopentadienylliganden elektronenreicher ist als in **94**. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR- und  $^1H$ -NMR-Spektrum werden nach 10 h Photolyse lediglich die Signale der Edukte detektiert (**Abb. 47**).



**Abb. 47:** Versuche zur photochemischen Darstellung von Titanborylenkomplexen.

**2. Photochemische Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit  $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(CO)_2]$  (**94**: R = H; **95**: R = Me) in THF**

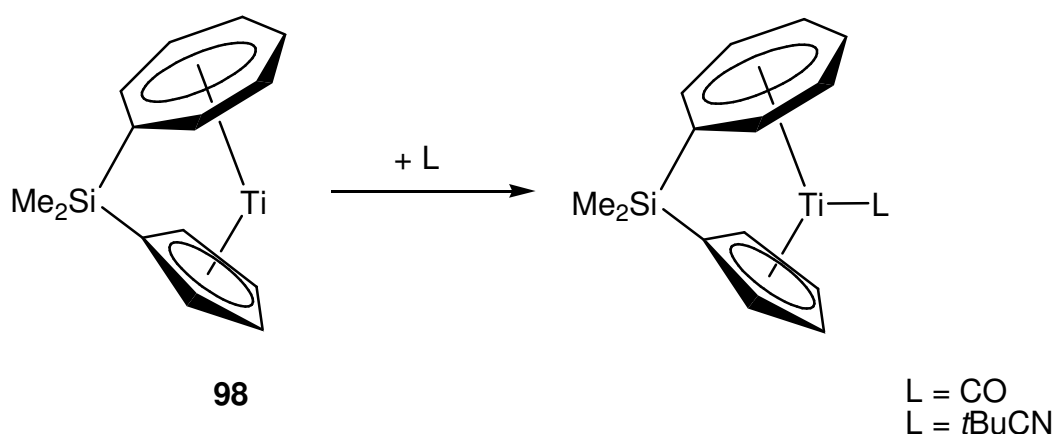
Auch die Verwendung von THF als Lösungsmittel führt nicht zur erfolgreichen Synthese der terminalen Titanborylenkomplexe **96** und **97** (**Abb. 47**). Bei der Reaktion von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit **94** in THF wird nach



5.5 stündigem Bestrahlen im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei  $\delta = 19$  detektiert, welches dem Produkt einer Etherspaltung zugeordnet werden muss. Auch die Photolyse von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) in Gegenwart von **95** in THF führt lediglich zur Bildung von Etherspaltungs-Produkten ( $\delta = 23$ ).

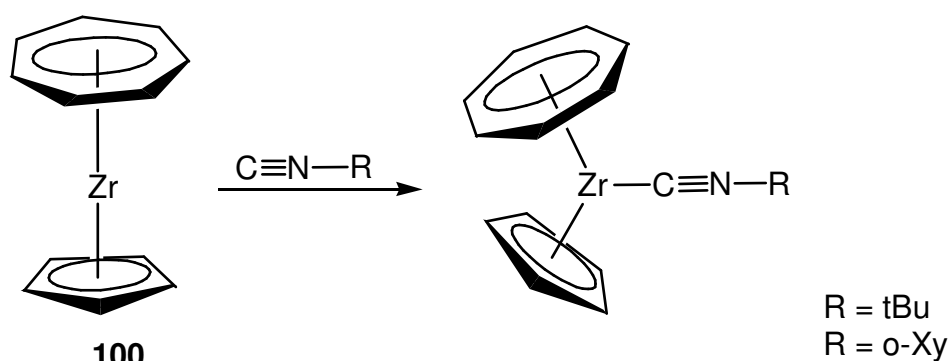
## II. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Zirkoniums

2005 berichteten Tamm *et al.* über die Darstellung des verbrückten [1]Silatroticenophans  $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**98**) und dessen abweichende Reaktivität im Vergleich zu Trocicen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**99**). Sowohl **99** als auch das *ansa*-Derivat **98** sind 16-Valenzelektronen-Komplexe; deswegen sollte die zusätzliche Koordination eines „zwei-Elektronen-Donor“-Liganden problemlos möglich sein. Während bei **99** diese Adduktbildung nicht beobachtet werden konnte, verursacht die Abwinklung der beiden Ring-Liganden in **98** am Titanzentrum eine Koordinationslücke, die durch kleine Liganden wie CO oder Isocyanide geschlossen werden kann (**Abb. 48**).<sup>[121]</sup>



**Abb. 48** : Adduktbildung von **98** mit kleinen Liganden.

Indenylkomplexe der schwereren Homologen, Hafnium und Zirkonium, hingegen bilden thermolabile Phosphan-Addukte.<sup>[122;123]</sup> Eine Wechselwirkung zwischen Cht-Cp-Zirkonium- bzw. Hafnium-Komplexen und guten  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden sollte deswegen auch ohne die Synthese von hochgespannten *ansa*-Komplexen durch den Einbau von verbrückenden Gruppen möglich sein; so führt die Umsetzung des Zirkonium-Sandwich-Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**100**) mit Isonitrilen bei RT sofort zur Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{CNR})]$  (R = *t*Bu, *o*-Xy) (**Abb. 49**).<sup>[124]</sup>



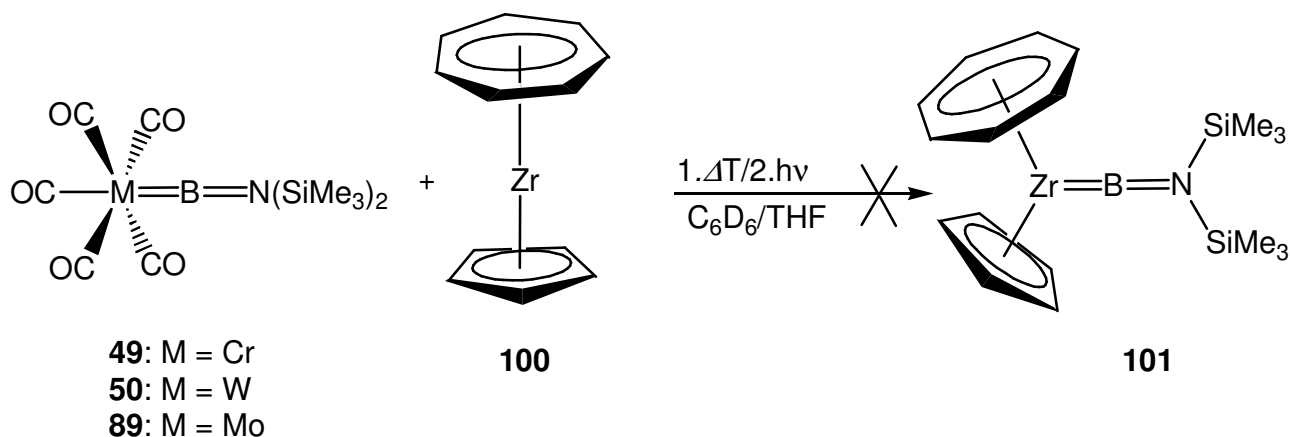
**Abb. 49.** Reaktion des ungespannten Komplexes **100** mit Isonitrilen.

Die strukturelle Ähnlichkeit des Aminoborylenfragments mit den Isonitrilverbindungen soll bei der analogen Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit **100** dahingehend genutzt werden, dass der terminale 18-Elektronen-Zirkoniumborlynenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**101**) erzeugt wird.

### 1. Thermische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**100**)

Die Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**100**) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 85 °C über einen Zeitraum von 4 d führt zu keiner Reaktion. In der Reaktionslösung lassen sich mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nur die Aminoborlynenkomplexe (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ ; **89**:  $\delta = 90$ )<sup>[84;120]</sup> als einzige borhaltige

Verbindungen nachweisen. Eine Durchführung in THF führt ebenfalls nicht zur Synthese von **101** (**Abb. 50**).



**Abb. 50:** Versuche zur Darstellung des Zirkoniumborylenkomplexes **101**.

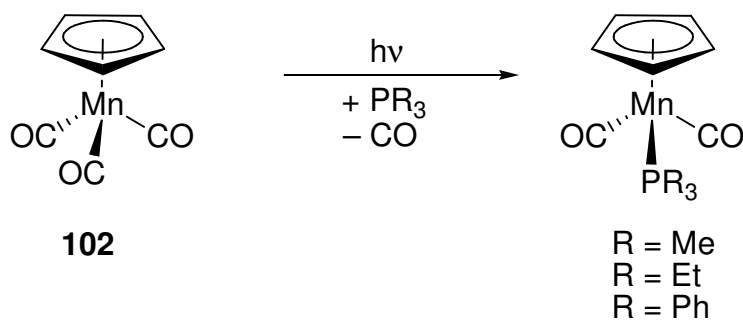
## 2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49:** M = Cr; **50:** M = W; **89:** M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Zr(\eta^7-C_7H_7)]$ (**100**)

Nachdem kein thermisch induzierter Boryltransfer auf **100** beobachtet werden konnte, wird eine Reaktionslösung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49:** M = Cr; **50:** M = W; **89:** M = Mo) mit **100** in  $C_6D_6$  insgesamt 12.5 h bei RT photolysiert. Als einzige borhaltige Verbindung wird ein Zerfallsprodukt bei  $\delta = 33$  detektiert. Wird die Photolyse unter analogen Bedingungen in THF durchgeführt, so wird ebenfalls nur ein Zerfallsprodukt ( $\delta = 30$ ) nachgewiesen (**Abb. 50**).

### III. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Mangans

Die bis heute bekannten Aminoborylenkomplexe des Mangans (z. B. **53**, **54**, **56**, **57**) sind ausschließlich durch Salz-Eliminierungsreaktionen von  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) mit verschiedenen Diboran(4)verbindungen synthetisiert worden (siehe Einleitung).

Cymantren  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  (**102**) spaltet durch Bestrahlung einen CO-Liganden ab und bildet den koordinativ ungesättigten 16-Elektronen-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ . An dieses reaktive Intermediat können entweder Si–H-Bindungen (z. B.  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ ) oxidativ addiert werden <sup>[125]</sup> oder durch Koordination geeigneter Liganden (z. B. Phosphane) 18-VE-Komplexe gebildet werden (**Abb. 51**).<sup>[126]</sup>



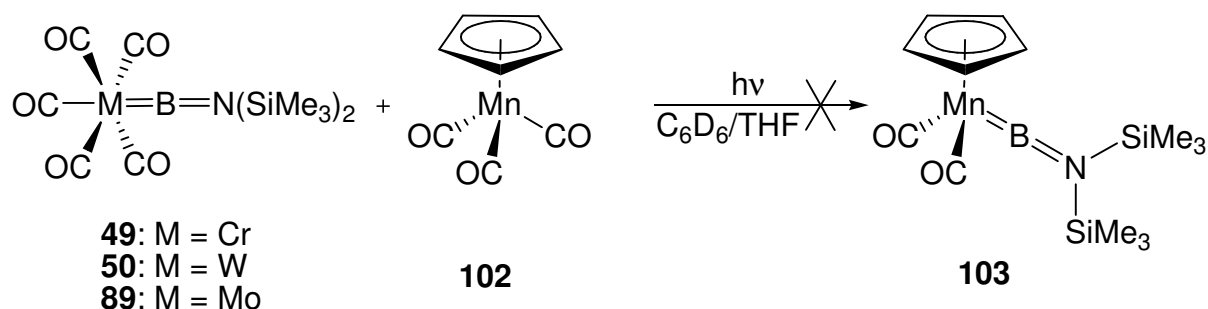
**Abb. 51:** Photochemisch induzierter CO-Phosphan-Austausch in **102**.

Die Photolabilität von **102** soll bei der Umsetzung mit  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**:  $\text{M} = \text{Cr}$ ; **50**:  $\text{M} = \text{W}$ ; **89**:  $\text{M} = \text{Mo}$ ) so genutzt werden, dass Manganoborylenkomplexe erstmalig durch photochemisch induzierten Borylenttransfer dargestellt werden können.

#### 1. Photochemische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**50**: $\text{M} = \text{W}$ ; **89**: $\text{M} = \text{Mo}$ ) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (**102**)

$[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**50**:  $\text{M} = \text{W}$ ; **89**:  $\text{M} = \text{Mo}$ ) wird bei RT insgesamt 19 h in Gegenwart von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  (**102**) bestrahlt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden neben dem Signal für den terminalen Aminoborylenkomplex (**50**:  $\delta = 92$ <sup>[84]</sup> bzw. **89**:  $\delta = 90$ <sup>[120]</sup>) lediglich Signale für

Zerfallsprodukte bei  $\delta = 37$  und  $19$  detektiert. Die Durchführung der Photolyse von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  mit **102** in THF unter gleichen Bedingungen führt ebenfalls nicht zur Bildung eines Manganborylenkomplexes. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum können neben dem Edukt nur Etherspaltungsprodukte ( $\delta = 28, 24$ ) nachgewiesen werden (**Abb. 52**).



**Abb. 52:** Versuche zur photochemischen Darstellung des Manganborylenkomplexes **103**.

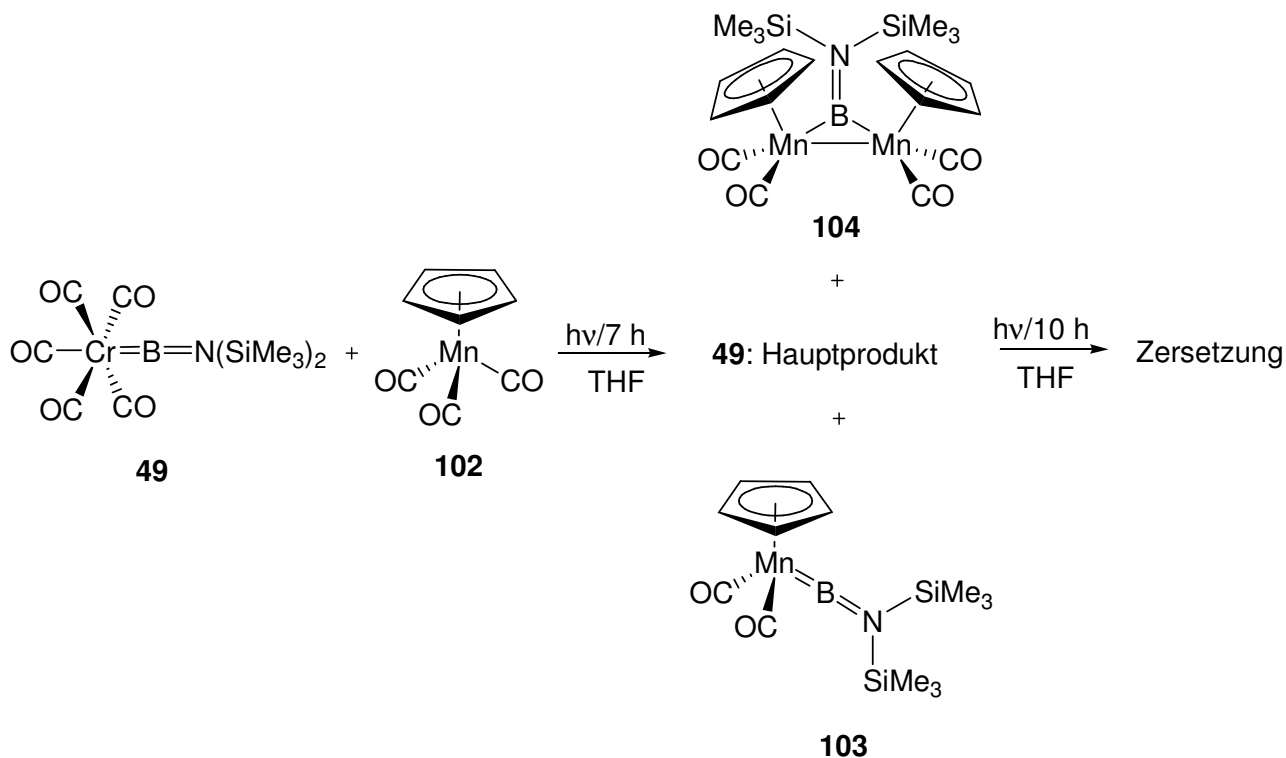
## 2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3]$ (**102**) in $C_6D_6$

Die photochemische Umsetzung von  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**) mit **102** führt nach 16 h zur Bildung einer neuen borhaltigen Verbindung. Die  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Verschiebung der Reaktionslösung bei  $\delta = 45$  liegt jedoch nicht im erwarteten Bereich für die eines Übergangsmetallborylenkomplexes. Nach Aufarbeitung wird ein dunkelbrauner öliger Rückstand erhalten, der jedoch keine benzollösliche borhaltige Verbindung enthält.

## 3. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3]$ (**102**) in THF

Eine Reaktionslösung von **49** und **102** in THF wird bei RT photolysiert. Nach insgesamt 7 h werden im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zwei neue Signale bei  $\delta = 74$  und  $104$  detektiert, deren Intensität im Vergleich zu der des Edukts wesentlich geringer ist. Die neuen  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Verschiebungen

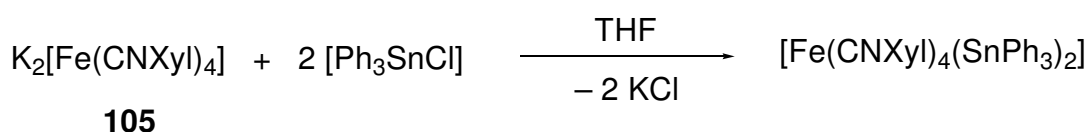
stimmen mit den erwarteten Verschiebungen für Übergangsmetallborylenkomplexe überein. Das Signal bei  $\delta = 74$  ist im Vergleich zu dem von **49** zu höherem Feld verschoben; diese Hochfeldverschiebung steht im Einklang mit der Bildung des terminalen Manganborylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**103**). Das Signal bei  $\delta = 104$  erscheint im Vergleich zu dem von **49** zu tieferem Feld verschoben und ähnelt dem literaturbekannten Wert des verbrückten Manganborylenkomplexes **53** ( $\delta = 103$ );<sup>[80]</sup> mit großer Wahrscheinlichkeit könnte der verbrückte homodinuklearverbrückte Manganborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**104**) dargestellt worden sein. Die Verlängerung der Photolyse auf insgesamt 17 h führt jedoch zur Zersetzung aller borhaltigen Substanzen (**Abb. 53**).



**Abb. 53:** Reaktionsverlauf der Photolyse von **49** mit **102** in THF.

#### IV. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Eisens

2007 berichteten Ellis *et al.* über die Synthese von  $K_2[Fe(CNXyl)_4]$  (**105**), dem ersten Isocyanid-Analogon zu den etablierten dianionischen Carbonylmetallatkomplexen.<sup>[127]</sup> Die Umsetzung von  $[Fe(CO)_4]^{2-}$  mit  $[Ph_3SnCl]$  liefert *cis*- $[Fe(CO)_4(SnPh_3)_2]$ ;<sup>[128]</sup> die analoge Reaktion von **105** führt ebenfalls in einer Salz-Eliminierungsreaktion zur Bildung von *trans*- $[Fe(CNXyl)_4(SnPh_3)_2]$  (**Abb. 54**).



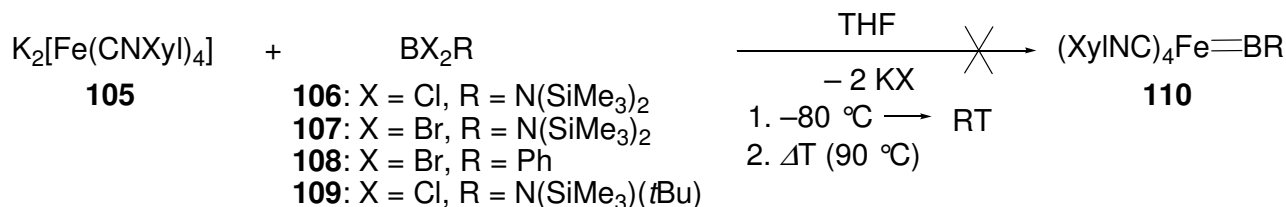
**Abb. 54:** Salz-Eliminierungsreaktion von **105**.

**105** könnte sich aufgrund der sterisch anspruchsvollen Liganden als Precursor für die Synthese neuartiger Eisenborylenkomplexe eignen, da die sterisch anspruchsvollen CNXyl-Liganden am Eisenzentrum einen Beitrag zur sterischen Abschirmung des nukleophilen Boratoms leisten könnten. Infolgedessen sollte es möglich sein, Borylenkomplexe mit sterisch weniger anspruchsvollen Liganden als der bisher benötigten  $N(SiMe_3)_2$ -Gruppe zu synthetisieren.

**1. Salzeliminierungsreaktionen von  $K_2[Fe(CNXyl)_4]$  (**105**) mit  $BX_2R$  [**106**: X = Cl, R =  $N(SiMe_3)_2$ ; **107**: X = Br, R =  $N(SiMe_3)_2$ ; **108**: X = Br, R = Ph; **109**: X = Cl, R =  $N(SiMe_3)(tBu)$ ]**

Die zur Synthese der Aminoborylenkomplexe  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) analoge Reaktion von  $K_2[Fe(CNXyl)_4]$  (**105**) mit verschiedenen Boranen  $BX_2R$  [**106**: X = Cl, R =  $N(SiMe_3)_2$ ; **107**: X = Br, R =  $N(SiMe_3)_2$ ; **108**: X = Br, R = Ph; **109**: X = Cl, R =  $N(SiMe_3)(tBu)$ ] führt nicht zur Bildung eines Eisenborylenkomplexes; im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist nur das Edukt  $BX_2R$  als einzige borhaltige Verbindung detektierbar. Das Erwärmen auf 90 °C (24 h) führt ebenfalls nicht zur Synthese des

gewünschten Borylenkomplexes **110**, sondern zur Bildung von Etherspaltungsprodukten ( $\delta \approx 25$ ) (**Abb. 55**).

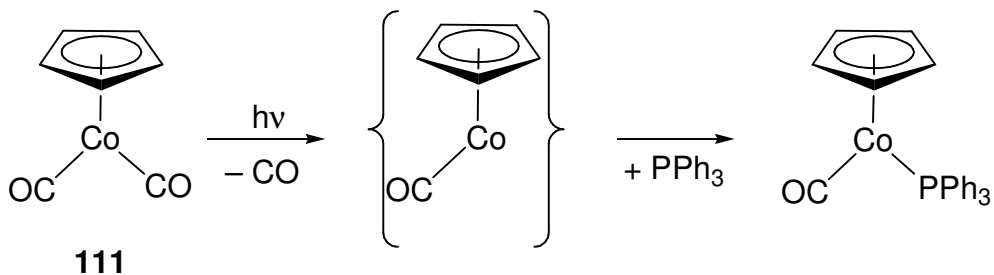


**Abb. 55:** Versuche zur Darstellung von Eisenborylenkomplexen durch Salz-Eliminierungsreaktionen von **105** mit  $\text{BX}_2\text{R}$ .

## V. Synthese und Charakterisierung von Borylenkomplexen des Cobalts

### 1. Reaktionen von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**49**: $\text{M} = \text{Cr}$ ; **50**: $\text{M} = \text{W}$ ; **89**: $\text{M} = \text{Mo}$ ) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**111**)

Der Cobaltkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  (**111**) spaltet unter photochemischen Bedingungen einen CO-Liganden ab. Brintzinger *et al.* haben gezeigt, dass intermediär das 16-Elektronen-Fragment  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$  gebildet wird, welches sofort unter Addition geeigneter Substrate zu neuen 18-Elektronen-Komplexen reagiert (**Abb. 56**).<sup>[129]</sup>



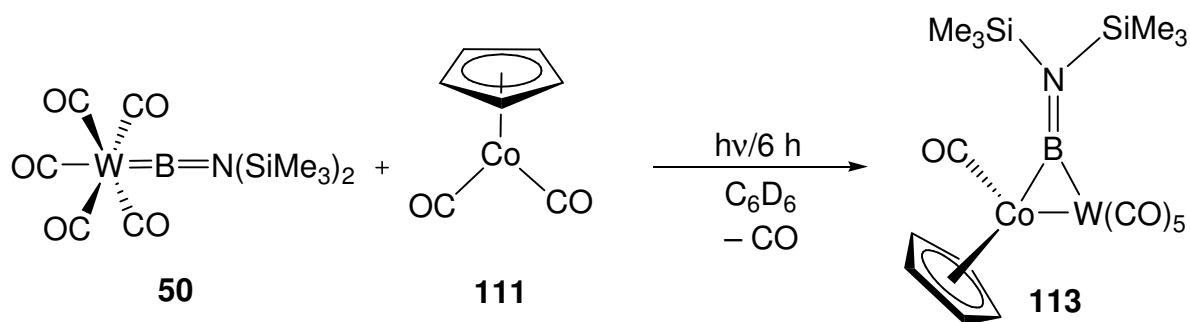
**Abb. 56:** Photolabilität von **111**.



Die Photolyse von **111** in Gegenwart der Borylenkomplexe  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $M = Cr$ ; **50**:  $M = W$ ; **89**:  $M = Mo$ ) sollte zu einem CO-Borylen-Ligand-Austausch führen und so Zugang zu einem terminalen Cobaltborylenkomplex  $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Co=BN(SiMe_3)_2]$  (**112**) ermöglichen.

### 1.1 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2]$ (**111**) in $C_6D_6$

Die Photolyse äquimolarer Mengen  $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$  (**50**) und  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2]$  (**111**) in  $C_6D_6$  für 6 h führt zur Bildung einer neuen borhaltigen Verbindung **113** ( $\delta = 103$ ). Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan wird **113** in Form von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen dunkelroten Kristallen in 40% Ausbeute isoliert (**Abb. 57**).

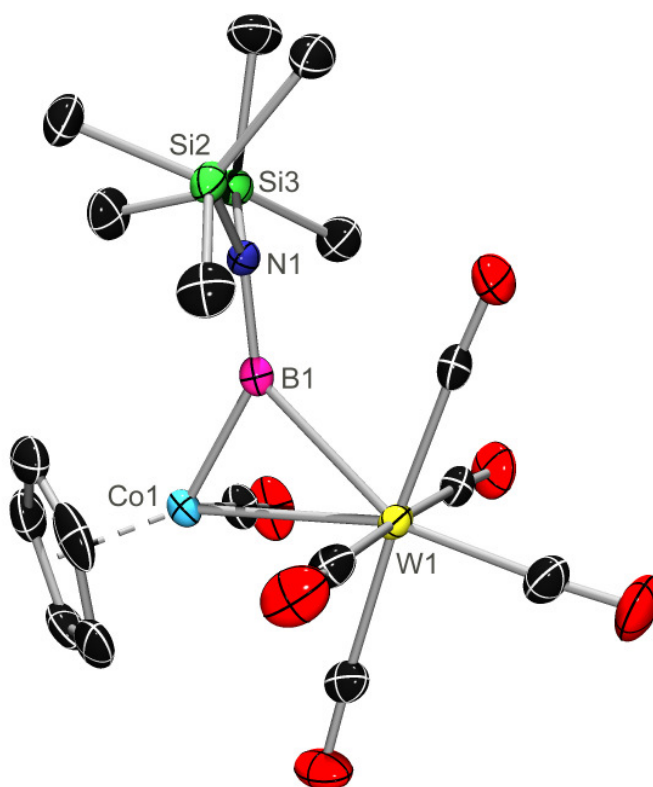


**Abb. 57:** Photochemische Synthese von **113**.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **113** werden Signale für die Trimethylsilylgruppen bei  $\delta = 0.22$  und die  $(\eta^5-C_5H_5)$ -Protonen bei  $\delta = 4.59$  mit einer relativen Intensität von 18:5 beobachtet, die verglichen mit denen der Ausgangsverbindungen **50** ( $\delta = 0.13$ )<sup>[84]</sup> und **111** ( $\delta = 4.44$ )<sup>[130]</sup> deutlich tieffeldverschoben sind. Das  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett bei  $\delta = 103$  ( $\omega_{1/2} = 488$  Hz), das gegenüber dem von **50** ( $\delta = 87$ )<sup>[84]</sup> zu tiefem Feld verschoben ist. Dieser Befund weist auf die Bildung eines verbrückten Borylenkomplexes hin; verbrückte Aminoborylenkomplexe zeigen üblicherweise  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Signale im Bereich von 98 bis 120 ppm.<sup>[131]</sup>

Die IR-Daten belegen, dass keiner der CO-Liganden in **113** als verbrückender Ligand fungiert, da die beobachteten Banden bei  $\tilde{\nu} = 2060, 1989, 1932$  und  $1864 \text{ cm}^{-1}$  liegen und verbrückende CO-Liganden Banden im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1850$  bis  $1750 \text{ cm}^{-1}$  aufweisen.<sup>[132]</sup>

Durch Röntgenbeugung am Einkristall kann die vermutete Struktur von **113** bestätigt werden (**Abb. 58**). Kristalle von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**) werden durch Abkühlen einer gesättigten Hexanlösung auf  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ .



**Abb. 58:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**) im Kristall (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.).

Im festen Zustand werden das  $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ - und das  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}$ -Fragment über den verbrückten Borylenliganden  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  verbunden. Die  $\text{W1-B1}$ -Bindung [ $2.434(3) \text{ \AA}$ ] ist, in Übereinstimmung mit der erhöhten Koordinationszahl am Boratom, deutlich länger als im terminalen Borylenkomplex **50** [ $2.151(7) \text{ \AA}$ ].<sup>[84]</sup> Der  $\text{Co1-B1}$ -Abstand [ $1.913(3) \text{ \AA}$ ] ähnelt

entsprechenden Bindungslängen in Komplexen mit dreifach koordinierten Boratomen an Cobaltzentren wie  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{BCat})_2]$  [ $\text{B}-\text{Co}$ : 1.945(2), 1.970(3) Å].<sup>[42;133]</sup> Die Si2-B1-Si3-Ebene ist in Bezug auf die Co1-B1-W1-Ebene um 72° gedreht, was vermutlich auf die sterisch anspruchsvollen SiMe<sub>3</sub>-Gruppen zurückzuführen ist und bereits in dem borylenverbrückten Eisenkomplex **59** beobachtet wurde [53(1)°]. Die mit 1.412(4) Å deutlich längere B1–N1-Bindung spricht für eine weniger effektive  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und Boratom in **59**.<sup>[54]</sup> Die B1–N1-Bindung [1.387(3) Å] in **113** ist dagegen nur unwesentlich länger als im terminalen Borylenkomplex **50** [1.338(3) Å], was auf einen deutlichen Doppelbindungscharakter der Bor–Stickstoff-Bindung hinweist.<sup>[134]</sup>

### 1.2 Photochemische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**111**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

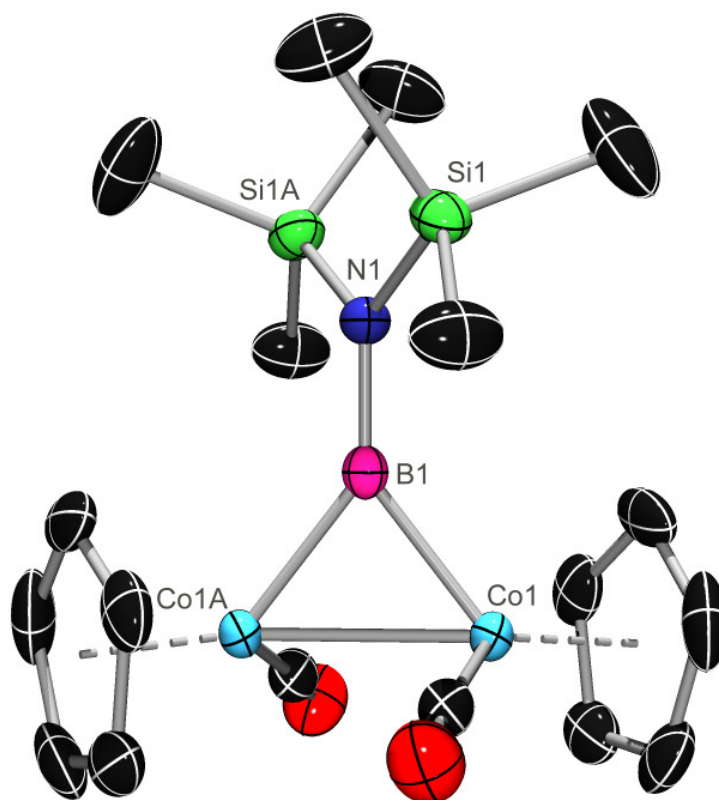
Die photochemische Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**) mit **111** sollte nicht zur Bildung der analogen verbrückten Chromverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cr}(\text{CO})_5]$  führen, da eine Siebenfachkoordination am Chromatom aufgrund seines kleineren Kovalenzradius kein bevorzugtes Koordinationsmuster darstellt. Durch Photolyse von **111** in Gegenwart von **49** sollte die Boryleneinheit  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  vielmehr vollständig auf den intermediär gebildeten 16-Elektronen-Cobaltkomplex übertragen und so der terminale Cobaltborylenkomplex **112** synthetisiert werden.

Vierstündige Photolyse äquimolarer Mengen **49** und **111** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  liefert eine neue borhaltige Verbindung **114**. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan werden in 35% Ausbeute luft- und feuchtigkeitsempfindliche dunkelrote Kristalle von **114** isoliert.

Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **114** zeigt bei  $\delta = 106$  ( $\omega_{1/2} = 320$  Hz) eine im Vergleich zu **49** ( $\delta = 92$ )<sup>[84]</sup> tieffeldverschobene Resonanz, die wiederum auf die Bildung einer verbrückten Borylenverbindung hindeutet. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist je ein Singulett für die Trimethylsilylgruppen bei  $\delta = 0.34$  und die  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Protonen bei  $\delta = 4.71$  auf, die im Vergleich zu den Edukten **49** ( $\delta = 0.12$ )<sup>[84]</sup> und **111** ( $\delta = 4.44$ ) entschirmt sind. Die relative Intensität der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen und des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Liganden unterscheidet sich mit 18:10 deutlich von der in **113** erhaltenen 18:5-Integration.

Die Banden der CO-Streckschwingung im IR-Spektrum bei  $\nu = 1982$  und  $1938$   $\text{cm}^{-1}$  bestätigen das Vorliegen terminaler CO-Liganden.



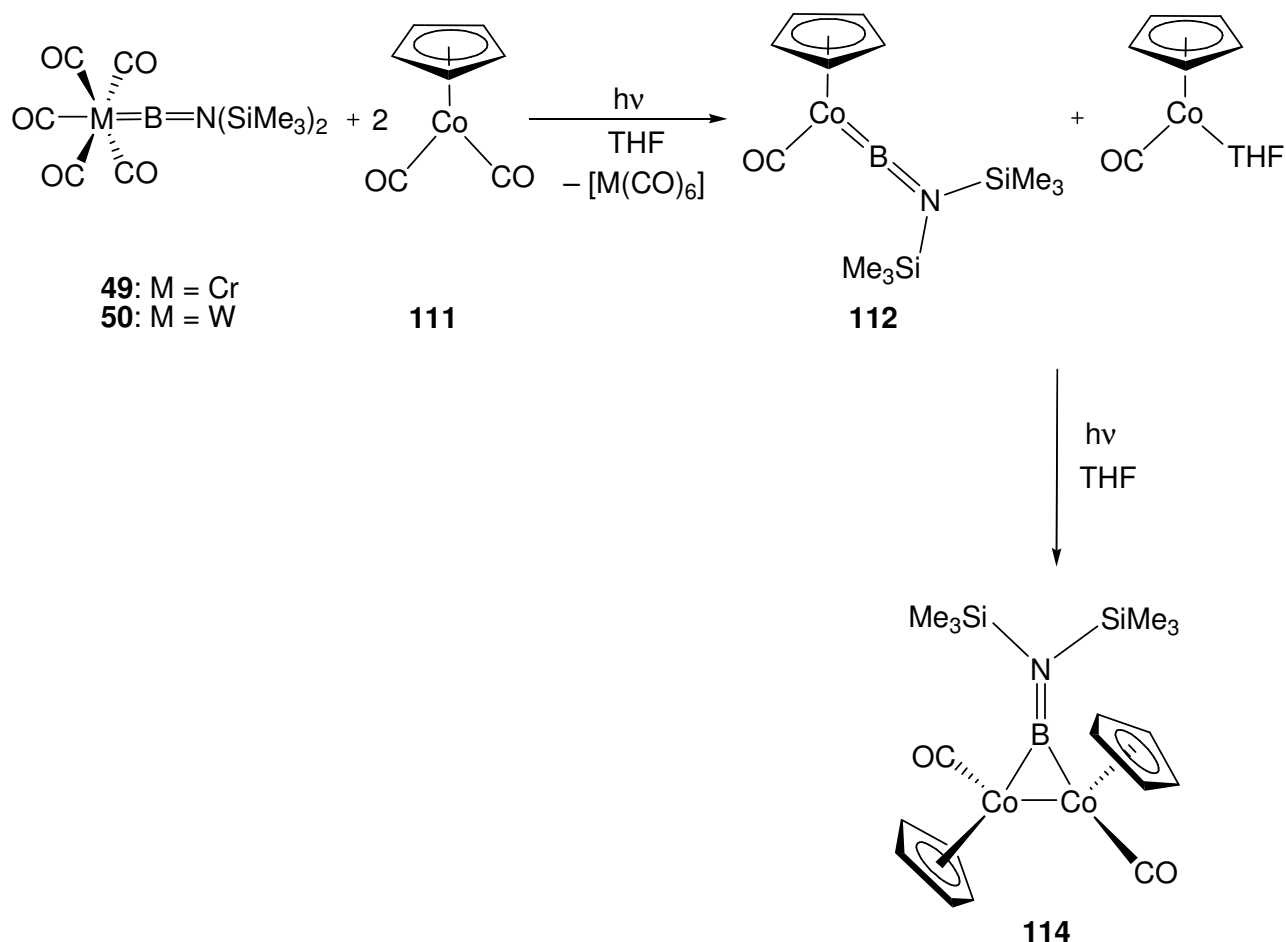


**Abb. 60:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}]_2[\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**114**) im Kristall (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.).

Die beiden  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}$ -Einheiten sind sowohl über eine Metall–Metall-Bindung als auch über einen verbrückten Borylenliganden verbunden. Das Bor- und die beiden Cobaltatome bilden ein gleichschenkliges Dreieck mit B–Co-Abständen von  $1.952(2)$  Å und einem Co–Co-Abstand von  $2.493(5)$  Å. Die Molekülstruktur ähnelt derjenigen des methylenverbrückten Cobaltkomplexes  $[(\mu\text{-CH}_2)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})\}_2]$ . Auch hier weisen, in Übereinstimmung mit der Regel der effektiven Kernladungszahl (EAN-Regel) und der Beschreibung dieser Verbindungsklasse als Dimetallacyclopropane, die Co–Co-Abstände von  $2.497(1)$  Å auf das Vorliegen einer Metall–Metall-Bindung hin.<sup>[135]</sup> Bezüglich der Verhältnisse in der exocyclischen Aminogruppe ähnelt **114** dem Eisenborylenkomplex **59**: das Stickstoffatom ist ebenfalls trigonal-planar koordiniert und die Ebenen, die durch Si1-B1-Si1A bzw. Co1-B1-Co1A definiert werden, sind wegen der sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylsubstituenten um  $54^\circ$  gegeneinander verdrillt. Die Länge der Bor–Stickstoff-Bindung beträgt  $1.404(3)$  Å und liegt im erwarteten Bereich für eine derartige Doppelbindung.<sup>[134]</sup>

*1.3 Photochemische Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $M = Cr$ ; **50**:  $M = W$ ) mit  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2]$  (**111**) in THF*

Die Verwendung von THF als Lösungsmittel ändert den Reaktionsverlauf der photochemischen Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $M = Cr$ ; **50**:  $M = W$ ) mit **111** entscheidend. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie nach 7 stündiger Photolyse zeigt die Bildung zweier neuer borhaltiger Verbindungen mit Signalen bei  $\delta = 79$  und  $106$ , deren Intensität im Vergleich zu der des Edukts wesentlich geringer ist. Das Signal bei  $\delta = 79$  ist im Vergleich zu dem von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ ) zu höherem Feld verschoben und steht im Einklang mit der Bildung eines terminalen Borylenkomplexes (**112**). Die  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Verschiebung bei  $\delta = 106$  ist gegenüber dem Signal für  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  tieffeldverschoben und deutet auf die Bildung eines verbrückten Borylenkomplexes hin. Nach insgesamt 18 stündiger Photolyse liegt nur noch der verbrückte Borylenkomplex vor. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation werden dunkelrote Kristalle in 59% Ausbeute isoliert. Alle spektroskopischen Daten sowie eine Röntgenstrukturanalyse belegen die Bildung von **114**. Der postulierte Reaktionsverlauf ist in **Abb. 61** dargestellt:



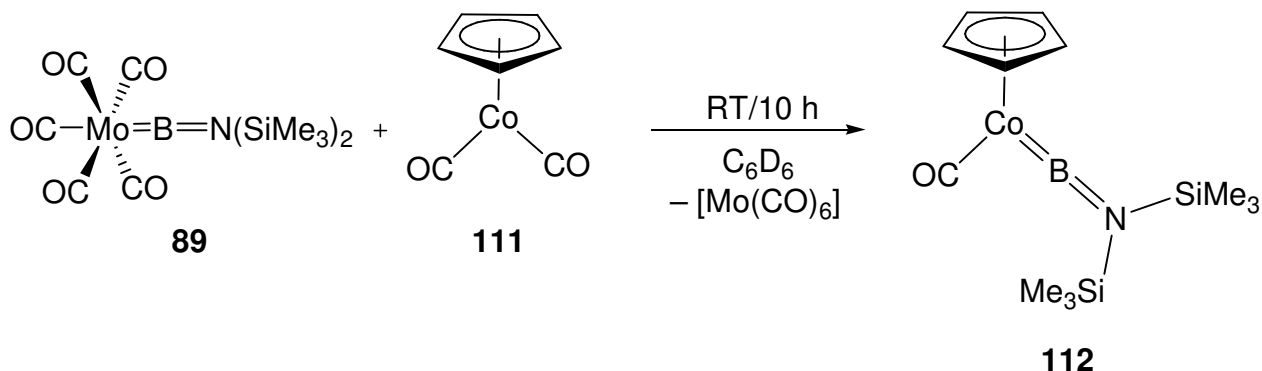
**Abb. 61:** Postulierter Reaktionsverlauf der photochemischen Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  mit **111** in THF.

Im ersten Schritt wird unter Bildung von  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  (**115:** M = W; **116:** M = Cr) das Borylenfragment  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  auf den Cobaltkomplex übertragen und so der terminale Cobaltborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112:**  $\delta = 79$ ) synthetisiert; außerdem entsteht das kurzzeitig stabile  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\text{THF})]$ -Addukt. Anhaltende Bestrahlung führt zur Reaktion von **112** mit dem Cobalt-THF-Addukt, was die Bildung von **114** als stabiles Produkt zur Folge hat.

#### 1.4 Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**89**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**111**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Der Borylentransfer von  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**89**) auf **111** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  verläuft ohne photochemische Aktivierung. Nach 10 stündigem Rühren bei RT wird nach Abtrennung von

[Mo(CO)<sub>6</sub>] (**117**) und Aufarbeitung **112** als ein elementaranalysenreines dunkelorange-farbenes Öl in 79% Ausbeute isoliert (**Abb. 62**).



**Abb. 62:** Darstellung des terminalen Cobaltborylenkomplexes **112**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist zwei Singulets für die Trimethylsilylgruppen bei  $\delta = 0.22$  und für den ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Liganden bei  $\delta = 4.80$  mit einer relativen Intensität von 18:5 auf, die im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **89** ( $\delta = 0.13$ )<sup>[120]</sup> und **111** zu tieferem Feld verschoben sind. Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt bei  $\delta = 79$  ( $\omega_{1/2} = 43$  Hz) eine zu **89** ( $\delta = 90$ )<sup>[120]</sup> hochfeldverschobene Resonanz, die die Bildung des terminalen Cobaltborylenkomplexes **112** bestätigt.

Eine Bande bei  $\nu = 1929$  cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum von **112** belegt, dass der CO-Ligand in Lösung terminal koordiniert ist.

Sublimation von **112** im HV bei 50 °C führt innerhalb von 30 min zur vollständigen Zersetzung und eignet sich dementsprechend nicht zur weiteren Reinigung von **112**.

Aufgrund der öligen Konsistenz war es nicht möglich, Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu isolieren. Einen weiteren sehr überzeugenden Hinweis auf die vorgeschlagene Konstitution von **112** liefert jedoch die berechnete <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Verschiebung, die mit  $\delta = 83$ <sup>[136]</sup> dem experimentellen Wert von **112** sehr nahe kommt und mit der Bildung eines terminalen Borylenkomplexes übereinstimmt.

Die erfolgreichen Synthesen der Cobaltborylenkomplexe **112**, **113** und **114** belegen, dass sich Cobaltcarbonylkomplexe des Typs [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub>] sehr gut als [BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Akzeptoren eignen. Im Folgenden wird versucht, einen vollständigen Borylenttransfer durch Verwendung von

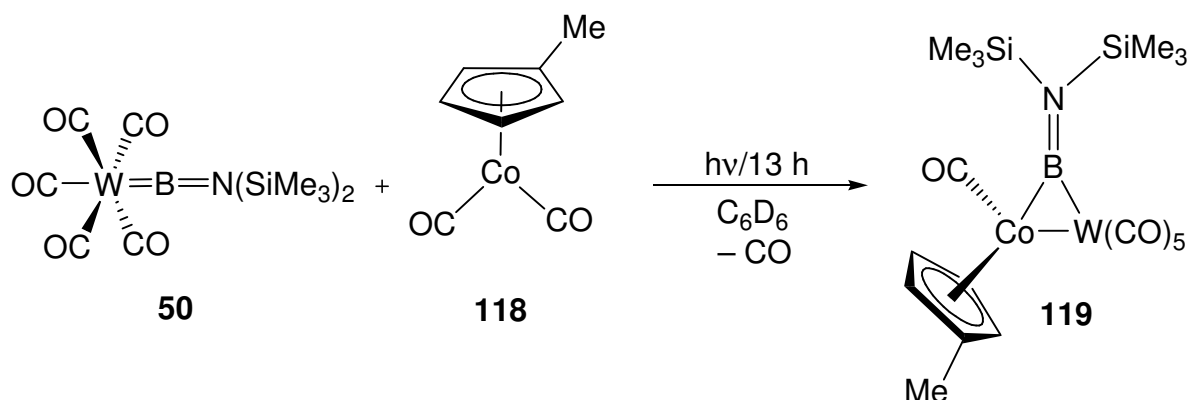


analogen Cobaltkomplexen mit sterisch anspruchsvolleren Liganden zu erreichen. Die so synthetisierten terminalen Borylenkomplexe könnten außerdem ein stark verbessertes Kristallisationsverhalten aufweisen als **112**.

## 2. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_4Me)Co(CO)_2]$ (**118**)

### 2.1 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_4Me)Co(CO)_2]$ (**118**) in $C_6D_6$

$[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$  (**50**) wird in Gegenwart von  $[(\eta^5-C_5H_4Me)Co(CO)_2]$  (**118**) insgesamt 13 h bei RT in  $C_6D_6$  photolytisiert, wobei nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan  $[(\eta^5-C_5H_4Me)(OC)Co\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$  (**119**) in Form von roten Kristallen in 47% Ausbeute isoliert wird (**Abb. 63**).



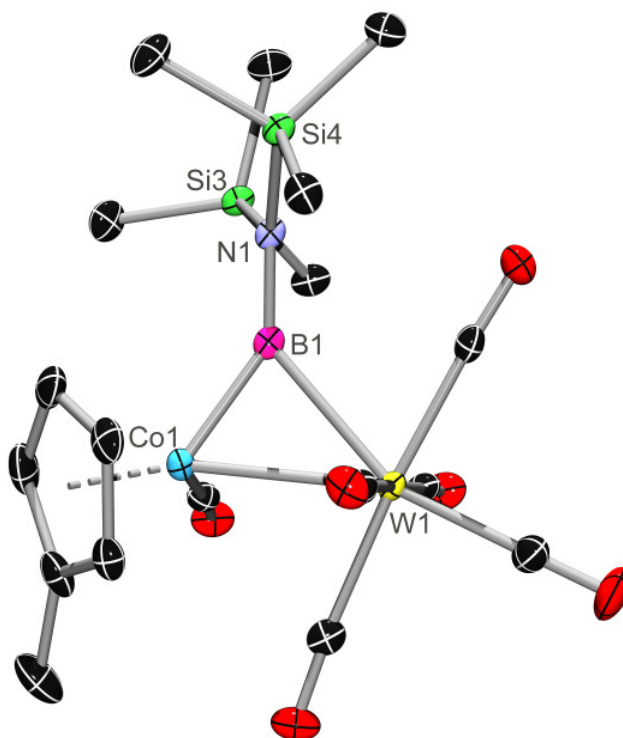
**Abb. 63:** Photochemische Synthese von **119**.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **119** werden Signale ( $\delta = 4.64, 4.26, 1.78$ ) für den methylsubstituierten  $(\eta^5-C_5H_4Me)$ -Ring sichtbar, die im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von **118** ( $\delta = 4.53, 4.33, 1.47$ )<sup>[137]</sup> zu tieferem Feld verschoben sind. Das Singulett für die Trimethylsilylgruppen der neuen Verbindung bei  $\delta = 0.24$  weist eine ähnliche Verschiebung wie das des unsubstituierten

heterodinuklearen Cobaltborylenkomplexes **113** ( $\delta = 0.22$ ) auf und ist verglichen mit dem Borylen-Precursor **50** tieffeldverschoben. Das Verhältnis der Trimethylsilylprotonen und der Protonen von ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me) beträgt 18:3:2:2. Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei  $\delta = 102$  ( $\omega_{1/2} = 250$  Hz), das gegenüber dem von **50** zu tiefem Feld verschoben ist. Dieser Befund weist wiederum auf die Bildung eines verbrückten Borylenkomplexes hin.

Anhand der IR-Daten wird deutlich, dass ausschließlich terminale CO-Liganden vorliegen, denn alle auftretenden Banden liegen bei  $\nu = 2059, 1987$  und  $1931$  cm<sup>-1</sup>.

Durch Röntgenbeugung am Einkristall kann die vermutete Struktur von **119** bestätigt werden (**Abb. 64**). Geeignete Kristalle werden aus einer Hexanlösung bei  $-35$  °C erhalten. Der Komplex **119** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *PT*.



**Abb. 64:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**119**) im Kristall (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.).

Die Struktur von **119** im Kristall ist sehr ähnlich zu der von **113**. Die  $\{W(CO)_5\}$ - und die  $\{(\eta^5-C_5H_4Me)(OC)Co\}$ -Einheit sind ebenfalls durch den verbrückten Borylenliganden  $[BN(SiMe_3)_2]$  miteinander verbunden. Der W1–B1-Abstand [2.442(2) Å] ist nahezu gleich groß wie in **113** [2.434(3) Å], während die B1–Co2-Bindung mit 1.911(3) Å geringfügig kürzer ist [**113**: 1.913(3) Å]. Die Co2-B1-W1-Ebene ist in Bezug auf die Si3-N1-B1-Si4-Ebene um 71° verdreht, was wiederum auf die sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylliganden zurück zu führen ist und ebenfalls in **113** (72°) beobachtet wurde. Die Bindung zwischen dem Bor- und dem Stickstoffatom liegt mit einer Länge von 1.390(3) Å genauso wie in **113** [1.387(3) Å] und in **50** [1.338(3) Å] im erwarteten Bereich für B=N-Doppelbindungen.

## 2.2 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_4Me)Co(CO)_2]$ (**118**) in THF

Auch bei der photochemischen Umsetzung äquimolarer Mengen **50** und **118** führt die Verwendung von THF als Lösungsmittel zu einer Änderung des Reaktionsverlaufes: nach insgesamt 5 stündiger Photolyse werden im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zwei neue Signale bei  $\delta = 79$  und 104 beobachtet, deren Intensität im Vergleich zu der des Edukts **50** wesentlich geringer ist. Das Signal bei  $\delta = 79$  ist im Vergleich zu dem von **50** zu höherem Feld verschoben; diese Hochfeldverschiebung steht im Einklang mit der Bildung des terminalen Borylenkomplexes  $[(\eta^5-C_5H_4Me)(OC)Co=BN(SiMe_3)_2]$  (**120**). Das Signal bei  $\delta = 104$  erscheint im Vergleich mit dem für **50** zu tieferem Feld verschoben und deutet auf die Bildung eines verbrückten Cobaltborylenkomplexes hin. Nach Verlängerung der Bestrahlungszeit auf 22.5 h ist im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nur noch das Signal bei  $\delta = 104$  sichtbar. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan werden in 60% Ausbeute dunkelrote Kristalle von **121** isoliert.

Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ist nur das im Vergleich zu **50** tieffeldverschobene Signal bei  $\delta = 104$  ( $\omega_{1/2} = 220$  Hz) sichtbar. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum weist Signale bei  $\delta = 4.75$ , 4.46, 1.92 und 0.31 auf, die im Vergleich zu den Edukten **118** und **50** deutlich zu tieferem Feld verschoben sind. Die Integration der Trimethylsilylprotonen und der Protonen von  $(\eta^5-C_5H_4Me)$  ergibt ein relatives Verhältnis von 18:6:4:4 und weist auf die Bildung eines verbrückten, homodinuklearen Cobaltborylenkomplexes hin.

Das IR-Spektrum von **121** weist eine Bande bei  $\nu = 1845$   $cm^{-1}$  auf und belegt das Vorliegen verbrückender CO-Liganden (**Abb. 65**).



Die Molekülstruktur von **121** ähnelt der von **114**. Das Bor- und die beiden Cobaltatome bilden ebenfalls ein gleichschenkliges Dreieck mit ähnlichen B—Co-Abständen von 1.983(2) Å [**114**: 1.952(2) Å], aber einem wesentlich kürzeren Co—Co-Abstand von 2.3489(4) Å [**114**: 2.493(5) Å]. Diese kürzere Co—Co-Bindung kann auf die beiden im Gegensatz zu **114** verbrückenden Carbonylliganden zurückgeführt werden. Eine Erklärung für die verbrückende Anordnung der CO-Liganden liefern vermutlich die sterisch anspruchsvolleren ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)-Liganden und die damit verbundenen geometrischen Zwänge an den Cobaltatomen. Die im Vergleich mit **114** [Co1—C2: 1.732(2) Å] verlängerten Cobalt—Kohlenstoff<sub>Carbonyl</sub>-Abstände von 1.8665(16) Å [Co1—C1] und 1.9228(16) Å [Co1A—C1] ähneln den Co—C<sub>Carbonyl</sub>-Abständen in [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Co( $\mu$ -CO)]<sub>2</sub> (**122**) [Co1—C1: 1.95(2) Å; Co2—C1: 1.99(2) Å]<sup>[138]</sup> und stehen mit der verbrückenden Position der Carbonylliganden im Einklang. Aufgrund der verbrückenden Anordnung der CO-Liganden liegen die Centroiden der ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)-Ringe fast in der Co1-B1-Co1A-Ebene (N1-B1-Co1-X<sub>i</sub>: 4°). Der Abstand der ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)-Liganden zum [BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Liganden ist deswegen im Vergleich zu **114** verkürzt, was eine nahezu orthogonale Anordnung (85°) der Si1-N1-B1-Si1A-Ebene zur Co1-B1-Co1A-Ebene zu Folge hat. Die Länge der B—N-Bindung ist mit 1.389(3) Å geringfügig kürzer als in **114** [1.404(3) Å] und liegt im erwarteten Bereich für derartige Doppelbindungssysteme.

Der Carbenkomplex [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)]<sub>2</sub>( $\mu$ -CH<sub>2</sub>), der 1975 von Herrmann *et al.* als erstes Beispiel eines methylenverbrückten Übergangsmetallkomplexes synthetisiert worden war,<sup>[139]</sup> wurde mit QTAIM untersucht. Für diesen Komplex wird im Laplace von  $\rho$  ein VSCC in Richtung des Mittelpunkts der Metall—Metall-Verbindungsachse gefunden.<sup>[140]</sup>

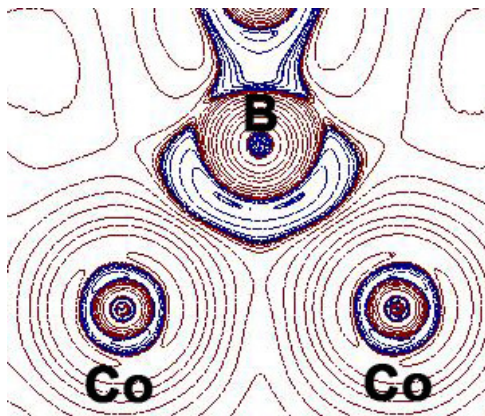
Es wurden B3LYP/TZVP-Rechnungen von **121** mit dem Programmpaket Turbomole 5.10 angefertigt, um zu untersuchen, ob anhand eines nahezu rechten Diederwinkels Aussagen über den bevorzugten Bindungstyp (borylenartig vs. dimetallaboranartig) der Metall—Bor-Bindung gemacht werden können.

Bei einer coplanaren Anordnung der beiden Ebenen (Si1-N1-B1-Si1A, Co1-B1-Co1A) und einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung am Boratom könnte das Boratom zwei  $\sigma$ -Bindungen zu den beiden Cobaltatomen eingehen und man würde im Gegensatz zum Herrmannschen Carbenkomplex zwei VSCCs entlang der Cobalt—Bor-Bindungslinien erwarten; solche Verbindungen können als dimetallaboranartig beschrieben werden.

Bei der beobachteten nahezu senkrechten Anordnung der beiden Ebenen in **121** sowie einer B=N-Doppelbindung mit einem planaren Stickstoffatom ist eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung am Boratom nur schwer mit der Ausbildung von dimetallaboranartigen Bor—Metall-Bindungen in Einklang zu bringen. Das Boratom sollte vielmehr sp-hybridisiert sein, was einen ausgeprägten

Borylencharakter der Bor–Cobalt-Bindungen zur Folge hätte. Borylenartige Bindungen zeigen im Laplace nur ein VSCC in Richtung des Mittelpunkts der Metall–Metall-Verbindungsachse (*siehe weiter unten*).

Die Rechnungen, basierend auf einer experimentellen Struktur, zeigen im Laplace der Elektronendichte zwei symmetrische VSCCs entlang der Cobalt–Bor-Bindungslinien; dieser Befund steht nicht mit dem erwarteten borylenartigen Charakter der B–Co-Bindungen in Einklang, sondern schlägt trotz der nahezu orthogonalen Anordnung der Si1-N1-B1-Si1A- und Co1-B1-Co1A-Ebenen einen Dimetallaborancharakter für die Bor–Metall-Bindungen vor (**Abb. 67**).



**Abb. 67:**  $\nabla^2\rho(r)$  in der  $\text{Co}_2\text{B}$ -Ebene. Blaue Linien zeigen negative Werte von  $\nabla^2\rho(r)$  an, während rote Linien für positive Werte stehen.

### 2.3 Photochemische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**118**)

Die Photolyse von  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**) und **118** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  weist den gleichen Reaktionsverlauf auf wie die photochemische Umsetzung von **50** mit **118** in THF (*siehe weiter oben*). Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nach 7 h weist sowohl die Bildung des terminalen (**120**:  $\delta = 79$ ) als auch die des verbrückten Cobaltborylenkomplexes (**121**:  $\delta = 104$ ) nach, wobei das Signal für **49** ( $\delta = 92$ ) immer noch die höchste Intensität besitzt. Nach insgesamt 22 stündigem Bestrahlen liegt nur noch der verbrückte Borylenkomplex **121** als einzige borhaltige Verbindung vor. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan werden dunkelrote Kristalle in 52% Ausbeute isoliert. Die Photolyse von **49** und **118** in THF dauert länger (30 h),

liefert aber nach Aufarbeitung und Umkristallisation Kristalle in 64% Ausbeute. Alle spektroskopischen Daten, die Elementaranalyse sowie eine Röntgenstrukturanalyse belegen das Vorliegen von **121** (Abb. 68).

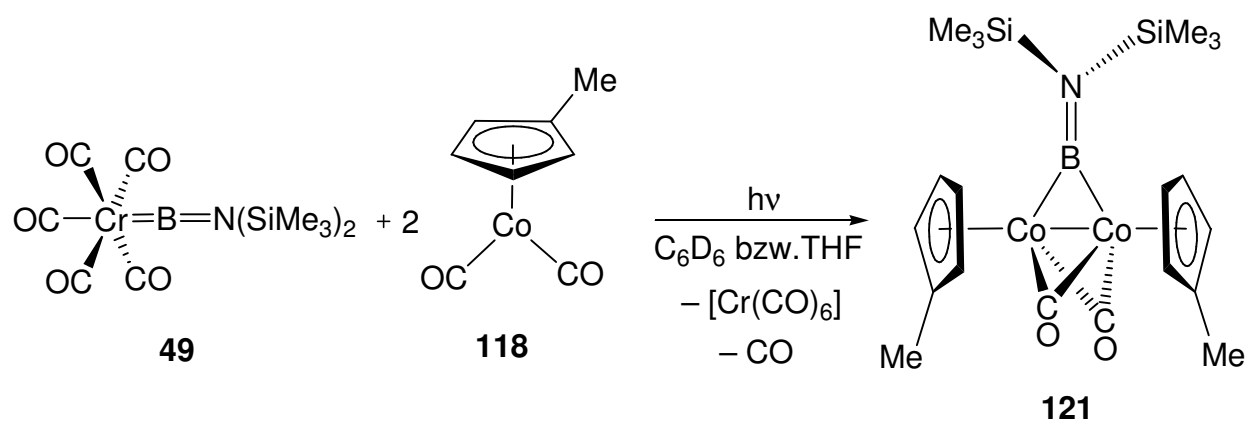


Abb. 68: Photochemische Synthese von **121**, ausgehend von **49**.

#### 2.4 Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**89**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**118**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Die Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**89**) mit **118** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  verläuft ebenfalls schon bei RT: nach 17 stündigem Rühren wird nach Abtrennen von  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  (**117**) und Aufarbeitung **120** als elementaranalysenreines dunkelrotes Öl in 42% Ausbeute isoliert (Abb. 69).

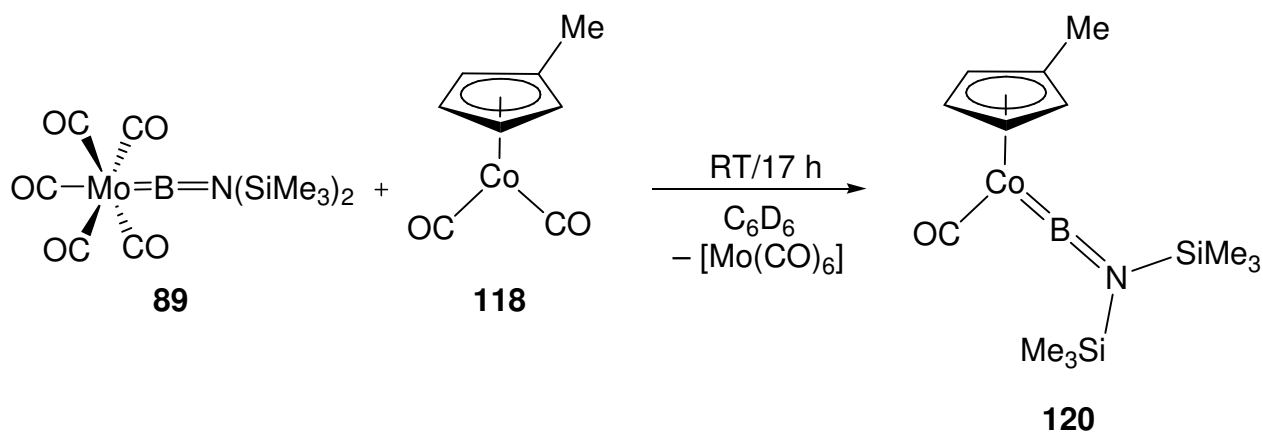


Abb. 69: Darstellung des terminalen Cobaltborylenkomplexes **120**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt Signale für den Cyclopentadienylliganden bei  $\delta = 4.78$ , 4.69 und 1.97, die im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von **118** zu tiefem Feld verschoben sind. Das Singulett für die Trimethylsilylgruppen von **120** bei  $\delta = 0.22$  weist die gleiche Verschiebung wie das des unsubstituierten terminalen Borylenkomplexes **112** auf und ist verglichen mit dem von **89** tieffeldverschoben. Die Integration der Trimethylsilyl- und der ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )-Protonen ergibt ein relatives Verhältnis von 18:3:2:2. Das Signal im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 79$  ( $\omega_{1/2} = 56$  Hz) zeigt eine zu **89** hochfeldverschobene Resonanz, die identisch mit der von **112** ist und die Bildung eines terminalen Borylenkomplexes bestätigt.

Eine Bande bei  $\nu = 1926$   $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von **120** belegt, dass der CO-Ligand in Lösung terminal koordiniert ist.

Aufgrund der öligen Konsistenz von **120** war es jedoch nicht möglich, Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

### 3. Reaktionen von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**123**)

#### 3.1 Photochemische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**123**)

Die photochemische Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**50**) mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  (**123**) führt nicht zur Bildung des erwarteten Cobaltborylenkomplexes **124**. Sowohl die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR- ( $\delta = 87$ ) als auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\delta = 1.60,^{[141]} 0.12$ ) belegen, dass auch nach 17 stündiger Photolyse nur die Ausgangsverbindungen vorliegen. Eine Durchführung der Photolyse in THF führt ebenfalls nicht zur Synthese von **124**; **50** wird als einzige borhaltige Verbindung detektiert (**Abb. 70**).



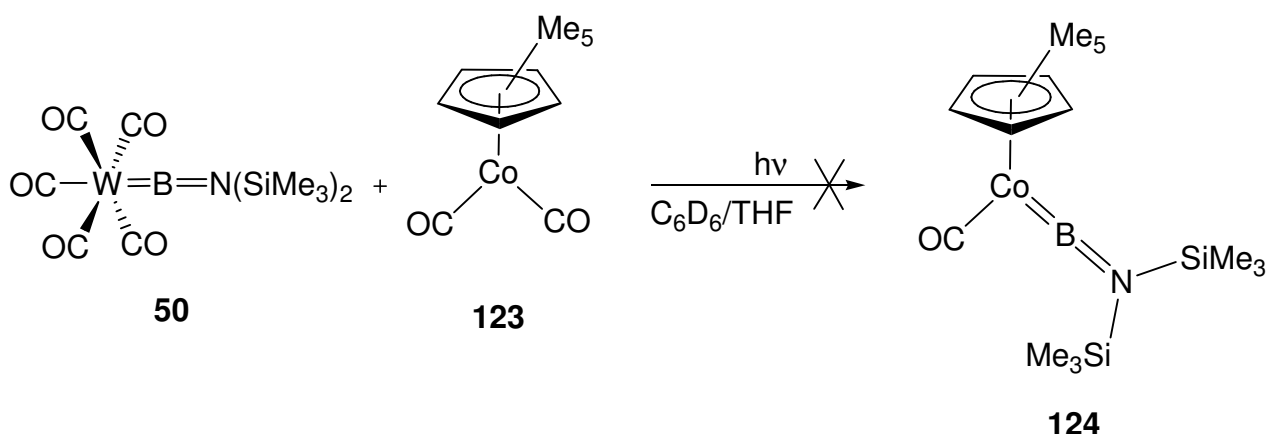


Abb. 70: Versuche zur photochemischen Darstellung von **124**.

### 3.2 Photochemische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**123**)

Während der 10 stündigen Photolyse wird im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keinerlei Reaktion beobachtet; es wird lediglich das Signal für  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**) detektiert. Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bleibt das Signal bei  $\delta = 0.12$  für die Trimethylsilylprotonen von **49** unverändert, während die Signalstärke von **123** im Reaktionsverlauf deutlich abnimmt und ein neues Signal mit steigender Intensität bei  $\delta = 1.41$  zu beobachten ist. Das neue Produkt lässt sich mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie als  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2]$  (**122**)<sup>[142]</sup> identifizieren (Abb. 71). Das Auftreten von **122** bei der Umsetzung von **49** mit **123** ist erstaunlich, da die analoge Reaktion von **50** mit **123** trotz längerer Bestrahlungszeit nicht zur Synthese von **122** führt.

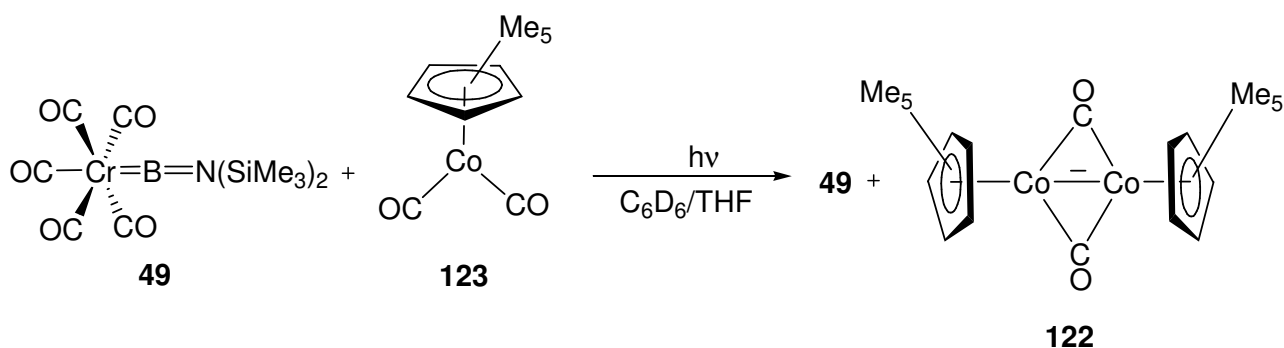
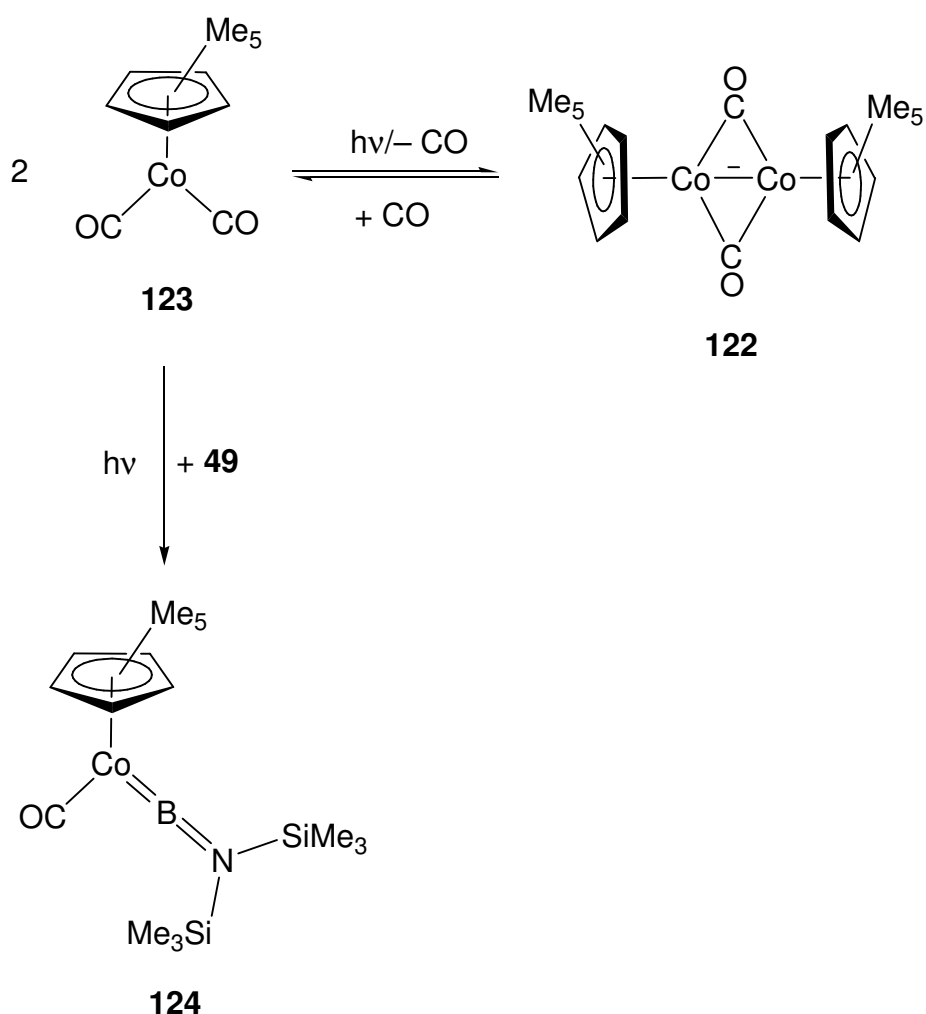


Abb. 71: Photochemische Umsetzung von **49** in Gegenwart von **123**.

**123** kann bei Bestrahlung unter CO-Abspaltung zum Dimer **122** reagieren.<sup>[142]</sup> Durch die Bildung des Cobaltdimers **122** wird das Edukt **123** verbraucht, ohne dass es als Akzeptor für die Boryleneinheit  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  genutzt werden kann. Eine denkbare Addition von  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  an die Co=Co-Doppelbindung von **122** wird aufgrund der sterisch anspruchsvollen ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )-Liganden ebenfalls nicht beobachtet.

Die Photolyse von **49** in Gegenwart von **123** wird unter einer CO-Atmosphäre durchgeführt, um das Gleichgewicht auf die Seite von **123** zu verschieben und so die Bildung von **122** einzuschränken (**Abb. 72**).



**Abb. 72:** Geplante photochemische Umsetzung von **49** mit **123** unter einer CO-Atmosphäre.

Nach 5.5 stündigem Bestrahlen der Reaktionslösung unter einer CO-Atmosphäre wird im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal für **49** ein Zersetzungsprodukt bei  $\delta = 37$  detektiert.

Die Photolyse unter analogen Bedingungen in THF führt ebenfalls nicht zum angestrebten Borylenttransfer auf **123**. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zeigt, dass neben den Edukten **49** und **123** ebenfalls nur Zersetzungs- ( $\delta = 35$ ) und Etherspaltungsprodukte ( $\delta = 24$ ) sowie **122** vorliegen (**Abb. 70**).

### 3.3 Photochemische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**89**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**123**)

Eine Reaktion zwischen  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**89**) und **123** ist bei RT nicht zu beobachten; erstmalig wird für den von **89** ausgehenden Borylenttransfer photochemische Aktivierung benötigt. Nach 4.5 stündiger Photolyse ist im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal von **89** eine neue Resonanz bei  $\delta = 81$  zu beobachten, die im Vergleich zu **89** zu hohem Feld verschoben ist und eine ähnliche Verschiebung wie die terminalen Cobaltborylenkomplexe **112** und **120** ( $\delta = 79$ ) aufweist. Diese Hochfeldverschiebung deutet auf die Bildung von **124** hin. Das Signal bei  $\delta = 1.41$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum belegt die Bildung des Cobaltdimers **122**. Sowohl eine Verlängerung der Bestrahlungszeit als auch die Durchführung unter CO-Atmosphäre führt nicht zum vollständigen Borylenttransfer auf **123**. Nach insgesamt 29.5 h ist das Signal bei  $\delta = 81$  im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verschwunden; stattdessen werden neben dem Signal für **89** Zerfallsprodukte bei  $\delta = 50$  und 38 beobachtet.

Wird die Umsetzung unter analogen Bedingungen in THF durchgeführt, ist ebenfalls kein vollständiger Borylenttransfer auf **123** zu beobachten; im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden nach insgesamt 32 h lediglich Zerfalls- ( $\delta = 47$ ) und Etherspaltungsprodukte ( $\delta = 27$ ) detektiert.

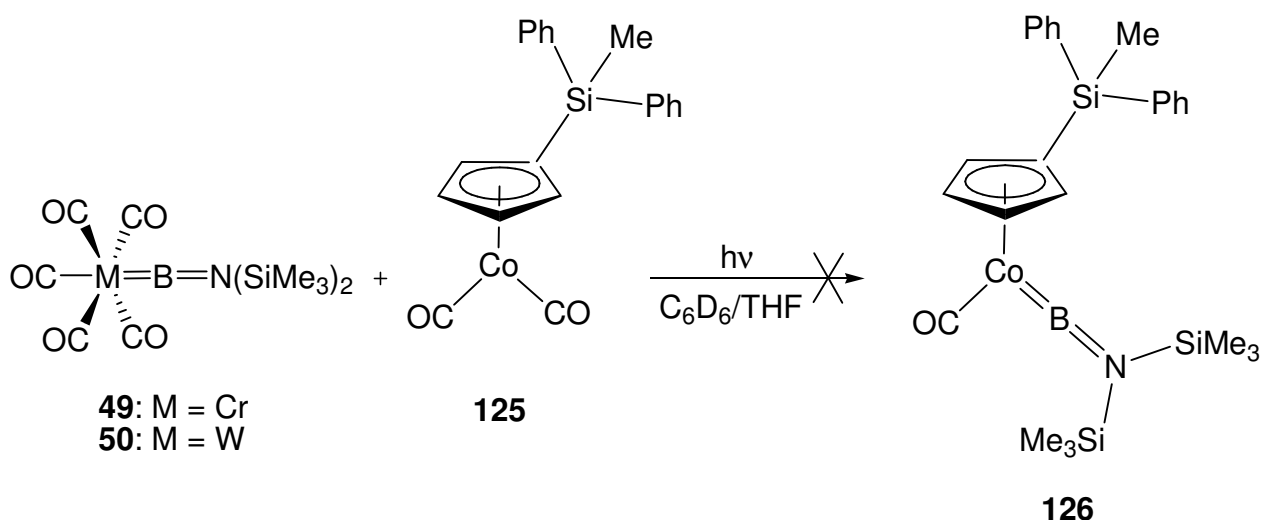
Es wird deutlich, dass **123** nicht als  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Akzeptor in Frage kommt, obwohl das Cobaltzentrum aufgrund des elektronenreichen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden besser geeignet wäre, den Borylenliganden zu stabilisieren als die entsprechenden Metallzentren in **112** und **118**. Die beobachtete Dimerisierung von **123** stellt eine zum Borylenttransfer unerwünschte Konkurrenzreaktion dar, die für das Scheitern des Borylenttransfers von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) auf **123** verantwortlich ist. Auch die zum ersten Mal notwendige photochemische Aktivierung bei der Verwendung von **89** als Borylenquelle macht deutlich, dass sich ein Borylenttransfer auf **123** nicht realisieren lässt.

#### 4. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[\{\eta^5-C_5H_4(SiMePh_2)\}Co(CO)_2]$ (**125**)

##### 4.1 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit $[\{\eta^5-C_5H_4(SiMePh_2)\}Co(CO)_2]$ (**125**)

Die photochemische Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit  $[\{\eta^5-C_5H_4(SiMePh_2)\}Co(CO)_2]$  (**125**) liefert nicht den erwarteten Cobaltborylenkomplex  $[\{\eta^5-C_5H_4(SiMePh_2)\}(OC)Co=BN(SiMe_3)_2]$  (**126**).  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie nach 4 stündiger Photolyse zeigt die komplette Zersetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  ( $\delta = 49, 38$  und  $35$ ).

Auch die Verwendung von THF als Lösungsmittel führt nicht zur Synthese von **126**. Bei der Bestrahlung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  mit **125** in THF werden nach 5 h im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum lediglich Signale bei  $\delta = 46$  und  $21$  detektiert, welche Zerfalls- bzw. Etherspaltungsprodukten zugeordnet werden müssen (**Abb. 73**).



**Abb. 73:** Versuche zur photochemischen Darstellung von **126**.

##### 4.2 Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**89**) mit $[\{\eta^5-C_5H_4(SiMePh_2)\}Co(CO)_2]$ (**125**) in $C_6D_6$

Der Borylenttransfer von  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  (**89**) auf **125** in  $C_6D_6$  verläuft ebenfalls wieder ohne photochemische Aktivierung. Nach 3 stündigem Rühren wird nach Abtrennung von

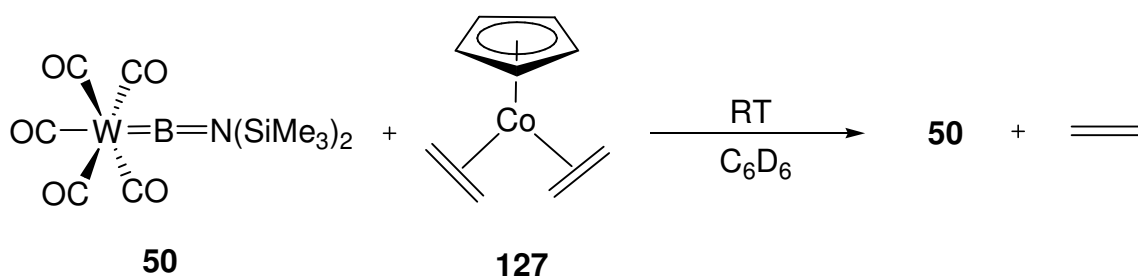


## 5. Reaktionen von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ (**127**)

Bis jetzt ist ein Borylenttransfer nur dann ohne photochemische Aktivierung möglich gewesen, wenn als Borylenquelle  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  (**89**) verwendet worden ist. Der Jonas-Komplex  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$  (**127**) besitzt zwei labile  $C_2H_4$ -Liganden, die schon bei RT durch geeignete Substrate ersetzt werden können.<sup>[144]</sup> Durch Umsetzung von **127** mit  $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$  (**50**) soll untersucht werden, ob die Boryleneinheit  $[BN(SiMe_3)_2]$  auch von **50** ausgehend ohne photochemische Aktivierung übertragen werden kann.

### 5.1 Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ (**127**) in $C_6D_6$

Die Umsetzung von **50** mit **127** in  $C_6D_6$  bei RT über einen Zeitraum von 6 d führt zu keinem Borylenttransfer auf **127**. In der Reaktionslösung lässt sich mittels  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie nur der Aminoborylenkomplex **50** als einzige borhaltige Verbindung nachweisen. Das Signal bei  $\delta = 5.26$  im  $^1H$ -NMR-Spektrum weist die Bildung von freiem Ethen nach (**Abb. 75**).<sup>[145]</sup>



**Abb. 75:** Umsetzung von **50** und **127** bei RT.

### 5.2 Thermische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ (**127**) in $C_6D_6$

Nachdem kein Borylenttransfer bei RT auf **127** beobachtet werden konnte, wird eine Reaktionslösung von **50** und **127** in  $C_6D_6$  bei  $70^\circ C$  erwärmt. Nach 5 d zeigt eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie die Bildung einer neuen borhaltigen Verbindung. Die  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Verschiebung von  $\delta = 45$  liegt jedoch nicht im erwarteten Bereich für die eines Übergangsmetallborylenkomplexes. Nach der Aufarbeitung entsteht ein schwarzes Pulver, das keine benzollösliche borhaltige Verbindung enthält.

### 5.3 Umsetzung von 2 Äquivalenten $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ (**127**) in $C_6D_6$

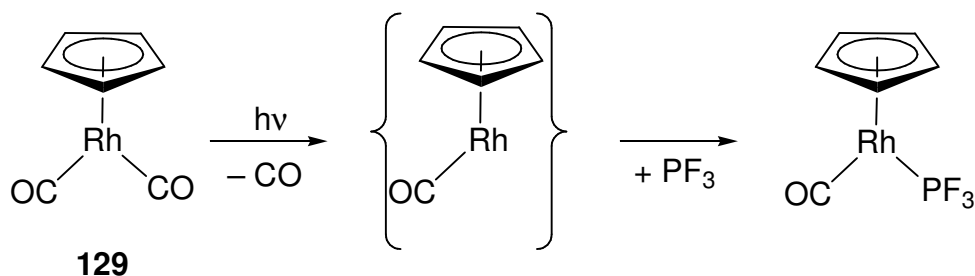
Bis jetzt ist es noch nicht möglich gewesen, mehr als eine Boryleneinheit auf ein Übergangsmetallsystem zu übertragen. Bei der Umsetzung von **127** mit zwei Äquivalenten **50** könnten beide labile Ethenliganden durch  $[BN(SiMe_3)_2]$  verdrängt werden und so der erste Bisborylenkomplex  $[(\eta^5-C_5H_5)Co\{BN(SiMe_3)_2\}_2]$  (**128**) synthetisiert werden.

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten **50** mit **127** in  $C_6D_6$  bei RT über einen Zeitraum von 5 d führt zu keinem Borylenttransfer auf **127**. Das einzige Signal im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 87$  muss der Ausgangsverbindung **50** zugeordnet werden. Das Signal bei  $\delta = 5.26$  im  $^1H$ -NMR-Spektrum weist die Bildung von freiem Ethen nach. Auch das Erwärmen bei  $70\text{ }^\circ C$  über einen Zeitraum von 2 d führt zu keiner Reaktion. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}B\{^1H\}$ - und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie weist neben den Signalen für die Edukte **50** und **127** lediglich die Bildung von freiem Ethen nach.

## VI. Synthese und Charakterisierung von Borylenkomplexen des Rhodiums

### 1. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: $M = Cr$ ; **50**: $M = W$ ; **89**: $M = Mo$ ) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$ (**129**)

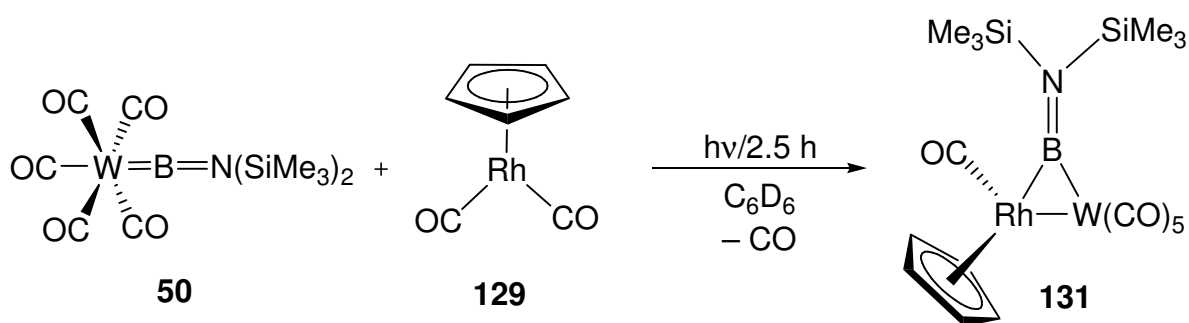
Nachdem es gelungen ist, die Boryleneinheit  $[BN(SiMe_3)_2]$  sowohl unter thermischen als auch photochemischen Bedingungen auf die verschiedenen Cobaltcarbonylverbindungen **111**, **118** und **125** zu übertragen, wird untersucht, ob der zu **111** analoge Rhodiumkomplex  $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$  (**129**) auch als Borylenakzeptor geeignet ist. Bei Bestrahlung spaltet **129** ebenso wie **111** einen CO-Liganden ab und bildet das koordinativ ungesättigte 16-Elektronen-Fragment  $\{(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)\}$ , welches sofort mit geeigneten Substraten (z.B.  $PF_3$ ,  $Et_3SiH$ ) neue 18-Elektronen-Komplexe bildet (**Abb. 76**).<sup>[146]</sup>

Abb. 76: Photolabilität von **129**.

Die Umsetzung von **129** mit den Aminoborylenkomplexen  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $M = Cr$ ; **50**:  $M = W$ ; **89**:  $M = Mo$ ) unter photochemischen Bedingungen sollte zu einem CO-Borylen-Ligand-Austausch führen und so einen Zugang zu einem terminalen Rhodiumborylenkomplex  $[(\eta^5-C_5H_5(OC)Rh=BN(SiMe_3)_2)]$  (**130**) ermöglichen.

### 1.1 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$ (**129**) in $C_6D_6$

Die Photolyse äquimolarer Mengen  $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$  (**50**) und  $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$  (**129**) in  $C_6D_6$  für 2.5 h führt zur Bildung einer neuen borhaltigen Verbindung **131** ( $\delta = 95$ ). Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan wird **131** in Form von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen roten Kristallen in 63% Ausbeute isoliert (Abb. 77).

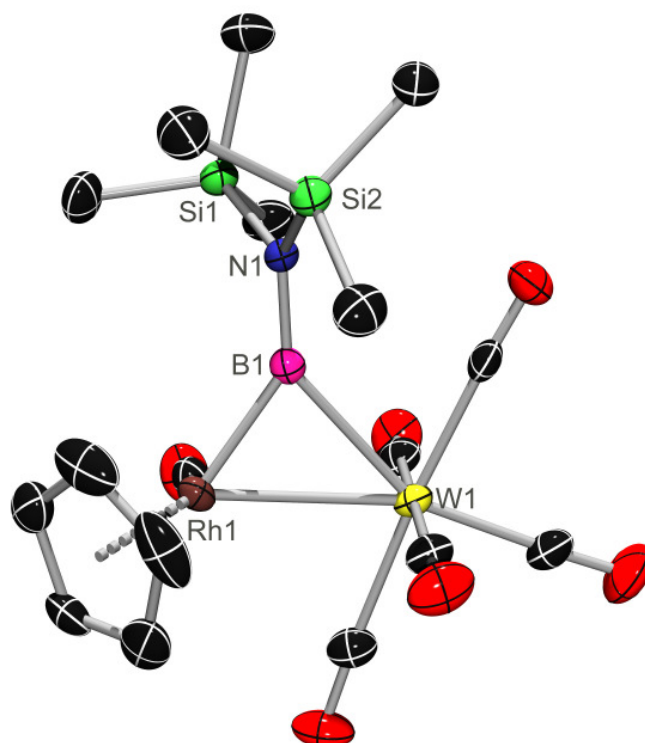
Abb. 77: Photochemische Synthese von **131**.



Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der neuen Verbindung erscheint das Singulett für die Trimethylsilylgruppen im Vergleich zu **50** ( $\delta = 0.13$ )<sup>[84]</sup> bei tieferem Feld ( $\delta = 0.23$ ). Das Signal für die ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )-Protonen weist verglichen mit dem von **129** ( $\delta = 4.88$ )<sup>[147]</sup> ebenfalls eine Tieffeldverschiebung auf. Die relative Intensität der beiden Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beträgt erwartungsgemäß 18:5. Das breite Singulett von **131** im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 95$  ( $\omega_{1/2} = 333$  Hz) ist gegenüber dem Signal der Ausgangsverbindung **50** ( $\delta = 87$ )<sup>[84]</sup> zu tieferem Feld verschoben. Dieser Befund weist auf die Bildung eines verbrückten Borylenkomplexes hin; derartige Komplexe zeigen üblicherweise  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale im Bereich von 98 und 120 ppm.<sup>[131]</sup>

Die IR-Daten belegen, dass keiner der CO-Liganden als verbrückender Ligand in **131** fungiert, da die beobachteten Banden bei  $\tilde{\nu} = 2061, 1984$  und  $1933$   $\text{cm}^{-1}$  liegen und verbrückende CO-Liganden typischerweise im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1850$  bis  $1750$   $\text{cm}^{-1}$  zu finden sind.<sup>[148]</sup>

Durch Röntgenbeugung am Einkristall kann die vermutete Struktur von **131** bestätigt werden (**Abb. 78**). Kristalle von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**131**) werden durch Abkühlen einer gesättigten Hexanlösung auf  $-35$  °C erhalten; der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ .



**Abb. 78:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**131**) im Kristall (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.).

Die  $\{W(CO)_5\}$ - und  $\{(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)\}$ -Fragmente sind durch den verbrückten Borylenliganden  $[BN(SiMe_3)_2]$  miteinander verbunden und der relativ kleine W1–Rh1-Abstand  $[2.892(4) \text{ \AA}]$  deutet auf eine Metall–Metall-Bindung hin. Die W1–B1-Bindung  $[2.423(4) \text{ \AA}]$  ist deutlich länger als im terminalen Borylenkomplex **50**  $[2.151(7) \text{ \AA}]$ ,<sup>[84]</sup> was auf die erhöhte Koordinationszahl am Boratom zurückzuführen ist. Der B1–Rh1-Abstand  $[2.004(4) \text{ \AA}]$  ähnelt entsprechenden Bindungslängen im verbrückten Bisborylenkomplex  $[Rh_4\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}_2(\mu-Cl)_4(\mu-CO)(CO)_4]$  (**132**), in dem zwei dreifach koordinierte Boratome an zwei Rhodiumzentren gebunden sind  $[2.004(3) \text{ \AA}, 2.076(3) \text{ \AA}, 2.051(3) \text{ \AA}]$  (*siehe weiter unten*). Die Si1-B1-Si2-Ebene ist in Bezug auf die Rh1-B1-W1-Ebene um  $78^\circ$  gedreht, was vermutlich auf die sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylliganden zurückzuführen ist und bereits im borylenverbrückten Cobaltkomplex **112** ( $72^\circ$ ) beobachtet worden ist. Die B–N-Bindung  $[1.390(5) \text{ \AA}]$  liegt analog zu **112**  $[1.387(3) \text{ \AA}]$  und **50**  $[1.338(3) \text{ \AA}]$ <sup>[84]</sup> im erwarteten Bereich für B=N-Doppelbindungen.<sup>[134]</sup>

### 1.2 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$ (**129**) in THF

Die Verwendung von THF als Lösungsmittel verändert auch bei der photochemischen Umsetzung von **50** und **129** den Reaktionsverlauf entscheidend. Eine Reaktionskontrolle nach zweistündiger Photolyse mittels  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung zweier neuer borhaltiger Verbindungen mit Signalen bei  $\delta = 75$  und  $90$ , deren Intensität im Vergleich zu der des Edukts **50** wesentlich geringer ist. Das Signal bei  $\delta = 75$  ist im Vergleich zu dem von **50** zu höherem Feld verschoben und weist auf die Bildung des terminalen Rhodiumborylenkomplexes **130** hin. Die  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Verschiebung bei  $\delta = 90$  ist gegenüber dem Signal von **50** leicht zu tieferem Feld verschoben und steht im Einklang mit der Bildung eines verbrückten Borylenkomplexes (**133**). Nach insgesamt 7 stündiger Bestrahlung liegt nur noch der verbrückte Borylenkomplex **133** vor. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan wird die neue Verbindung **133** in Form von dunkelroten Kristallen in 45% Ausbeute isoliert (**Abb. 79**).

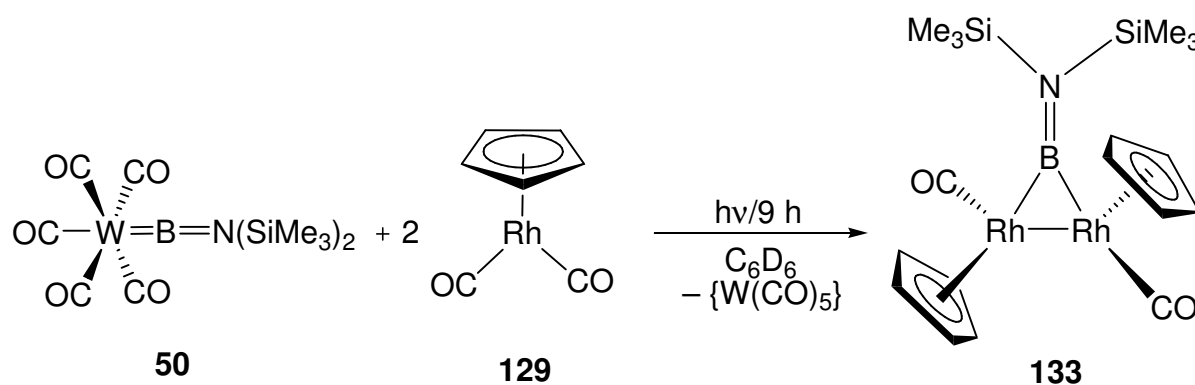


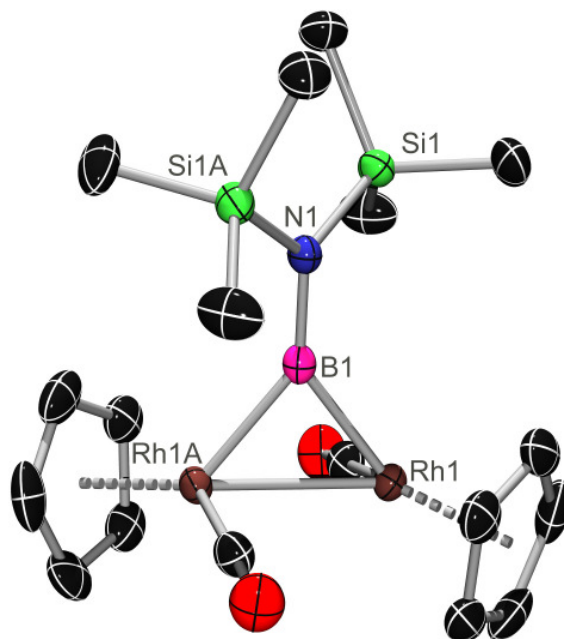
Abb. 79 Photochemische Darstellung von **133**.

Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **133** zeigt bei  $\delta = 90$  ein breites Singulett ( $\omega_{1/2} = 1577$  Hz), das im Vergleich mit **50** leicht zu tieferem Feld verschoben ist. Diese Tieffeldverschiebung deutet auf die Bildung einer verbrückten Borylenverbindung hin. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist je ein Signal für die Trimethylsilyl- und die ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )-Protonen bei  $\delta = 0.36$  und  $5.28$  auf, die verglichen mit den Signalen der Edukte **50** und **129** entschirmt sind. Die relative Intensität der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen und des ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )-Liganden unterscheidet sich mit 18:10 deutlich von der in **131** erhaltenen 18:5-Integration.

Die Bande der CO-Streckschwingung im IR-Spektrum bei  $\tilde{\nu} = 1975$   $\text{cm}^{-1}$  bestätigt das Vorliegen terminaler CO-Liganden in Lösung.

Die Elementaranalyse steht mit allen spektroskopischen Daten im Einklang und belegt, dass es sich bei Verbindung **133** um den homodinuklearen Rhodiumborylenkomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  handelt.

Die Molekülstruktur von **133** wird eindeutig durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse am Einkristall bestimmt. Aus einer Lösung von **133** in Hexan werden bei  $-35$  °C geeignete Einkristalle erhalten. Der Komplex **133** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Abb. 80).



**Abb. 80:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**133**) im Kristall (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.).

Im Kristall werden die beiden  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})\}$ -Fragmente über den verbrückten Borylenliganden  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  sowie eine Rhodium–Rhodium-Bindung miteinander verbunden. Die CO- und die  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Liganden zeigen eine *anti*-Anordnung in Bezug auf die Rh1–B1–Rh1A-Ebene. Diese drei Atome bilden ein gleichschenkliges Dreieck, in dem die Abstände zwischen dem Bor- und den beiden Rhodiumatomen je  $2.055(2)$  Å und der Rh1–Rh1A-Abstand  $2.668(3)$  Å betragen. Die Bor–Rhodium-Abstände in **133** ähneln ebenfalls denen im Bisborylenkomplex **132**. Die Molekülgeometrie von **133** ist außerdem der des Methylen-verbrückten Rhodiumkomplexes  $[\{\mu\text{-CH}_2\}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{OC})\}_2]$  sehr ähnlich.<sup>[149]</sup> In diesem Dimetallacyclopropanderivat ist der Rhodium–Rhodium-Abstand mit  $2.665(1)$  Å ebenfalls recht kurz und weist auf das Vorliegen einer Metall–Metall-Bindung hin. Bezüglich der Verhältnisse in der exocyclischen Aminogruppe ähnelt **133** dem Eisen- **59** ( $53^\circ$ ) und dem Cobaltborylenkomplex **113** ( $54^\circ$ ): Das Stickstoffatom N1 ist ebenfalls trigonal-planar koordiniert und die beiden Ebenen die durch B1, N1, Si1 und Si1A sowie durch Rh1, B1 und Rh1A definiert werden, sind aufgrund der sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen um  $42^\circ$  gegeneinander verdreht angeordnet. Die Länge der Bor–Stickstoff-Bindung beträgt  $1.399(6)$  Å und liegt im erwarteten Bereich für eine derartige Doppelbindung.



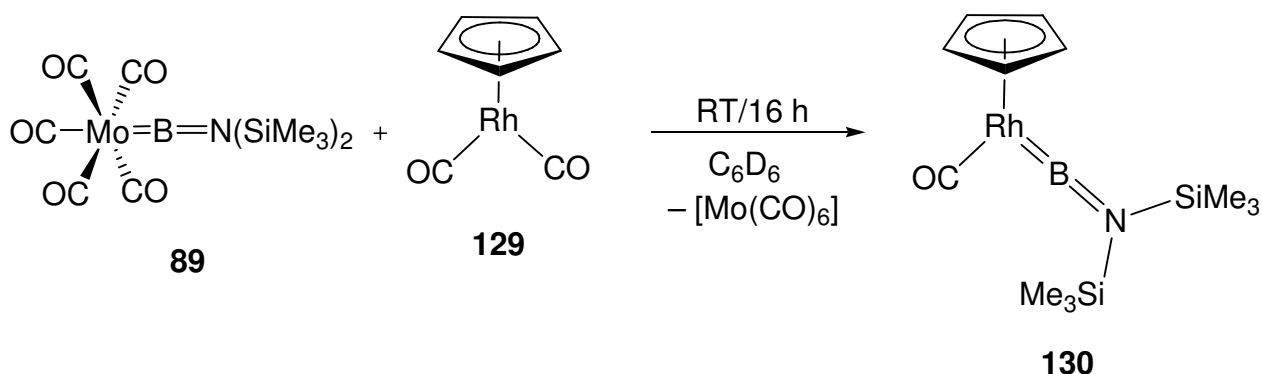
Eine Bande bei  $\nu = 1955 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von **130** belegt, dass der CO-Ligand in Lösung terminal koordiniert ist.

Sublimation von **130** im HV bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  führt innerhalb von 35 min zur vollständigen Zersetzung und eignet sich dementsprechend nicht zur weiteren Reinigung von **130**.

Aufgrund der öligen Konsistenz war es nicht möglich, Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu isolieren.

1.4 Umsetzung von  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  (**89**) mit  $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$  (**129**) in  $C_6D_6$

Der Borylenttransfer von  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  (**89**) auf **129** verläuft wieder ohne photochemische Aktivierung. Nach insgesamt 16 stündigem Rühren bei RT wird nach Abtrennung von **117** und Aufarbeitung **130** als ein elementaranalysenreines, dunkelorange farbenes Öl in 67% Ausbeute isoliert (**Abb. 82**).



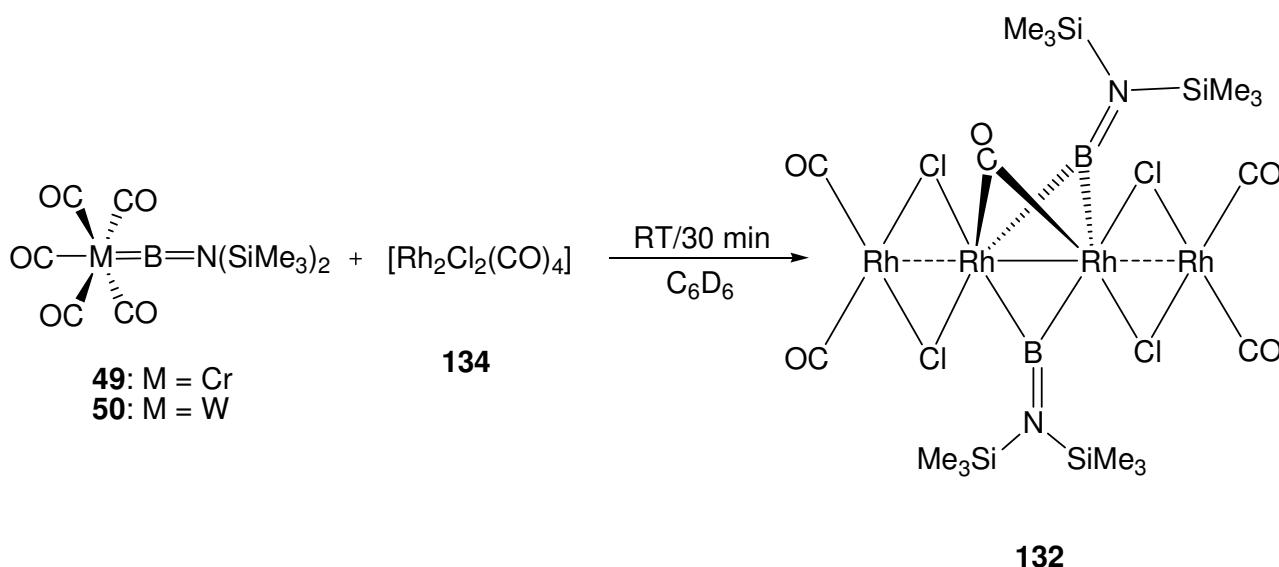
**Abb. 82:** Synthese von **130** unter thermischen Bedingungen.

Die Ausbeute von **130** konnte durch diesen thermisch induzierten Borylenttransfer im Vergleich zur photochemisch induzierten Transferreaktion (*siehe weiter oben*) um neun Prozent gesteigert werden.

## 2. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit $[Rh_2Cl_2(CO)_4]$ (**134**) in $C_6D_6$

Bis jetzt ist es weder durch photochemisch noch durch thermisch induzierten Boryltransfer möglich gewesen, mehr als eine Boryleneinheit auf Übergangsmetallsysteme zu übertragen. Der zweikernige Rhodiumkomplex  $[Rh_2Cl_2(CO)_4]$  (**134**) könnte als geeigneter Precursor für die Synthese eines verbrückten Bisborylenkomplexes in Frage kommen.

Die Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit **134** in  $C_6D_6$  bei RT führt schon nach wenigen Minuten zur Bildung eines neuen borhaltigen Produkts **132** ( $\delta = 74$ ). Durch multinukleare NMR-Spektroskopie wird deutlich, dass bei dieser komplexen Umsetzung erstaunlicherweise bis auf ein Äquivalent  $Cl_2BN(SiMe_3)_2$  [ $\delta (^{11}B) = 36$ ,  $\delta (^1H) = 0.21$ ] keine  $^1H$ - und  $^{11}B\{^1H\}$ -haltigen Nebenprodukte auftreten. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan wird **132** in Form von schwarzen Kristallen in 43% Ausbeute isoliert (**Abb. 83**).



**Abb. 83:** Thermische Darstellung des Bisborylenkomplexes **132**.

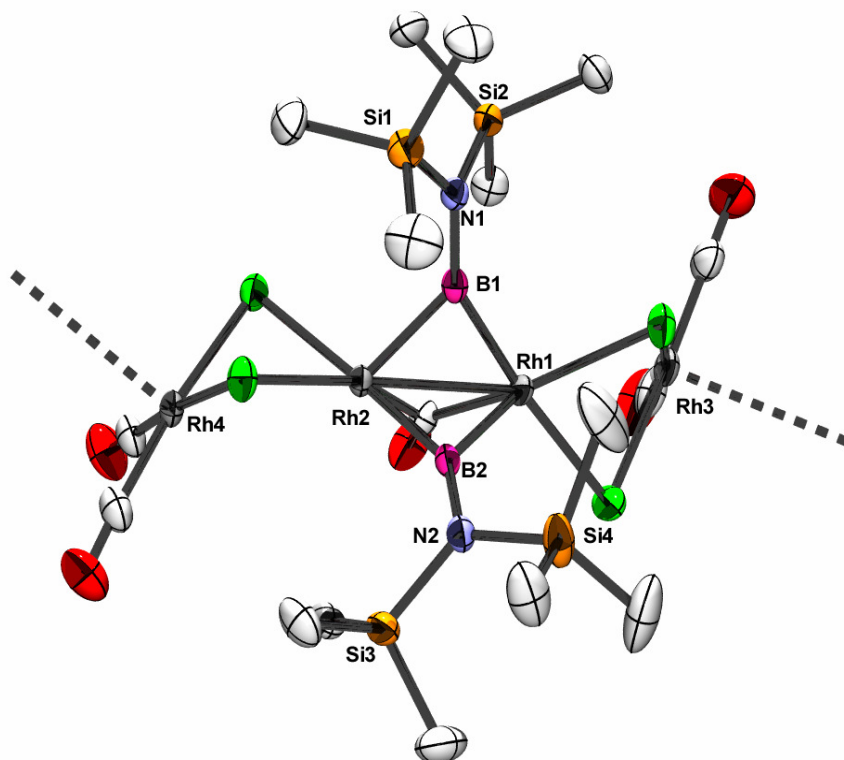
Das  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der neuen Verbindung zeigt ein breites Singulett bei  $\delta = 74$  ( $\omega_{1/2} = 1071$  Hz), das im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) zu höherem Feld verschoben ist. Eine Hochfeldverschiebung ist für einen

verbrückten Borylenkomplex noch nicht beobachtet worden und steht nicht im Einklang mit literaturbekannten  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen für verbrückte Borylenkomplexe. Eine Erklärung für diesen außergewöhnlichen Wert im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum könnte die Existenz eines zweiten verbrückten Borylenliganden sein. Die Trimethylsilylgruppen zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 0.36$  ein im Vergleich zum Edukt  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  tieffeldverschobenes Singulett.

Die Bande bei  $\nu = 1856\text{ cm}^{-1}$  belegt, dass ein CO-Ligand eine verbrückende Position einnimmt. Alle anderen Carbonylliganden, die Banden im Bereich von  $\nu = 2089$  bis  $1944\text{ cm}^{-1}$  besitzen, sind in Lösung terminal koordiniert.

Die Elementaranalyse steht mit allen spektroskopischen Daten im Einklang und schlägt die Bildung des homotetranuklearen Rhodiumborylenkomplexes  $[\text{Rh}_4\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4]$  (**132**) vor.

Durch Röntgenbeugung am Einkristall kann die vermutete Struktur von **132** bestätigt werden (**Abb. 84**). Geeignete Kristalle werden aus einer Hexanlösung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Der Komplex **132** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*.

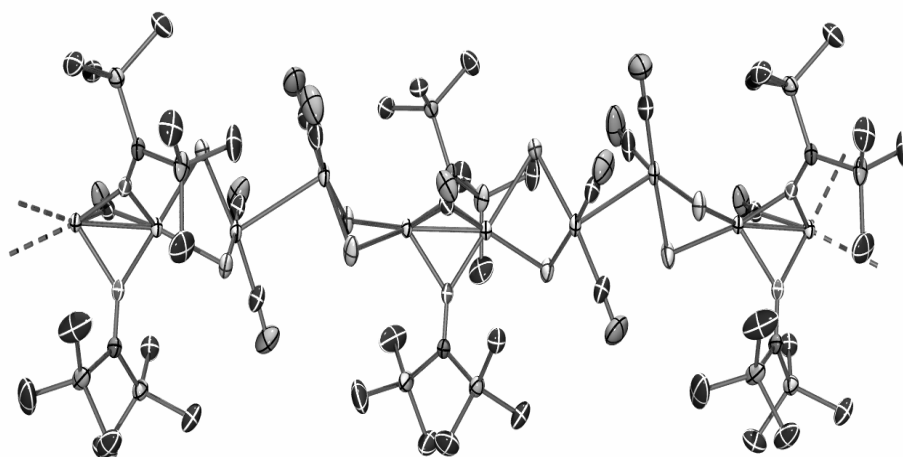


**Abb. 84:** Molekülstruktur von  $[\text{Rh}_4\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4]$  (**132**) im Kristall (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die gestrichelten Linien weisen auf die intermolekularen Rh–Rh-Bindungen hin.).



Eine Kette aus vier Rhodiumatomen bildet im Kristall den Grundkörper des Moleküls, wobei die beiden innenliegenden Rhodiumzentren Rh1 und Rh2 durch einen CO- sowie zwei Borylenliganden verbrückt werden. Im Vergleich zum Rhodium–Rhodium-Abstand in **133** [2.668(3) Å] ist die Rh1–Rh2-Bindung mit 2.579(3) Å außergewöhnlich kurz, ähnelt aber dem Rhodium–Rhodium-Abstand [2.566(5) Å] im dinuklearen Rhodiumkomplex [Rh<sub>2</sub>(μ-CO)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>] (**135**), in dem die beiden Metallatome durch drei Carbonylliganden verbrückt werden.<sup>[150]</sup> Sowohl im Bisborylenkomplex **132** als auch in **135** wird eine Rh–Rh-Bindung vermutet, da die formale Elektronenzahl jedes Rhodiumatoms ungerade ist. Die Abstände zwischen den inneren und äußeren Rhodiumzentren, Rh1–Rh3 [3.042(4) Å] und Rh2–Rh4 [3.047(4) Å], sind zwar länger als die Rh1–Rh2-Bindung, aber deutlich kürzer als die Entfernung der beiden Metallzentren in der Ausgangsverbindung **134** [3.310(5) Å].<sup>[151]</sup> Die Rh–B-Abstände in **132** [B1–Rh1: 2.004(3) Å, B2–Rh1: 2.076(3) Å, B1–Rh2: 2.051(3) Å, B2–Rh2: 2.003(3) Å] weisen, wie bereits erwähnt, eine große Ähnlichkeit zu den Rh–Rh-Bindungslängen in den verbrückten Rhodiumborylenkomplexen **131** und **133** auf. Die Länge der B1–N1- und B2–N1-Bindung [1.369(4) Å] ist etwas kürzer als die entsprechenden B–N-Abstände in **131** und **133** und deutet auf einen signifikanten B=N-Doppelbindungscharakter hin. Die sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylliganden sind, genauso wie in den zuvor beschriebenen verbrückten Borylenkomplexen, auch hier für die verdrehte Anordnung der Si1-B1-Si2- (59°) und Si3-B2-Si4-Ebenen (42°) in Bezug auf die Rh1-B1-Rh2 bzw. Rh1-B2-Rh2-Dreiecksfläche verantwortlich.

Interessanterweise bilden die einzelnen tetrameren Einheiten im festen Zustand unendliche, neutrale Ketten, die einen kurzen, intermolekularen Rh3–Rh4-Abstand aufweisen [3.183(4) Å] (**Abb. 85**).



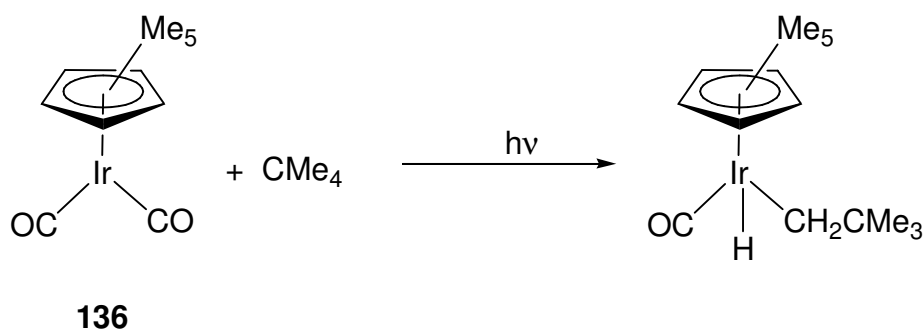
**Abb. 85:** Lineare Ketten des tetrameren Rhodiumbisborylenkomplexes **132** (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.).

Dieser Abstand ist größer als alle beobachteten Rh—Rh-Abstände innerhalb eines Tetramers [2.579(3)—3.047(49 Å)] und auch um ungefähr 0.3 Å länger als die entsprechenden Bindungslängen im Polymer [Rh(3,6-dbdiox-4,5-Cl<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> [2.863(2) —2.898(3) Å];<sup>[152]</sup> das Rhodium(I)-Polymer [Rh(3,6-dbsq)(CO)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> hingegen weist ähnliche Rh—Rh-Abstände [3.252(4) und 3.304(5) Å] auf.<sup>[152]</sup>

## VII. Synthese und Charakterisierung von Borylenkomplexen des Iridiums

Bis jetzt war es möglich, sowohl durch photochemisch als auch thermisch induzierten Borylenttransfer auf verschiedene Cobaltcarbonylsysteme sowie auf die Rhodiumverbindung **129** neben zahlreichen verbrückten Borylenkomplexen die terminalen Borylenkomplexe **112**, **120**, **126** und **130** darzustellen. Aufgrund der öligen Konsistenz dieser Verbindungen steht ein struktureller Beweis der terminalen Koordination jedoch bislang aus.

Der Iridiumcarbonylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  (**136**) reagiert bei photochemischer Aktivierung unter CO-Abspaltung z.B. mit  $\text{CMe}_4$  unter C—H-Insertion (**Abb. 86**)<sup>[153]</sup> und sollte deswegen auch für eine CO-Borylen-Ligand-Austauschreaktion geeignet sein.



**Abb. 86:** Photolabilität von **136**.

Durch den elektronenreichen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden sollte das Iridiumzentrum einerseits über genügend Elektronendichte verfügen, um bei der Umsetzung mit  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) den Borylenliganden  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  in terminal koordinierter

Position zu stabilisieren; außerdem sollte dieser terminale Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) stark verbesserte Kristallisationseigenschaften aufweisen, die ebenfalls auf den sterisch anspruchsvollen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden zurückzuführen sind.

### 1. Photochemische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**136**)

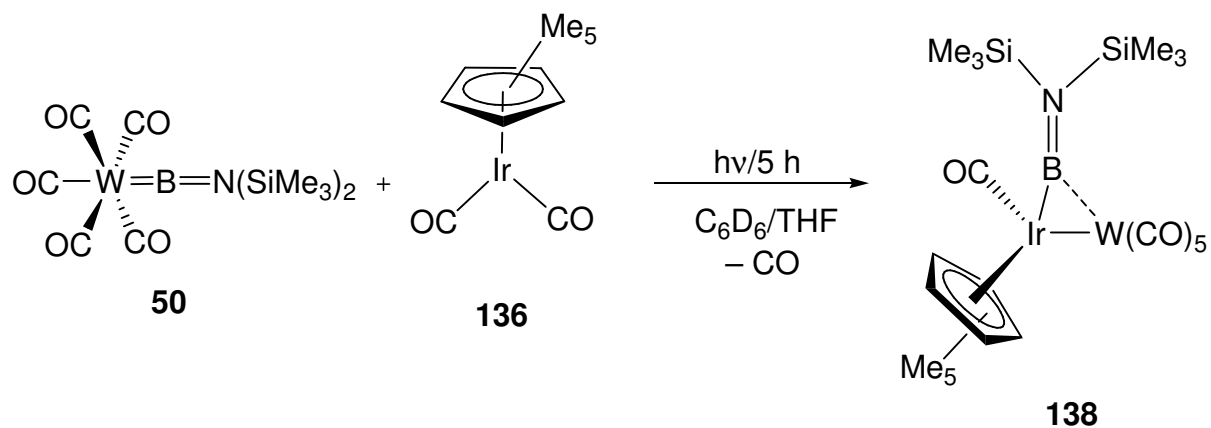
$[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**50**) wird in Gegenwart von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  (**136**) 5 h bei RT in  $\text{C}_6\text{D}_6$  photolysiert, wobei nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan eine neue borhaltige Verbindung **138** ( $\delta = 73$ ) in Form von dunkelorange-farbenen Kristallen in 31% Ausbeute isoliert werden kann.

Wird die Reaktion in THF durchgeführt, so wird eine längere Reaktionszeit von 12 h benötigt, um **138** in 29% Ausbeute zu isolieren.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **138** wird ein neues Singulett für die Trimethylsilylgruppen bei  $\delta = 0.26$  sichtbar, das im Vergleich zu **50** ( $\delta = 0.13$ )<sup>[84]</sup> tieffeldverschoben ist. Das Signal bei  $\delta = 1.80$  für den  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden weist eine sehr ähnliche Verschiebung wie das Edukt **136** ( $\delta = 1.78$ )<sup>[153]</sup> auf. Die Integration der Trimethylsilylprotonen und der Protonen von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$  ergibt ein relatives Verhältnis von 18:15. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der neuen Verbindung zeigt bei  $\delta = 73$  ein breites Signal ( $\omega_{1/2} = 829$  Hz), das gegenüber dem von **50** ( $\delta = 87$ )<sup>[84]</sup> deutlich zu höherem Feld verschoben ist. Diese Hochfeldverschiebung weist auf die Bildung eines terminalen Borylenkomplexes hin.

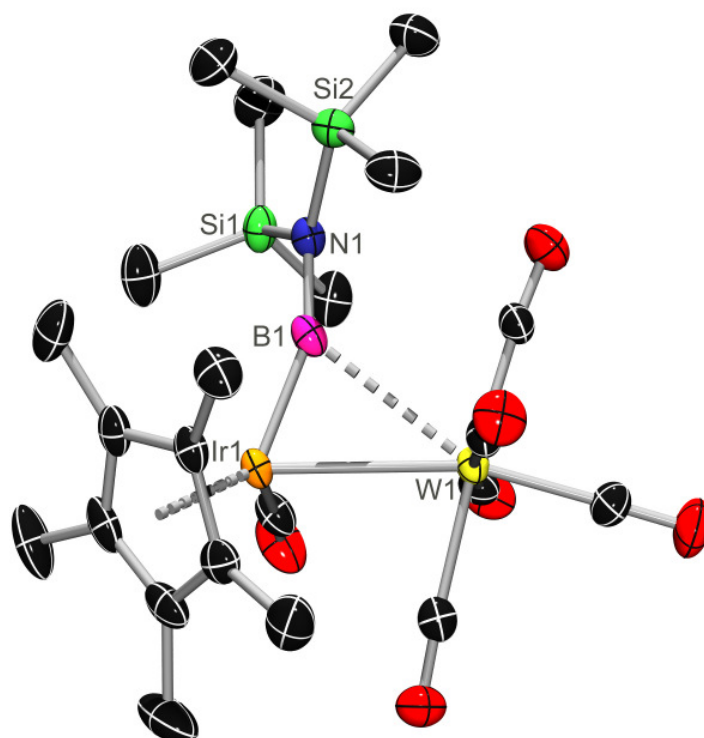
Anhand der IR-Daten wird deutlich, dass in **138** ausschließlich terminale CO-Liganden vorliegen, denn alle auftretenden Banden liegen bei  $\nu = 2049, 1971, 1911$  und  $1890\text{ cm}^{-1}$ , während verbrückte CO-Liganden Banden im Bereich von  $\nu = 1750\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$  besitzen.

Die Elementaranalyse (C: 30.99%) steht jedoch nicht mit dem erwarteten Borylenkomplex **137** (C: 38.77%) im Einklang, sondern deutet auf die Bildung des verbrückten Borylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**138**) hin (**Abb. 87**).



**Abb. 87:** Photochemische Darstellung von **138**.

Aus einer Lösung von **138** in Hexan werden bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten, die die Konstitution von **138** bestätigt. Der Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (**Abb. 88**).

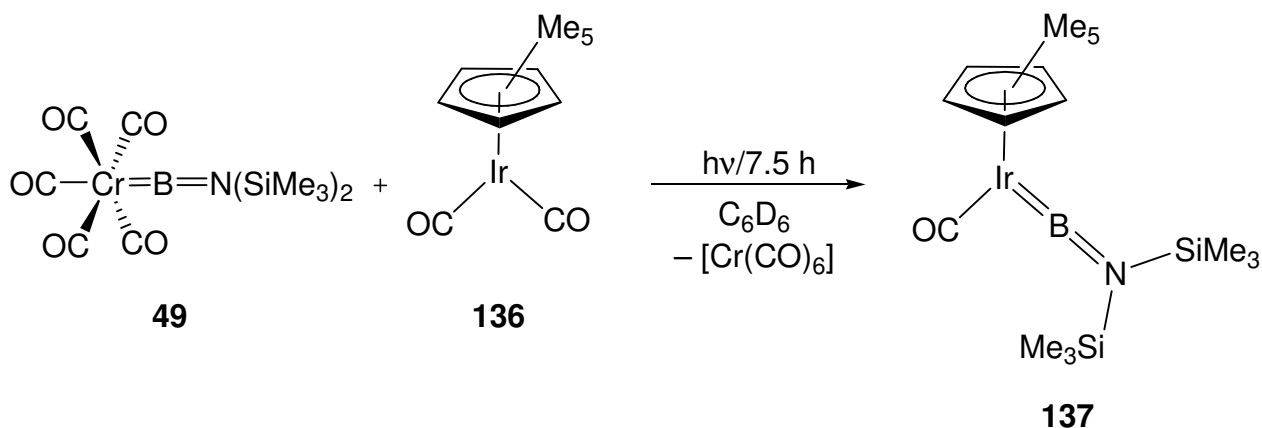


**Abb. 88:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**138**) im Kristall (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.).

Die B1=N1-Doppelbindung in **138** ist mit 1.381(6) Å nur unwesentlich kürzer als im terminalen Borylenkomplex **50** [1.338(8) Å] und liegt im erwarteten Bereich für diesen Doppelbindungstyp.<sup>[134]</sup> Obwohl erwartungsgemäß eine Bindungsverlängerung zwischen dem Wolfram- und dem Metallatom im Verlauf von Cobalt zu Iridium zu beobachten ist, ist die erhaltene Ir1–W1-Bindung [2.986(3) Å] trotzdem bemerkenswert länger als die entsprechenden Bindungen in den verbrückten Cobalt- und Rhodiumborylenkomplexen **113** und **131** [Co–W: 2.816(4) Å; Rh–W: 2.892(4) Å]. Der Abstand zwischen dem Bor- und dem Wolframatom liegt mit 2.848(4) Å deutlich außerhalb der Summe der Kovalenzradien (2.20 Å) von Wolfram (1.30 Å) und Bor (0.90 Å) und kann deswegen lediglich als schwache Wechselwirkung beschrieben werden. Diese schwache Wechselwirkung ist, in Verbindung mit der elektronenreichen Natur des Iridiumzentrums, dafür verantwortlich, dass der verbrückte Borylenligand [BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] stärker am [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir(CO)]-Fragment lokalisiert ist. Auch der Ir1-B1-N1-Winkel von fast 160° [157.5(4)°] steht eher mit der Bildung eines terminalen [**50**: 177.9°;<sup>[84]</sup> [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(OC)Ir=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**137**): 175.9(3)°] als mit der eines heterodinuklear verbrückten Borylenkomplexes [**113**: 141.96(19) Å; **131**: 139.4(3) Å] in Einklang. Die Ir1–B1-Bindung in **138** [1.935(5) Å] ist bedeutend kürzer als die entsprechende Bor–Metall-Bindung in **131** [2.004(4) Å] und ähnelt der B–Ir-Bindung im terminalen Iridiumborylenkomplex **137** [1.892(3) Å] (*siehe weiter unten*). Die Iridium–Bor-Bindung scheint folglich die stabilste Bor–Metall-Bindung der Gruppe-IX-Borylenkomplexe zu sein. Die Metall–Bor-Bindung der Aminoborylenkomplexe [(OC)<sub>5</sub>M=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) weist einen ähnlichen Trend auf: Rechnungen ergaben, dass das Ausmaß der Bor–Metall-Wechselwirkung in der Reihenfolge W-Mo-Cr abnimmt.<sup>[120]</sup>

## 2. Photochemische Umsetzung von [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**49**) mit [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir(CO)<sub>2</sub>] (**136**) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Wird [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**49**) mit **136** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> unter photochemischen Bedingungen umgesetzt, so entsteht nach 7.5 h eine neue borhaltige Verbindung (δ = 67) (**137**). Nach Abtrennen von **116**, Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan werden orangefarbene Kristalle von **137** in 21% Ausbeute isoliert (**Abb. 89**).

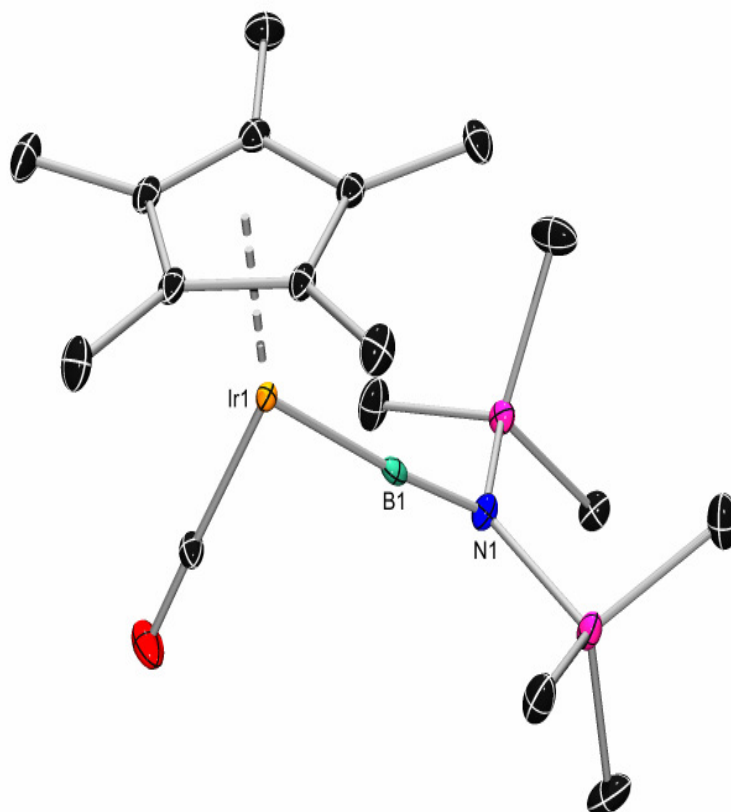


**Abb. 89:** Photochemische Synthese von **137**.

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **137** ist ein Signal bei  $\delta = 67$  ( $\omega_{1/2} = 145$  Hz) sichtbar, das im Vergleich mit **49** ( $\delta = 92$ )<sup>[84]</sup> deutlich hochfeldverschoben ist. Diese Hochfeldverschiebung steht im Einklang mit der Bildung eines terminalen Borylenkomplexes. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der neuen Verbindung weist Singulets bei  $\delta = 2.12$  und  $0.26$  auf, die im Vergleich zu den Edukten **136** und **49** ( $\delta = 0.12$ )<sup>[84]</sup> deutlich zu tieferem Feld verschoben sind. Die Integration der Trimethylsilylprotonen und der Protonen von ( $\eta^5$ - $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) ergibt ein relatives Verhältnis von 18:15.

Das IR-Spektrum von **137** weist eine Bande bei  $\nu = 1945 \text{ cm}^{-1}$  auf und belegt das Vorliegen eines terminalen CO-Liganden in Lösung.

Aus einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) in Hexan werden bei  $-80^\circ\text{C}$  geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten; der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (**Abb. 90**).



**Abb. 90:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) im Kristall (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.).

Der Iridium–Bor-Abstand von **137** ist mit  $1.892(3) \text{ \AA}$  signifikant kleiner als die entsprechenden Ir–B-Bindungslängen in literaturbekannten Iridiumborylkomplexen [ $1.991(6)$ – $2.093(7) \text{ \AA}$ ].<sup>[1;154;155]</sup> Im strukturell ähnlichen Halbsandwich-Iridiumcarbenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(=\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)]$  wird ein ähnlich großer Ir=C-Abstand [ $1.904(5) \text{ \AA}$ ]<sup>[156]</sup> beobachtet, wohingegen die Metall–Bor-Bindung im terminalen Manganborylenkomplex **83** mit  $1.809(9) \text{ \AA}$  wesentlich kürzer ist.<sup>[110]</sup> **137** zeichnet sich außerdem durch die fast lineare Ir–B–N-Einheit [ $175.9(3)^\circ$ ] aus; eine derartige Anordnung der zentralen Atome M, B und N ist typisch für terminale Aminoborylenkomplexe und wird z.B. auch in **49** [ $177.4(4)^\circ$ ],<sup>[86]</sup> und **50** [ $177.9(57)^\circ$ ] beobachtet. Der kurze B–N-Abstand [ $1.365(4) \text{ \AA}$ ] sowie die trigonal-planare Geometrie des Stickstoffatoms bestätigen das Vorliegen einer B=N-Doppelbindung. Die Gesamtanordnung der M–B–N-Einheit weist außerdem eine große Ähnlichkeit zu dem einzigen bislang strukturell charakterisierten Halbsandwich-Aminoborylenkomplex **69** [V–B–N:  $177.3(4)^\circ$ ; V–B:  $1.959(6) \text{ \AA}$ ]<sup>[94]</sup> auf. Diese Befunde sowie die

spektroskopischen Daten stimmen mit der Beschreibung der Metall–Bor-Wechselwirkung als starke B–M  $\sigma$ -Hinbindung mit etwas schwächerer M–B  $\pi$ -Rückbindung überein.

### 3. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ (**136**) in THF

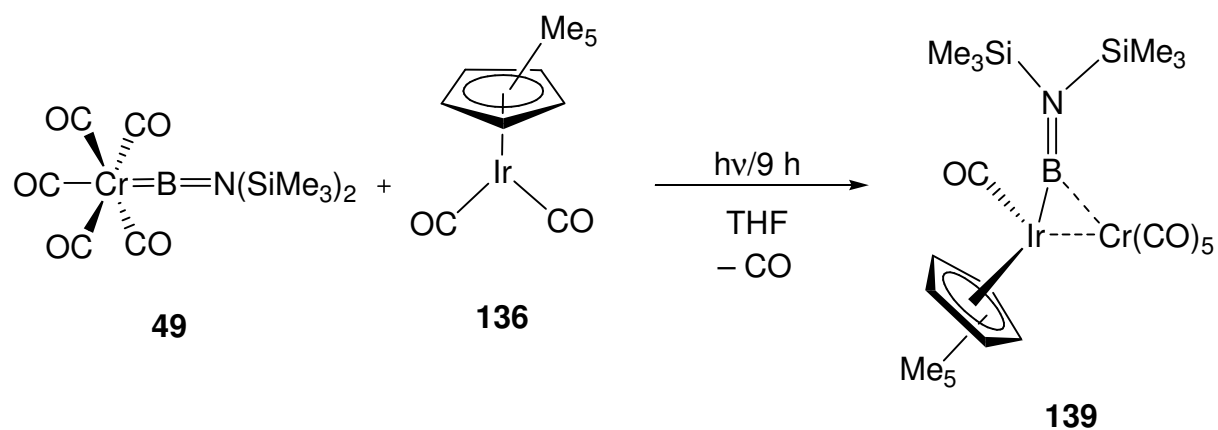
Die photochemische Umsetzung von **49** mit **136** in THF führt nach 9 h zur Synthese einer neuen borhaltigen Verbindung ( $\delta = 70$ ) (**139**), wobei eine Reaktionskontrolle mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie die Bildung von **137** als Nebenprodukt im Verhältnis 1:6 anzeigt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan wird **139** in Form von gelben Kristallen in 52% Ausbeute isoliert.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta = 0.23$  für die Trimethylsilylgruppen, das verglichen mit dem Signal für **49** zu tieferem Feld verschoben ist. Das Singulett für den  $(\eta^5-C_5Me_5)$ -Liganden bei  $\delta = 1.77$  weist eine sehr ähnliche Verschiebung wie das Signal für das Edukt **136** auf. Die Integration der Trimethylsilylprotonen und der Protonen von  $(\eta^5-C_5Me_5)$  ergibt ein relatives Verhältnis von 18:15. Das Singulett im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 70$  ( $\omega_{1/2} = 238$  Hz) ist im Vergleich mit dem von **49** zu deutlich höherem Feld verschoben. Diese Hochfeldverschiebung schlägt wiederum die Bildung eines terminalen Borylenkomplexes vor.

Die Banden im IR-Spektrum bei  $\nu = 2036, 1982, 1909$  und  $1889$   $cm^{-1}$  deuten an, dass es sich um terminale CO-Liganden in Lösung handelt.

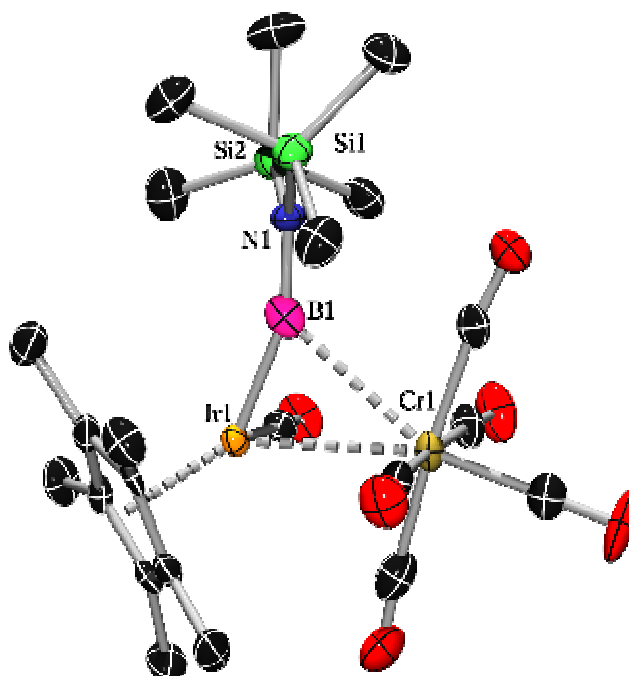
Anhand der von **137** abweichenden NMR-Daten von **139** wird jedoch deutlich, dass kein terminaler Borylenkomplex dargestellt werden konnte. Die Elementaranalyse stimmt mit der Bildung der zu **138** analogen Chromverbindung  $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Ir\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}Cr(CO)_5]$  überein (**Abb. 91**).





**Abb. 91:** Photochemische Darstellung von **139**.

Aus einer Lösung von **139** in Hexan werden bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten, die die Konstitution von **139** bestätigt. Der Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  (**Abb. 92**).

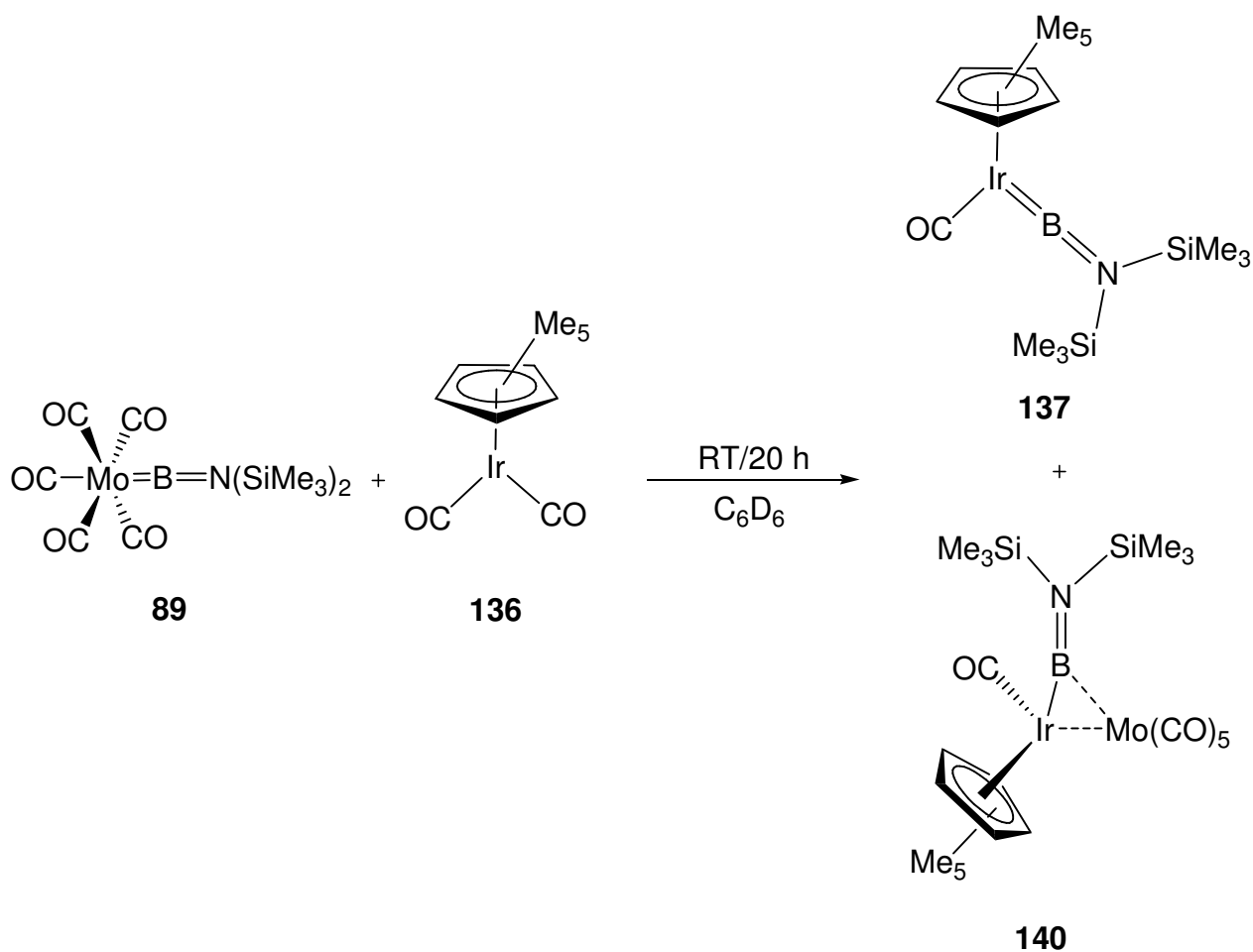


**Abb. 92:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cr}(\text{CO})_5]$  (**139**) im Kristall (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.).

Im Kristall weist **139** sehr ähnliche Parameter wie der analoge Wolframborylenkomplex **138** auf: der Abstand zwischen dem Chrom- und dem Boratom [2.918(1) Å] liegt ebenfalls deutlich außerhalb der Summe der Kovalenzradien [2.08 Å] und verursacht lediglich eine schwache Wechselwirkung zwischen Cr1 und B1. Die elektronenreiche Natur des Iridiumzentrums sowie die nur schwache Cr1–B1-Wechselwirkung sorgen für eine stärkere Lokalisierung des [BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Liganden am [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(OC)Ir]-Fragment. Auch der Ir1-B1-N1-Winkel von fast 160° [157.8(6)°] steht eher mit der Bildung eines terminalen [**49**: 177.4(4)°; **137**: 175.9(3)°] als mit der eines heterodinuklear verbrückten Borylenkomplexes [**112**: 141.96(19) Å; **131**: 139.4(3) Å] in Einklang. Die Ir1–B1-Bindung in **139** [1.931(8) Å] ist ebenfalls bedeutend kürzer als die entsprechende Bor–Metall-Bindung in **131** [2.004(4) Å] und ähnelt der B–Ir-Bindung im terminalen Iridiumborylenkomplex **137** [1.892(3) Å]. Der B–N-Abstand [1.381(9) Å] ist nur unwesentlich länger als im terminalen Precursor **49** [1.353(6) Å] und liegt im erwarteten Bereich für derartige Doppelbindungssysteme. Ein weiteres sehr interessantes Strukturmerkmal von **139** ist die Präsenz des sehr kleinen Chromatoms im Cr1-B1-Ir1-Dreiring und die damit verbundene formale Siebenfachkoordination am Chromatom. Darüberhinaus stellt **139** das bis jetzt einzige Beispiel für einen verbrückten Chromborylenkomplex dar.

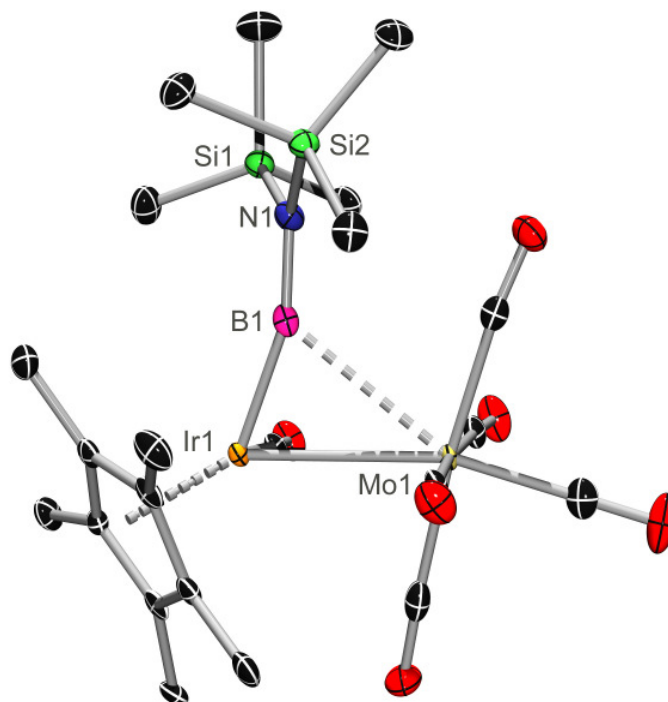
#### 4. Umsetzung von [(OC)<sub>5</sub>Mo=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**89**) mit [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir(CO)<sub>2</sub>] (**136**) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Der Borylenttransfer von [(OC)<sub>5</sub>Mo=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**89**) auf **136** verläuft wieder ohne photochemische Aktivierung. Nach insgesamt 20 stündigem Rühren bei RT wird nach Abtrennung von **117** und Aufarbeitung **137** in Form von orangefarbenen Kristallen in 48% Ausbeute isoliert. Die Ausbeute von **137** konnte durch diesen thermisch induzierten Borylenttransfer im Vergleich zur photochemisch induzierten Transferreaktion (*siehe weiter oben*) sogar mehr als verdoppelt werden. Bei Durchführung der Röntgenstrukturanalyse werden sehr wenige Kristalle als [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(OC)Ir{ $\mu$ -BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}Mo(CO)<sub>5</sub>] (**140**) identifiziert (**Abb. 93**; **Abb. 94**).



**Abb. 93:** Thermische Synthese von **137** und **140**.

Aufgrund der geringen Ausbeute von **140** ist eine spektroskopische Untersuchung dieser Verbindung nicht möglich gewesen. Versuche zur gezielten Darstellung dieser Verbindung scheitern (*siehe weiter unten*).



**Abb. 94:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Mo}(\text{CO})_5]$  (**140**) im Kristall (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.).

**140** stellt das erste Beispiel für einen verbrückten Molybdänborylenkomplex dar. **140** weist die gleichen strukturellen Parameter wie die analogen Wolfram- (**138**) und Chromborylenverbindungen (**139**) auf; aus diesem Grund werden ausgewählte Parameter ohne weitere Diskussion in nachfolgender Tabelle (**Tab. 1**) aufgeführt.

**Tab. 1:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **138**, **139** und **140**.

	<b>138</b> (M = W)	<b>139</b> (M = Cr)	<b>140</b> (M = Mo)
<b>Ir–M</b>	2.986(3)	2.981(1)	3.013(4)
<b>B–M</b>	2.848(4)	2.816(8)	2.949(5)
<b>B–Ir</b>	1.935(5)	1.931(8)	1.931(4)
<b>B–N</b>	1.381(6)	1.381(5)	1.383(5)
<b>Ir-B-N</b>	157.5(4)	157.8(6)	160.3(3)

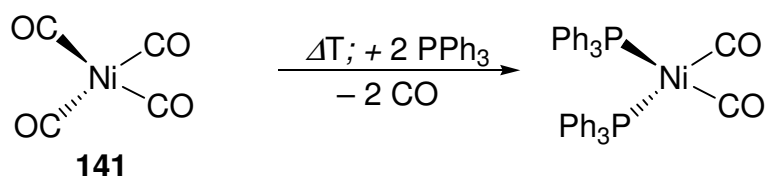
Es wurden quantenmechanische Rechnungen durchgeführt, um die strukturellen Unterschiede der verbrückten Iridiumborylenkomplexe **138**, **139** und **140** zu den verbrückten Cobalt- (**113**) und Rhodiumborylenkomplexen (**131**) aufzuklären. Die Rechnungen haben gezeigt, dass der sterisch anspruchsvolle ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-Ligand, wie erwartet, bedeutenden Einfluss auf die größere Linearität des Ir-B-N-Winkels ausübt, wobei aber die berechnete Geometrie der ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-substituierten Verbindungen weniger linear als die beobachtete im Festkörper ist.

## VIII. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Nickels

Der Komplex [(PNP)Ni(BCat)] stellt bis zum heutigen Tag das einzige Beispiel für eine Verbindung mit einer elektronenpräzisen 2c2e-Bindung zwischen dem Nickel- und dem Boratom dar.<sup>[157]</sup> Durch Umsetzung der Aminoborylenkomplexe [(OC)<sub>5</sub>M=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit CO-haltigen Nickelverbindungen wie z. B. [Ni(CO)<sub>4</sub>] (**141**) oder [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] (**142**) soll untersucht werden, ob so die Nickelborylenkomplexe [(OC)<sub>3</sub>Ni=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**143**) und [{"( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ni}<sub>2</sub>{ $\mu$ -(CO)}{ $\mu$ -BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**144**) erstmals dargestellt bzw. strukturell charakterisiert werden können.

**1. Reaktionen von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W mit  $[Ni(CO)_4]$  (**141**)**

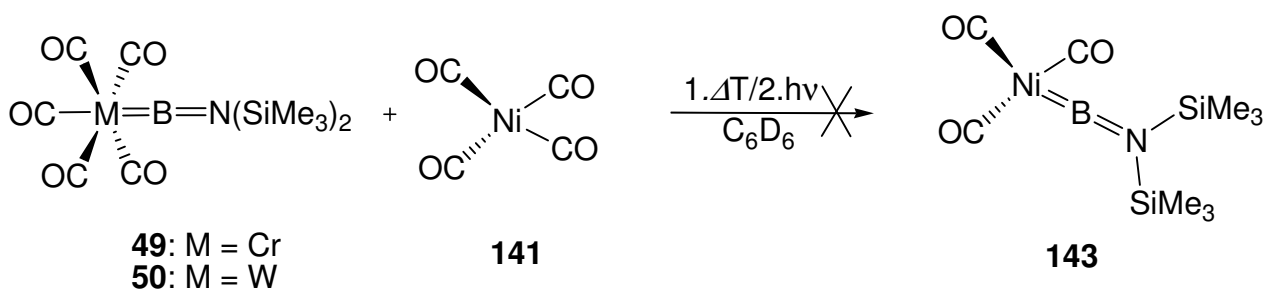
$[Ni(CO)_4]$  (**141**) ist in der Lage, bereits unter thermischen Bedingungen CO-Liganden abzuspalten und mit geeigneten Substraten wie z.B. Phosphanen neue Nickelkomplexe zu bilden (**Abb. 95**).<sup>[158]</sup>



**Abb. 95:** Thermisch induzierter CO-Phosphan-Austausch in **141**.

**1.1 Thermische Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit  $[Ni(CO)_4]$  (**141**) in  $C_6D_6$** 

Die Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit  $[Ni(CO)_4]$  (**141**) in  $C_6D_6$  bei 100 °C über einen Zeitraum von 4 h führt zu keiner Reaktion. In der Reaktionslösung lassen sich mittels  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie nur die Aminoborylenkomplexe (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ )<sup>[84]</sup> als einzige borhaltige Verbindungen nachweisen (**Abb. 96**).



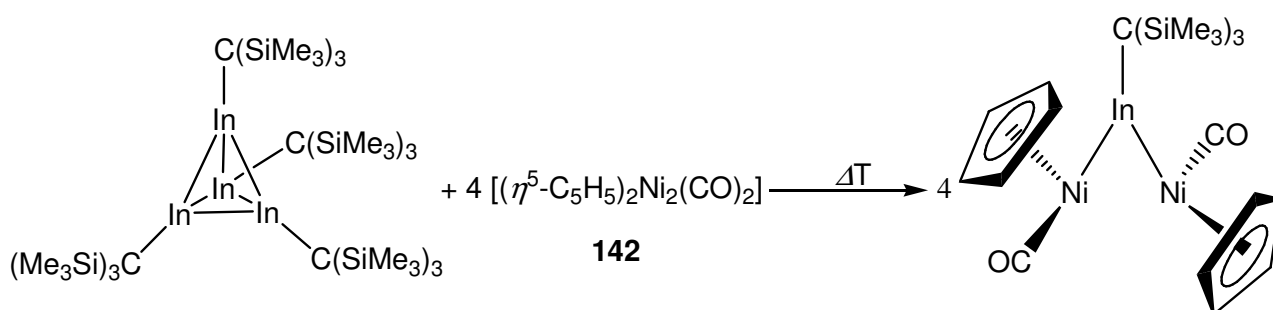
**Abb. 96:** Versuche zur Synthese von **143**.

1.2 Photochemische Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $M = Cr$ ; **50**:  $M = W$ ) mit  $[Ni(CO)_4]$  (**141**) in  $C_6D_6$

Nachdem kein thermisch induzierter Borylenttransfer auf **141** beobachtet werden konnte, wird eine Reaktionslösung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $M = Cr$ ; **50**:  $M = W$ ) mit **141** in  $C_6D_6$  insgesamt 10 h bei RT photolysiert. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum können neben dem Edukt nur Zersetzungsprodukte ( $\delta = 33, 31$ ) nachgewiesen werden (**Abb. 96**).

2. Photochemische Umsetzung von  $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$  (**50**) mit  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ni_2(CO)_2]$  (**142**) in  $C_6D_6$

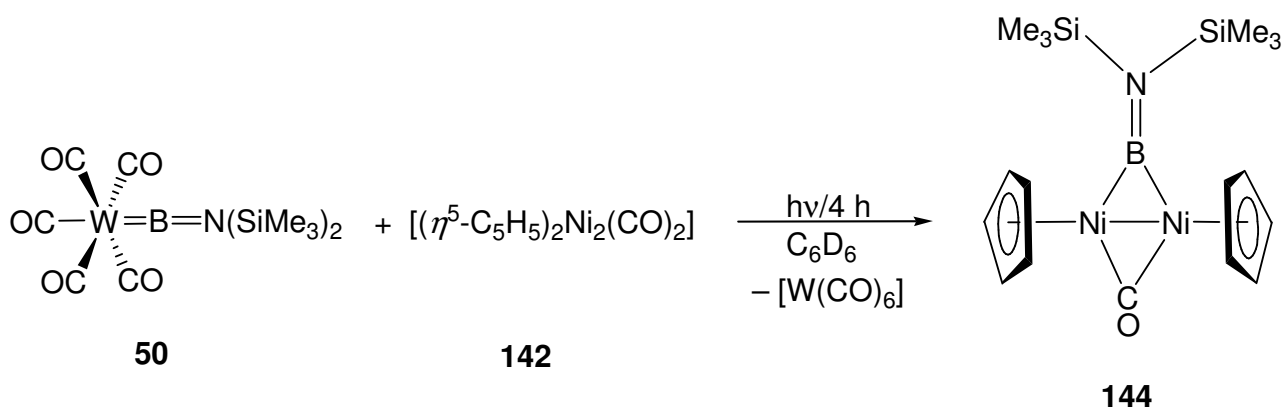
2001 berichteten Frankling *et al.* über die Reaktion von  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ni_2(CO)_2]$  (**142**) mit der Alkylindiumverbindung  $In_4[C(SiMe_3)_3]_4$ <sup>[159]</sup>: hierbei insertiert die monomere Einheit  $\{In-C(SiMe_3)_3\}$  unter thermischen Bedingungen in die Ni–Ni-Bindung, indem der zu CO isolobale  $\{In-C(SiMe_3)_3\}$ -Ligand die verbrückende Position einnimmt (**Abb. 97**).



**Abb. 97:** Thermisch induzierter CO-  $\{In-C(SiMe_3)_3\}$ -Austausch in **142**.

Durch Umsetzung von **142** mit dem Aminoborylenkomplex  $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$  (**50**) soll untersucht werden, ob der CO-Ligand durch das leichtere Homologe, das  $[BN(SiMe_3)_2]$ -Fragment ersetzt werden kann.

4 stündige Photolyse von **50** in Gegenwart von **142** in  $C_6D_6$  liefert eine neue borhaltige Verbindung ( $\delta = 92$ ) (**144**). Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan wird **144** in Form von dunkelroten Kristallen in 56% Ausbeute isoliert (**Abb. 98**).



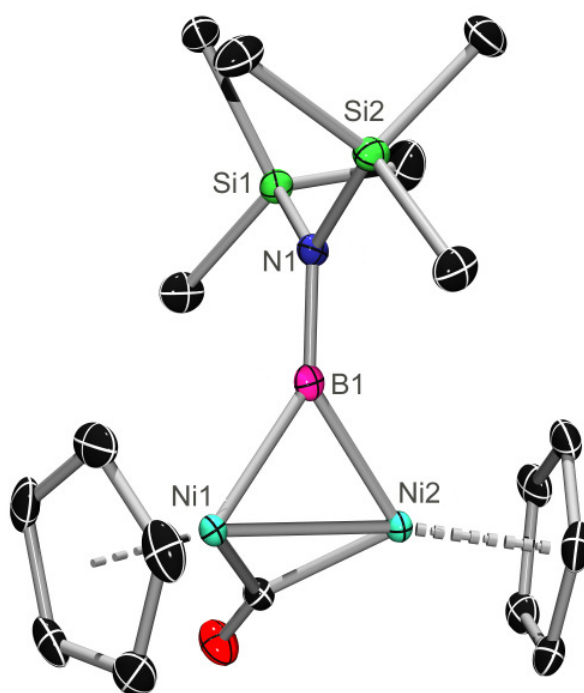
**Abb. 98:** Photochemische Darstellung von **144**.

Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta = 92$  ( $\omega_{1/2} = 276$  Hz) sichtbar, das im Vergleich mit dem Singulett der Ausgangsverbindung **50** leicht zu tieferem Feld verschoben ist und mit der Bildung des verbrückten Borylenkomplexes **144** in Einklang steht. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist je ein Singulett für die ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )- und die Trimethylsilylprotonen bei  $\delta = 5.30$  und  $0.17$  auf, die verglichen mit den Signalen der Edukte **142** ( $\delta = 5.15$ )<sup>[160]</sup> und **50** geringfügig tieffeldverschoben sind. Die relative Intensität der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen und der ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )-Liganden beträgt erwartungsgemäß 18:10. Die erhaltenen spektroskopischen Daten des Nickelborylenkomplexes **144** stimmen mit denen überein, die bei einer früheren Umsetzung von **49** mit **142** unter analogen Bedingungen beobachtet worden sind.<sup>[161]</sup>

Das IR-Spektrum von **144** weist eine Bande bei  $\nu = 1842 \text{ cm}^{-1}$  auf und belegt das Vorliegen eines verbrückenden CO-Liganden.

Aus einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]_2\{\mu\text{-CO}\}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**144**) in Hexan werden bei  $-80$  °C geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten; der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (**Abb. 99**).

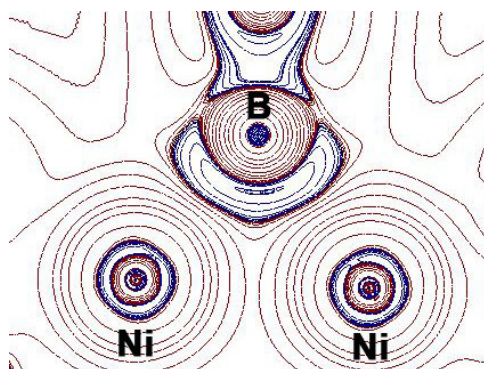




**Abb. 99:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]_2\{\mu\text{-(CO)}\}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**144**) im Kristall (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.).

Im Kristall sind in **144** die beiden  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\}$ -Fragmente über einen verbrückenden Carbonyl-, einen verbrückten Borylenliganden sowie eine Metall–Metall-Bindung miteinander verbunden. Die beiden Nickelatome Ni1 und Ni2, sowie das Boratom B1 bilden ein nahezu gleichschenkliges Dreieck mit einer Ni–Ni-Bindung von  $2.3414(2) \text{ \AA}$  sowie Ni–B-Abständen von  $1.937(14) \text{ \AA}$  [Ni2–B1] und  $1.921(14) \text{ \AA}$  [Ni1–B1]. Die Ni–B-Bindungen sind zwar etwas länger als die entsprechende Bindungslänge im Nickelborylkomplex [(PNP)Ni(Bcat)] [ $1.909(18) \text{ \AA}$ ]<sup>[157]</sup> liegen aber durchaus im erwarteten Bereich für 3d-Metall-Borylenkomplexe wie z. B. Cobalt [**113**:  $1.913(3) \text{ \AA}$ ; **114**:  $1.952(2) \text{ \AA}$ ; **119**:  $1.911(3) \text{ \AA}$ ; **121**:  $1.983(2) \text{ \AA}$ ]. Der Ni–Ni-Abstand in **144** ist nur geringfügig kürzer als in der Ausgangsverbindung **142** [ $2.348(2) \text{ \AA}$ ]<sup>[162]</sup> Aufgrund der verbrückten Anordnung des CO-Liganden sind die Centroiden der  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Ringe nur um ca.  $20^\circ$  gegen die Ni1–B1–Ni2-Ebene verdreht angeordnet (N1–B1–Ni1–X<sub>i</sub>;  $21^\circ$ ). Der Abstand der  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Liganden zum [BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Liganden ist deswegen im Vergleich zu homodinuklearen Borylenkomplexen **114** und **133**, die keinen verbrückenden CO-Liganden besitzen, deutlich kürzer, was eine nahezu orthogonale Anordnung ( $88^\circ$ ) der Si1–N1–B1–Si2-Ebene zur Ni1–B1–Ni2-Ebene zu Folge hat (**114**:  $54^\circ$ ; **133**:  $42^\circ$ ). Die Länge der Bor–Stickstoff-Bindung beträgt  $1.384(17) \text{ \AA}$  und liegt im erwarteten Bereich für eine derartige Doppelbindung.

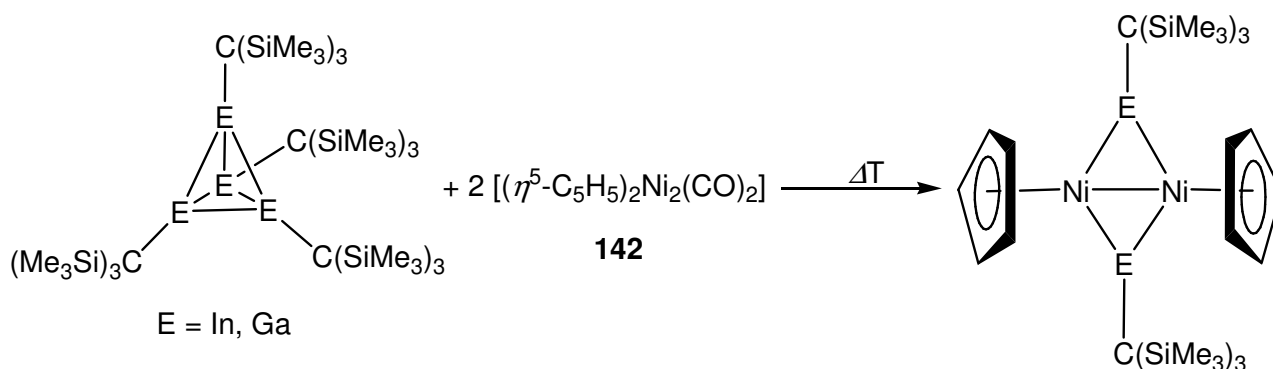
Analog zu **121** wurden auch für **144** theoretische Rechnungen angefertigt. Die Rechnungen, basierend auf einer experimentellen Struktur, zeigen im Laplace der Elektronendichte ein VSCC in Richtung des Mittelpunkts der Ni–Ni-Verbindungsachse; dieser Befund steht mit dem vermuteten borylenartigen Charakter der B–Ni-Bindungen in Einklang (**Abb. 100**). Eine Erklärung für die unterschiedliche Anzahl an VSCCs bei **121** und **141** trotz gleicher Geometrie konnte bis jetzt nicht geliefert werden.



**Abb. 100:**  $\nabla^2\rho(r)$  in der  $\text{Ni}_2\text{B}$ -Ebene. Blaue Linien zeigen negative Werte von  $\nabla^2\rho(r)$  an, während rote Linien für positive Werte stehen.

### 3. Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**145**)

Frankling *et al.* konnten 2001 ebenfalls zeigen, dass bei der Umsetzung von **142** mit einem Überschuss  $\text{E}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$  ( $\text{E} = \text{Ga}, \text{In}$ ) sogar beide CO-Liganden unter thermischen Bedingungen durch die isolobalen  $\{\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}$ -Gruppen ersetzt werden können (**Abb. 101**).<sup>[159]</sup>



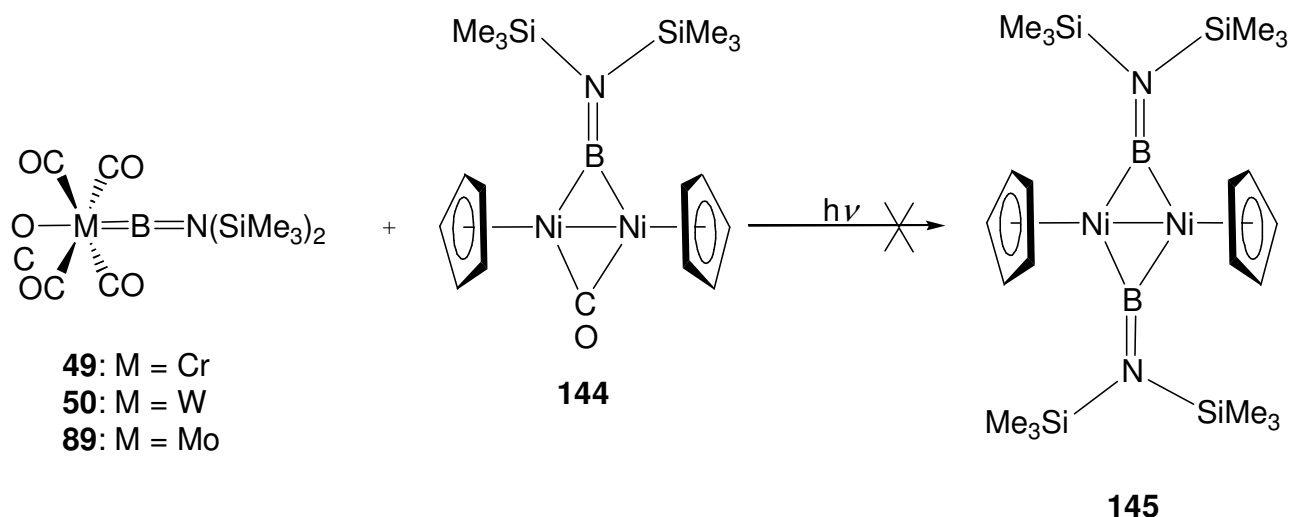
**Abb. 101:** Thermisch induzierter Austausch beider CO-Liganden in **142**.

Es wird untersucht, ob eine analoge Umsetzung von **50** mit **142** zur Synthese des Nickelbisborylenkomplexes  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (**145**) führt.

### 3.1. Photochemische Umsetzung von 2 Äquivalenten $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2]$ (**142**)

Die photochemische Umsetzung von zwei Äquivalenten **50** mit **142** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  über einen Zeitraum von 5 h führt lediglich zur Darstellung des verbrückten Borylenkomplexes **144**. Auch eine Verlängerung der Bestrahlungzeit auf insgesamt 20 h führt nicht zur Synthese des Bisborylenkomplexes **145**. In der Reaktionslösung lässt sich mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie neben **144** nur der Aminoborylenkomplex **50** als borhaltige Verbindung nachweisen. Eine Durchführung in THF führt ebenfalls nicht zur Synthese von **145** (**Abb. 102**).



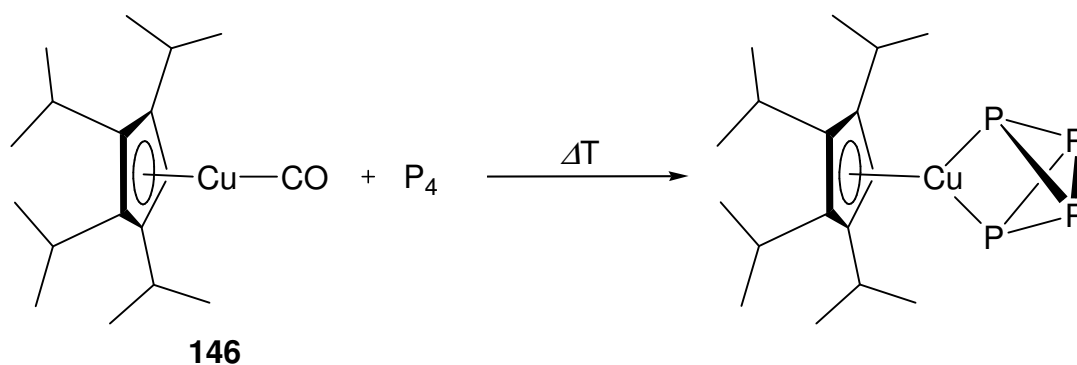


**Abb. 103:** Versuche zur Darstellung von **145**, ausgehend von **144**.

## IX. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Kupfers

### 1. Photochemische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}(\text{CHMe}_2)_4\}\text{Cu}(\text{CO})]$ (**146**)

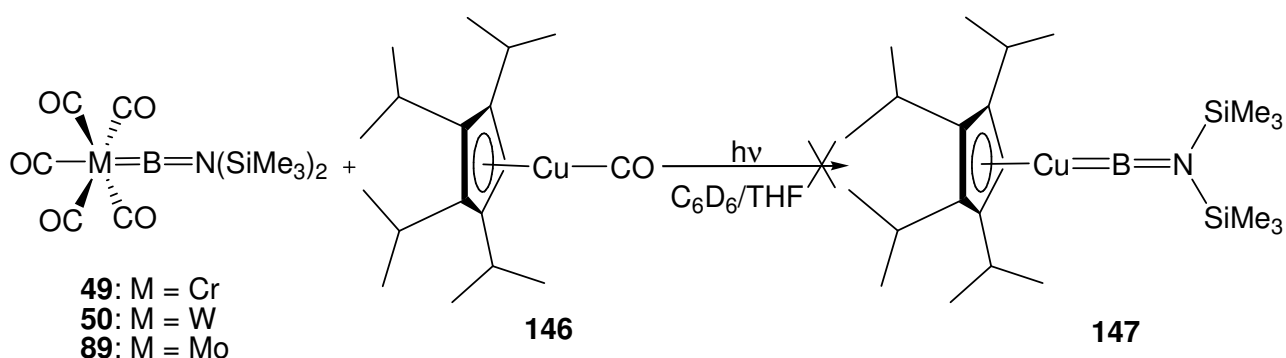
Die Cyclopentadienylkupferverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cu}(\text{CO})]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cu}(\text{CO})]$  können nur in Lösung dargestellt werden; eine Isolierung und Charakterisierung ist schwierig, da bei RT eine sehr schnelle Zersetzung eintritt. 2001 berichteten Scherer *et al.* über die Synthese des stabilen Kupferkomplexes  $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}(\text{CHMe}_2)_4\}\text{Cu}(\text{CO})]$  (**146**), der mit  $\text{P}_4$  unter Austausch des CO-Liganden reagiert (**Abb. 104**).<sup>[163]</sup>

Abb. 104: Umsetzung von **146** mit P<sub>4</sub>.

Durch Umsetzung des sterisch anspruchsvollen Kupferkomplexes **146** mit den Aminoborylenkomplexen [(OC)<sub>5</sub>M=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) soll durch einen CO-Borylen-Ligand-Austausch der terminale Kupferborylenkomplex [{η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H(CHMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>}Cu=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**147**) synthetisiert werden.

[(OC)<sub>5</sub>M=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) wird bei RT insgesamt 23.5 h in Gegenwart von **146** bestrahlt. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird nur das Signal für den terminalen Aminoborylenkomplex (**49**: δ = 92; **50**: δ = 87; **89**: δ = 90) detektiert.<sup>[84:120]</sup>

Die Durchführung der Photolyse von [(OC)<sub>5</sub>M=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit **146** in THF unter gleichen Bedingungen führt ebenfalls nicht zur Bildung des Kupferborylenkomplexes **147**; im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum können neben dem Edukt nur Etherspaltungsprodukte (δ = 27, 21, 19) nachgewiesen werden (Abb. 105).

Abb. 105: Versuche zur Synthese von **147**.

## X. Untersuchungen zur Reaktivität der heterodinuklearen Borylenkomplexe

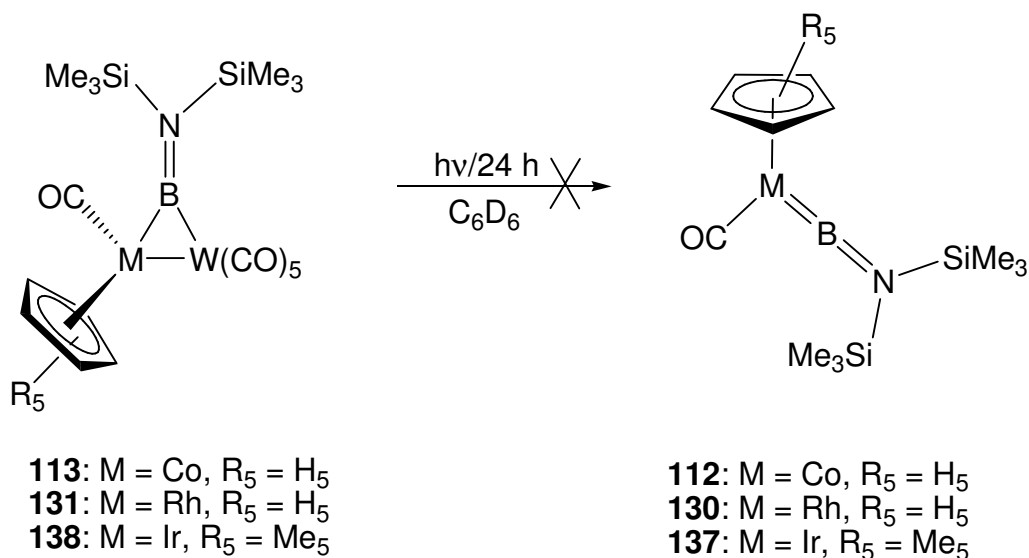
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me)

Die verbrückten Borylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me) können als stabile dinukleare Zwischenstufen der Borylenttransferreaktion aufgefasst werden. Ausgehend von **113**, **131** und **138** soll untersucht werden, ob und ggf. unter welchen Reaktionsbedingungen der Intermetallborylenttransfer auf das  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}]$ -Fragment vervollständigt werden kann; diese Untersuchungen zur Reaktivität könnten so interessante Details zum Ablauf des Borylenttransfers liefern.

**1. Photolyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me) in  $\text{C}_6\text{D}_6$**

Die Photolyse der verbrückten Borylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  könnte zur Bildung der gewünschten terminalen Borylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**: M = Co, R = H; **130**: M = Rh, R = H; **137**: M = Ir, R = Me) führen.

24 stündiges Bestrahlen von **113** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  führt nicht zum erwarteten terminalen Cobaltborylenkomplex **112**, sondern lediglich zur Bildung eines Zersetzungsproduktes bei  $\delta = 15$ . Werden **131** und **138** jeweils unter den gleichen Reaktionsbedingungen photolysiert, so werden im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Signale detektiert; es muss auch in diesem Fall von einer Zersetzung der verbrückten Borylenkomplexe ausgegangen werden (**Abb. 106**).



**Abb. 106:** Versuche zur Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112:** M = Co, R = H; **130:** M = Rh, R = H; **137:** M = Ir, R = Me).

## 2. Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**113:** M = Co, R = H; **131:** M = Rh, R = H; **138:** M = Ir, R = Me) mit $\text{PCy}_3$ (**148**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Durch Umsetzung der verbrückten Borylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**112:** M = Co, R = H; **131:** M = Rh, R = H; **139:** M = Ir, R = Me) mit  $\text{PCy}_3$  (**148**) soll unter Abspaltung der phosphorsubstituierten Wolframverbindungen  $[\text{W}(\text{CO})_x(\text{PCy}_3)_y]$ <sup>[164]</sup> der Borylenttransfer auf die Metallfragmente  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\}$  (**112:** M = Co, R = H; **130:** M = Rh, R = H; **137:** M = Ir, R = Me) vervollständigt werden.

### 2.1 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**113**) mit $\text{PCy}_3$ (**148**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Nach 18 stündigem Rühren ist bei der Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**) mit **148** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein schwaches Signal bei  $\delta = 79$  sichtbar, das dem terminalen Cobaltborylenkomplex **112** zugeordnet werden kann. Die Reaktionslösung wird 2 h bei 50 °C erwärmt, um den Borylenttransfer zu vervollständigen. Multinukleare NMR-Spektroskopie zeigt neben der Bildung von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PCy}_3)]$  ( $\delta_{31\text{P}} = 32.4$ )<sup>[164]</sup> und  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\delta_{31\text{P}} = 31.5$ )<sup>[164]</sup> auch die vermehrte Bildung von



$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**113**) ( $\delta = 106$ ) an. Nach Verlängerung des Erwärms auf 4 h ist im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur noch das Signal bei  $\delta = 106$  für **114** sichtbar. Nach Abtrennen von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PCy}_3)]$  und  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_2]$ , Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan bei  $-35^\circ\text{C}$  wird **114** in Form von dunkelroten Kristallen in 18% Ausbeute isoliert (Abb. 107).

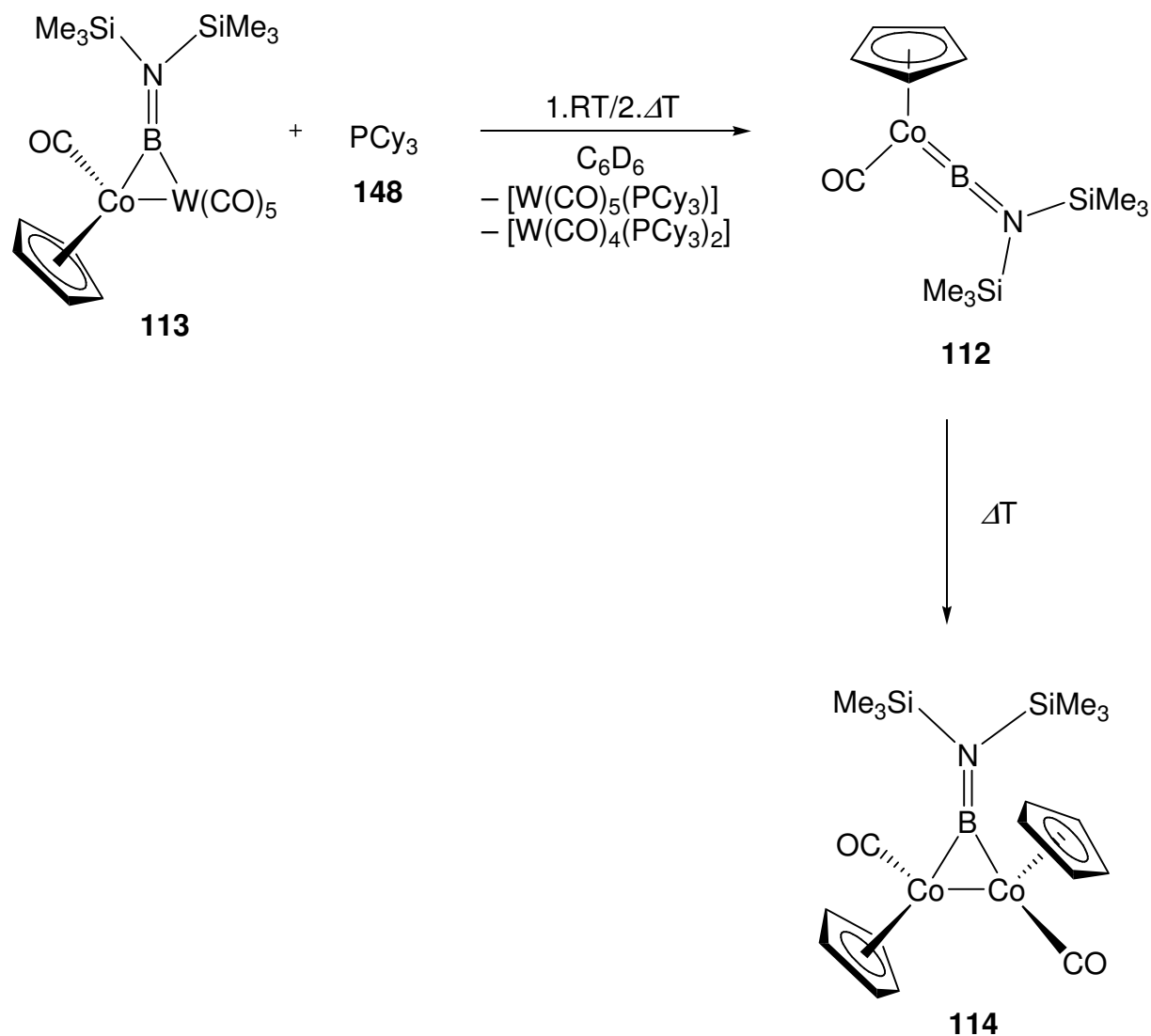


Abb. 107: Umsetzung von **113** mit **148**.

2.2 Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**131**:  $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; **138**:  $\text{M} = \text{Ir}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ) mit  $\text{PCy}_3$  (**148**) in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Bei RT ist keine Reaktion zwischen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**131**) und **148** zu beobachten. Die Reaktionslösung wird insgesamt 4 h bei 80 °C erwärmt; nach Abtrennung von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PCy}_3)]$  und  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_2]$  und Aufarbeitung wird der terminale Rhodiumborylenkomplex **130** ( $\delta = 75$ ) als ein dunkelorange farbenes Öl erhalten. Multinukleare NMR-Spektroskopie belegt aber, dass auch bei dieser Umsetzung der Dimerisierungsprozess durch Wärmezufuhr eintritt und so der homodinukleare Rhodiumborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**133**) ( $\delta = 90$ ) als Nebenprodukt im Verhältnis 1:3 gebildet wird (Abb. 108).

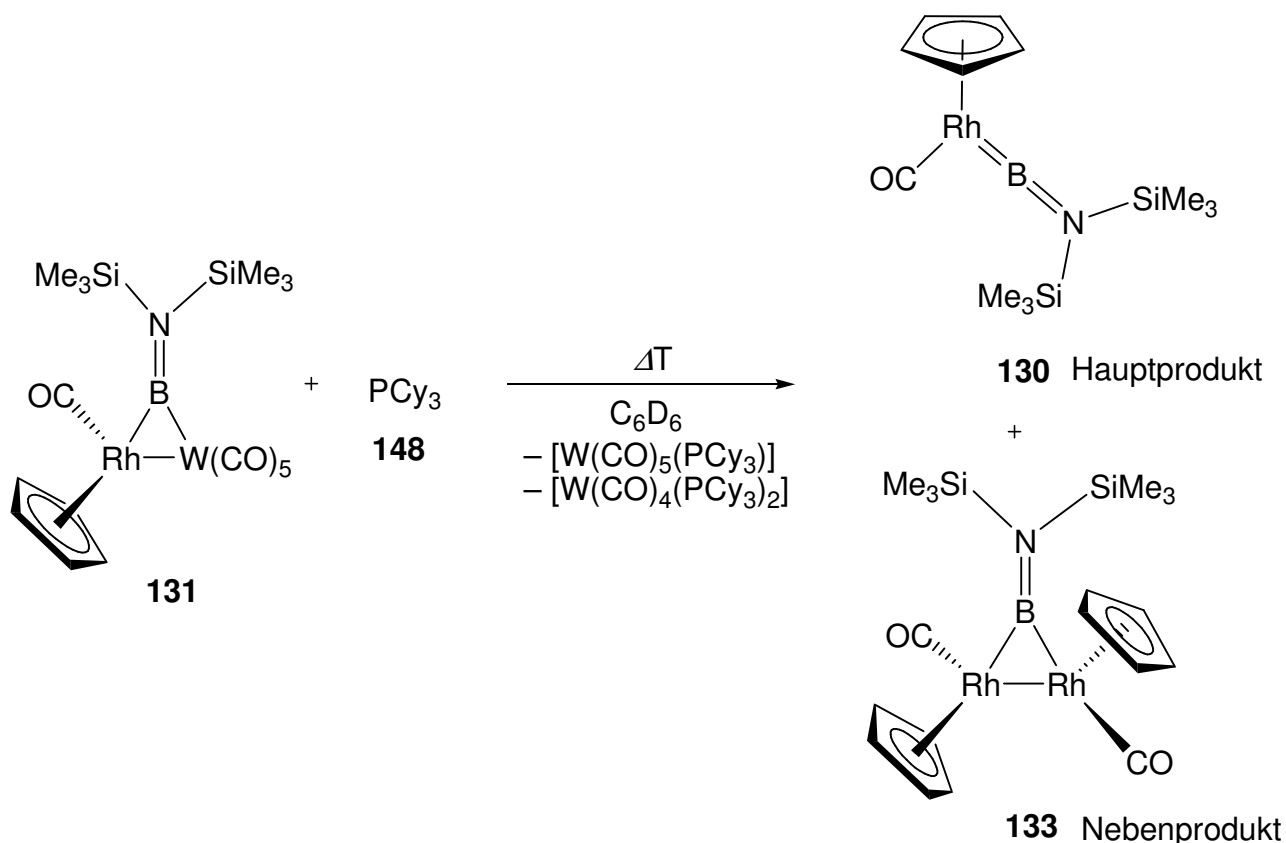
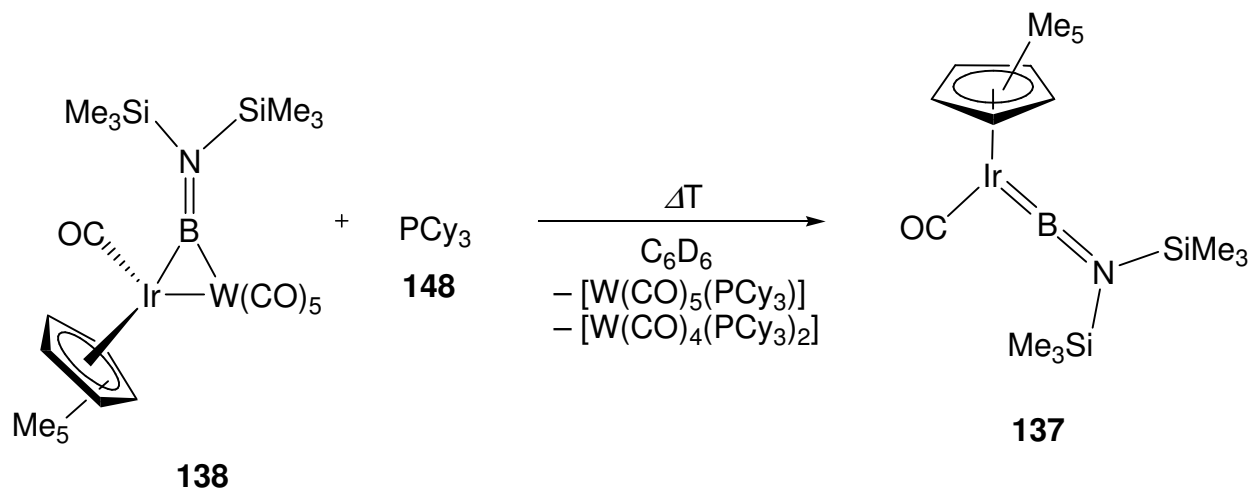


Abb. 108: Thermische Umsetzung von **131** mit **148**.

Die Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**138**) mit **148** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  unter analogen Reaktionsbedingungen führt zur Synthese des gewünschten terminalen

Iridiumborylenkomplexes **137** in 24% Ausbeute; multinukleare NMR-Spektroskopie schließt in diesem Fall die Bildung borhaltiger Nebenprodukte aus (**Abb. 109**).



**Abb. 109:** Thermische Synthese von **137**.

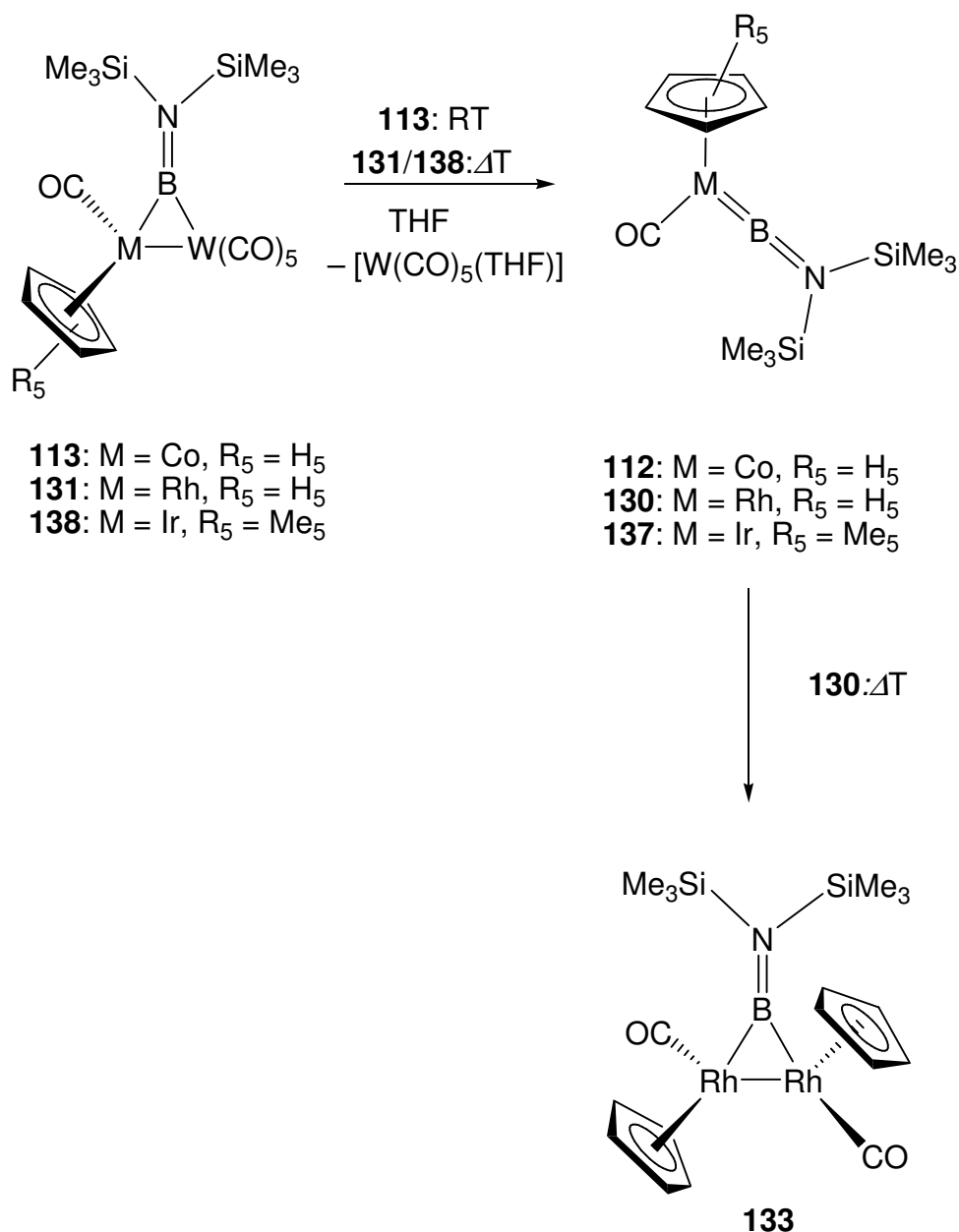
### 3. Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me) in THF

Um die bei thermischer Aktivierung auftretende Dimerisierung der terminalen Borylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**: M = Co, R = H; **130**: M = Rh, R = H) zu verhindern, wird ein Reagenz benötigt, durch welches der Borylenttransfer von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me) auf  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}]$  bereits bei RT ablaufen kann. Die Wahl fällt auf das koordinierende Lösungsmittel THF, das in der Lage sein sollte, die  $\{\text{W}(\text{CO})_5\}$ -Fragmente bei RT aus den Borylenkomplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  zu lösen und das kurzzeitig stabile  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ -Addukt zu bilden.

Das 14 stündige Rühren von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**) in THF führt bereits bei RT zur Synthese des erwarteten terminalen Cobaltborylenkomplexes **112** in 70% Ausbeute.

Multinukleare NMR-Spektroskopie liefert keinerlei Hinweise auf die Bildung des homodinuklearen Borylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**114**) (**Abb. 107**).

Die Darstellung der entsprechenden terminalen Rhodium- und Iridiumborylenkomplexe **130** und **137** gelingt jedoch nur durch mehrstündiges Erwärmen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me) in THF bei 80 °C. Während der terminale Iridiumborylenkomplex **137** in 25% Ausbeute isoliert wird, kann der terminale Rhodiumborylenkomplex **130** nicht isoliert werden; stattdessen ist die Dimerisierung von **130** zu **133** zu beobachten (**Abb. 110**).



**Abb. 110:** Unterschiedliches Verhalten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me) in THF.

#### 4. Fazit

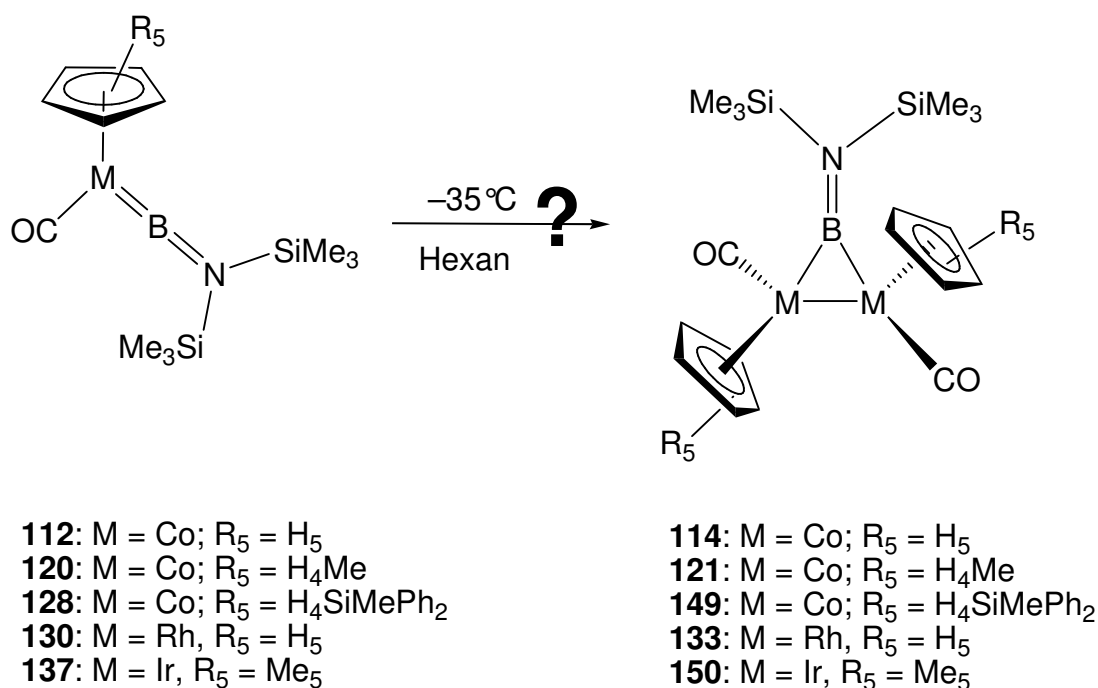
Es ist möglich, den Intermetallborylenttransfer ausgehend von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me) auf die Metallfragmente  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\}$  (**112**: M = Co, R = H; **130**: M = Rh, R = H; **137**: M = Ir, R = Me) zu vervollständigen. Es wird so deutlich, dass die Borylenttransferreaktion über die heterodinukleare Zwischenstufen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  – im Sinne eines assoziativen Prozesses – und nicht unter Dissoziation des Borylenliganden  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  verläuft.

## XI. Untersuchungen zur Reaktivität von terminalen Borylenkomplexen

### 1. Untersuchung der Stabilität

Die terminalen Borylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**: M = Co; **130**: M = Rh) bilden bei photochemischer bzw. thermischer Aktivierung innerhalb weniger Stunden die homodinuklearen Borylenkomplexe  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{M}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**114**: M = Co; **133**: M = Rh).

Es soll untersucht werden, ob die Cobaltborylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**: R = H; **120**: R = Me; **128**: R = SiPh<sub>2</sub>Me) sowie die terminalen Rhodium- (**130**) und Iridiumverbindungen (**137**) auch unter milden Bedingungen zur Bildung von Dimerisierungsprodukten neigen (**Abb. 111**).



**Abb. 111:** Untersuchung des Verhaltens der terminalen Borylenkomplexe **112**, **120**, **128**, **130** und **137** bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

*1.1 Untersuchung der Stabilität von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**: R = H; **120**: R = Me; **128**: R = SiPh<sub>2</sub>Me) in Hexan bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$*

Während aus der unsubstituierten Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**111**) innerhalb von 32 d der homodinukleare Cobaltborylenkomplex **114** gebildet wird (**Abb. 107**), verläuft der Dimerisierungsprozess von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**120**) unter gleichen Bedingungen wesentlich langsamer, was vermutlich auf den sterisch anspruchsvolleren  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})$ -Liganden zurückzuführen ist. Nach drei Monaten ist die Umwandlung zu  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**121**) erst zur Hälfte fortgeschritten. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden neben den Signalen für **120** ( $\delta = 79$ ) und **121** ( $\delta = 104$ ) schon große Signale für Zersetzungsprodukte bei  $\delta = 50$ , 33 und 21 sichtbar. Nach 3.5 Monaten werden im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur noch die Signale der Zersetzungsprodukte detektiert.

Bei Lagerung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMePh}_2)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**128**) in Hexan bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird keine Dimerisierung zu  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMePh}_2)(\text{OC})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**149**) beobachtet, was vermutlich ebenfalls in der sterisch anspruchsvollen Natur des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMePh}_2)$ -Liganden begründet ist. Bereits nach 2 d sind im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Anzeichen für die Bildung von

Zersetzungsprodukten bei  $\delta = 37$  und 25 sichtbar. Nach 13 d werden im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur noch die Signale der Zersetzungsprodukte detektiert.

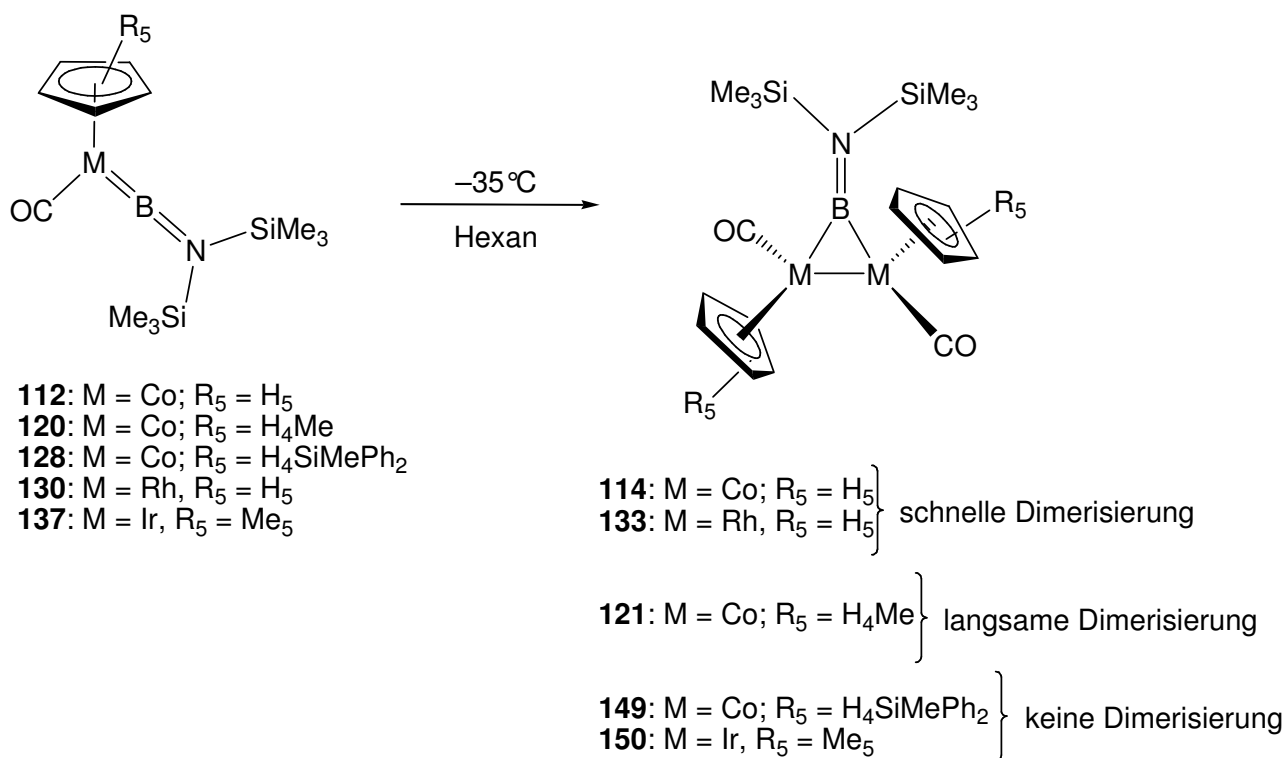
### 1.2 Untersuchung der Stabilität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**130**) in Hexan bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$

Der Dimerisierungsprozess von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**130**) zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**133**) verläuft schneller als der von **112**; bereits nach 15 d kann eine komplette Umwandlung zu **133** beobachtet werden (**Abb. 112**).

### 1.3 Untersuchung der Stabilität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**137**) in Hexan bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$

Der terminale Iridiumborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) zeichnet sich durch seine bemerkenswerte Stabilität aus. Auch nach fünf Monaten werden im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weder Signale des Dimerisierungsproduktes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**150**) noch für Zersetzungsprodukte detektiert. Der sterisch anspruchsvolle  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Ligand verhindert vermutlich die Dimerisierung von **137**.

### 1.4 Übersicht zur unterschiedlichen Stabilität terminaler Borylenkomplexe



**Abb. 112:** Übersicht zur unterschiedlichen Stabilität der terminalen Borylenkomplexe **112**, **120**, **128**, **130** und **137**.

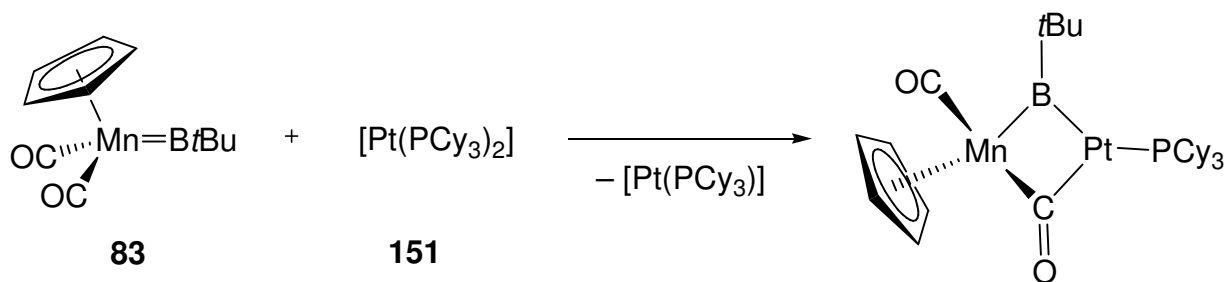
Die Untersuchung der Stabilität der terminalen Borylenkomplexe **112**, **120**, **128**, **130** und **137** liefert einen eindeutigen Trend: die terminalen Borylenkomplexe neigen umso weniger zur Dimerisierung je sterisch anspruchsvollere Liganden ( $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ ) am Metallzentrum M gebunden sind (**Abb. 112**).

## 2. Reaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**112**)

Aufgrund der öligen Konsistenz von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**) steht eine strukturelle Charakterisierung dieses terminalen Borylenkomplexes aus. Durch Umsetzung mit geeigneten Substraten sollen borylenhaltige Verbindungen generiert werden, die ein verbessertes Kristallisationsverhalten als **112** aufweisen und somit die Existenz von **112** auch strukturell bestätigen.

### 2.1 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**112**) mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**151**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Die Reaktion des Alkylborylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}t\text{Bu}]$  (**83**) mit der Lewis-Base  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**151**) bei RT führt zur Synthese des Metallbasenaddukts  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-B}t\text{Bu})\text{Pt}(\text{PCy}_3)]$  von **83**, in dem der Carbonyl- und der Borylenligand als halbverbrückende Liganden vorliegen (**Abb. 113**).<sup>[110]</sup>

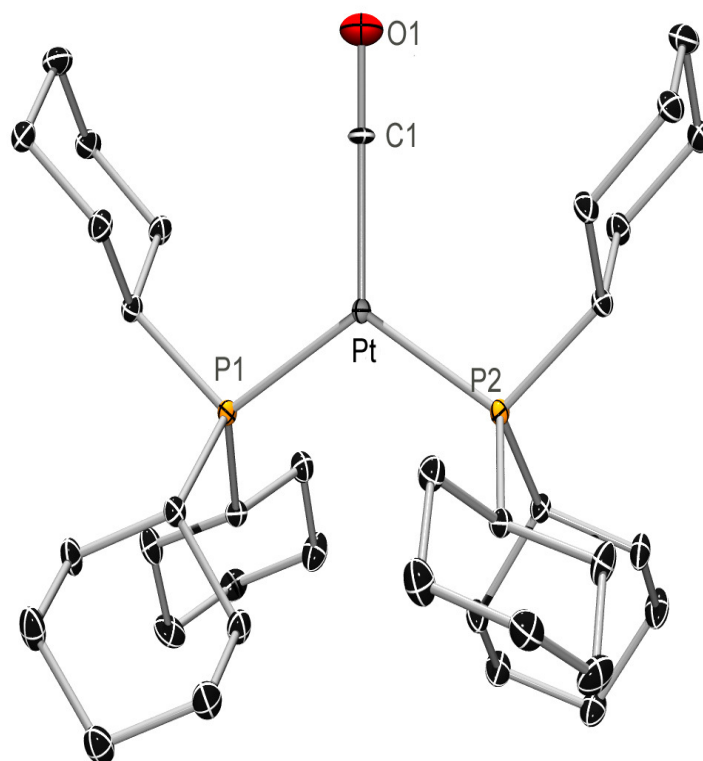


**Abb. 113:** Synthese des Metallbasenaddukts von **83**.

Die Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**) mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**151**) bei RT führt nicht zur Synthese des analogen Metallbasenadduktes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\mu\text{-CO}\}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Pt}(\text{PCy}_3)]$  (**152**) (**Abb. 114**).







**Abb. 115:** Molekülstruktur von  $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$  (**153**) im Kristall (Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.).

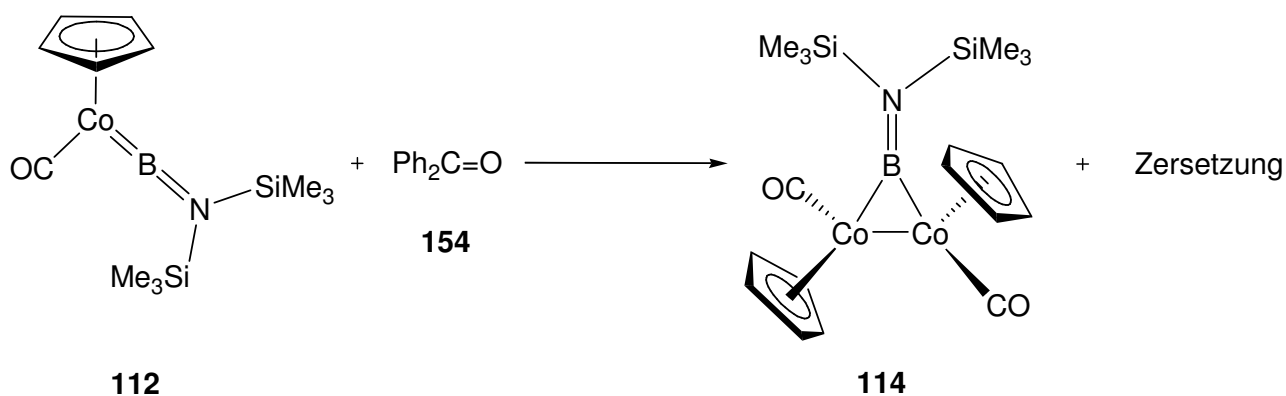
**153** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Aufgrund der Winkelsumme von  $360^\circ$  [ $\text{P1-Pt1C1}$ :  $118.210(15)^\circ$ ;  $\text{C1-Pt-P2}$ :  $118.209(15)^\circ$ ;  $\text{P1-Pt1-P2}$ :  $123.58(3)^\circ$ ] kann die Koordination des Platinatoms Pt als trigonal-planar beschrieben werden. Die Platin–Phosphor-Bindungen in **153** [ $\text{P1-Pt}$ :  $2.3210(6) \text{ \AA}$ ;  $\text{P2-Pt}$ :  $2.3209(6) \text{ \AA}$ ] sind bedeutend länger als der durchschnittliche Pt–P-Abstand im Edukt **152** [ $2.231(6) \text{ \AA}$ ]<sup>[165]</sup> oder im dreikernigen Platincluster  $[\text{Pt}_3(\text{PCy}_3)_3(\mu\text{-CO})_3]$  [ $2.274(5) \text{ \AA}$ ].<sup>[166]</sup> Der ebenfalls trigonal-planar koordinierte Trisphosphanplatinkomplex  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_3]$  weist jedoch mit einer durchschnittlichen Platin–Phosphor-Bindungslänge von  $2.303(13) \text{ \AA}$  einen ähnlichen Pt–P-Abstand wie **153** auf.<sup>[165]</sup> Der Abstand zwischen dem Platinatom und dem terminal koordinierten CO-Liganden in **153** [ $\text{Pt-C1}$ :  $1.886(39) \text{ \AA}$ ] ist erwartungsgemäß etwas kürzer ( $0.18 \text{ \AA}$ ) als der durchschnittliche Abstand zwischen dem Platinatom und einem verbrückenden Carbonylliganden im  $[\text{Pt}_3(\text{PCy}_3)_3(\mu\text{-CO})_3]$  Cluster [ $\text{Pt-CO}$ :  $2.065(3) \text{ \AA}$ ].<sup>[166]</sup> In der dianionischen Platinverbindung  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]^{2-}$  sind die Abstände zwischen den Platinatomen und den verbrückenden Carbonylliganden ebenfalls um ca.  $0.20 \text{ \AA}$  länger als der Platin– $\text{CO}_{\text{terminal}}$ -Abstand.<sup>[167]</sup>

## 2.2 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**112**) mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (**154**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Der terminale Manganborylenkomplex **83** reagiert mit äquimolaren Mengen  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$  (**154**) bzw. DCC in einer konzertierten Borylen-Metathesereaktion, wobei in einer [2+2]-Cycloaddition die strukturell charakterisierten Intermediate  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{tBu})\text{OC}(\text{Ph}_2)\}]$  (**84**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{Cy})\text{C}(\text{NCy})\}]$  (**85**) dargestellt werden (siehe Einleitung; **Abb. 39**).<sup>[111]</sup>

Durch die analoge [2+2]-Cycloaddition von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**) mit **154** soll  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{OC}(\text{Ph}_2)\}]$  (**155**) synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

Die Reaktion von **112** mit **154** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  führt nach 45 min Rühren zur Bildung einer neuen borhaltigen Verbindung ( $\delta = 43$ ); im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird außerdem noch ein großes Signal für den homodinuklearen Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**114**) detektiert. Nach Aufarbeitung wird ein dunkelroter Rückstand erhalten, der neben **114** lediglich Zersetzungsprodukte ( $\delta = 39, 22$ ) enthält (**Abb. 116**).



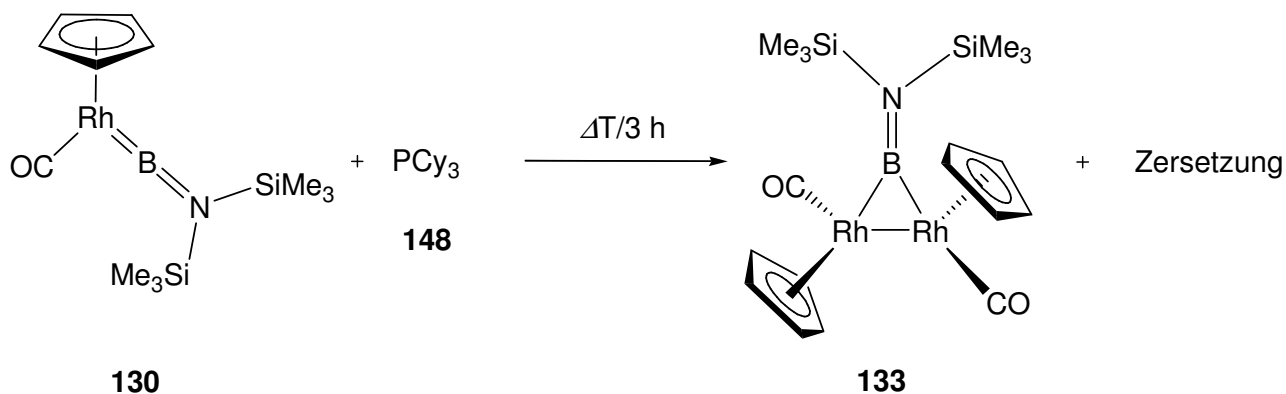
**Abb. 116:** Umsetzung von **112** mit **154**.

Bei der Umsetzung von **112** mit einem vierfachen Überschuss **154** unter gleichen Reaktionsbedingungen ist die Bildung des Dimerisierungsproduktes **114** weniger stark ausgeprägt. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie weist die Bildung einer neuen borhaltigen Verbindung ( $\delta = 43$ ) als Hauptprodukt nach. Nach Aufarbeitung wird ein dunkelroter Rückstand erhalten, der nur Zersetzungsprodukte ( $\delta = 27, 24$ ) enthält.

**3. Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**130**) mit  $\text{PCy}_3$  (**148**) in  $\text{C}_6\text{D}_6$** 

Von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**130**) steht aufgrund der öligen Konsistenz ebenfalls ein struktureller Beweis aus. Bis heute sind außerdem keine Aminoborylenkomplexe bekannt, die ausschließlich andere Co-Liganden als CO enthalten. Durch Umsetzung von **130** mit  $\text{PCy}_3$  (**148**) könnte der verbleibende Carbonylligand durch **148** ersetzt werden und so der erste phosphansubstituierte Aminoborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{P})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**156**) dargestellt werden, der zudem stark verbesserte Kristallisationseigenschaften als **130** besitzen sollte.

Nach 60 min Rühren einer Reaktionslösung von **130** und **148** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Singulett für das Edukt **130** ( $\delta = 75$ ) zwei weitere Signale bei  $\delta = 90$  und  $59$ , die dem homodinuklearen Rhodiumkomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**133**) sowie einer neuen borhaltigen Verbindung zugeordnet werden können. Nach weiteren 2 h bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  und Aufarbeitung wird ein dunkelroter Rückstand erhalten, der neben **133** lediglich Zersetzungsprodukte ( $\delta = 27, 24$ ) enthält (**Abb. 117**).



**Abb. 117:** Umsetzung von **130** mit **148**.

#### 4. Reaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**137**)

Nachdem bei Lagerung des terminalen Iridiumborylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) über längere Zeit weder die Bildung des Dimerisierungsproduktes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**150**) noch Zersetzung von **137** beobachtet wird (*siehe weiter oben*), soll die Reaktivität dieses terminalen Borylenkomplexes durch Umsetzung mit geeigneten Substraten untersucht werden.

##### 4.1 Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{M}(\text{CO})_5]$ (**138**: $M = \text{W}$ ; **139**: $M = \text{Cr}$ ; **140**: $M = \text{Mo}$ )

Bei der Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**89**) mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  (**136**) entsteht der verbrückte Molybdänborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Mo}(\text{CO})_5]$  (**140**) nur als Nebenprodukt in so geringer Ausbeute, dass eine vollständige Charakterisierung dieser Verbindung nicht gelingt.

Die Umsetzung des terminalen Iridiumborylenkomplexes **137** mit  $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{L})]$  (**115**:  $M = \text{W}$ ,  $L = \text{CO}$ ; **116**:  $M = \text{Cr}$ ,  $L = \text{CO}$ ; **117**:  $M = \text{Mo}$ ,  $L = \text{CO}$ ; **157**:  $M = \text{W}$ ,  $L = \text{NMe}_3$ ; **158**:  $M = \text{Cr}$ ,  $L = \text{NMe}_3$ ; **159**:  $M = \text{Mo}$ ,  $L = \text{NMe}_3$ ) soll zu einer alternativen Synthesemöglichkeit für die heterodinuklearen Iridiumborylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{M}(\text{CO})_5]$  führen.

##### 4.1.1 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**137**) mit $[\text{M}(\text{CO})_6]$ (**115**: $M = \text{W}$ ; **116**: $M = \text{Cr}$ ; **117**: $M = \text{Mo}$ )

Die photochemische Umsetzung von **137** mit  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  (**115**:  $M = \text{W}$ ; **116**:  $M = \text{Cr}$ ; **117**:  $M = \text{Mo}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  liefert nicht die erwarteten verbrückten Iridiumborylenkomplexe **138–140**. Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta = 67$ ) und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\delta = 2.12, 0.26$ ) belegen, dass auch nach 10 stündiger Photolyse nur die Ausgangsverbindungen vorliegen. Bei Durchführung der Photolyse in THF wird ebenfalls nur das Edukt **137** im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert (**Abb. 118**).



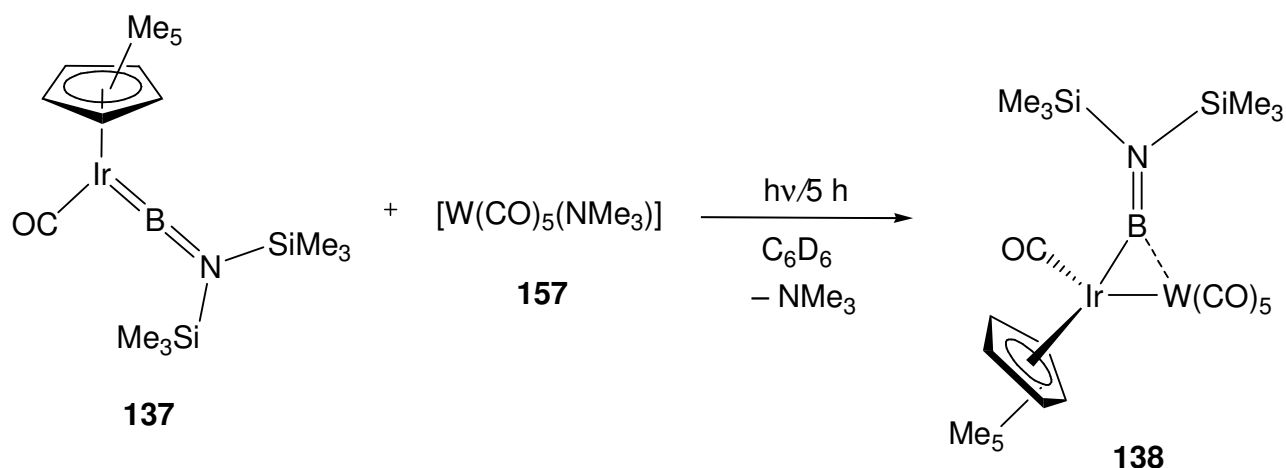


Abb. 119: Photochemische Synthese von **138**, ausgehend von **137**.

#### 4.2 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**137**) mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**151**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Wie bereits erwähnt, reagieren andere terminale Borylenkomplexe wie z.B.  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) oder  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{B}t\text{Bu}]$  (**83**) mit **151** zu den entsprechenden Metallbaseaddukten (siehe weiter vorne; **Abb. 44**, **Abb. 110**).

Durch Umsetzung von **137** mit der Lewis-Base  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**151**) soll der basenstabilisierte Iridiumborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Pt}(\text{PCy}_3)]$  (**160**) dargestellt werden.

Die Umsetzung von **137** mit **151** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $80^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 6 d führt zu keiner Reaktion. In der Reaktionslösung wird im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Iridiumborylenkomplex **137** als einzige borhaltige Verbindung nachgewiesen. Eine Durchführung unter photochemischen Bedingungen (16 h) führt ebenfalls nicht zur Synthese von **160** (**Abb. 120**).





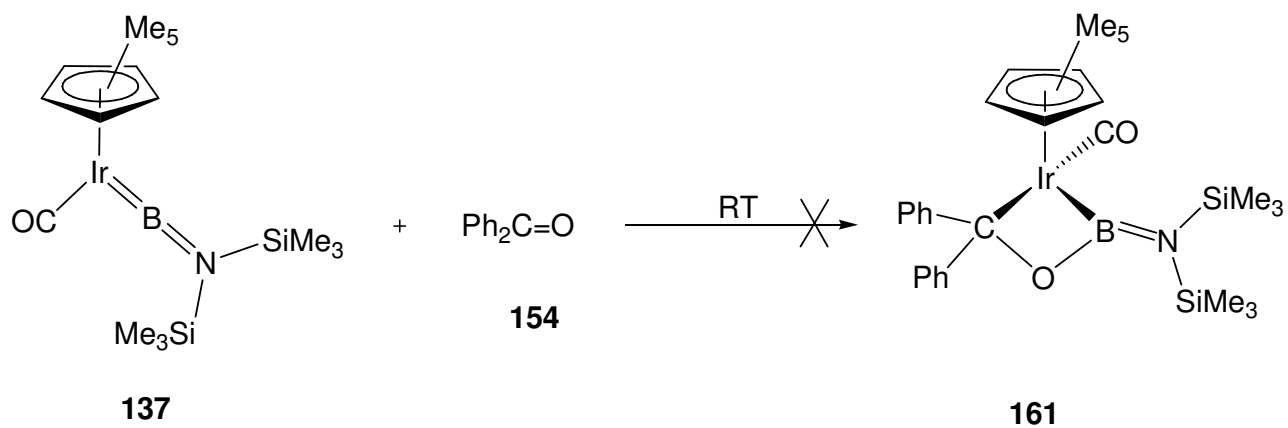


Abb. 121: Versuche zur Synthese von **161**.



## C Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Borylenübergangsmetallkomplexe dargestellt und charakterisiert. Neben der Synthese und strukturellen Charakterisierung verschiedener hetero- bzw. homodinuklear verbrückter und terminaler Borylenkomplexe konnte erstmalig ein Bisborylenkomplex dargestellt werden.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf den Ablauf der Borylenttransferreaktion wurde ebenso untersucht wie der Einfluss der verwendeten Borylenquelle auf die Reaktionsbedingungen des Intermetallborylenttransfers.

Außerdem wurde ein Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus des Intermetallborylenttransfer geleistet und Untersuchungen zur Stabilität und Reaktivität der neuen terminalen Borylenkomplexe durchgeführt.

Es ist nicht gelungen, den Borylenliganden  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  photochemisch von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**:  $\text{M} = \text{Cr}$ ; **50**:  $\text{M} = \text{W}$ ; **89**:  $\text{M} = \text{Mo}$ ) auf die frühen Übergangsmetallsysteme  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$  (**94**:  $\text{R} = \text{H}$ ; **95**:  $\text{R} = \text{Me}$ ) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**100**) oder  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  (**102**) zu übertragen.

Die photochemische Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  mit den späten Übergangsmetallsystemen  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  (**141**) sowie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}(\text{CHMe}_2)_4)\text{Cu}(\text{CO})]$  (**146**) führt ebenfalls nicht zur Darstellung der entsprechenden Nickel- (**143**) bzw. Kupferborylenkomplexe (**147**).

Die Synthese eines Eisenborylenkomplexes durch eine Salz-Eliminierungsreaktion zwischen  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CNXyl})_4]$  (**105**) und verschiedenen Boranen  $\text{BX}_2\text{R}$  [**106**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ; **107**:  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ; **108**:  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ; **109**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)(t\text{Bu})$ ] scheitert ebenfalls.

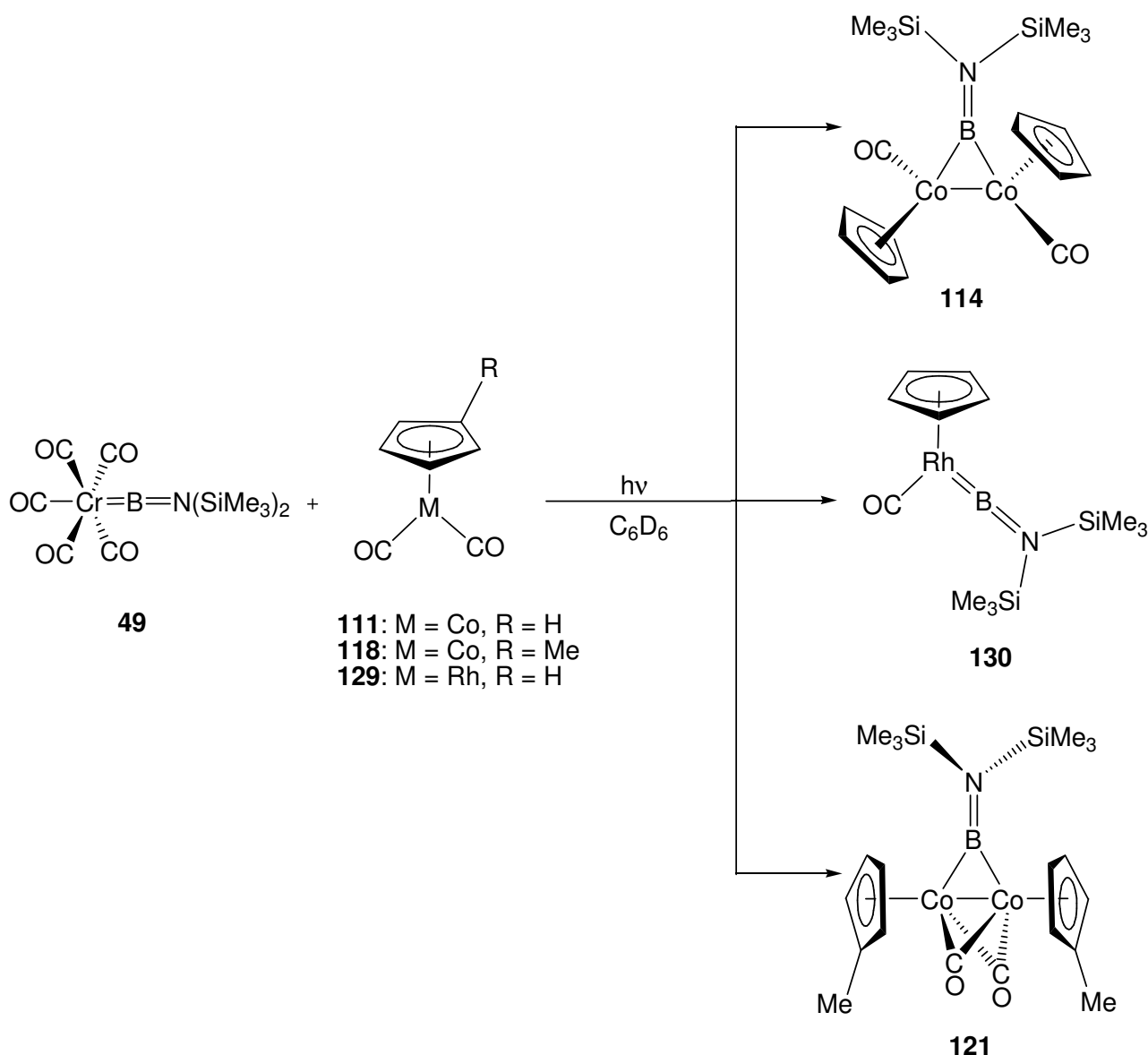
Die Halbsandwichverbindungen der Gruppe IX,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$  (**111**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; **129**:  $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; **136**:  $\text{M} = \text{Ir}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ) sowie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2]$  (**142**) erweisen sich jedoch als sehr gute Akzeptoren der Boryleneinheit  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ .

Mehrstündige Photolyse von  $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**50**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{CO})_2]$  (**111**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; **118**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ; **129**:  $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  führt zur Synthese der heterodinuklear



Die photochemische Umsetzung von  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**) mit  $[(\eta^5-C_5H_4R)M(CO)_2]$  (**111**:  $M = Co$ ,  $R = H$ ; **118**:  $M = Co$ ,  $R = Me$ ; **129**:  $M = Rh$ ,  $R = H$ ) in  $C_6D_6$  führt nicht zur Bildung der analog verbrückten Chromverbindung  $[(\eta^5-C_5H_4R)(OC)M\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}Cr(CO)_5]$ , da eine Siebenfachkoordination am Chromatom aufgrund des kleineren Kovalenzradius kein bevorzugtes Koordinationsmuster darstellt.

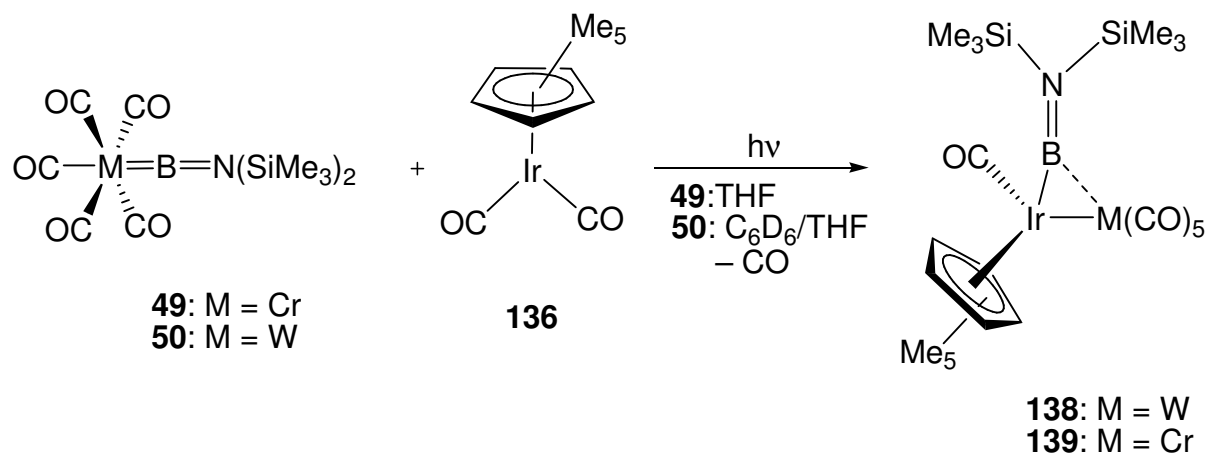
Nach mehrstündiger Photolyse von **49** in Gegenwart von  $[(\eta^5-C_5H_4R)M(CO)_2]$  werden die homodinuklear verbrückten Borylenkomplexe  $[\{(\eta^5-C_5H_4R)(OC)M\}_2\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}]$  (**114**:  $M = Co$ ,  $R = H$ ; **121**:  $M = Co$ ,  $R = Me$ ) sowie der terminale Rhodiumborylenkomplex  $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Rh=BN(SiMe_3)_2]$  (**130**) isoliert (**Abb. 124**).



**Abb. 124:** Darstellung der homodinuklearen Borylenkomplexe  $[\{(\eta^5-C_5H_4R)(OC)M\}_2\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}]$  (**114**:  $M = Co$ ,  $R = H$ ; **121**:  $M = Co$ ,  $R = Me$ ) sowie des terminalen Borylenkomplexes  $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Rh=BN(SiMe_3)_2]$  (**130**) durch Umsetzung von **49** mit  $[(\eta^5-C_5H_4R)M(CO)_2]$  in  $C_6D_6$ .

Wird der sterisch anspruchsvolle, elektronenreiche Iridiumkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  (**136**) in Gegenwart von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) photolysiert, so werden die heterodinuklear verbrückten Borylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{M}(\text{CO})_5]$  (**139**: M = Cr; **138**: M = W) dargestellt (**Abb. 125**).

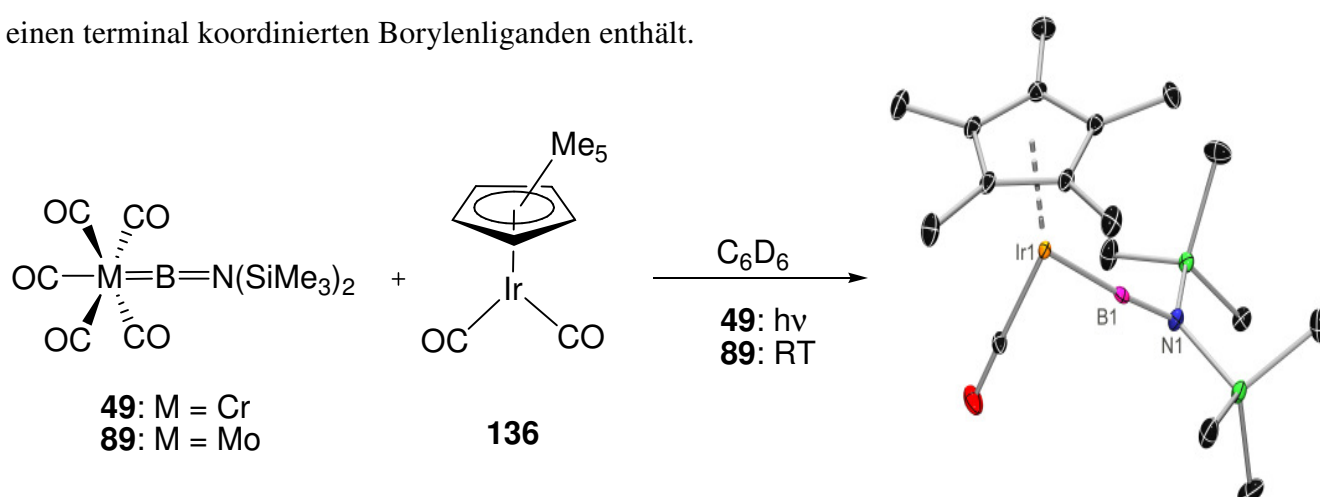
Diese verbrückten Iridiumborylenkomplexe unterscheiden sich sowohl in der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung als auch in wichtigen strukturellen Parametern erheblich von den heterodinuklear verbrückten Cobalt- und Rhodiumborylenverbindungen **113**, **119** und **131**. Das Signal im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist im Vergleich mit  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  eine Hochfeldverschiebung auf, die sehr untypisch für verbrückte Borylenkomplexe ist und vielmehr die Bildung eines terminalen Borylenkomplexes anzeigt. Auch der größere Ir-B-N-Winkel (**138/139**: ca.  $160^\circ$  vs. **113/119/131**: ca.  $140^\circ$ ) sowie der relativ große Bor–Metall-Abstand belegen, dass in diesen Borylenkomplexen die Boryleneinheit  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  ziemlich stark am elektronenreichen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})]$ -Fragment lokalisiert ist und der Borylenttransfer in **138** und **139** weiter fortgeschritten ist als in den entsprechenden Cobalt- und Rhodiumverbindungen **113**, **119** und **131**.



**Abb. 125:** Synthese der heterodinuklearen Borylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{M}(\text{CO})_5]$  durch photochemische Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  mit **136**.

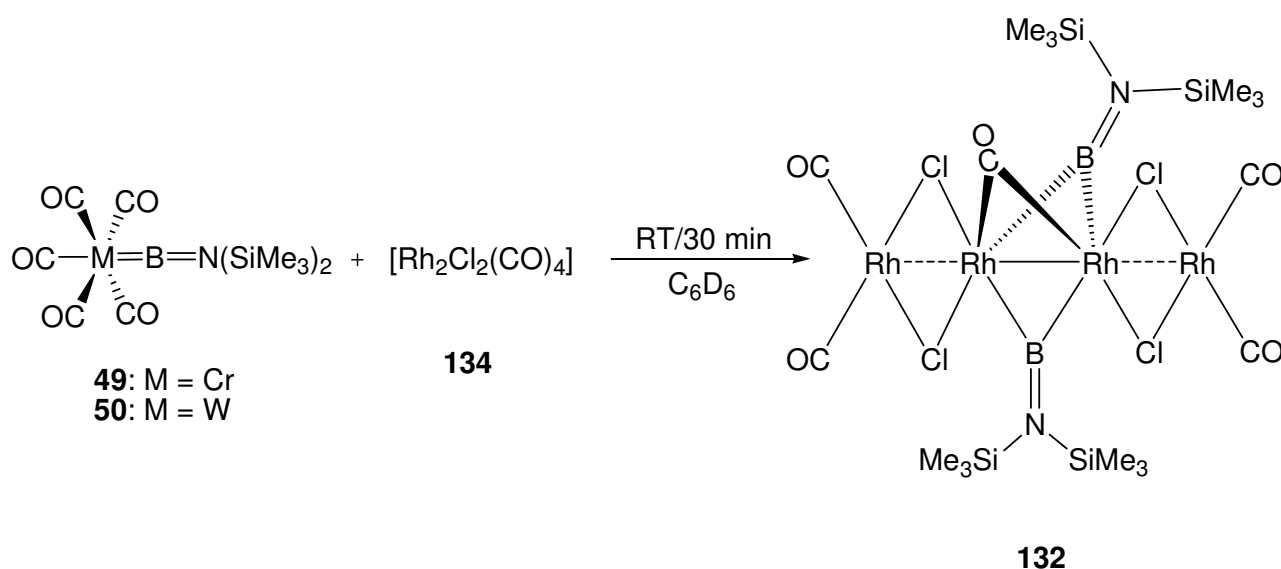
Die Umsetzung von **136** mit  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **89**: M = Mo) führt schließlich zur Darstellung des terminalen Iridiumborylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) (**Abb. 126**). Aufgrund des sterisch anspruchsvollen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden war es erstmals möglich, Kristalle eines terminalen Borylenkomplexes der Gruppe IX zu isolieren. **137** stellt das erste

Beispiel eines strukturell charakterisierten späten Übergangsmetall-Borylenkomplexes dar, der einen terminal koordinierten Borylenliganden enthält.



**Abb. 126:** Darstellung des ersten strukturell charakterisierten terminalen Borylenkomplexes der Gruppe IX (**137**) durch Umsetzung von **136** mit  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  in  $C_6D_6$ .

Durch Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit  $[Rh_2Cl_2(CO)_4]$  (**134**) in  $C_6D_6$  bei RT gelingt die Darstellung des homotetranuklearen Rhodiumborylenkomplexes  $[Rh_4\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}_2(\mu-Cl)_4(\mu-CO)(CO)_4]$  (**132**). **132** besitzt zwei verbrückte Borylenliganden und stellt das erste Beispiel eines Bisborylenkomplexes dar (**Abb. 127**). Interessanterweise bilden die einzelnen tetrameren Einheiten im festen Zustand unendliche, ladungsneutrale Ketten, die einen kurzen intermolekularen Abstand aufweisen.

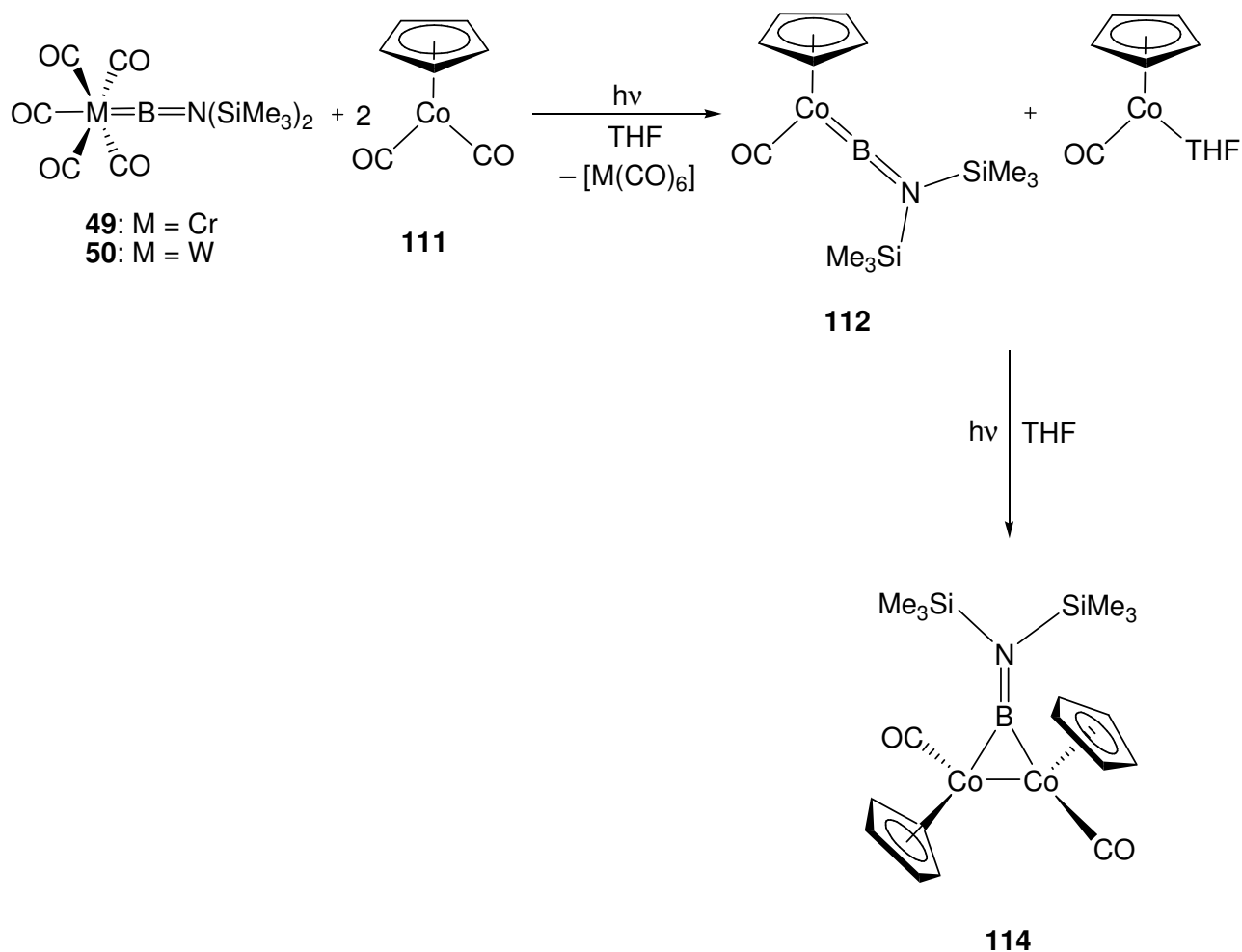


**Abb. 127:** Darstellung des ersten Bisborylenkomplexes  $[Rh_4\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}_2(\mu-Cl)_4(\mu-CO)(CO)_4]$  (**132**) durch Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  mit **134** in  $C_6D_6$  bei RT.

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Auswahl des Lösungsmittels sowie der Borylenquelle einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf bzw. die Reaktionsbedingungen des Intermetallborylentransfers ausüben.

Der Reaktionsverlauf des photochemisch induzierten Borylentransfers von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) auf  $[(\eta^5-C_5H_4R)M(CO)_2]$  (**111**: M = Co, R = H; **118**: M = Co, R = Me; **129**: M = Rh, R = H) wird durch die Verwendung von THF anstelle von  $C_6D_6$  als Lösungsmittel stark verändert: Im ersten Schritt wird unter Bildung von  $[M(CO)_6]$  (**115**: M = W; **116**: M = Cr) die Boryleneinheit auf  $[(\eta^5-C_5H_4R)M(CO)]$  übertragen und die terminalen Borylenkomplexe  $[(\eta^5-C_5H_4R)(OC)M=BN(SiMe_3)_2]$  (**112**: M = Co, R = H; **120**: M = Co, R = Me; **130**: M = Rh, R = H) sowie das kurzzeitig stabile  $[(\eta^5-C_5H_4R)M(CO)(THF)]$ -Addukt synthetisiert. Anhaltende Bestrahlung führt zur Reaktion der terminalen Borylenkomplexe mit dem THF-Addukt, was die Bildung der homodinuklearen Borylenkomplexe  $\{[(\eta^5-C_5H_4R)(OC)M]_2\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}\}$  (**114**: M = Co, R = H; **121**: M = Co, R = Me; **133**: M = Rh, R = H) als stabile Produkte zur Folge hat (**Abb. 128**).





**Abb. 128:** Postulierter Reaktionsverlauf der photochemischen Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{CO})_2]$  in THF.

Auch die Auswahl der Borylenquelle hat entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsbedingungen der Borylenttransferreaktion.

Während der von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) ausgehende Intermetallborylenttransfer photochemische Aktivierung benötigt, wird der Borylenligand  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  des reaktiveren Molybdänborylenkomplexes  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**89**) schon bei RT innerhalb weniger Stunden unter Bildung der entsprechenden terminalen Borylenkomplexe vollständig auf verschiedene Cobaltsysteme  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{CO})_2]$  (**111**: R = H; **118**: R = Me; **125**: R = SiPh<sub>2</sub>Me) sowie auf **129** und **136** übertragen (**Abb. 129**).



Die neuen Cobaltborylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**: R = H; **120**: R = Me; **128**: R = SiPh<sub>2</sub>Me) sowie die terminalen Rhodium- (**130**) und Iridiumborylenkomplexe (**137**) weisen ein unterschiedlich stark ausgeprägtes Dimerisierungsbestreben auf: die Lagerung dieser terminalen Borylenkomplexe unter milden Bedingungen (Hexan;  $-35\text{ }^\circ\text{C}$ ) zeigt, dass die unsubstituierten Borylenkomplexe **112** und **130** sehr schnell zu den entsprechenden homodinuklearen Borylenkomplexen  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{M}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**114**: M = Co; **133**: M = Rh) reagieren, während der methylysubstituierte Cobaltborylenkomplex **120** in Lösung länger stabil bleibt, und bei **128** und **137** sogar keinerlei Anzeichen zur Bildung von Dimerisierungsprodukten sichtbar werden.

Untersuchungen zur Reaktivität der terminalen Cobalt- (**112**) und Rhodiumborylenkomplexe (**130**) liefern keinen Zugang zu neuartigen borhaltigen Verbindungen, da der Dimerisierungsprozess immer als störende Konkurrenzreaktion einsetzt und nur die homodinuklearen Dimerisierungsprodukte  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{M}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  sowie Zersetzungsprodukte isoliert werden können. Auch der terminale Iridiumborylenkomplex **137** eignet sich aufgrund seiner bemerkenswerten Stabilität nicht als Borylenquelle zur Synthese neuer borhaltiger Verbindungen.



## D Summary

In this thesis the preparation and characterisation of novel transition metal borylene complexes is presented. In addition to the synthesis and characterisation of different hetero- and homodinuclear bridged and terminal borylene complexes respectively, the synthesis of a so far unknown bisborylene complex was realised for the first time.

The influence of the solvent and the borylene source on the intermetal borylene transfer reaction were both well-studied.

Furthermore, an important contribution to the elucidation of the mechanism of the intermetal borylene transfer was made and investigations into the stability and reactivity of the new terminal borylene complexes were carried out.

It was not possible to transfer the borylene unit  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  from  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**:  $\text{M} = \text{Cr}$ ; **50**:  $\text{M} = \text{W}$ ; **89**:  $\text{M} = \text{Mo}$ ) under photochemical conditions to early transition metal systems such as  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$  (**94**:  $\text{R} = \text{H}$ ; **95**:  $\text{R} = \text{Me}$ ) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (**100**) or to  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  (**102**).

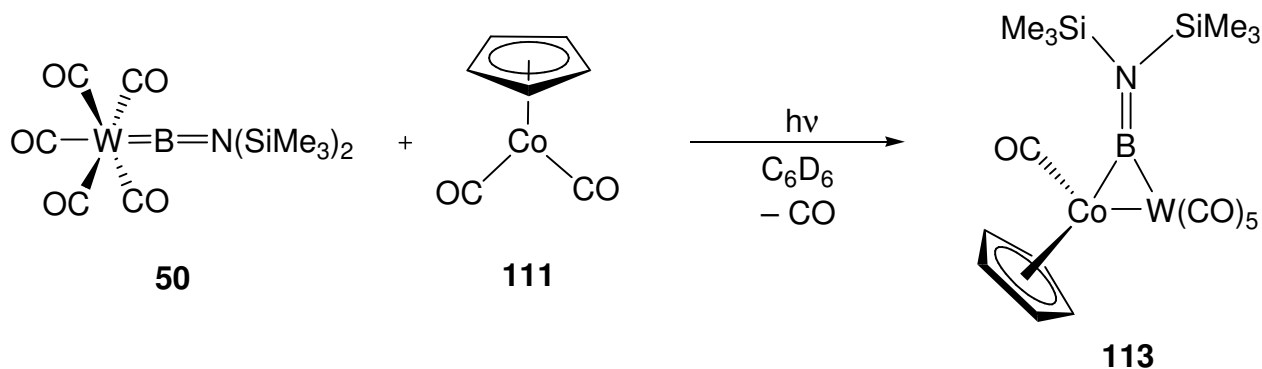
The photochemically induced borylene transfer reactions of  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  to late transition metal systems as  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  (**141**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}(\text{CHMe}_2)_4)\text{Cu}(\text{CO})]$  (**146**) also do not lead to the formation of the corresponding borylene complexes of nickel or copper.

The synthesis of an iron borylene complex by a salt elimination reaction of  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CNXyl})_4]$  (**105**) with different boranes  $\text{BX}_2\text{R}$  [**106**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ; **107**:  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ; **108**:  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ; **109**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)(t\text{Bu})$ ] was similarly unsuccessful.

The half-sandwich compounds of group IX,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$  (**111**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; **129**:  $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; **136**:  $\text{M} = \text{Ir}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2]$  (**142**), however, prove to be very effective acceptors of the borylene unit  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ .

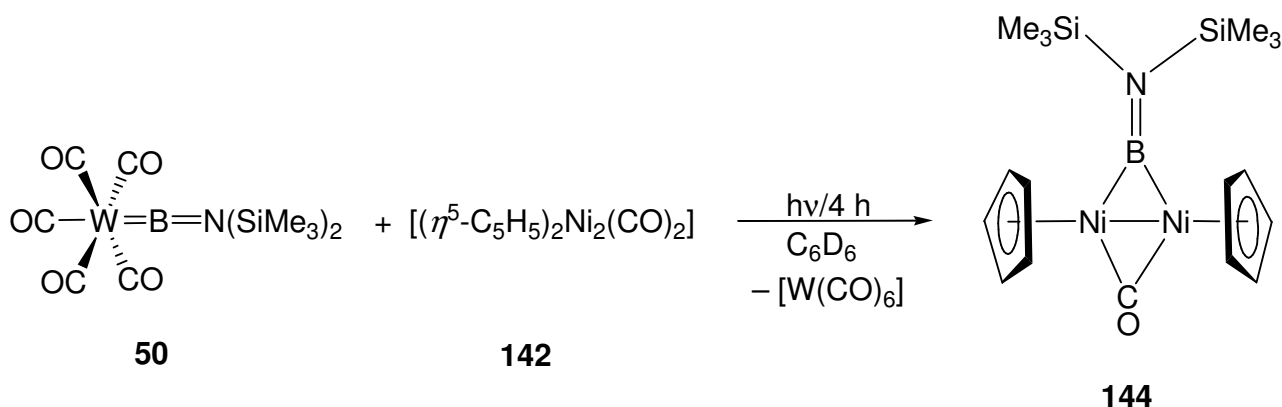
Photolysis of equimolar amounts of  $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**50**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{CO})_2]$  (**111**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; **118**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ; **129**:  $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  for several hours results in the formation of the heterodinuclear bridged borylene complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-}$

$\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; **119**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ; **131**:  $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ )  
(**Abb. 131**).



**Abb. 131:** Example of the synthesis of heterodinuclear borylene complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  upon photolysis of **50** and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{CO})_2]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

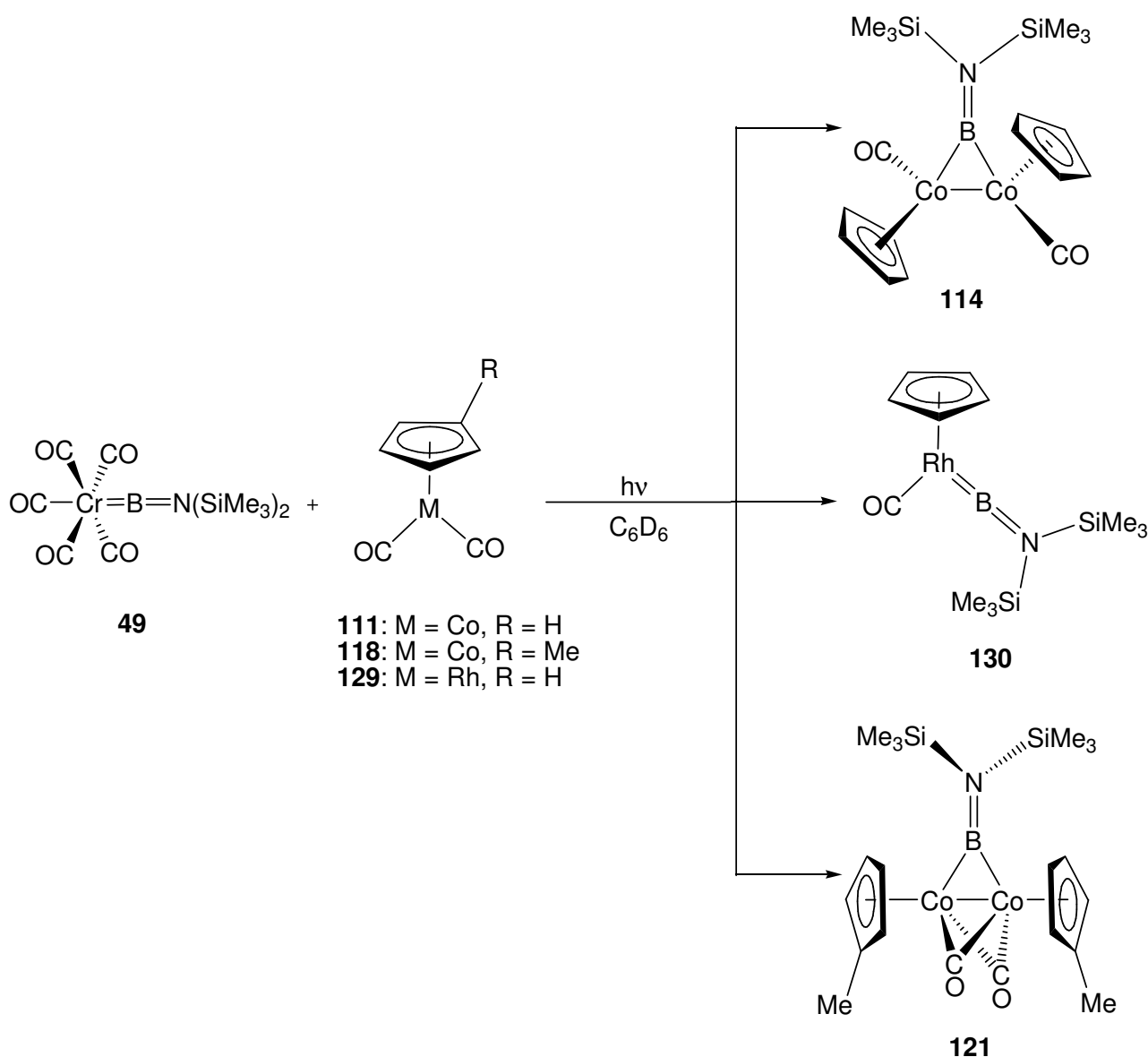
Furthermore, the photolysis of equimolar amounts of  $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**50**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2]$  (**142**) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  leads to the synthesis and first structural characterisation of the nickel borylene complex **144** (**Abb. 132**).



**Abb. 132:** Synthesis of the first nickel borylene complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]_2\{\mu\text{-CO}\}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**144**) upon photolysis of **50** and **142** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

The analogous bridged chromium compounds  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cr}(\text{CO})_5]$  are not formed upon photolysis of  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{CO})_2]$  (**111**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; **118**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ; **129**:  $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  as a sevenfold coordinated chromium atom is expected to be unfavoured due to its much smaller covalence radius.

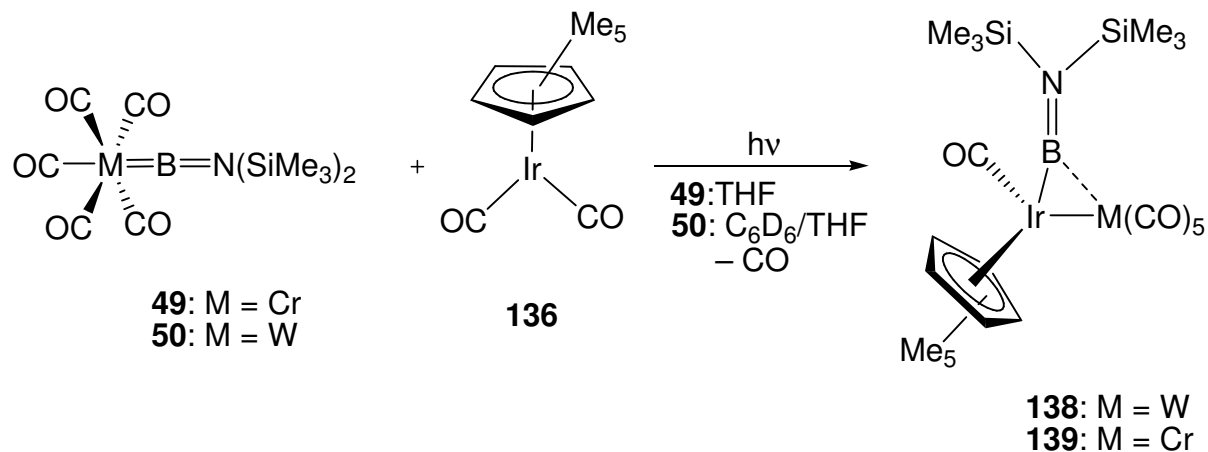
Both the homodinuclear bridged compounds,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})\text{M}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**114**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; **121**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ), and the terminal rhodium borylene complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**130**) are isolated upon photolysis of **49** in the presence of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{CO})_2]$  for several hours (**Abb. 133**).



**Abb. 133:** Synthesis of the homodinuclear borylene complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})\text{M}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**114**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ; **121**:  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ) as well as the terminal borylene complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**130**) upon photolysis of **49** and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{CO})_2]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Photolysis of the sterically demanding and electron rich iridium compound  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  (**136**) in the presence of  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) results in the formation of the heterodinuclear bridged borylene complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{M}(\text{CO})_5]$  (**139**: M = Cr; **138**: M = W) (**Abb. 134**).

These bridged iridium borylene complexes differ significantly from the bridged heterodinuclear cobalt and rhodium borylene complexes **113**, **119** and **131** both in the  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-shift and in important structural parameters. The  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spectrum of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{M}(\text{CO})_5]$  displays a resonance shifted to high field with respect to that of  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ . This highfield shift is very atypical for bridged borylene complexes and indicates the formation of a terminal borylene complex. Also the larger Ir-B-N angle (**138/139**: ca.  $160^\circ$  vs. **113/119/131**: ca.  $140^\circ$ ) as well as the relatively large boron–metal distance suggest that the borylene unit  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  is localised pretty much at the electron rich  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})]$  fragment in these borylene complexes, thus indicating that the incomplete borylene transfer reaction has proceeded further in **138** and **139** than in the corresponding cobalt and rhodium borylene compounds **113**, **119** and **131**.

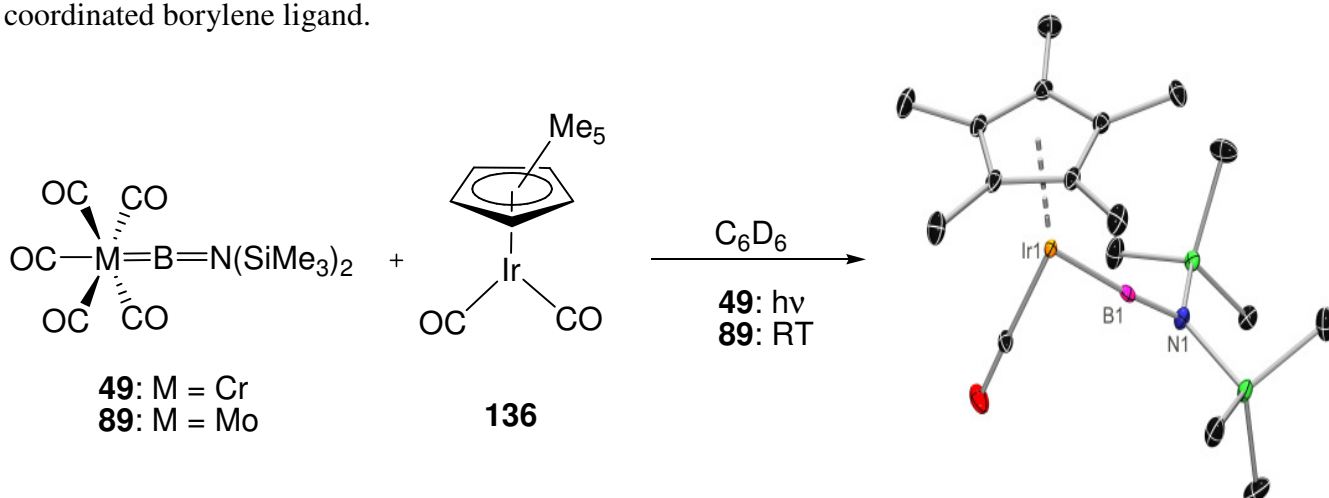


**Abb. 134**: Synthesis of the heterodinuclear borylene complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{M}(\text{CO})_5]$  upon photolysis of  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  and **136**.

The reaction of **136** with  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **89**: M = Mo) results finally in the formation of the terminal iridium borylene complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) (**Abb. 135**). Due to its sterically demanding  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -ligand it was possible for the first time to

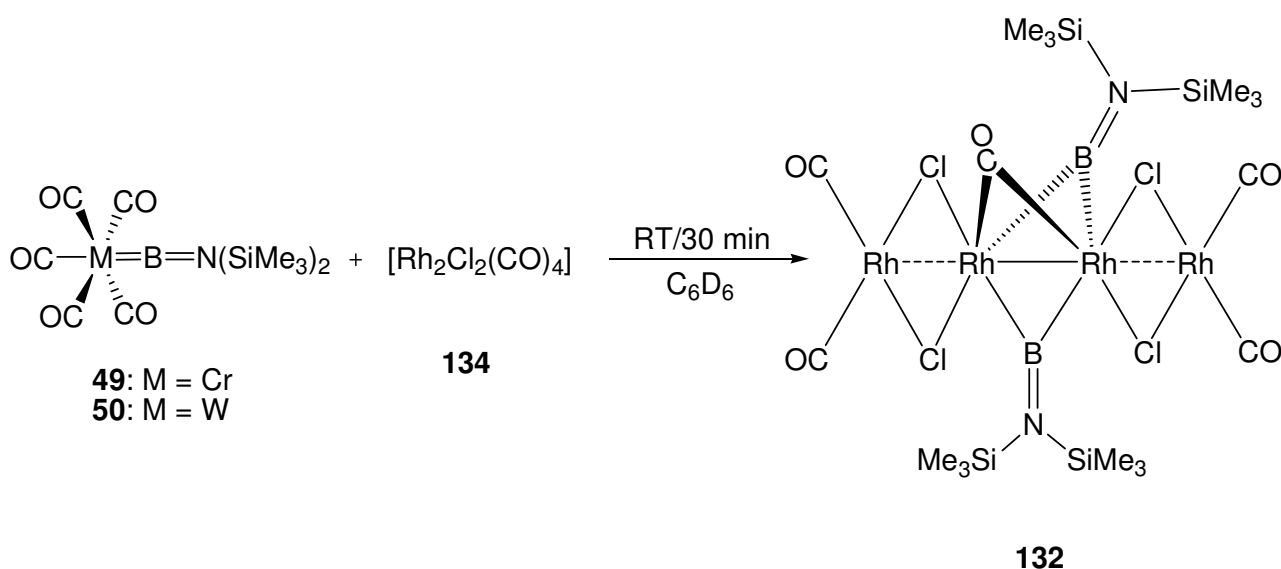


isolate crystals of a terminal group IX borylene complex. Complex **137** represents the first example of a structurally characterised late transition metal borylene complex containing a terminally coordinated borylene ligand.



**Abb. 135:** Synthesis of the first structurally characterised terminal group IX borylene complex (**137**) upon reaction of **136** with  $[(\text{OC})_5\text{M=BN(SiMe}_3)_2]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

The reaction of  $[(\text{OC})_5\text{M=BN(SiMe}_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) with  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$  (**134**) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  at RT results in the formation of the homotetranuclear rhodium borylene complex  $[\text{Rh}_4\{\mu\text{-BN(SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4]$  (**132**). Complex **132** features two bridging borylene ligands and represents the first example of a bisborylene complex (**Abb. 136**). Interestingly, in the solid state the individual tetramer units aggregate into neutral linear chains with a reasonably short intermolecular Rh—Rh distance.

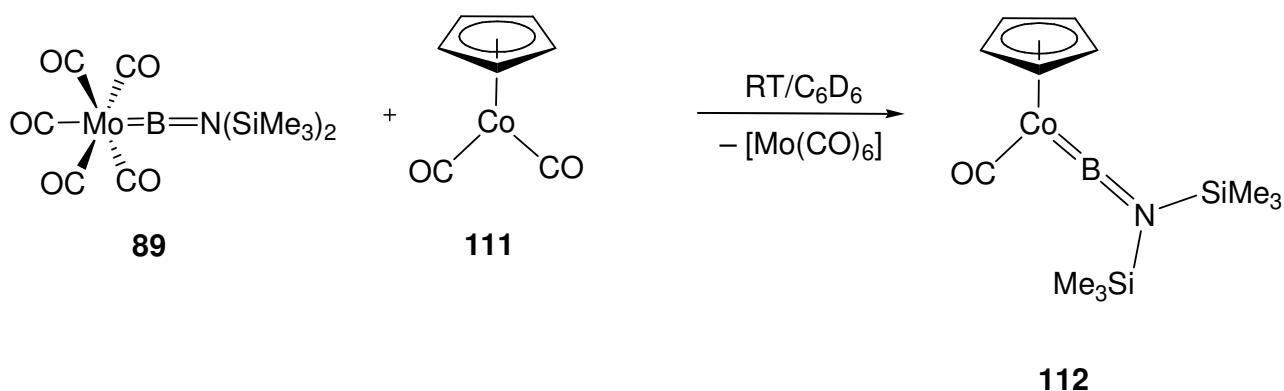


**Abb. 136:** Synthesis of the first bisborylene complex  $[\text{Rh}_4\{\mu\text{-BN(SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4]$  (**132**) upon reaction of  $[(\text{OC})_5\text{M=BN(SiMe}_3)_2]$  with **134** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  at RT.

Furthermore, it was demonstrated that the choice of both the solvent and borylene source exerts influence on the course and reaction conditions of the intermetal borylene transfer reaction.

The course of the photochemically induced borylene transfer reaction from  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) to  $[(\eta^5-C_5H_4R)M(CO)_2]$  (**111**: M = Co, R = H; **118**: M = Co, R = Me; **129**: M = Rh, R = H) is altered greatly by the use of THF instead of  $C_6D_6$ : firstly, the borylene unit is transferred to  $[(\eta^5-C_5H_4R)M(CO)]$ , with concomitant formation of  $[M(CO)_6]$  (**115**: M = W; **116**: M = Cr) forming the terminal borylene complexes  $[(\eta^5-C_5H_4R)(OC)M=BN(SiMe_3)_2]$  (**112**: M = Co, R = H; **120**: M = Co, R = Me; **130**: M = Rh, R = H) and the marginally stable complex  $[(\eta^5-C_5H_4R)M(CO)(THF)]$ . Extended photolysis leads to the reaction of the terminal borylene compounds with the THF complex causing the formation of the homodinuclear bridged borylene complexes  $[\{(\eta^5-C_5H_4R)(OC)M\}_2\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}]$  (**114**: M = Co, R = H; **121**: M = Co, R = Me; **133**: M = Rh, R = H) as stable reaction products (**Abb. 137**).



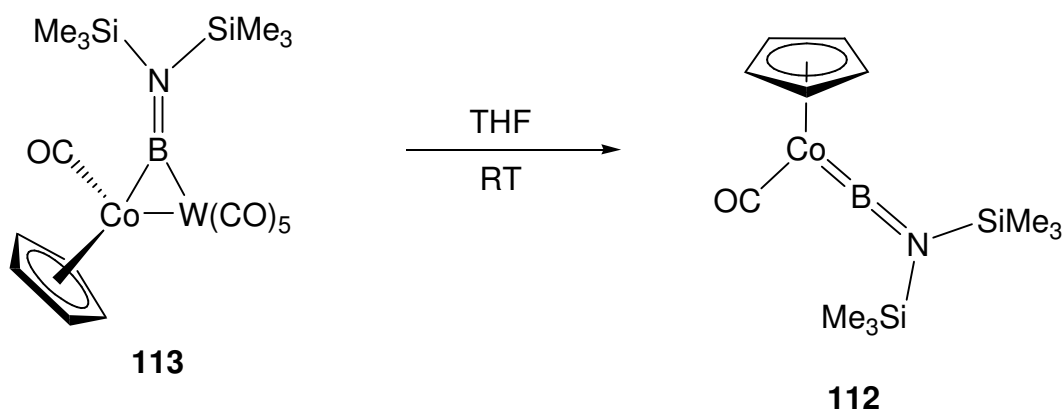


**Abb. 138:** Example of the synthesis of terminal group IX borylene complexes at RT by use of **89** as borylene source.

An important contribution to the elucidation of the mechanism of the intermetal borylene transfer was made by reactivity studies of the heterodinuclear bridged borylene complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me).

Dissolving  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  in THF results over a period of several hours in the formation of the corresponding terminal borylene complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**: M = Co, R = H; **130**: M = Rh, R = H; **137**: M = Ir, R = Me) (**Abb. 139**).

This reaction provides convincing evidence that the intermetal borylene transfer reaction proceeds *via* the heterodinuclear intermediates  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ , that is, *via* an associative process and not by prior dissociation of the borylene ligand.



**Abb. 139:** Example of the synthesis of the terminal borylene complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  upon dissolving  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  in THF.

The new cobalt borylene complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**: R = H; **120**: R = Me; **128**: R = SiPh<sub>2</sub>Me) as well as the terminal rhodium (**130**) and iridium borylene complexes (**137**) all exhibit different tendencies towards forming dimerisation products: storage of these terminal borylene complexes under mild conditions (hexane;  $-35\text{ }^\circ\text{C}$ ) reveals, that the unsubstituted borylene complexes **112** and **130** dimerise very quickly to the homodinuclear borylene complexes  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{M}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**114**: M = Co; **133**: M = Rh), while the methyl-substituted cobalt borylene complex **120** is stable in solution for extended periods of time, and **128** and **137** do not show any evidence for the formation of the dimerisation products.

Reactivity studies of the terminal cobalt (**112**) and rhodium borylene complexes (**130**) grant no access to new boron containing products as the dimerisation process occurs always as a competitive reaction; only dimerisation products  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{M}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  as well as decomposition products could be isolated. Also the terminal iridium borylene complex **137** is not suitable for use as a borylene source to generate new boron containing compounds due to its remarkable stability.



## E Experimenteller Teil

### I. Allgemeine Verfahrensweisen

#### 1. Arbeitstechniken und Analytik

Alle Reaktionen wurden aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der meisten Verbindungen in einer trockenen Argonatmosphäre und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurde mit üblichen Schlenk-Techniken oder in einer Glove-Box gearbeitet. Die Lösungsmittel wurden nach laborüblichen Methoden getrocknet.

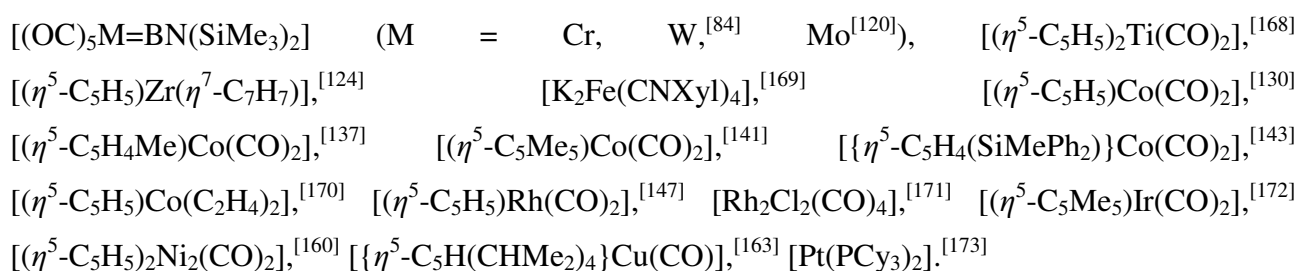
Die NMR- spektroskopischen Messungen wurden auf Avance 500-, AMX 400- und Avance 200-Spektrometern der Firma Bruker durchgeführt. Die Messtemperatur betrug 298 K. Alle aufgeführten  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind Protonen-Breitband-gekoppelt. Die Angabe der chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm bezieht sich auf TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  ( $^{11}\text{B}$ ) und 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ).

Die IR- Spektren wurden auf einem FT-IR-Spektrometer Vector 22 der Firma Bruker angefertigt. Die Proben wurden in den angegebenen Lösungsmitteln in einer Küvette mit NaCl-Fenstern gemessen.

Die Bestrahlungsexperimente wurden in Quarzglas-NMR-Röhrchen mit einer Hg/Xe-Bogenlampe als Strahlungsquelle (400-550W) und vorgeschalteten IR-Filtern durchgeführt.

#### 2. Ausgangsverbindungen

Folgende Edukte wurden nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt:



Andere Verbindungen wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

## II. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Titans

### 1. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(CO)_2]$ (**94**: R = H; **95**: R = Me) in $C_6D_6$

Zu einer Lösung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  [**49**: 36 mg (0.10 mmol), **50**: 50 mg (0.10 mmol), **89**: 41 mg (0.10 mmol)] in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird  $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(CO)_2]$  [**94**: 23 mg (0.10 mmol); **95**: 37 mg (0.10 mmol)] zugegeben. Die dunkelrote Reaktionslösung wird insgesamt 10 h bei RT bestrahlt. Das Edukt  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ ; **89**:  $\delta = 90$ )<sup>[84;120]</sup> ist als einzige borhaltige Verbindung detektierbar.

### 2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(CO)_2]$ (**94**: R = H; **95**: R = Me) in THF

Zu einer Lösung aus  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  [**49**: 36 mg (0.10 mmol), **50**: 50 mg (0.10 mmol), **89**: 41 mg (0.10 mmol)] in 0.6 mL THF wird  $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(CO)_2]$  [**94**: 23 mg (0.10 mmol); **95**: 37 mg (0.10 mmol)] zugegeben. Nach 5.5 stündiger Bestrahlung der dunkelroten Reaktionslösung ist im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei  $\delta = 19$  (**94**) bzw. 23 (**95**) zu beobachten, welches vermutlich dem Produkt einer Etherspaltung zugeordnet werden kann.

## III. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Zirkoniums

### 1. Thermische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Zr(\eta^7-C_7H_7)]$ (**100**)

Eine rote Lösung aus  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  [**49**: 36 mg (0.10 mmol), **50**: 50 mg (0.10 mmol), **89**: 41 mg (0.10 mmol)] und 25 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5-C_5H_5)Zr(\eta^7-C_7H_7)]$  (**100**) in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird



bei 85 °C insgesamt 4 d erwärmt. Das Edukt  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ ; **89**:  $\delta = 90$ )<sup>[84;120]</sup> ist als einzige borhaltige Verbindung detektierbar.

Werden die Reaktionen in THF durchgeführt, wird ebenfalls nur das Edukt (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ ; **89**:  $\delta = 90$ ) im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen.

## 2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Zr(\eta^7-C_7H_7)]$ (**100**)

Eine rote Lösung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  [**49**: 36 mg (0.10 mmol), **50**: 50 mg (0.10 mmol), **89**: 41 mg (0.10 mmol)] und 25 mg (0.10 mmol) **100** in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird insgesamt 12.5 h bei RT bestrahlt. Ein Zersetzungsprodukt bei  $\delta = 33$  ist als einzige borhaltige Verbindung detektierbar

Werden die Reaktionen in THF durchgeführt, wird ebenfalls nur ein Zerfallsprodukt ( $\delta = 30$ ) im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen.

## IV. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Mangans

### 1. Photochemische Umsetzung von (**50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3]$ (**102**)

Zu einer Lösung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  [**50**: 50 mg (0.10 mmol), **89**: 41 mg (0.10 mmol)] in 0.6 mL  $C_6D_6$  werden 20 mg (0.10 mmol) **102** zugegeben. Die gelbbraune Reaktionslösung wird insgesamt 19 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum können neben dem Signal für das Edukt (**50**:  $\delta = 87$ ; **89**:  $\delta = 90$ )<sup>[84;120]</sup> lediglich Zerfallsprodukte bei  $\delta = 37$  und 19 nachgewiesen werden.

Werden die Reaktionen in THF durchgeführt, werden neben dem Edukt (**50**:  $\delta = 87$ ; **89**:  $\delta = 90$ ) ebenfalls nur Zerfalls- bzw. Etherspaltungsprodukte ( $\delta = 28, 24$ ) im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum detektiert.

## 2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3]$ (**102**) in $C_6D_6$

Zu einer Lösung von 36 mg (0.10 mmol) **49** in 0.6 mL  $C_6D_6$  werden 20 mg (0.10 mmol) **102** zugegeben. Die gelbe Reaktionslösung wird insgesamt 16 h bei RT bestrahlt. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung einer neuen Verbindung ( $\delta = 45$ ). Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der dunkelbraune ölige Rückstand enthält keine benzollöslichen borhaltigen Verbindungen.

## 3. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3]$ (**102**) in THF

Zu einer Lösung von 36 mg (0.10 mmol) **49** in 0.6 mL THF werden 20 mg (0.10 mmol) **102** zugegeben. Die orangefarbene Lösung wird 7 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sind neben dem Signal von **49** zwei neue Signale zu erkennen, die Manganborylenkomplexen (**103**:  $\delta = 74$ , **104**:  $\delta = 104$ ) zugeordnet werden können. Eine Verlängerung der Bestrahlungszeit auf insgesamt 17 h führt zur Zersetzung aller borhaltigen Verbindungen.

$^{11}B$ -NMR (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 104$  (br s, **104**), 91 (br s, **49**),  $^{184}$  74 (br s, **103**).

## V. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Eisens

### 1. Salzeliminierungsreaktionen von $K_2[Fe(CNXyl)_4]$ (**105**) mit $BX_2R$ [**106**: X = Cl, R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; **107**: X = Br, R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; **108**: X = Br, R = Ph; **109**: X = Cl, R = N(SiMe<sub>3</sub>)(*t*Bu)]

Eine Suspension von 1000 mg (1.58 mmol)  $K_2[Fe(CNXyl)_4]$  (**105**) in 20 mL Toluol wird auf  $-80^\circ C$  gekühlt und tropfenweise mit  $BX_2R$  [**106**: X = Cl, R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; **107**: X = Br, R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; **108**: X = Br, R = Ph; **109**: X = Cl, R = N(SiMe<sub>3</sub>)(*t*Bu)] versetzt. Die dunkelrote Suspension wird

innerhalb von 18 h auf RT erwärmt. In einer Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ist das Edukt  $\text{BX}_2\text{R}$  als einzige borhaltige Verbindung detektierbar. Die dunkelrote Suspension wird insgesamt 24 h bei 90 °C erwärmt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden neben dem Signal für das  $\text{BX}_2\text{R}$  lediglich Zersetzungsprodukte nachgewiesen.

## VI. Synthese und Charakterisierung von Borylenkomplexen des Cobalts

### 1. Reaktionen von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**111**)

#### 1.1 Photochemische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**111**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Eine dunkelrote Lösung von 50 mg (0.10 mmol)  $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**50**) und 18 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  (**111**) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird 6 h bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der verbleibende dunkelrote Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung über Nacht bei -35 °C werden dunkelrote Kristalle von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**) erhalten. Ausbeute: 20 mg (40%).

**IR** (Toluol): 2060, 1989, 1923, 1854  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CO).  **$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.59 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.22 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ );  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 198.04 (s, CO), 197.20 (s, CO), 191.40 (s, CO), 98.13 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.90 (s,  $\text{SiMe}_3$ );  **$^{11}\text{B}$ -NMR** (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 103 (br s,  $\omega_{1/2}$  = 488 Hz). **EA.**: ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NBCoO}_6\text{Si}_2\text{W}$ : C 31.55, H 3.58, N 2.16; gef.: C 31.62, H 3.58, N 2.16.

#### 1.2 Photochemische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**111**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Eine dunkelrote Lösung von 36 mg (0.10 mmol)  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**) und 36 mg (0.20 mmol) **111** in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird 4 h bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der verbleibende dunkelrote Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei -35 °C wird  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\}$  (**114**) in Form von dunkelroten Kristallen erhalten. Ausbeute: 17 mg (35%).

**IR** (Toluol): 1982, 1938  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CO).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, thf- $d_8$ ):  $\delta = 4.71$  (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.34 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz, thf- $d_8$ ):  $\delta = 212.74$  (s, CO), 87.89 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.47 (s,  $\text{SiMe}_3$ );  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (64 MHz, thf- $d_8$ ):  $\delta = 106$  (bs,  $\omega_{1/2} = 320$  Hz). **EA.**: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NBCoO}_2\text{Si}_2$ : C 45.49, H 5.94, N 2.95; gef.: C 45.49, H 5.92, N 2.94.

*1.3 Photochemische Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**49**:  $M = \text{Cr}$ ; **50**:  $M = \text{W}$ ) mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  (**111**) in THF*

Eine dunkelrote Lösung von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  [**49**: 36 mg (0.1 mmol); **50**: 50 mg (0.10 mmol)] und 18 mg (0.1 mmol) **111** in 0.6 mL THF wird 7 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind neben dem Signal von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  zwei neue Signale zu erkennen, die Cobaltborylenkomplexen (**112**:  $\delta = 79$ , **114**:  $\delta = 106$ ) zugeordnet werden können. Zugabe eines weiteren Äquivalents **111** und Verlängerung der Bestrahlungszeit auf insgesamt 18 h führt zur Bildung von **114** als einzige borhaltige Verbindung. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der zurückbleibende dunkelrote Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-35$  °C werden dunkelrote Kristalle von **114** isoliert. Ausbeute: 59 mg (59%).

*1.4 Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**89**) mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2]$  (**111**) in  $\text{C}_6\text{D}_6$*

Eine dunkelrote Lösung von 41 mg (0.10 mmol)  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**89**) und 18 mg (0.10 mmol) **111** in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird 10 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der dunkelrote ölige Rückstand wird in Toluol (5 mL) gelöst und zur Kristallisation von  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  (**117**) über Nacht bei  $-35$  °C gelagert. Nach Filtration wird die dunkelrote Mutterlauge im HV getrocknet. Das dunkelrote Öl wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren der Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Produkt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**) als ein elementaranalysenreines, dunkelorange farbenes Öl isoliert. Ausbeute: 27 mg (79%).

**IR** (Toluol): 1929  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CO).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.80$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.21 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 201.49$  (s, CO), 82.77 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.26 (s,  $\text{SiMe}_3$ );  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 79$  (br s,  $\omega_{1/2} = 43$  Hz). **EA.**: ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NBCoOSi}_2$ : C 44.59, H 7.17, N 4.33; gef.: C 44.03, H 6.89, N 4.48.

## 2. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_4Me)Co(CO)_2]$ (**118**)

### 2.1 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_4Me)Co(CO)_2]$ (**118**) in $C_6D_6$

Zu einer Lösung von 50 mg (0.10 mmol)  $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$  (**50**) in 0.6 mL  $C_6D_6$  werden 19 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5-C_5H_4Me)Co(CO)_2]$  (**118**) zugegeben. Die hellrote Lösung wird insgesamt 13 h bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der zurückbleibende rote Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  werden rote Kristalle von  $[(\eta^5-C_5H_4Me)(OC)Co\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$  (**119**) isoliert. Ausbeute: 31 mg (47%).

**IR** (Toluol): 2059, 1987, 1931  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CO).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 4.64 (m, 2H,  $C_5H_4Me$ ), 4.26 (m, 2H,  $C_5H_4Me$ ), 1.78 (s, 3H,  $C_5H_4Me$ ), 0.24 (s, 18H,  $SiMe_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 197.70 (s, CO), 194.23 (s, CO), 191.59 (s, CO), 105.48 (s,  $C_5H_4Me$ ,  $C_{ipso}$ ), 86.68 (s,  $C_5H_4Me$ ), 83.45 (s  $C_5H_4Me$ ), 13.71 (s,  $C_5H_4Me$ ), 4.20 (s,  $SiMe_3$ );  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 102 (br s,  $\omega_{1/2}$  = 250 Hz). **EA.**: ber. für  $C_{18}H_{25}NBCoO_6Si_2$ : C 32.70, H 3.81, N 2.11; gef.: C 33.14, H 4.23, N 2.24.

### 2.2 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_4Me)Co(CO)_2]$ (**118**) in THF

Zu einer Lösung von 50 mg (0.10 mmol) **50** in 0.6 mL THF werden 19 mg (0.10 mmol) **118** zugegeben. Die hellrote Reaktionslösung wird 5 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind neben dem Signal von **50** zwei neue Signale zu erkennen, die neuen Cobaltborylenkomplexen (**120**:  $\delta$  = 79, **121**:  $\delta$  = 104) zugeordnet werden können. Zugabe eines weiteren Äquivalents **111** und Verlängerung der Bestrahlungszeit auf insgesamt 22.5 h führt zur Bildung von  $[\{(\eta^5-C_5H_4Me)Co\}_2\{\mu-(CO)\}_2\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}]$  (**121**) als einzige borhaltige Verbindung. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der zurückbleibende rote Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  werden dunkelrote Kristalle von **121** isoliert. Ausbeute: 30 mg (60%).

**IR** (Toluol): 1845  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CO).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 4.75 (m, 4H,  $C_5H_4Me$ ), 4.46 (m, 4H,  $C_5H_4Me$ ), 1.92 (s, 6H,  $C_5H_4Me$ ), 0.31 (s, 18H,  $SiMe_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 218.20 (s, CO), 103.20 (s,  $C_5H_4Me$ ,  $C_{ipso}$ ), 88.67 (s,  $C_5H_4Me$ ), 87.94 (s  $C_5H_4Me$ ), 13.78 (s,  $C_5H_4Me$ ), 4.67

(s, SiMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 104 (br s, ω<sub>1/2</sub> = 220 Hz). EA.: ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>NBCo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: C 47.72, H 6.41, N 2.78; gef.: C 47.70, H 6.39, N 2.78.

### 2.3 Photochemische Umsetzung von [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**49**) mit [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)Co(CO)<sub>2</sub>] (**118**)

Zu einer Lösung von 36 mg (0.10 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**49**) in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> werden 19 mg (0.10 mmol) **118** zugegeben. Die dunkelrote Reaktionslösung wird 7 h bei RT bestrahlt. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum sind neben dem Signal von **49** zwei neue Signale zu erkennen, die Cobaltborylenkomplexen (**120**: δ = 79, **121**: δ = 104) zugeordnet werden können. Zugabe eines weiteren Äquivalents **111** und Verlängerung der Bestrahlungszeit auf insgesamt 22 h führt zur Bildung von **121** als einzige borhaltige Verbindung. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der zurückbleibende dunkelrote Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei -35 °C werden dunkelrote Kristalle von **121** isoliert. Ausbeute: 26 mg (52%).

Wird die Reaktion in THF durchgeführt, so wird eine längere Reaktionszeit von 30 h benötigt, um **121** in Form von dunkelroten Kristallen als einzige borhaltige Verbindung zu isolieren. Ausbeute: 32 mg (64%).

### 2.4 Umsetzung von [(OC)<sub>5</sub>Mo=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**89**) mit [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)Co(CO)<sub>2</sub>] (**118**) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Zu einer Lösung von 41 mg (0.10 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Mo=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**89**) in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> werden 19 mg (0.10 mmol) **118** zugegeben. Die dunkelrote Lösung wird 17 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der dunkelrote ölige Rückstand wird in Toluol (5 mL) gelöst und zur Kristallisation von **117** über Nacht bei -35 °C gelagert. Nach Filtration wird die dunkelrote Mutterlauge im HV getrocknet. Das dunkelrote Öl wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren der Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Produkt [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)(OC)Co=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**120**) als ein analysenreines, dunkelrotes Öl isoliert. Ausbeute: 14 mg (42%).

IR (Toluol): 1926 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (CO). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.78 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 4.69 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 1.97 (s, 3H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 0.22 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 201.49 (s, CO), 99.01 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me, C<sub>ipso</sub>), 84.22 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 81.07 (s C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 15.40 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me), 3.29 (s, SiMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (64 MHz C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 79 (br s, ω<sub>1/2</sub> = 56 Hz).

### 3. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$ (**123**)

#### 3.1 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$ (**123**)

Zu einer Lösung von 50 mg (0.10 mmol)  $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$  (**50**) in 0.6 mL  $C_6D_6$  werden 25 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$  (**123**) zugegeben. Die dunkelrote Reaktionslösung wird 17 h bei RT bestrahlt. Das Edukt **50** ( $\delta = 87$ ) ist als einzige borhaltige Verbindung detektierbar.

Bei Durchführung der Photolyse in THF wird ebenfalls nur das Edukt **50** ( $\delta = 87$ ) im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen.

#### 3.2 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$ (**123**)

Zu einer Lösung von 36 mg (0.10 mmol)  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**) in 0.6 mL  $C_6D_6$  werden 25 mg (0.10 mmol) **123** zugegeben. Die dunkelrote Reaktionslösung wird 15.5 h bei RT bestrahlt. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}B\{^1H\}$ - und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie zeigt neben **49** nur die Bildung von  $[(\eta^5-C_5Me_5)(\mu-CO)Co]_2$  (**122**) ( $\delta = 1.41$ ).<sup>[147]</sup> Anschließend wird die Photolyse für 5.5 h unter einer CO-Atmosphäre fortgesetzt. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum wird neben dem Signal für **49** lediglich ein Zersetzungsprodukt bei  $\delta = 37$  nachgewiesen.

Wird die analoge Reaktion in THF durchgeführt, werden neben dem Edukt **49** nur Zersetzungs- ( $\delta = 35$ ) und Etherspaltungsprodukte ( $\delta = 24$ ) im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum detektiert.  $^1H$ -NMR-Spektroskopie weist ebenfalls die Bildung von **122** nach.

#### 3.3 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**89**) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$ (**123**)

Zu einer Lösung von 41 mg (0.10 mmol)  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  (**89**) in  $C_6D_6$  werden 25 mg (0.10 mmol) **123** zugegeben. Die dunkelrote Reaktionslösung wird 4.5 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ist neben dem Signal von **89** ein neues, kleines Signal zu erkennen, das einem terminalen Cobaltborylenkomplex  $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Co=BN(SiMe_3)_2]$  (**124**) ( $\delta = 81$ ) zugeordnet werden kann. Auch eine Verlängerung der Bestrahlungszeit sowie die Durchführung unter einer CO-Atmosphäre führen nicht zum vollständigen Borylenttransfer; im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wird nach insgesamt 29.5 h nur die Zunahme der Zerfallsprodukte bei  $\delta = 50$  und 38 beobachtet.  $^1H$ -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung von **122**.

Bei Durchführung der Photolyse unter analogen Bedingungen in THF wird neben dem Edukt **89** im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls nur die Zunahme von Zerfalls- ( $\delta = 47$ ) und

Etherspaltungsprodukten ( $\delta = 27$ ) beobachtet. Das Signal bei  $\delta = 1.41$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum belegt die Bildung von **122**.

#### 4. Reaktionen von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)\}\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**125**)

##### 4.1 Photochemische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)\}\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**124**)

Eine rotbraune Lösung von  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  [**49**: 36 mg (0.10 mmol), **50**: 50 mg (0.10 mmol)] und 38 mg (0.10 mmol)  $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)\}\text{Co}(\text{CO})_2]$  (**125**) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird 4 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden lediglich Zerfallsprodukte bei  $\delta = 49$ , 38 und 35 nachgewiesen.

Werden die Reaktionen in THF durchgeführt, werden nur Zerfalls- ( $\delta = 46$ ) und Etherspaltungsprodukte ( $\delta = 21$ ) im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert.

##### 4.2 Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**89**) mit $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)\}\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**126**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Eine rotbraune Lösung von 41 mg (0.10 mmol)  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**89**) und 38 mg (0.10 mmol) **126** in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird 3 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der dunkelrote ölige Rückstand wird in Toluol (5 mL) gelöst und zur Auskristallisation von **118** über Nacht bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach Filtration wird die dunkelrote Mutterlauge im HV getrocknet. Der dunkelbraune ölige Rückstand wird in 1 mL Diethylether gelöst. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird  $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)\}(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**126**) als ein dunkelbrauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 17 mg (32%).

**IR** (Toluol):  $1983\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  **$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.23\text{--}7.20$  [m, 10 H,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)$ ], 4.93 [m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)$ ], 4.89 [m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)$ ], 0.89 [s, 3H,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)$ ], 0.17 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ );  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 201.04$  (s, CO), 137.69 [s,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)$ ,  $C_{\text{ipso}}$ ], 135.67 [s,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)$ ,  $C_{\text{ortho}}$ ], 129.44 [s,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)$ ,  $C_{\text{meta}}$ ], 128.05 [s,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)$ ,  $C_{\text{para}}$ ], 89.58 [s,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)$ ], 84.55 [s,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)$ ], 2.80 (s,  $\text{SiMe}_3$ ),  $-1.16$  [s,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)$ ];  **$^{11}\text{B}$ -NMR** (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 79$  (br s,  $\omega_{1/2} = 185$  Hz). **EA.**: ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NBCoOSi}_3$ : C 57.79, H 6.79, N 2.70; gef.: C 55.17, H 6.39, N 2.85.



## 5. Reaktionen von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ (**127**)

### 5.1 Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ (**127**) in $C_6D_6$

Eine dunkelrote Lösung von 50 mg (0.10 mmol)  $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$  (**50**) und 18 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$  (**127**) in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird insgesamt 6 d bei RT gerührt. Das Edukt **50** ( $\delta = 87$ )<sup>[84]</sup> ist als einzige borhaltige Verbindung detektierbar.  $^1H$ -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung von freiem Ethen (s,  $\delta = 5.26$ ).<sup>[145]</sup>

### 5.2 Thermische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ (**127**) in $C_6D_6$

Eine dunkelrote Lösung von 50 mg (0.10 mmol) **50** und 18 mg (0.10 mmol) **127** in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird insgesamt 5 d bei 70 °C erwärmt. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung einer neuen Verbindung ( $\delta = 45$ ). Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wird in Hexan aufgenommen (2 mL). Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei -35 °C wird ein schwarzes Pulver isoliert, welches keine benzollösliche borhaltige Verbindung enthält. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum sind neben dem Signal für freies Ethen ( $\delta = 5.26$ ) im Bereich  $\delta = 0.10-0.47$  zahlreiche Signale zu beobachten, die nicht zugeordnet werden können.

### 5.3 Umsetzung von 2 Äquivalenten $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$ (**127**) in $C_6D_6$

Eine dunkelrote Lösung von 100 mg (0.20 mmol) **50** und 18 mg (0.10 mmol) **127** in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird insgesamt 5 d bei RT gerührt. In einer Reaktionskontrolle mittels  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie ist das Edukt **50** ( $\delta = 87$ ) als einzige borhaltige Verbindung detektierbar. Die dunkelrote Reaktionslösung wird insgesamt 2 d bei 70 °C erwärmt. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum kann nur das Signal für **50** nachgewiesen werden.  $^1H$ -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung von freiem Ethen (s,  $\delta = 5.26$ ).

## VII. Synthese und Charakterisierung von Borylenkomplexen des Rhodiums

### 1. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$ (**129**)

#### 1.1 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$ (**129**) in $C_6D_6$

Eine gelbe Lösung von 50 mg (0.10 mmol)  $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$  (**50**) und 25 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$  (**129**) in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird insgesamt 2.5 h bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der rote Rückstand wird in Hexan (2 mL) aufgenommen. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  wird  $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Rh\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$  (**131**) in Form von roten Kristallen isoliert. Ausbeute: 31 mg (63%).

**IR** (Toluol): 2061, 1984, 1933  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CO).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 5.05$  (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 0.23 (s, 18H,  $SiMe_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 198.53$  (d,  $^1J_{RhC} = 91.8$  Hz, CO), 191.61 (s, CO), 92.26 (d,  $^1J_{RhC} = 27.9$ ,  $C_5H_5$ ), 4.31 (s,  $SiMe_3$ );  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 95$  (bs,  $\omega_{1/2} = 333$  Hz). **El. Anal.**: ber. für  $C_{17}H_{23}NBRhO_6Si_2W$ : C 29.55, H 3.35, N 2.03; gef.: C 29.51, H 3.36, N 1.95.

#### 1.2 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$ (**129**) in THF

Zu einer Lösung von 50 mg (0.10 mmol) **50** in 0.6 mL THF werden 25 mg (0.10 mmol) **129** zugegeben. Die gelbe Reaktionslösung wird 2 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind neben dem Signal von **50** zwei neue Signale zu erkennen, die neuen Rhodiumborylenkomplexen (**130**:  $\delta = 75$ , **133**:  $\delta = 90$ ) zugeordnet werden können. Zugabe eines weiteren Äquivalent **129** und Verlängerung der Bestrahlungszeit auf insgesamt 7 h führt zur Bildung von  $[\{(\eta^5-C_5H_5)(OC)Rh\}_2\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}]$  (**133**) als einzige borhaltige Verbindung. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  wird **133** in Form von dunkelroten Kristallen isoliert. Ausbeute: 23 mg (45%).

**IR** (Toluol): 1975  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CO).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 5.28$  (d, 10H,  $C_5H_5$ ), 0.36 (s, 18H,  $SiMe_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 191.59$  (d,  $^1J_{RhC} = 126.3$  Hz, CO), 90.66 (d,  $^1J_{RhC} = 24.6$ , Hz  $C_5H_5$ ), 5.89 (s,  $SiMe_3$ );  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 90$  (br s,  $\omega_{1/2} = 1577$  Hz). **EA.**: ber. für  $C_{18}H_{28}NBRh_2O_2Si_2$ : C 38.39, H 5.01, N 2.49; gef.: C 37.91, H 4.90, N 2.34.

### 1.3 Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$ (**129**) in $C_6D_6$

Zu einer Lösung von 36 mg (0.10 mmol)  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**) in 0.6 mL  $C_6D_6$  werden 25 mg (0.10 mmol) **129** zugegeben. Die orangefarbene Reaktionslösung wird insgesamt 9 h bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der dunkelorange-farbene ölige Rückstand wird in Toluol (5 mL) gelöst und zur Kristallisation von **116** über Nacht bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach Filtration wird die dunkelorange-farbene Mutterlauge im HV getrocknet. Das dunkelorange-farbene Öl wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren der Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Produkt  $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Rh=BN(SiMe_3)_2]$  (**130**) als ein elementaranalysenreines, dunkelorange-farbenes Öl isoliert. Ausbeute: 21 mg (58%).

**IR** (Toluol):  $1955\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CO).  **$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 5.34$  (d,  $^1J_{RhC} = 0.5$  Hz, 5H,  $C_5H_5$ ), 0.21 (s, 18H,  $SiMe_3$ );  **$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 194.90$  (d,  $^1J_{RhC} = 88.0$  Hz, CO), 87.25 (d,  $^1J_{RhC} = 13.0$  Hz,  $C_5H_5$ ), 3.50 (s,  $SiMe_3$ );  **$^{11}B$ -NMR** (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 75$  (br s,  $\omega_{1/2} = 309$  Hz). **EA.**: ber. für  $C_{11}H_{23}NBRhOSi_2$ : C 37.20, H 6.53, N 3.94; gef.: C 37.37, H 6.45, N 3.31.

### 1.4 Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**89**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Rh(CO)_2]$ (**129**) in $C_6D_6$

Zu einer Lösung aus 41 mg (0.10 mmol)  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  (**89**) in 0.6 mL  $C_6D_6$  werden 25 mg (0.10 mmol) **129** zugegeben. Die orangefarbene Reaktionslösung wird insgesamt 16 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der dunkelorange-farbene ölige Rückstand wird in Toluol (5 mL) gelöst und zur Auskristallisation von **117** über Nacht bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach Filtration wird die dunkelorange-farbene Mutterlauge im HV getrocknet. Das dunkelorange-farbene Öl wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren der Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Produkt **130** als ein elementaranalysenreines, dunkelorange-farbenes Öl isoliert. Ausbeute: 24 mg (67%).

## 2. Reaktionen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit $[Rh_2Cl_2(CO)_4]$ (**134**) in $C_6D_6$

Zu einer Lösung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  [**49**: 36 mg (0.10 mmol), **50**: 50 mg (0.10 mmol)] in 0.6 mL  $C_6D_6$  werden 27 mg (0.07 mmol)  $[Rh_2Cl_2(CO)_4]$  (**134**) zugegeben. Es ist sofort eine Farbänderung der Reaktionslösung von orangefarben zu dunkelbraun zu erkennen. Nach 30 min

werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der schwarze Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird  $[\text{Rh}_4\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4]$  (**132**) in Form von schwarzen Kristallen erhalten. Ausbeute: 31 g (43%).

**IR** (Toluol): 2089, 2032, 1944, 1856  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CO).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.45$  (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 178.30$  (d,  $^1J_{\text{RhC}} = 76.8$  Hz, CO), 3.31 (s,  $\text{SiMe}_3$ );  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 74$  (br s,  $\omega_{1/2} = 1071$  Hz). **EA.**: ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{B}_2\text{Cl}_4\text{Rh}_4\text{O}_5\text{Si}_4$ : C 19.71, H 3.50, N 2.70; gef.: C 20.07, H 3.18, N 2.30.

## VIII. Synthese und Charakterisierung von Borylenkomplexen des Iridiums

### 1. Photochemische Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**136**)

Zu einer Lösung von 50 mg (0.10 mmol)  $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**50**) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  werden 39 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  (**136**) zugegeben. Die gelbbraune Lösung wird insgesamt 5 h bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Sämtliche Verunreinigungen werden im HV durch Sublimation entfernt. Der gelbe Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**138**) in Form von dunkelorange-farbenen Kristallen isoliert. Ausbeute: 26 mg (31%).

Wird die Reaktion in THF durchgeführt, so wird eine längere Reaktionszeit von insgesamt 12 h benötigt, um **138** in Form von dunkelorange-farbenen Kristallen als einzige borhaltige Verbindung zu isolieren. Ausbeute: 24 mg (29%).

**IR** (Toluol): 2049, 1971, 1911, 1890  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CO).  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.80$  (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 0.26 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ );  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 199.79$  (s, CO), 195.09 (s, CO), 190.15 (s, CO), 98.31 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 8.98 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 2.59 (s,  $\text{SiMe}_3$ );  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 73$  (br s,  $\omega_{1/2} = 829$  Hz). **EA.**: ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NB IrO}_6\text{Si}_2\text{W}$ : C 31.05, H 3.91, N 1.64; gef.: C 30.99, H 3.85, N 1.61.

## 2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ (**136**) in $C_6D_6$

Zu einer Lösung aus 36 mg (0.10 mmol)  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**) in 0.6 mL  $C_6D_6$  werden 39 mg (0.10 mmol) **136** zugegeben. Die orangefarbene Reaktionslösung wird insgesamt 7.5 h bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Sämtliche Verunreinigungen werden im HV durch Sublimation entfernt. Der gelbe Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  wird  $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Ir=BN(SiMe_3)_2]$  (**137**) in Form von orangefarbenen Kristallen erhalten. Ausbeute: 11 mg (21%).

**IR** (Toluol):  $1945\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(CO)$ .  **$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.12$  (s, 15H,  $C_5Me_5$ ), 0.26 (s, 18H,  $SiMe_3$ );  **$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 181.94$  (s, CO), 98.23 (s,  $C_5Me_5$ ), 11.78, (s,  $C_5Me_5$ ), 3.29 (s,  $SiMe_3$ );  **$^{11}B$ -NMR** (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 67$  (br s,  $\omega_{1/2} = 145$  Hz). **EA.**: ber. für  $C_{17}H_{33}NBiO_5Si_2$ : C 38.77, H 6.32, N 2.66; gef.: C 38.50, H 6.15, N 2.65.

## 3. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ (**136**) in THF

Zu einer Lösung aus 36 mg (0.10 mmol) **49** in 0.6 mL THF werden 39 mg (0.10 mmol) **136** zugegeben. Die orangefarbene Reaktionslösung wird insgesamt 9 h bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Sämtliche Verunreinigungen werden im HV durch Sublimation entfernt. Der gelbe Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  wird  $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Ir\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}Cr(CO)_5]$  (**139**) in Form von gelben Kristallen isoliert. Ausbeute: 36 mg (52%).  $^1H$ -NMR-Spektroskopie weist die Bildung von **137** als Nebenprodukt nach (**139:137** = 6:1). Bevor die Elementaranalyse von **139** durchgeführt wird, wird **137** mechanisch abgetrennt.

**IR** (Toluol): 2036, 1982, 1909, 1889  $cm^{-1}$ ,  $\nu(CO)$ .  **$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.77$  (s, 15H,  $C_5Me_5$ ), 0.23 (s, 18H,  $SiMe_3$ );  **$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 216.45$ (s, CO), 210.49, (s, CO), 99.80 (s,  $C_5Me_5$ ), 10.06, (s,  $C_5Me_5$ ), 3.67 (s,  $SiMe_3$ );  **$^{11}B$ -NMR** (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 70$  (br s,  $\omega_{1/2} = 238$  Hz). **EA.**: ber. für  $C_{22}H_{33}NBiO_6Si_2Cr$ : C 36.78, H 4.63, N 1.95; gef.: C 36.85, H 4.63, N 2.05.

**4. Umsetzung von  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  (**89**) mit  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]Ir(CO)_2$  (**136**) in  $C_6D_6$** 

Zu einer Lösung von 41 mg (0.10 mmol)  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  (**89**) in 0.6 mL  $C_6D_6$  werden 39 mg (0.10 mmol) **136** zugegeben. Die dunkelbraune Reaktionslösung wird insgesamt 20 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Sämtliche Verunreinigungen werden durch Sublimation im HV entfernt. Der gelbe Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  wird **137** in Form von orangefarbenen Kristallen erhalten. Ausbeute: 25 mg (48%). Bei Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse wird  $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Ir\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}Mo(CO)_5]$  (**140**) in Form von wenigen Kristallen als Nebenprodukt nachgewiesen. Eine gezielte Darstellung dieser Verbindung ist bis jetzt nicht möglich gewesen.

**IX. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Nickels****1. Reaktionen von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit  $[Ni(CO)_4]$  (**141**)***1.1 Thermische Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit  $[Ni(CO)_4]$  (**141**) in  $C_6D_6$* 

Eine hellgrüne Lösung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  [**49**: 36 mg (0.10 mmol), **50**: 50 mg (0.10 mmol)] und 17 mg (0.10 mmol)  $[Ni(CO)_4]$  (**141**) in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  insgesamt 4 h erwärmt. Das Edukt  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ )<sup>[84]</sup> ist als einzige borhaltige Verbindung detektierbar.

*1.2 Photochemische Umsetzung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**: M = Cr; **50**: M = W) mit  $[Ni(CO)_4]$  (**141**) in  $C_6D_6$* 

Eine hellgrüne Lösung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  [**49**: 36 mg (0.10 mmol), **50**: 50 mg (0.10 mmol)] und 17 mg (0.10 mmol) **142** in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird insgesamt 10 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum werden neben dem Signal für das Edukt  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ ) lediglich Zerfallsprodukte bei  $\delta = 33$  und  $31$  nachgewiesen.

## 2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ni_2(CO)_2]$ (**142**) in $C_6D_6$

Eine dunkelrote Lösung von 50 g (0.10 mmol) **50** und 30 mg (0.10 mmol) **142** in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird insgesamt 4 h bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der braunrote Rückstand wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  wird  $[\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}(\mu-CO)\{[(\eta^5-C_5H_5)Ni]_2\}]$  (**144**) in Form von dunkelroten Kristallen isoliert. Ausbeute: 48 mg (56%).

**IR** (Toluol):  $1842\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CO).  **$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 5.30$  (s, 10H,  $C_5H_5$ ), 0.17 (s, 18H,  $SiMe_3$ );  **$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 93.14$  (s,  $C_5H_5$ ), 3.06 (s,  $SiMe_3$ );  **$^{11}B$ -NMR** (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 92$  (br s,  $\omega_{1/2} = 276$  Hz). **EA.**: ber. für  $C_{17}H_{28}NBNi_2OSi_2$ : C 45.70, H 6.32, N 3.13; gef.: C 45.36, H 6.15, N 3.18.

## 3. Versuche zur Darstellung von $\{[(\eta^5-C_5H_5)Ni]_2\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}\}$ (**145**)

### 3.1. Photochemische Umsetzung von 2 equiv. $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**50**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ni_2(CO)_2]$ (**142**)

Eine dunkelrote Lösung von 100 mg (0.20 mmol) **50** und 30 mg (0.1 mmol) **142** in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird 5 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wird neben dem Edukt **50** ( $\delta = 87$ ) lediglich der Nickelborylenkomplex **144** ( $\delta = 92$ ) nachgewiesen. Auch die Verlängerung der Bestrahlungszeit auf insgesamt 20 h führt nicht zur Bildung des Bisborylenkomplexes **145**.

Werden die Reaktionen unter gleichen Bedingungen in THF durchgeführt, werden ebenfalls nur das Edukt ( $\delta = 87$ ) sowie **144** ( $\delta = 92$ ) im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen.

### 3.2. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: $M = Cr$ ; **50**: $M = W$ ; **89**: $M = Mo$ ) mit $\{[(\eta^5-C_5H_5)Ni]_2\{\mu-(CO)\}\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}\}$ (**144**)

Eine dunkelrote Lösung aus  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  [**49**: 36 mg (0.10 mmol), **50**: 50 mg (0.10 mmol), **89**: 41 mg (0.10 mmol)] und 45 mg (0.10 mmol) **144** in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird insgesamt 10 h bei RT bestrahlt. Die Ausgangsverbindungen  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ ; **89**:  $\delta = 90$ ) und **144** ( $\delta = 92$ ) sind als einzige borhaltige Verbindungen detektierbar.

Werden die Reaktionen in THF durchgeführt, wird neben den Edukten (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ ; **89**:  $\delta = 90$ ; **144**:  $\delta = 92$ ) nur ein Etherspaltungsprodukt ( $\delta = 33$ ) im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum detektiert.

## X. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Kupfers

### 1. Photochemische Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**49**: M = Cr; **50**: M = W; **89**: M = Mo) mit $[\{\eta^5-C_5H(CHMe_2)_4\}Cu(CO)]$ (**146**)

Eine dunkelorange-farbene Lösung von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  [**49**: 36 mg (0.10 mmol), **50**: 50 mg (0.10 mmol), **89**: 41 mg (0.10 mmol)] und 32 mg (0.10 mmol)  $[\{\eta^5-C_5H(CHMe_2)_4\}Cu(CO)]$  (**146**) in 0.6 mL  $C_6D_6$  wird insgesamt 23.5 h bei RT bestrahlt. Das Edukt  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ ; **89**:  $\delta = 90$ )<sup>[84;120]</sup> ist als einzige borhaltige Verbindung detektierbar.

Wird die Reaktion in THF durchgeführt, werden neben dem Edukt (**49**:  $\delta = 92$ ; **50**:  $\delta = 87$ ; **89**:  $\delta = 90$ )<sup>[84;120]</sup> mit fortschreitender Reaktionszeit nur Etherspaltungsprodukte im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum detektiert ( $\delta = 27, 21, 19$ ).

## XI. Untersuchungen zur Reaktivität der heterodinuklearen Borylenkomplexe

### $[(\eta^5-C_5R_5)(OC)M\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$ (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me)

#### 1. Photolyse von $[(\eta^5-C_5R_5)(OC)M\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$ (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me) in $C_6D_6$

63 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Co\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$  (**113**) werden in 0.6 mL  $C_6D_6$  gelöst. Die dunkelrote Lösung wird insgesamt 24 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum kann lediglich ein Zersfallsprodukt bei  $\delta = 15$  nachgewiesen werden.

Wird die Photolyse mit  $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Rh\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$  (**131**) (69 mg, 0.10 mmol) und  $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Ir\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$  (**138**) (85 mg, 0.10 mmol) unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, so können keine borhaltigen Produkte detektiert werden; dies weist auf eine Zersetzung der Edukte hin.



## 2. Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me) mit PCy<sub>3</sub> (**148**) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

### 2.1 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**113**) mit PCy<sub>3</sub> (**148**) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Zu einer Lösung von 63 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**) in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> werden 29 mg (0.10 mmol) PCy<sub>3</sub> (**148**) zugegeben. Die dunkelrote Lösung wird insgesamt 18 h bei RT gerührt. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ist neben dem Signal von **113** ( $\delta = 103$ ) ein neues, kleines Signal ( $\delta = 79$ ) zu erkennen, das  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**) zugeordnet werden kann.

Die dunkelrote Reaktionslösung wird insgesamt 2 h bei 50 °C erwärmt. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird jetzt neben den Signalen für **112** und **113** ein neues Signal ( $\delta = 106$ ) detektiert, das  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**114**) zugeordnet werden muss. Eine Verlängerung des Erwärmens auf insgesamt 4 h führt zur Bildung von **114** als einzige borhaltige Verbindung. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der dunkelrote Rückstand wird in Toluol (5 mL) gelöst und zur Auskristallisation von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PCy}_3)]$  ( $\delta_{31\text{P}} = 32.4$ )<sup>[164]</sup> und  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\delta_{31\text{P}} = 31.5$ )<sup>[164]</sup> über Nacht bei -35 °C gelagert. Nach Filtration wird die dunkelrote Mutterlauge im HV getrocknet. Der rote Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei -35 °C wird **114** in Form von dunkelroten Kristallen isoliert. Ausbeute 9 mg (18%).

### 2.2. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me) mit PCy<sub>3</sub> (**148**) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Zu einer Lösung von 69 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**131**) in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> werden 29 mg (0.10 mmol) **148** zugegeben. Die rote Lösung wird 18 h bei RT gerührt. Das Edukt **131** ( $\delta = 95$ ) ist als einzige borhaltige Verbindung detektierbar. Die rote Reaktionslösung wird insgesamt 4 h bei 80 °C erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der rote Rückstand wird in Toluol (5 mL) gelöst und zur Auskristallisation von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PCy}_3)]$  und  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_2]$  über Nacht bei -35 °C gelagert. Die rote Mutterlauge wird abdekantiert und im HV getrocknet. Das dunkelorange-farbene Öl wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren der Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Hauptprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  ( $\delta = 75$ ) (**130**) als dunkelorange-farbenes Öl isoliert. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigen, dass sich als Nebenprodukt  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**133**) ( $\delta = 90$ ) gebildet hat.

Wird eine Lösung von 85 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**138**) in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> unter gleichen Reaktionsbedingungen mit 29 mg (0.10 mmol) **148** versetzt, wird

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) ( $\delta = 67$ ) in Form von orangefarbenen Kristallen erhalten. Ausbeute: 12 mg (24%).

### 3. Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**113**: M = Co, R = H; **131**: M = Rh, R = H; **138**: M = Ir, R = Me) in THF

#### 3.1 Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**113**) in THF

63 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**113**) werden 0.6 mL THF gelöst. Die dunkelrote Lösung wird insgesamt 14 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das dunkelrote Öl wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren der Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Produkt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**113**) ( $\delta = 79$ ) als ein elementaranalysenreines, dunkelorangefarbenes Öl isoliert. Ausbeute: 24 mg (70%).

#### 3.2 Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**131**) in THF

75 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**131**) werden 0.6 mL THF gelöst. Die rote Reaktionslösung wird insgesamt 14 h bei RT gerührt. Das Edukt **131** ist als einzige borhaltige Verbindung detektierbar. Die rote Reaktionslösung wird 5 h bei 80 °C erwärmt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist neben dem Signal von **131** ein neues Signal zu erkennen, das  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**130**) ( $\delta = 75$ ) zugeordnet werden kann. Eine Verlängerung des Erwärmens auf insgesamt 19 h führt lediglich zur Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**133**) ( $\delta = 90$ ) und Zerfallsprodukten bei  $\delta = 30$  und 19.

#### 3.3 Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**138**) in THF

85 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**138**) werden in 0.6 mL THF gelöst. Die orangefarbene Reaktionslösung wird insgesamt 14 h bei RT gerührt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind neben den Signalen von **138** ( $\delta = 1.80, 0.25$ ) neue kleine Signale zu erkennen, die  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) ( $\delta = 2.12, 0.26$ ) zugeordnet werden können. Die orangefarbene Lösung wird insgesamt 55 h bei 80 °C erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Sämtliche Verunreinigungen werden durch Sublimation im HV entfernt. Der gelbe Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-80^\circ\text{C}$  wird **137** in Form von orangefarbenen Kristallen erhalten. Ausbeute: 13 g (25%).

## XII. Untersuchungen zur Reaktivität von terminalen Borylenkomplexen

### 1. Untersuchung der Stabilität

*1.1 Untersuchung der Stabilität von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**:  $R = \text{H}$ ; **120**:  $R = \text{Me}$ ; **128**:  $R = \text{SiPh}_2\text{Me}$ ) in Hexan bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$*

33 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**) ( $\delta = 79$ ) werden in 0.6 mL Hexan gelöst. Nach insgesamt 32 d Lagerung der Lösung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  wird eine komplette Umwandlung zu  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**114**) ( $\delta = 106$ ) beobachtet.

34 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**120**) ( $\delta = 79$ ) werden in 0.6 mL Hexan gelöst und bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Auch nach drei Monaten ist die Umwandlung zu  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}\}_2\{\mu\text{-(CO)}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**121**) ( $\delta = 104$ ) nur zur Hälfte fortgeschritten. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen sich außerdem Zerfallsprodukte bei  $\delta = 50, 33$  und  $21$  detektieren.

Werden 52 mg (0.10 mmol)  $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMePh}_2)\}(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**128**) ( $\delta = 79$ ) in 0.6 mL Hexan gelöst und bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, so wird keine Umwandlung in das Dimerisierungsprodukt beobachtet. Bereits nach 2 d werden im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Anzeichen für die Bildung von Zerfallsprodukten bei  $\delta = 37$  und  $25$  deutlich. Nach insgesamt 13 d werden im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur noch Signale für Zerfallsprodukte detektiert.

*1.2 Untersuchung der Stabilität von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**130**) in Hexan bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$*

Werden 36 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**130**) ( $\delta = 75$ ) in 0.6 mL Hexan gelöst und bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, so wird schon nach 15 d eine komplette Umwandlung zu  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  ( $\delta = 104$ ) (**133**) beobachtet.

*1.3 Untersuchung der Stabilität von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) in Hexan bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$*

53 mg (0.1 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) ( $\delta = 67$ ) werden in 0.6 mL Hexan gelöst und bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Auch nach zwei Monaten wird im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur **137** detektiert.

## 2. Reaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**112**)

### 2.1 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**112**) mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**151**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Zu einer Lösung von 33 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  werden 75 mg (0.10 mmol)  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**151**) zugegeben. Die dunkelrote Reaktionslösung wird insgesamt 3 d bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der dunkelrote Rückstand wird mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie untersucht. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden neben dem Edukt **112** lediglich Zersetzungsprodukte bei  $\delta = 33$  und 27 detektiert. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist zahlreiche Signale auf, die nicht zugeordnet werden können. Der dunkelrote Rückstand wird in Hexan (2 mL) gelöst und bei  $-35^\circ\text{C}$  gelagert. Es werden sehr wenige Kristalle isoliert, die mittels Kristallstrukturanalyse als  $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$  (**153**) identifiziert werden. Eine gezielte Darstellung von **153** ist bis jetzt nicht möglich gewesen.

### 2.2 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**112**) mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (**154**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Zu einer Lösung von 33 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**112**) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  werden 18 mg (0.10 mmol)  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$  (**154**) zugegeben. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nach 45 min Rühren bei RT zeigt die Bildung einer neuen borhaltigen Verbindung ( $\delta = 43$ ) sowie die Bildung des Dimerisierungsproduktes  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**114**) ( $\delta = 106$ ). Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der dunkelrote Rückstand wird  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht; neben **114** lassen sich lediglich Zersetzungsprodukte bei  $\delta = 39$  und 22 detektieren.

Wird eine Lösung von 33 mg (0.10 mmol) **112** in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  unter gleichen Reaktionsbedingungen mit einem vierfachen Überschuss **154** [72 mg (0.40 mmol)] umgesetzt, so weist eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ebenfalls auf die Bildung einer neuen Verbindung ( $\delta = 43$ ) hin; die Bildung des Dimerisierungsproduktes **114** ist in diesem Fall weniger stark ausgeprägt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des dunkelroten Rückstandes werden lediglich Zersetzungsprodukte bei  $\delta = 27$  und 24 detektiert.

## 3. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**130**) mit $\text{PCy}_3$ (**148**) in $\text{C}_6\text{D}_6$

Zu einer Lösung von 36 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**130**) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  werden 28 mg (0.10 mmol)  $\text{PCy}_3$  (**148**) zugegeben. Die rote Reaktionslösung wird 1 h bei  $90^\circ\text{C}$  erwärmt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden neben dem Edukt **130** ( $\delta = 75$ ) neue Signale

detektiert, die dem Dimerisierungsprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**133**) ( $\delta = 104$ ) und einer neuen borhaltigen Verbindung ( $\delta = 59$ ) zugeordnet werden können. Die Reaktionslösung wird weitere 2 h erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können neben **133** nur Zersetzungsprodukte bei  $\delta = 27$  und 24 detektiert werden. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren weisen viele Signale auf, die nicht zugeordnet werden können.

#### 4. Reaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**137**)

4.1 Versuche zur Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{M}(\text{CO})_5]$  (**138**:  $M = \text{W}$ ; **139**:  $M = \text{Cr}$ ; **140**:  $M = \text{Mo}$ )

4.1.1 Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**138**) mit  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  (**115**:  $M = \text{W}$ ; **116**:  $M = \text{Cr}$ ; **117**:  $M = \text{Mo}$ )

Zu einer Lösung von 53 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  [**115**: 35 mg (0.10 mmol); **116**: 22 mg (0.10 mmol); **117**: 26 mg (0.10 mmol)] zugegeben. Die dunkelorange Reaktionslösung wird insgesamt 10 h bei RT bestrahlt. Das Edukt **137** ist als einzige borhaltige Verbindung ( $\delta = 67$ ) detektierbar. Werden die Reaktionen in THF durchgeführt, wird ebenfalls nur das Edukt **137** im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen.

4.1.2 Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) mit  $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$  (**157**:  $M = \text{W}$ ; **158**:  $M = \text{Cr}$ ; **159**:  $M = \text{Mo}$ )

Zu einer Lösung von 53 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird  $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$  [**158**: 25 mg (0.10 mmol); **159**: 30 mg (0.10 mmol)] zugegeben. Nach 7 stündigem Bestrahlen der dunkelorange-farbenen Reaktionslösung sind im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal für **137** ( $\delta = 67$ ) zwei neue Signale bei  $\delta = 36$  und 23 zu beobachten, die Zersetzungsprodukten zuzuordnen sind. Werden die Reaktionen in THF durchgeführt, werden neben dem Edukt **137** ebenfalls nur Zersetzungsprodukte ( $\delta = 33, 27$ ) im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen

Eine dunkelorange-farbene Lösung von 53 mg (0.10 mmol) **137** und 38 mg (0.10 mmol) **157** in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird 5 h bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Sämtliche Verunreinigungen werden im HV durch Sublimation entfernt. Der gelbe Feststoff wird in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Lagerung der Lösung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  wird  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$  (**138**) in Form von dunkelorange-farbenen Kristallen isoliert. Ausbeute: 29 mg (35%).

4.2 Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**151**) in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Eine dunkelorange-farbene Lösung von 53 mg (0.1 mmol) **137** und 75 mg (0.10 mmol) **151** in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird bei 80 °C insgesamt 7 d erwärmt. Das Edukt **137** ( $\delta = 67$ ) ist als einzige borhaltige Verbindung NMR-spektroskopisch detektierbar.

Wird die Reaktionslösung 16 h bei RT bestrahlt, zeigt das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls nur das Signal für das Edukt **137**.

4.3 Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**137**) mit  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$  (**154**) in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Zu einer dunkelorange-farbenen Lösung von 53 mg (0.10 mmol) **137** in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  werden 18 mg (0.10 mmol) **154** zugegeben. Nach 6 tägigem Erwärmen bei 80°C wird im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur das Signal für **137** ( $\delta = 67$ ) detektiert.

Wird der Reaktionsansatz insgesamt 22 h bei RT photolysiert, so werden im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lediglich Zersetzungsprodukte bei  $\delta = 30$  und 24 nachgewiesen.

## F Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tab. 2: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Verbindungen 113, 114 und 119.

	113	114	119
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NBCoO <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> W	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> NBCo <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> BCoNO <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> W
<b>Temperatur [K]</b>	173(2)	100(2)	100(2)
<b>Wellenlänge [Å]</b>	0.71073	0.71073	0.71073
<b>Raumgruppe</b>	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c	P $\bar{1}$
<b>a [Å]</b>	8.7338(7)	16.7951(11)	9.1461(4)
<b>b [Å]</b>	18.0672(16)	9.4145(5)	10.0753(4)
<b>c [Å]</b>	14.9079(13)	15.4860(9)	14.8908(8)
<b><math>\alpha</math> [°]</b>	90	90	100.624(2)
<b><math>\beta</math> [°]</b>	94.976(2)	119.303(4)	95.202(2)
<b><math>\gamma</math> [°]</b>	90	90	113.407(2)
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	2343.5(3)	2135.3(2)	1217.07(10)
<b>Z</b>	4	4	2
<b>Berechnete Dichte [g cm<sup>-3</sup>]</b>	1.834	1.478	1.804
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	5.745	1.678	5.534
<b>Kristallgröße [mm<sup>3</sup>]</b>	0.30 x 0.20 x 0.18	0.35 x 0.34 x 0.31	0.22 x 0.16 x 0.10
<b>Beugungsbereich</b>	1.77 ≤ $\theta$ ≤ 26.07	2.57 ≤ $\theta$ ≤ 26.12	2.27 ≤ $\theta$ ≤ 33.11
<b>Gemessene Reflexe</b>	31139	45761	77427
<b>Unabhängige Reflexe</b>	4631	2121	7394
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R <sub>1</sub> = 0.167 wR <sub>2</sub> = 0.416	R <sub>1</sub> = 0.0230 wR <sub>2</sub> = 0.0612	R <sub>1</sub> = 0.0244 wR <sub>2</sub> = 0.0566
<b>Restelektronendichte [e Å<sup>-3</sup>] max/min</b>	0.464 -0.924	0.498 -0.350	2.282 -1.925
<b>GOF</b>	1.123	1.158	1.060

Tab. 3: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Verbindungen **121**, **131** und **133**.

	<b>121</b>	<b>131</b>	<b>133</b>
<b>Empirische Formel</b>	$C_{20}H_{32}BCO_2NO_2Si_2$	$C_{17}H_{23}NBCoO_6Si_2W$	$C_{18}H_{28}NBRh_2O_2Si_2$
<b>Temperatur [K]</b>	100(2)	173(2)	173(2)
<b>Wellenlänge [Å]</b>	0.71073	0.71073	0.71073
<b>Raumgruppe</b>	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>C2/c</i>
<b>a [Å]</b>	16.2517(13)	8.7328(7)	14.9400(12)
<b>b [Å]</b>	9.9103(8)	18.2946(13)	9.5316(7)
<b>c [Å]</b>	15.9296(13)	15.0617(12)	15.6173(12)
<b><math>\alpha</math> [°]</b>	90	90	90
<b><math>\beta</math> [°]</b>	117.954(3)	94.949(2)	99.8600(10)
<b><math>\gamma</math> [°]</b>	90	90	90
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	2266.3(3)	2397.3(3)	2191.1(3)
<b>Z</b>	4	4	4
<b>Berechnete Dichte [g cm<sup>-3</sup>]</b>	1.475	1.915	1.707
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	1.585	5.613	1.628
<b>Kristallgröße [mm<sup>3</sup>]</b>	0.25 x 0.15 x 0.08	0.28 x 0.25 x 0.16	0.29 x 0.22 x 0.18
<b>Beugungsbereich</b>	$2.50 \leq \theta \leq 26.03$	$1.76 \leq \theta \leq 26.01$	$2.546 \leq \theta \leq 26.11525$
<b>Gemessene Reflexe</b>	34979	10293	12030
<b>Unabhängige Reflexe</b>	2231	4629	2171
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	$R_1 = 0.0228$ $wR_2 = 0.0573$	$R_1 = 0.0273$ $wR_2 = 0.0700$	$R_1 = 0.0172$ $wR_2 = 0.0439$
<b>Restelektronendichte [e Å<sup>-3</sup>] max/min</b>	0.490 -0.406	1.035 -0.939	0.310 -0.435
<b>GOF</b>	1.061	1.140	0.938



Tab. 4: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Verbindungen 132, 137 und 138.

	132	138	137
<b>Empirische Formel</b>	$C_{17}H_{36}B_2Cl_4N_2O_5Rh_4Si_4$	$C_{22}H_{33}NiRBO_6Si_2W$	$C_{17}H_{33}BIrNOSi_2$
<b>Temperatur [K]</b>	153(2)	173(2)	101(2)
<b>Wellenlänge [Å]</b>	0.71073	0.71073	0.71073
<b>Raumgruppe</b>	Pbca	$P2_12_12_1$	$P2_1$
<b>a [Å]</b>	14.5097(12)	9.6402(10)	8.6070(2)
<b>b [Å]</b>	21.4616(18)	16.9494(18)	11.9484(3)
<b>c [Å]</b>	23.971(2)	17.7700(19)	10.9962(2)
<b><math>\alpha</math> [°]</b>	90	90	90
<b><math>\beta</math> [°]</b>	90	90	99.9350(10)
<b><math>\gamma</math> [°]</b>	90	90	90
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	7464.7(11)	2903.5(5)	1113.89(4)
<b>Z</b>	8	4	2
<b>Berechnete Dichte [g cm<sup>-3</sup>]</b>	1.844	1.946	1.570
<b>Absorptionskoeffizient [mm<sup>-1</sup>]</b>	2.180	8.654	6.104
<b>Kristallgröße [mm<sup>3</sup>]</b>	0.24 x 0.15 x 0.08	0.17 x 0.11 x 0.07	0.25 x 0.12 x 0.08
<b>Beugungsbereich</b>	$1.70 \leq \theta \leq 26.36$	$2.29 \leq \theta \leq 26.06$	$2.40 \leq \theta \leq 26.01$
<b>Gemessene Reflexe</b>	48883	32896	45792
<b>Unabhängige Reflexe</b>	7597	5722	4215
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	$R_1 = 0.0335$ $wR_2 = 0.0767$	$R_1 = 0.0178$ $wR_2 = 0.0406$	$R_1 = 0.0137$ $wR_2 = 0.0330$
<b>Restelektronendichte [e Å<sup>-3</sup>] max/min</b>	1.183 -0.489	0.774 -0.504	0.877 -0.459
<b>GOF</b>	1.026	1.089	1.053

Tab. 5: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Verbindungen **139**, **140** und **144**.

	<b>139</b>	<b>140</b>	<b>144</b>
<b>Empirische Formel</b>	$C_{22}H_{33}NiRBO_6Si_2Cr$	$C_{22}H_{33}BiRMoNO_6Si_2$	$C_{17}H_{28}BNNi_2OSi_2$
<b>Temperatur [K]</b>	173(2)	101(2)	100(2)
<b>Wellenlänge [Å]</b>	0.71073	0.71073	0.71073
<b>Raumgruppe</b>	Pna2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c
<b>a [Å]</b>	19.4542(14)	19.6374(7)	11.5599(3)
<b>b [Å]</b>	9.4739(7)	9.5138(3)	9.8362(3)
<b>c [Å]</b>	15.4475(11)	15.4409(5)	18.3035(5)
<b>α [°]</b>	90	90	90
<b>β [°]</b>	90	90	91.6920(10)
<b>γ [°]</b>	90	90	90
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	2847.1(4)	2884.77(17)	2080.30(10)
<b>Z</b>	4	4	1
<b>Berechnete Dichte</b> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.677	1.756	1.427
<b>Absorptionskoeffizient</b> [mm <sup>-1</sup> ]	5.169	5.160	1.929
<b>Kristallgröße [mm<sup>3</sup>]</b>	0.09 x 0.12 x 0.24	0.27 x 0.05 x 0.04	0.41 x 0.32 x 0.29
<b>Beugungsbereich</b>	2.39 ≤ θ ≤ 26.37	2.07 ≤ θ ≤ 26.02	1.76 ≤ θ ≤ 32.80
<b>Gemessene Reflexe</b>	24330	40019	72239
<b>Unabhängige Reflexe</b>	5841	5631	6266
<b>R-Werte</b> (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0318 wR <sub>2</sub> = 0.0694	R <sub>1</sub> = 0.0206 wR <sub>2</sub> = 0.0453	R <sub>1</sub> = 0.0539 wR <sub>2</sub> = 0.0557
<b>Restelektronendichte</b> [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	2.253 -0.780	0.798 -0.643	0.448 -0.361
<b>GOF</b>	1.147	1.089	1.047

Tab. 6: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Verbindung **153**.

	<b>153</b>
<b>Empirische Formel</b>	$C_{37}H_{66}OP_2Pt$
<b>Temperatur [K]</b>	100(2)
<b>Wellenlänge [<math>\text{\AA}</math>]</b>	0.71073
<b>Raumgruppe</b>	$C2/c$
<b>a [<math>\text{\AA}</math>]</b>	16.7337(12)
<b>b [<math>\text{\AA}</math>]</b>	9.1857(7)
<b>c [<math>\text{\AA}</math>]</b>	24.2468(17)
<b><math>\alpha</math> [<math>^\circ</math>]</b>	90
<b><math>\beta</math> [<math>^\circ</math>]</b>	109.375(3)
<b><math>\gamma</math> [<math>^\circ</math>]</b>	90
<b>V [<math>\text{\AA}^3</math>]</b>	3515.9(4)
<b>Z</b>	4
<b>Berechnete Dichte</b> [g cm $^{-3}$ ]	1.481
<b>Absorptionskoeffizient</b> [mm $^{-1}$ ]	4.109
<b>Kristallgröße [mm<math>^3</math>]</b>	0.07 x 0.17 x 0.27
<b>Beugungsbereich</b>	$1.78 \leq \theta \leq 32.75$
<b>Gemessene Reflexe</b>	96165
<b>Unabhängige Reflexe</b>	5214
<b>R-Werte</b> (alle Daten)	$R_1 = 0.0314$ $wR_2 = 0.0725$
<b>Restelektronendichte</b> [e $\text{\AA}^{-3}$ ] max/min	3.423 -2.977
<b>GOF</b>	1.130



## G Literaturverzeichnis

- [1] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399–9400.
- [2] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3010.
- [3] W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 533–542.
- [4] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 209–217.
- [5] E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1–32.
- [6] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104.
- [7] U. Schubert, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 136–144.
- [8] T. D. Tilley, *Chem. Org. Silicon Compd.* **1989**, *2*, 1415–1477.
- [9] C. Zybilla, H. Handwerker, H. Friedrich, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 229–281.
- [10] P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 271–279.
- [11] T. P. Fehlner in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, 1991, 287–307.
- [12] T. Lundström in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, 1994, 328–338.
- [13] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3509–3510.
- [14] M. P. Johnson, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 301–304.
- [15] H. Braunschweig, C. Kollann, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 839–842.
- [16] H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1618–1620.

- [17] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613–1614.
- [18] J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702–1709.
- [19] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 361–364.
- [20] P. Powell, H. Noth, *Chem. Comm.* **1966**, 637–638.
- [21] J. Grobe, R. Martin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 146–152.
- [22] M. R. S. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 913–916.
- [23] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761.
- [24] D. J. Mihalcik, 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.
- [25] I. R. Crossley, M. R. S. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Comm.* **2005**, 221–223.
- [26] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062–1064.
- [27] I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, *23*, 5656–5658.
- [28] I. R. Crossley, A. F. Hill, E. R. Humphrey, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 4083–4086.
- [29] G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 819–830.
- [30] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [31] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [32] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, *277*, 211–213.
- [33] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 136–143.
- [34] J. P. Collman, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *7*, 53–94.

- 
- [35] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 386–392.
- [36] M. F. Lappert, P. W. Lednor, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 345–399.
- [37] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 335–344.
- [38] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 139–144.
- [39] X. He, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1996**, *15*, 400–407.
- [40] A. Kerr, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Chem. Comm.* **1998**, 319–320.
- [41] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Dalton* **2000**, 4032–4037.
- [42] C. Dai, G. Stringer, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. C. Norman, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 273–275.
- [43] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [44] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [45] W. Clegg, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, E. G. Robins, A. J. Scott, F. E. S. Souza, G. Stringer, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 301–310.
- [46] J. F. Hartwig, S. R. De Gala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661–3662.
- [47] D. R. Lantero, S. L. Miller, J. Y. Cho, D. L. Ward, M. R. Smith, III, *Organometallics* **1999**, *18*, 235–247.
- [48] W. Clegg, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, F. E. S. Souza, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 183–192.
- [49] R. B. King, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 417–427.

- [50] D. A. Robertus, G. L. Geoffroy, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, 1982, 763-790.
- [51] J. F. Hartwig, K. M. Waltz, X. He, C. Muhoro in: W. Siebert (Ed.), *Advances in Boron Chemistry*, Hartnolls, Bodmin, 1997, 373-384.
- [52] K. M. Waltz, C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1999**, *18*, 3383–3393.
- [53] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523–1529.
- [54] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [55] H. Braunschweig, C. Kollann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [56] Z. Lu, C. H. Jun, S. R. De Gala, M. Sigalas, O. D. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Chem: Comm.* **1993**, 1877–1880.
- [57] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3851–3858.
- [58] D. L. Coombs, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 4213–4217.
- [59] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 356–360.
- [60] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- [61] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099–1101.
- [62] M. J. Bennett, W. A. G. Graham, R. A. Smith, R. P. Stewart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1684–1686.
- [63] D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 259–271.
- [64] A. A. Pasynskii, I. L. Eremenko, G. Z. Suleimanov, Y. Nuriev, I. P. Beletskaya, V. E. Shklover, Y. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 45–52.
- [65] U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Mueller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1079–1085.



- [66] H. Braunschweig, M. Koster, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2229–2231.
- [67] H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2582–2588.
- [68] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855.
- [69] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Cat.* **1998**, *5*, 63–73.
- [70] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [71] P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123.
- [72] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444–445.
- [73] H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroatom Chem.* **2005**, *16*, 566–571.
- [74] H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403.
- [75] H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192.
- [76] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [77] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1080–1090.
- [78] C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12113–12126.
- [79] C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249–276.
- [80] H. Braunschweig T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825–826.
- [81] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355.
- [82] P. Macchi A. Sironi, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 383–412.
- [83] U. Flierler, M. Burzler, D. Leusser, J. Henn, H. Ott, H. Braunschweig, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4321–4325.

- [84] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [85] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.
- [86] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.
- [87] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.
- [88] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Comm.* **2002**, 856–857.
- [89] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1660.
- [90] P. Bissinger, H. Braunschweig, F. Seeler, *Organometallics* **2007**, *26*, 4700–4701.
- [91] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [92] D. L. Kays, J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460.
- [93] S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118–6122.
- [94] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [95] G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950.
- [96] M. Shimoi, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223.
- [97] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [98] U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *55*, 261–286.

- 
- [99] S. D. Grumbine, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7884–7885.
- [100] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [101] H. Braunschweig, F. Seeler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [102] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [103] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [104] H. Braunschweig, M. Muller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298.
- [105] H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 163–167.
- [106] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 941–943.
- [107] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1822–1828.
- [108] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1359–1361.
- [109] R. Okamura, K. I. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772–4774.
- [110] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787.
- [111] H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071–8073.
- [112] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2289–2296.

- [113] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605–4610.
- [114] D. L. Kays, J. K. Day, S. Aldridge, R. W. Harrington, W. Clegg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3513–3516.
- [115] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [116] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218.
- [117] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [118] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164.
- [119] B. H. Edwards, R. D. Rogers, D. J. Sikora, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 416–426.
- [120] 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.
- [121] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5530–5534.
- [122] G. M. Diamond, M. L. H. Green, P. Mountford, N. M. Walker, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 417–422.
- [123] M. L. H. Green, N. M. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1865–1867.
- [124] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, R. Schmid, *Organometallics* **2005**, *24*, 3163–3171.
- [125] E. Colomer, R. J. P. Corriu, C. Marzin, A. Vioux, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 368–373.
- [126] W. Strohmeier F. J. Mueller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812–2821.
- [127] W. W. Brennessel, J. E. Ellis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 598–600.

- [128] R. K. Pomeroy, L. Vancea, H. P. Calhoun, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1508–1514.
- [129] W. S. Lee, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, 87–92.
- [130] M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3888–3897.
- [131] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [132] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Stuttgart, 1993.
- [133] K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2541–2547.
- [134] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069–1071.
- [135] K. H. Theopold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 464–475.
- [136] Sowohl die Struktur als auch die NMR-Spektren wurden von K. Radacki auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau mit der Stuttgart-RSC-Basis für Co und W berechnet.
- [137] W. P. Weiner, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3922–3929.
- [138] W. I. Bailey, Jr., D. M. Collins, F. A. Cotton, J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, 373–381.
- [139] W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 245–251.
- [140] H. Braunschweig, K. Götz, M. Kaupp, D. Stalke, submitted to *Chemistry*.
- [141] S. A. Firth, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 273–280.
- [142] C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, R. K. Hayashi, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1138–1144.
- [143] N. E. Schore, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 301–316.
- [144] L. Hofmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 141–155.
- [145] H. M. B. Z. M. Hesse, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **1995**, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.
- [146] A. J. Lees, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 1–11.

- [147] N. Dunwoody, S. S. Sun, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4442–4451.
- [148] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Stuttgart, 1993.
- [149] W. A. Herrmann, C. Krueger, R. Goddard, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 73–89.
- [150] J. V. Barkley, B. T. Heaton, C. Jacob, R. Mageswaran, J. T. Sampanthar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 697–701.
- [151] L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1762–1762.
- [152] C. W. Lange, M. Foldeaki, V. I. Nevodchikov, K. Cherkasov, G. A. Abakumov, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4220–4222.
- [153] J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3723–3725.
- [154] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722.
- [155] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 930–936.
- [156] D. A. Ortmann, B. Weberndoerfer, K. Ilg, M. Laubender, H. Werner, *Organometallics* **2002**, *21*, 2369–2381.
- [157] D. Adhikari, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Chem. Com.* **2007**, 4489–4491.
- [158] J. D. Rose, F. S. Statham, *J. Chem. Soc.* **1950**, 69–70.
- [159] W. Uhl, S. Melle, G. Frenking, M. Hartmann, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 750–755.
- [160] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1725–1731.
- [161] M. Colling, Dissertation, Universität Aachen, 2002.
- [162] T. Madach, K. Fischer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3235–3244.
- [163] D. N. Akbayeva O. J. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1429–1430.
- [164] O. Demircan, S. Ozkar, D. Ulku, L. T. Yildirim, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 68–74.

- [165] A. Immirzi, A. Musco, B. E. Mann, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 21, L37–L38.
- [166] A. Albinati, G. Carturan, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 16, L3–L4.
- [167] Z. Rappoport, J. Kaspi, *J. Amer. Chem. Soc.* **1974**, 96, 586–588.
- [168] J. G. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1287–1289.
- [169] W. W. Brennessel, J. E. Ellis, *Angew Chem Int Ed Engl* **2007**, 46, 598–600.
- [170] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, 1983, 729–733.
- [171] J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *Inorg. Syn.* **1966**, 8, 211–214.
- [172] R. G. Ball, W. A. G. Graham, D. M. Heinekey, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, B. M. Mattson, S. T. Michel, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2023–2025.
- [173] T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 116–119.