





# Synthese und Eigenschaften neuartiger Di-, Tri- und Tetrametalloboridokomplexe

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Sebastian Östreicher

aus Schwäbisch Hall

Würzburg 2012



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

12.09.2012

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

- 1. Prüfer:** Prof. Dr. Holger Braunschweig
- 2. Prüfer:** Prof. Dr. Maik Finze
- 3. Prüfer:** Prof. Dr. Jürgen Seibel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 16.11.2012

Doktorurkunde ausgehändigt am

.....



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 2009 bis Juni 2012 im Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



# Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

*„Synthese und Eigenschaften neuartiger Di-, Tri- und Tetrametalloboridokomplexe“*

selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

---

Unterschrift  
(Vor- und Zuname)



Auszüge dieser Dissertation wurden in den im Folgenden aufgezählten Artikeln veröffentlicht.

- H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Müller, S. Östreicher:  
*A Trimetallic Boride Complex with an Unprecedented Type of Fluxional Gold-Boron Bonding*  
*Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9916–9919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9735–9738.
- H. Braunschweig, K. Kraft, S. Östreicher, K. Radacki, F. Seeler:  
*Neutral and anionic transition metal-base stabilized metalloborylene complexes*  
*Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10635–10637.
- H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, S. Östreicher, K. Radacki:  
*Planar Four-Coordinate Boron: A Single, Flat Boron Atom as a Ligand for Four Metals*  
*Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2225–2228; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2183–2186.



# DANKSAGUNG

Ich möchte zuallererst natürlich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig für das in mich gesetzte Vertrauen, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und seine ständige Hilfsbereitschaft während meiner Zeit im AK Braunschweig danken. Außerdem bin ich ihm sehr dankbar für die Möglichkeit, an zahlreichen Konferenzen teilzunehmen und dabei buchstäblich um die ganze Welt zu reisen.

Mein ebenso großer Dank gilt meinen Arbeitskollegen für die beinahe familiäre Arbeitsatmosphäre und die belebten - nicht immer ausschließlich wissenschaftlichen - Diskussionen in den Mittags- und Kaffeepausen sowie für einige legendäre Feierabende. Besonders erwähnenswert sind darunter Dr. Rian Dewhurst, Katharina Wagner, Bettina Lust und Christine Werner die meinen Marotten und meinem seltsamen Musikgeschmack am unmittelbarsten ausgesetzt waren und dabei eine erstaunliche Geduld unter Beweis stellten. Eva Siedler, Daniela Gamon und Stefanie Bertsch möchte ich herzlich für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken und ohne die „außerplanmäßigen“ Röntgenstrukturmessungen von Herrn Thomas Kramer im letzten halben Jahr, stünde wohl eine andere Jahreszahl auf der Titelseite. Für die übrigen nicht minder wichtigen Röntgenstrukturanalysen bedanke ich mich hiermit herzlich bei Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Katharina Kraft, Dr. Katrin Gruß, Alexander Damme und Peter Brenner. Die quantenchemischen Rechnungen, die einen nicht unerheblichen Beitrag zu dieser Arbeit lieferten, wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Martin Kaupp, Dr. Alfredo Vargas und Dr. Robert Müller angefertigt denen ich an dieser Stelle für ihre Hilfe danken möchte.

In den letzten 18 Monaten meiner Promotion wurde ich außerdem tatkräftig von Bettina Lust und Christine Werner unterstützt denen ich dafür nochmals danken will.

Weiterhin bedanke ich mich bei Kai Hammond, Sascha Stellwag-Konertz, Alfred Scherzer, Michael Ramold, Manfred Reinhard, Alois Ruf und Wolfgang Obert für die technische Unterstützung, bei Berthold Fertig für Glasbläserarbeiten aller Art, bei Sabine Timmroth, Birgit Vogel-Zepke, und Cornelia Walter für sämtliche organisatorische Tätigkeiten, bei Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Louise Schäfer und Dr. Carsten Kollann für den NMR-Service sowie für die Hilfe beim Auswerten von Spektren und bei Liselotte Michels und Sabine Timmroth für sämtliche Elementaranalysen.

Mein besonderer Dank gilt außerdem meinen Eltern, meiner Schwester und meiner Freundin Sabine für die moralische und emotionale Unterstützung während des Studiums, der Promotion und vorher in schwereren Zeiten.

Abschließend danke ich dem deutschen akademischen Austauschdienst (DAAD) für die Bereitstellung eines Reisestipendiums und dem European Research Council (ERC) für die finanzielle Unterstützung in der zweiten Hälfte meiner Promotion.



# ABKÜRZUNGEN

2e2c	=	zwei-Elektronen-zwei-Zentren
Å	=	Ångström = $10^{-10}$ m
Ar	=	Aryl
Ar <sup>F</sup>	=	3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<i>t</i> Bu	=	tert-Butyl, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
br	=	breit
<i>n</i> Bu	=	Butyl, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
bzw.	=	beziehungsweise
cal	=	Kalorien
Cat	=	Catecholato, 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
CHN	=	Elementaranalyse
cm	=	Zentimeter
Cp	=	Cyclopentadienyl, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
Cp'	=	Methylcyclopentadienyl, C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienyl, C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>
Cy	=	Cyclohexyl, C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
d	=	(NMR) Dublett
Dip	=	Di( <i>isopropyl</i> )phenyl (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
DME	=	1,2-Dimethoxyethan, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
DMSO	=	Dimethylsulfoxid, Me <sub>2</sub> SO
dppe	=	Bis(diphenylphosphino)ethan, Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub>
E	=	Hauptgruppenelement
Et	=	Ethyl, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
etc.	=	<i>et cetera</i> , und so weiter

engl.	=	aus dem Englischen
evtl.	=	eventuell
Fc	=	Ferrocenyl, $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}$
FWHM	=	Full Width at Half Maximum, Halbwertsbreite
g	=	Gramm
h	=	Stunden
Hz	=	Hertz
iPr	=	Isopropyl, $\text{C}_3\text{H}_7$
IR	=	Infrarot
J	=	Joule
<i>J</i>	=	(NMR) Kopplungskonstante
K	=	Kelvin
k	=	Kilo
kat.	=	katalytisch
konz.	=	konzentriert
LDBB	=	Lithiumditertbutylbiphenyl, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Li}$
m	=	(NMR) Multiplett
Me	=	Methyl, $\text{CH}_3$
Mes	=	Mesityl, $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$
min	=	Minuten
mL	=	Milliliter
mmol	=	Millimol
$\mu\text{mol}$	=	Mikromol
mt	=	2-Sulfanyl-1-methylimidazol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$
<i>n</i> Pr	=	Propyl $\text{C}_3\text{H}_7$
NHC	=	N-heterocyclisches Carben
NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance, Kernmagnetische Resonanz
Ph	=	Phenyl, $\text{C}_6\text{H}_5$

Pin	=	Pinacolato, 1,2-C <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
ppm	=	parts per million, 10 <sup>-6</sup>
pm	=	Picometer
q	=	(NMR) Quartett
s	=	(NMR) Singulett
SET	=	Single-Electron-Transfer, Einelektronentransfer
t	=	(NMR)Triplet
THF	=	Tetrahydrofuran, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Tol	=	Toluyl
usw.	=	und so weiter
vgl.	=	vergleiche
z.B.	=	zum Beispiel
δ	=	chemische Verschiebung (in ppm)
$\tilde{\nu}$	=	Wellenzahl
X	=	Halogen



# INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung .....	1
1.1.	Übergangsmetallverbindungen des Bors .....	1
1.1.1.	Übergangsmetallborankomplexe.....	2
1.1.2.	Übergangsmetallborylkomplexe .....	4
1.1.3.	Übergangsmetallborylen- und boridokomplexe.....	9
1.2.	Borylanionen .....	15
1.3.	Boryllithium: Synthese und Eigenschaften .....	18
1.3.1.	Reaktivität von Boryllithium.....	20
1.3.2.	Mechanistische Untersuchungen.....	24
1.4.	Borylmagnesium.....	26
1.5.	Ein Basenstabilisiertes $\pi$ -Borylanion.....	28
1.6.	Ein unsubstituiertes NHC-Borylanion.....	30
1.7.	Ein anionischer Dimetalloboridokomplex.....	31
2.	Zielsetzung .....	34
3.	Ergebnisse und Diskussion.....	35
3.1.	Reaktivität von <b>36</b> gegenüber Hauptgruppenelementverbindungen .....	35
3.2.	Umsetzungen mit Komplexen der Gruppe-11 Metalle.....	41
3.3.	Ein basenstabilisierter, anionischer boridokomplex .....	52
3.4.	Planare vierfach koordinierte Boridokomplexe.....	57
4.	Zusammenfassung .....	65
5.	Summary .....	70
6.	Experimentalteil .....	76
6.1.	Arbeitstechnik und Analytik.....	76
6.2.	Ausgangsverbindungen .....	77
6.3.	Umsetzungen von <b>36a</b> mit Hauptgruppenelementverbindungen .....	78
6.3.1.	Umsetzung von <b>36a</b> mit $\text{Me}_3\text{GeCl}$ .....	78

6.3.2.	Umsetzung von <b>36a</b> mit Me <sub>3</sub> SnCl.....	79
6.3.3.	Umsetzung von <b>36a</b> mit Ph <sub>3</sub> GeCl .....	80
6.3.4.	Umsetzung von <b>36a</b> mit Ph <sub>3</sub> SnCl.....	80
6.3.5.	Umsetzung von <b>36a</b> mit Ph <sub>3</sub> PbCl.....	81
6.3.6.	Umsetzung von <b>36a</b> mit B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> .....	82
6.3.7.	Umsetzung von <b>36a</b> mit Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> .....	82
6.3.8.	Umsetzung von <b>36a</b> mit PPh <sub>3</sub> Cl.....	82
6.3.9.	Umsetzung von <b>36a</b> mit weißem Phosphor.....	82
6.3.10.	Umsetzung von <b>36a</b> mit grauem Selen.....	83
6.3.11.	Umsetzung von <b>36a</b> mit elementarem Schwefel .....	83
6.3.12.	Umsetzung von <b>36a</b> mit Catechol .....	83
6.3.13.	Umsetzung von <b>36a</b> mit Triethylammoniumchlorid .....	83
6.4.	Reaktionen mit Komplexen der Gruppe-11 Metalle .....	84
6.4.1.	Umsetzung von <b>36b</b> mit [ITolAuCl].....	84
6.4.2.	Umsetzung von <b>36a</b> mit [ITolAgCl] .....	84
6.4.3.	Umsetzung von <b>36a</b> mit [ITolCuCl] .....	85
6.4.4.	Umsetzung von <b>36a</b> mit [PPh <sub>3</sub> AuCl] .....	86
6.5.	Versuche zum Austausch der Carbonyl-liganden von <b>36a</b> und <b>26a</b> .....	87
6.5.1.	Photolytische reaktionen von <b>36a</b> mit dppe .....	87
6.5.2.	Thermische reaktionen von <b>36a</b> mit dppe .....	87
6.5.3.	Thermische reaktion von <b>36a</b> mit PMe <sub>3</sub> .....	88
6.5.4.	Photolytische reaktion von <b>34</b> mit dppe .....	88
6.5.5.	Thermische reaktion von <b>34a</b> mit dppe.....	88
6.6.	Umsetzung von <b>36a</b> mit [Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] zur Synthese von <b>61</b> .....	89
6.7.	Untersuchungen zur Reaktivität von <b>61</b> .....	90
6.7.1.	Umsetzung von <b>61</b> mit Methyljodid.....	90
6.7.2.	Umsetzung von <b>61</b> mit Me <sub>3</sub> GeCl .....	90
6.7.3.	Umsetzung von <b>61</b> mit Me <sub>3</sub> SnCl.....	90

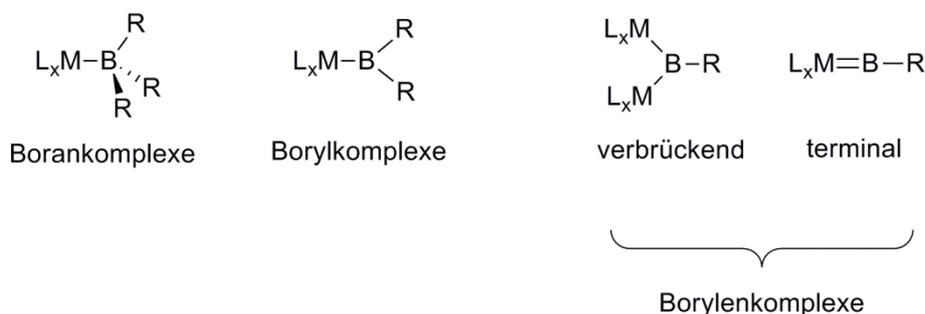
6.7.4.	Umsetzung von <b>61</b> mit Ph <sub>3</sub> SnCl.....	90
6.7.5.	Umsetzung von <b>61</b> mit Me <sub>3</sub> PbCl.....	91
6.7.6.	Versuch der Umsetzung von <b>61</b> mit einem weiteren Äquivalent [Pt(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ...	91
6.7.7.	Umsetzung von <b>61</b> mit [ITolAuCl] .....	91
6.7.8.	Umsetzung von <b>61</b> mit [ITolCuCl] .....	92
6.7.9.	Umsetzung von <b>61</b> mit [Ph <sub>3</sub> PAuCl] .....	93
7.	Anhang .....	94
7.1.	Kristallstrukturanalyse.....	94
7.2.	Quantenchemische Berechnungen.....	98
7.3.	Nummerierte Verbindungen .....	99
7.4.	Literaturverzeichnis .....	106



# 1. EINLEITUNG

## 1.1. ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN DES BORS

Seit Ende der 1990er Jahre werden Bor-Übergangsmetallverbindungen mit elektronenpräzisen zwei-Zentren-zwei-Elektronen- (2c2e-) Bindungen nach der Koordinationszahl des Boratoms sowie der Anzahl der Metall–Borbindungen entsprechend **Schema 1** klassifiziert.<sup>[1]</sup>



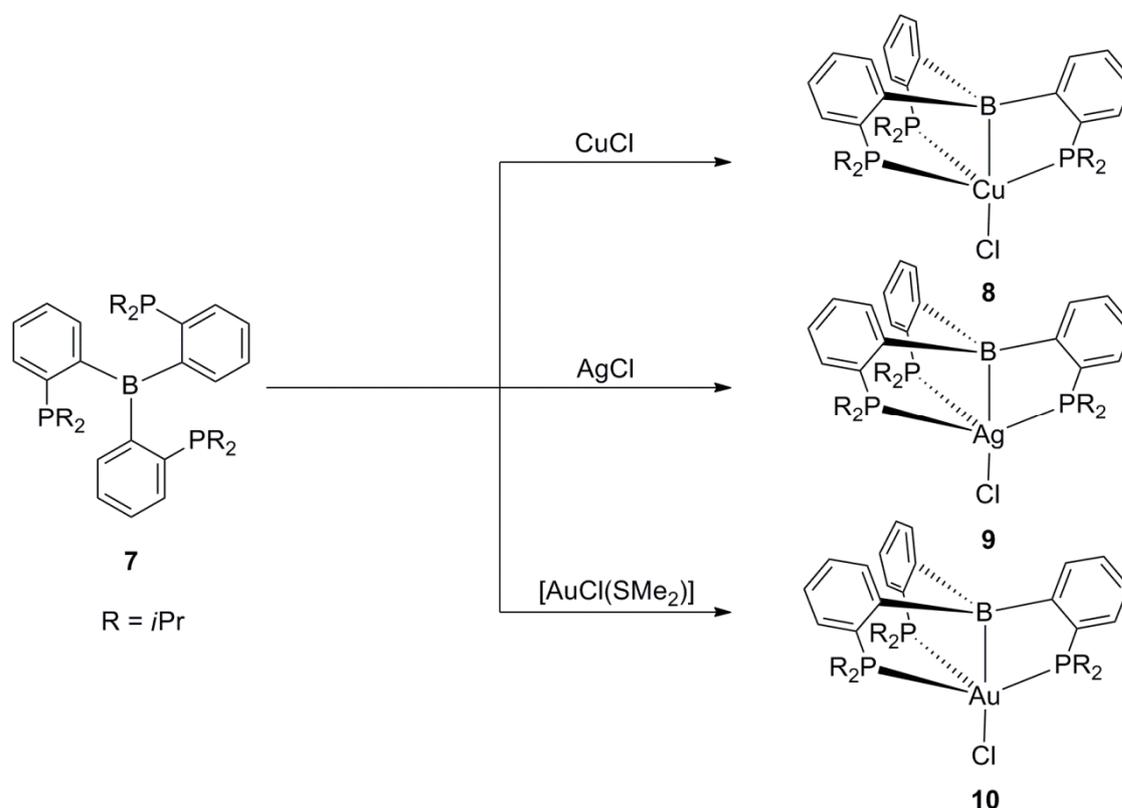
**Schema 1:** Boran-, Boryl- und Borylenkomplexe.

Elektronenpräzise Verbindungen dieser Art waren für die benachbarten Elemente Kohlenstoff<sup>[2-4]</sup> und Silizium<sup>[5-8]</sup> sowie für die schwereren Gruppe-13 Elemente<sup>[9]</sup> schon seit längerer Zeit bekannt und gründlich erforscht. Der strukturelle Beweis für entsprechende Borverbindungen konnte allerdings erst im Jahre 1990 mit der Synthese von  $[\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3(\text{BRR}')](\text{BRR}' = \text{HB}(\text{CMe}_2\text{CHMe}_2), \text{B}(9\text{-BBN}))$  durch Baker *et al.*<sup>[10]</sup> und von  $[\text{IrHCl}(\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]$  durch Merola *et al.*<sup>[11]</sup> erbracht werden. Seitdem hat sich die Zahl dieser Verbindungen erheblich vergrößert und wurde um neue Koordinationsmodi des Bors erweitert. Erwähnenswert in diesem Zusammenhang sind vor allem neuartige Boridoverbindungen, die ein Boratom in der Koordinationssphäre von zwei oder drei Metallen aufweisen, das keinerlei andere Substituenten trägt (**Schema 2**).<sup>[12]</sup>



aufgeführten Boratrane stellt dabei das Iridiumboratran **4** dar:<sup>[17]</sup> Hier sind nur zwei der drei Methylimidazolsubstituenten ans Zentralmetall koordiniert. Die Bor–Metallbindung in **4** ist auch ohne den starren Koordinationskäfig der drei Methylimidazoleinheiten beständig und liefert damit einen Hinweis auf die relativ große Stabilität der Bor–Metall Wechselwirkung in Boratranen.<sup>[12]</sup>

Durch Umsetzung des Triarylborans **7** mit CuCl, AgCl bzw. [AuCl(SMe<sub>2</sub>)] konnten 2008 auch Boratrane der Münzmetalle (**8-10**) isoliert und charakterisiert werden (**Schema 4**).<sup>[18]</sup>

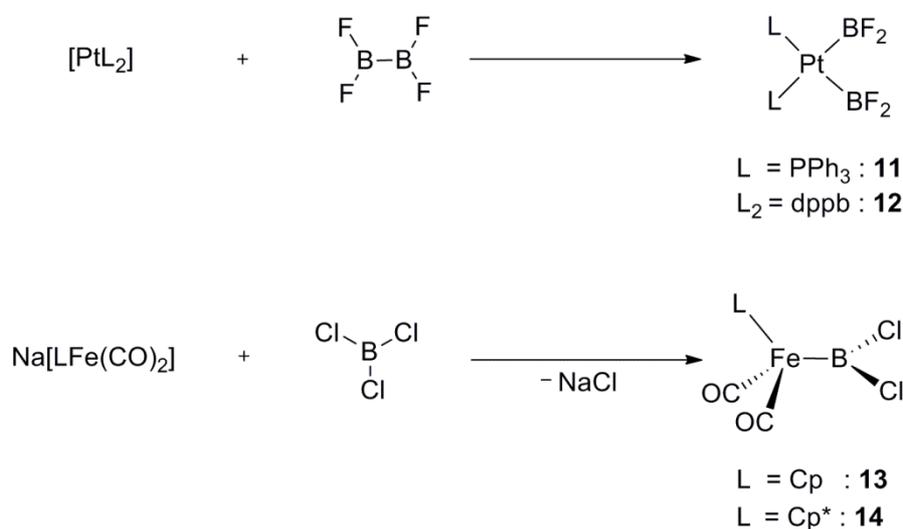


**Schema 4:** Synthese der Münzmetallboratrane **8-10**.

Aufgrund ihrer dativen Wechselwirkung zwischen einem Übergangsmetall und einem  $\sigma$ -gebundenem Borylliganden ( $L_yM \rightarrow B(R_2)M'L_x$ ) können auch verbrückte Übergangsmetallborylverbindungen zu den Boranen gezählt werden. Ihre Zahl ist jedoch bisher auf wenige Verbindungen beschränkt.<sup>[19-21]</sup>

## 1.1.2. ÜBERGANGSMETALLBORYLKOMPLEXE

Die häufigsten Vertreter von Übergangsmetallkomplexen mit nur einem Borliganden am Metall sind Borylkomplexe. Ihre Darstellung kann bis auf einzelne Ausnahmen durch eine Salzeliminierungsreaktion zwischen anionischen Übergangsmetallkomplexen und Halogenboranen oder durch oxidative Addition einer B–H, B–B oder B–E (E = Hauptgruppenelement) Bindung an ein niedervalentes Übergangsmetallzentrum erfolgen.<sup>[12]</sup> Beispiele für oxidative Insertionsreaktionen sind die Synthesen der Platin(bis)difluorborylkomplexe **11** und **12**,<sup>[22]</sup> die Bildung der Eisendichlorborylkomplexe **13** und **14** erfolgt hingegen über eine Salzeliminierungsreaktion (**Schema 5**).<sup>[23-24]</sup>

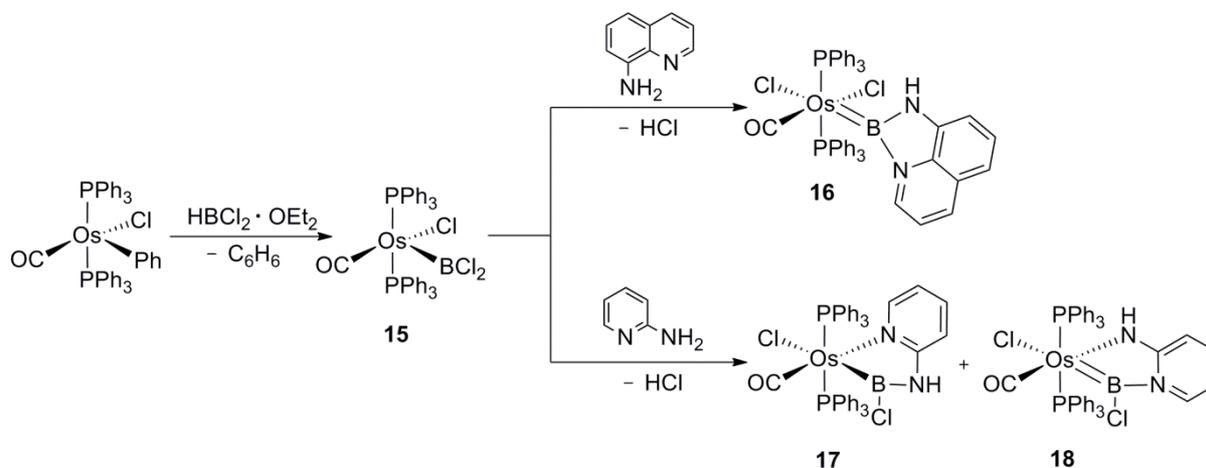


**Schema 5:** Synthese der Borylkomplexe **11-14** durch oxidative Addition (oben) bzw. Salzeliminierung (unten).

Die Fe–B Bindung in **13** ist mit 194.2(3) pm eine der kürzesten, die für Eisenhalb-sandwichborylkomplexe bekannt ist, was in DFT-Untersuchungen einer Fe–B  $\pi$ -Rückbindung durch eine Überlappung des HOMO-2 des Eisenkomplexfragments mit dem unbesetzten p-Orbital des Bors zugeschrieben wurde.<sup>[25]</sup>

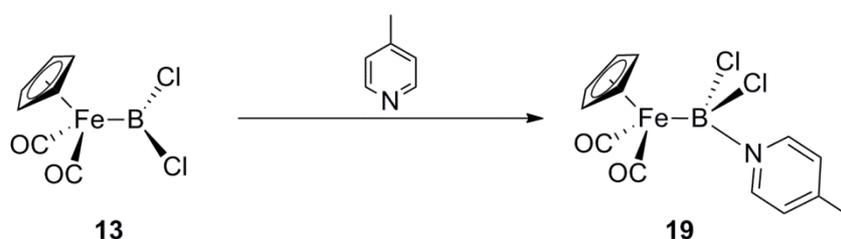
Während bei Difluorborylkomplexen aufgrund der hohen Stabilität der B–F Bindung keine Substitutionsreaktionen am Bor beobachtet werden, erfolgen solche Reaktionen an Dichlorborylkomplexen bereitwillig, wofür der Osmiumchlorborylkomplex **15** ein gutes Beispiel darstellt.<sup>[26]</sup> So führte die Umsetzung von **15** mit 8-Aminoquinolin zum ersten bekannten basenstabilisierten Metalloborylen **16** durch Substitution beider Chloratome am

Bor<sup>[26]</sup> während die Reaktion mit 2-Aminopyridin ein Produktgemisch aus **17** und **18** ergibt (**Schema 6**).<sup>[27]</sup>



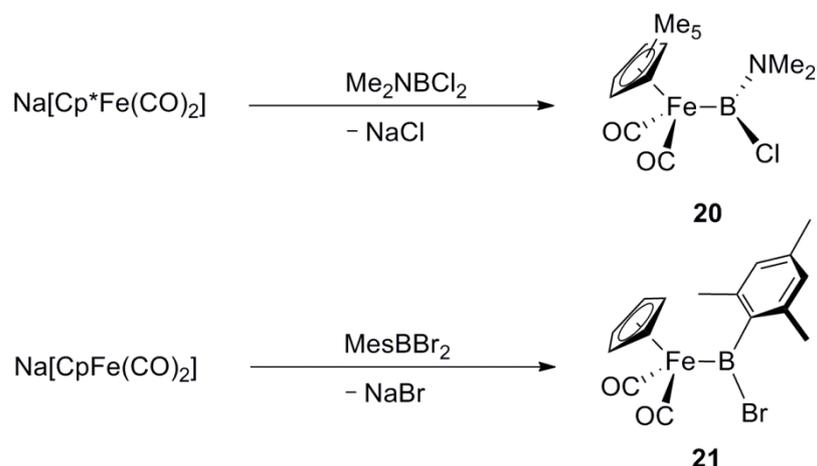
**Schema 6:** Synthese und Reaktivität von **15**.

Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von **13** mit 4-Methylpyridin nicht zu einer Substitutionsreaktion am Bor, sondern ergibt den ersten auf diese Weise dargestellten basenstabilisierten Metallborylkomplex **19** (**Schema 7**).<sup>[24]</sup>



**Schema 7:** Darstellung von **19**.

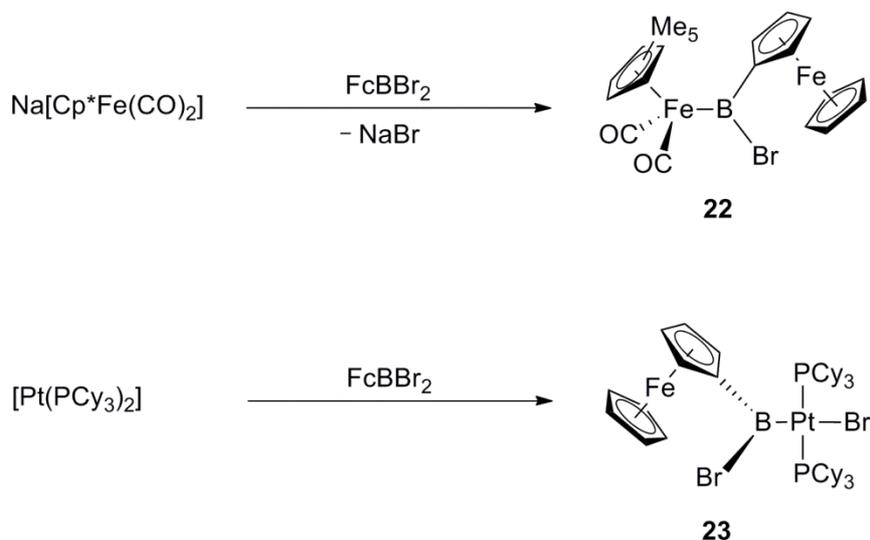
Die oben genannten Dihalogoborylkomplexe machen nur einen kleinen Teil der bekannten Borylkomplexe aus. Weitaus häufiger sind Borylkomplexe, die auch oder ausschließlich andere Substituenten am Boratom tragen. So konnte eine ganze Reihe Amino- und Aryl(halogen)borylkomplexe durch Salzeliminierungsreaktionen aus  $\text{Na}[\text{L}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  ( $\text{L} = \text{Cp}$ ,  $\text{Cp}'$ ,  $\text{Cp}^*$ ) und entsprechenden Boranen dargestellt werden.<sup>[28-30]</sup> Als Beispiele sollen hier kurz die Amino(halogen)borylverbindung **20**<sup>[28]</sup> und der Mesityl(halogen)borylkomplex **21**<sup>[30]</sup> diskutiert werden (**Schema 8**).



**Schema 8:** Synthese der Amino- bzw. Aryl(halogen)borylkomplexe **20** und **21**.

Die relativ lange Fe—B Bindung in **20** (202.7(5) pm) und die Carbonylstreckschwingungen ( $\tilde{\nu} = 1988, 1928 \text{ cm}^{-1}$ ) bei relativ niedrigen Wellenzahlen deuten auf eine recht schwache Fe—B  $\pi$ -Rückbindung hin. Aufgrund der starken  $\pi$ -Donation der Aminogruppe finden am Boratom von **20** wie auch bei den anderen Aminoborylenverbindungen keine Substitutionsreaktionen statt.<sup>[12]</sup> Im Gegensatz dazu unterliegen Aryl(halogen)boryleinheiten mit einer Mesitylgruppe am Bor solchen Reaktionen bereitwillig, da die Mesitylgruppe zwar eine gewisse sterische Abschirmung bewirkt, jedoch kaum zur elektronischen Stabilisierung beiträgt. Für **21** sind beispielsweise zahlreiche nucleophile Substitutionsreaktionen unter anderem mit  $\text{NaSPh}$ ,  $\text{KOtBu}$ <sup>[31]</sup> oder  $\text{Na}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$ <sup>[32]</sup> bekannt.

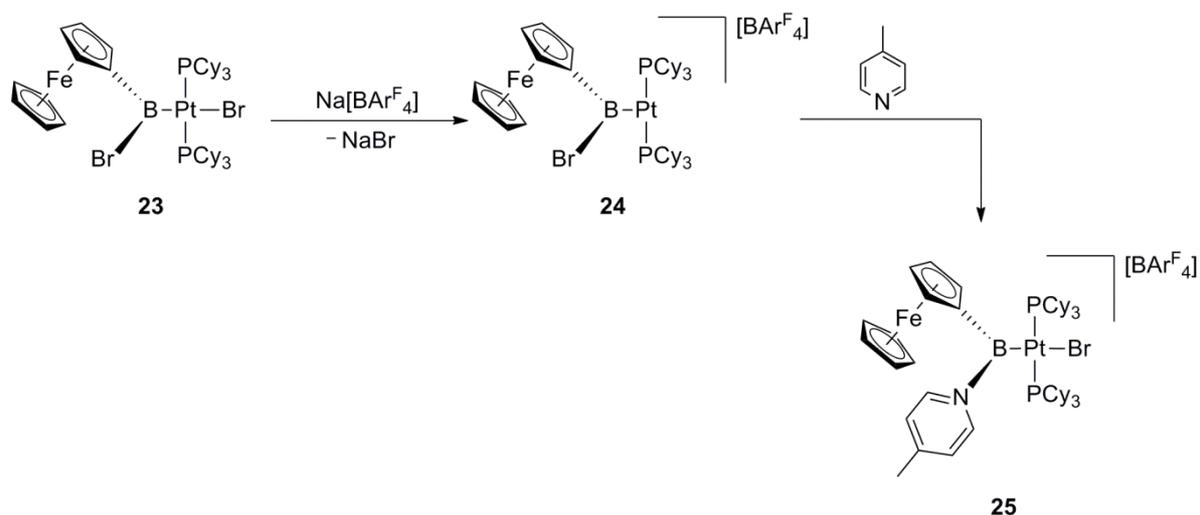
Unter den Aryl(halogen)borylkomplexen nehmen Ferrocenylborylkomplexe eine gewisse Sonderstellung ein: Statt eines klassischen Arylsubstituenten trägt das Boratom hier einen Ferrocenylrest. Die Darstellung von Ferrocenylborylverbindungen kann sowohl durch Salzeliminierung als auch durch oxidative Insertion mit  $\text{FcBBr}_2$  (Fc = Ferrocenyl) erfolgen (**Schema 9**).<sup>[33]</sup>



**Schema 9:** Darstellung von Ferrocenylboranen am Beispiel von **22** (Salzeliminierung) und **23** (oxidative Insertion).

Ein strukturelles Merkmal von  $\text{FcBBr}_2$  ist die Abwinklung der  $\text{BBr}_2$  Einheit aus der Ebene des Cp-Rings hin zum Eisenzentrum. Der daraus resultierende Kippwinkel  $\alpha$  ist definiert als die Abweichung des Winkels zwischen dem Cp-Centroiden, dem *ipso*-Kohlenstoffatom und dem Boratom von  $180^\circ$ . Ursachen für dieses Strukturmotiv wurden unter anderem in den Wechselwirkungen des formal leeren p-Orbitals am Boratom mit d-Orbitalen des Fc-Eisenzentrums gefunden.<sup>[34-35]</sup> Der vergleichsweise kleine Kippwinkel  $\alpha$  in **22** ( $8.0^\circ$ ) deutet auf eine teilweise elektronische Absättigung des Bors durch eine schwache Fe–B  $\pi$ -Rückbindung hin.<sup>[33]</sup> Die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebung liegt bei **22** ( $\sigma = 103$  ppm) im gleichen Bereich wie bei **21** ( $\sigma = 111$  ppm) und auch im IR-Spektrum sind nur geringe Unterschiede bei den Signalen der Carbonylbanden festzustellen. (**21**:  $2016\text{ cm}^{-1}$ ,  $1926\text{ cm}^{-1}$ ; **22**:  $2021\text{ cm}^{-1}$ ,  $1958\text{ cm}^{-1}$ ). Die Fe–B Bindungslänge ist in **22** ( $198.5(3)$  pm) im Vergleich zu **21** ( $196.4(5)$  pm) allerdings geringfügig verlängert. Der (Ferrocenylboryl)platinkomplex **23** kann durch oxidative Insertion von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  in die B–Br Bindung von  $\text{FcBBr}_2$  dargestellt werden und weist eine planare Geometrie auf.<sup>[33]</sup> Die Borylgruppe ist nahezu orthogonal zum Rest des Moleküls angeordnet, was eine maximale Überlappung des leeren p-Orbitals am Bor mit dem  $d_{xy}$ -Orbital des Platinatoms ermöglicht. In der Tat weisen eine relative kurze B–Pt Bindung ( $199.63(34)$  pm) und eine nicht vorhandene Abwinklung des Ferrocenylsubstituenten ( $\alpha = 0^\circ$ ) auf eine beträchtliche Pt–B  $\pi$ -Rückbindung in **23** hin.<sup>[12]</sup> Die relativ lange Br–Pt Bindung ( $281.83(8)$  pm) ist ein weiterer Beweis für die  $\sigma$ -

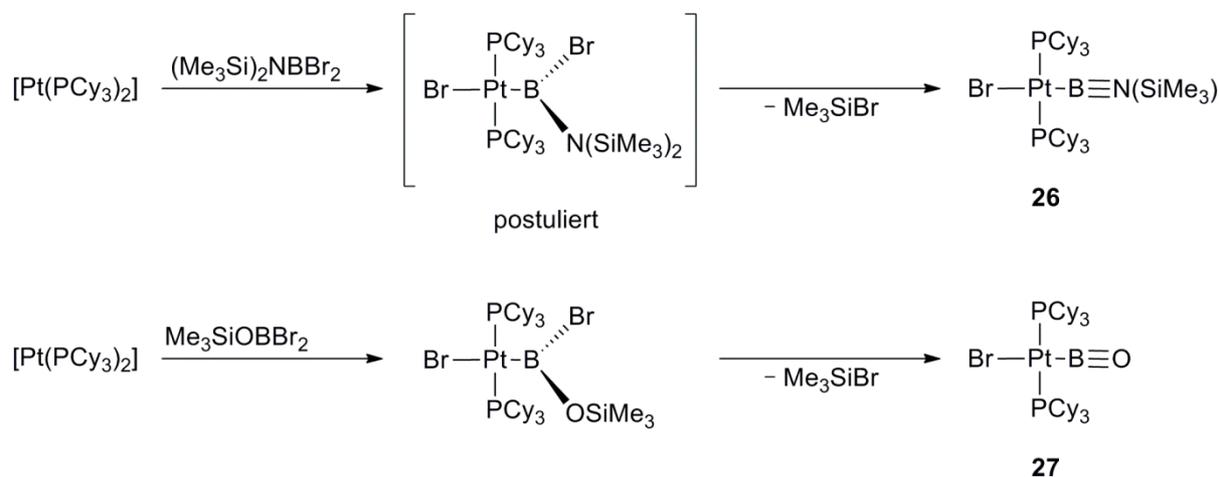
Donoreigenschaften und den großen *trans*-Einfluss des Borylliganden, der bereits aus strukturellen und theoretischen Untersuchungen bekannt war.<sup>[36-38]</sup> Im Falle von **23** ist daher eine Bromidabspaltung durch Umsetzung mit Na[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] möglich (**Schema 10**).<sup>[39]</sup>



**Schema 10:** Synthese von **24** und **25**.

Das erhaltene T-förmige Platinborylkation **24** weist trotz seines ungesättigten und hochgradig Lewis-aciden Pt-Zentrums weder Wechselwirkungen mit Solvensmolekülen noch agostische Wechselwirkungen mit den Wasserstoffatomen der PCy<sub>3</sub> Liganden auf. Quantenchemische Untersuchungen machen auch hierfür den großen *trans*-Einfluss der Borylgruppe verantwortlich.<sup>[40]</sup> In Übereinstimmung damit erfolgt die Reaktion von **24** mit 4-Methylpyridin nicht am Pt-Zentrum, sondern es findet eine Substitutionsreaktion am Boratom mit anschließender Migration der Bromidabgangsgruppe an das Platinzentrum statt.<sup>[39]</sup>

Bei der Umsetzung von [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NBBr<sub>2</sub> kann nicht wie erwartet die Bildung eines Silyl(brom)borylkomplexes beobachtet werden. Stattdessen wurde von Braunschweig *et al.* auf diese Weise im Jahr 2006 der Iminoborylkomplex **26** erhalten.<sup>[41]</sup> Allerdings wurde ein Silyl(brom)borylkomplex von den Autoren als Zwischenstufe postuliert, eine Annahme die vier Jahre später durch die bemerkenswerte Synthese des Oxoborylkomplexes **27** aus einer isolierbaren Oxo(brom)boryl Vorstufe, ebenfalls durch Braunschweig *et al.* untermauert wurde (**Schema 11**).<sup>[42]</sup>

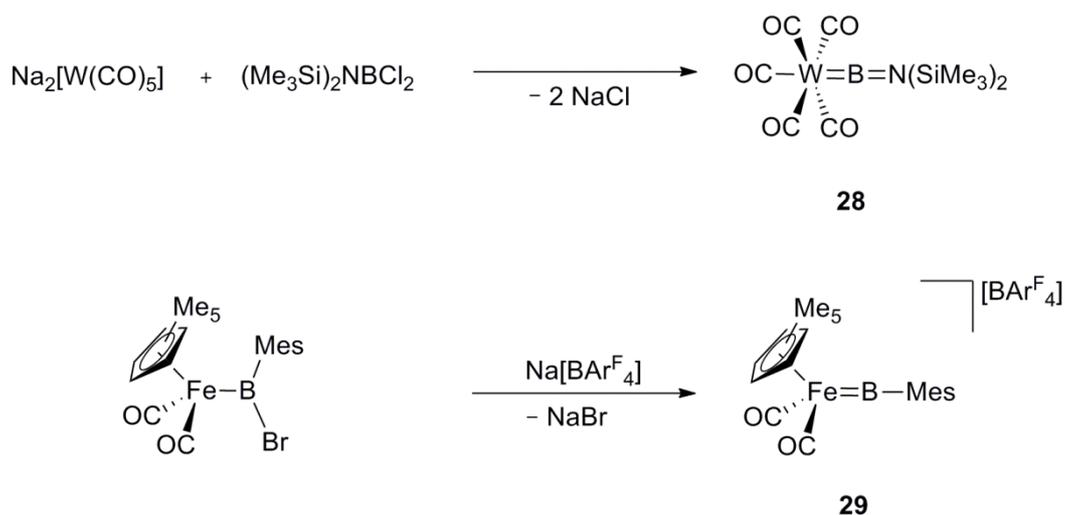


**Schema 11:** Synthese von **26** und **27**.

### 1.1.3. ÜBERGANGSMETALLBORYLEN- UND BORIDOKOMPLEXE

Bevor es gelang, Borylene durch Übergangsmetallkoordination zu stabilisieren, waren lediglich eine kleine Zahl „freier“ Borylene bekannt, die ausschließlich unter extremen Bedingungen erhalten und strukturell nur durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnten.<sup>[43-44]</sup> Die thermodynamische Stabilität von Metalloborylenkomplexen wurde in DFT Untersuchungen durch im Vergleich zu Carbonylliganden bessere  $\sigma$ -Donoreigenschaften und ähnlich gute  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des Borylenliganden begründet. Allerdings wurde aufgrund des Missverhältnisses zwischen stark verbesserten  $\sigma$ -Donoreigenschaften und  $\pi$ -Acidität eine positive Partiaalladung am Boratom vorausgesagt, die es anfällig für nucleophile Angriffe macht und durch sterisch anspruchsvolle, elektronenschiebende Substituenten am Bor ausgeglichen werden muss.<sup>[12, 45]</sup>

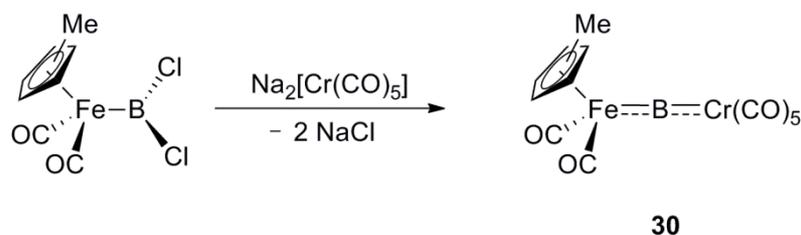
Die Synthese von Übergangsmetallborylenkomplexen kann beispielsweise durch doppelte Salzeliminierung aus Dihalogenboranen und dianionischen Übergangsmetallaten oder durch Halogenidabstraktion aus Halogenborylkomplexen erfolgen (**Schema 12**).



**Schema 12:** Darstellung von Übergangmetallborylenkomplexen am Beispiel von **28** (doppelte Salzeliminierung) und **29** (Halogenidabstraktion).

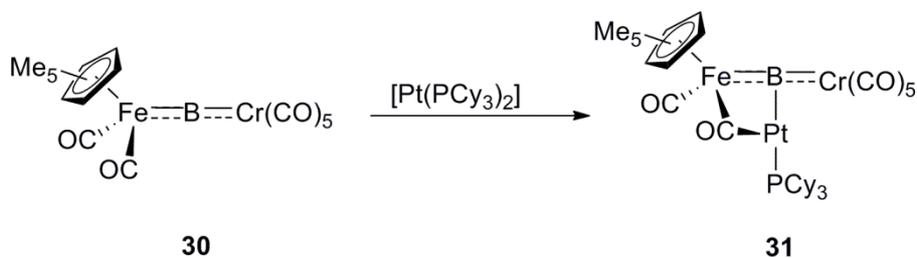
Die positive Partialladung am Boratom in **28** macht sich in einem, im Vergleich zu Aminoborylverbindungen zu tiefem Feld verschobenen  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal ( $\delta = 87$  ppm) bemerkbar. Der  $\text{W}-\text{B}-\text{N}$  Winkel ( $177.9(5)^\circ$ ) ist annähernd linear und die  $\text{W}-\text{B}$  Bindung ( $215.1(7)$  pm) ist relativ kurz. Die Stabilisierung der positiven Partialladung erfolgt durch  $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem benachbarten Stickstoffatom und durch den sterischen Anspruch der Trimethylsilylsubstituenten der Aminogruppe.<sup>[46]</sup> Im kationischen Metalloborylenkomplex **29** ist die  $\text{Fe}-\text{B}$  Bindung ebenfalls sehr kurz ( $179.2(8)$  pm) und das  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal ( $\delta = 145$  ppm) ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung weiter tieffeldverschoben. Theoretischen Untersuchungen zufolge tragen sowohl eine  $\text{B} \rightarrow \text{Fe}$   $\sigma$ -Hin- als auch eine  $\text{Fe} \rightarrow \text{B}$   $\pi$ -Rückbindung in eines der leeren p-Orbitale am Boratom zu der  $\text{Fe}-\text{B}$  Doppelbindung bei, während das andere p-Orbital durch  $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Mesitylring stabilisiert wird.<sup>[47]</sup>

Erfolgt die doppelte Salzeliminierung ausgehend von einem Dihalogenborylkomplex, so können Übergangmetallboridokomplexe erhalten werden, bei denen das Boratom außer den Metallen keine weiteren Substituenten trägt (**Schema 13**).



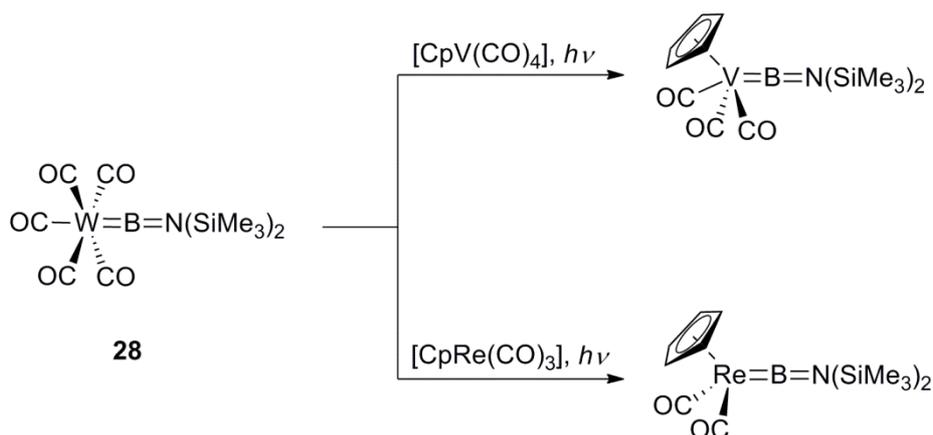
**Schema 13:** Synthese des Boridokomplexes **30** durch doppelte Salzeliminierung.

Eine hervorragende spektroskopische Eigenschaft von **30** ist das zu sehr tiefem Feld verschobene  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal ( $\delta = 205$  ppm), das auf eine starke Entschirmung und damit auf eine stark positive Partialladung durch  $\sigma$ -Donorwechselwirkungen mit beiden Metallen am Boratom hindeutet. In DFT Untersuchungen konnte allerdings auch ein  $\pi$ -Rückbindungsanteil für beide Bor–Metallbindungen in **30** gefunden werden.<sup>[48]</sup> Die Reaktivität von **30** liefert einen weiteren Hinweis auf ein positiv polarisiertes Boratom: Bei der Umsetzung mit der Lewis-Base  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  beobachteten Braunschweig *et al.* die Bildung eines Lewis-Säure-Basenadduktes (**Schema 14**). Der entstehende Trimetalloboridokomplex **31** weist eine bemerkenswert planare Struktur mit einem T-förmig koordinierten Boratom auf.<sup>[49]</sup>



**Schema 14:** Synthese von **31**.

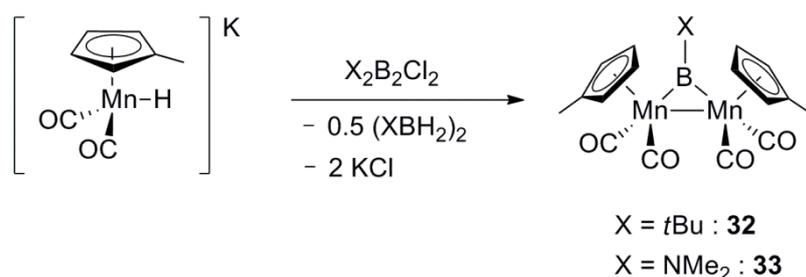
Eine weitere Zugangsmöglichkeit zu terminalen Übergangsmetallborylenkomplexen ist gleichzeitig auch eine Demonstration ihrer bemerkenswerten Reaktivität: Unter photolytischen Bedingungen kann die Boryleneinheit von einem Metallzentrum auf ein anderes übertragen werden.<sup>[50]</sup> Auf diese Weise konnten beispielsweise Borylenkomplexe der Übergangsmetalle Vanadium und Rhenium aus **28** erhalten werden, die auf dem Wege der Salzeliminierung nicht zugänglich sind (**Schema 15**).<sup>[51]</sup>



**Schema 15:** Borylentranferreaktionen ausgehend von **28** zur Synthese von Vanadium- und Rheniumborylenen.

Neben Metallzentren können Borylene auch auf Alkine übertragen werden. Auf diese Weise konnte eine ganze Reihe von vorher nur schwer zugänglichen Borirenen synthetisiert werden.<sup>[52]</sup>

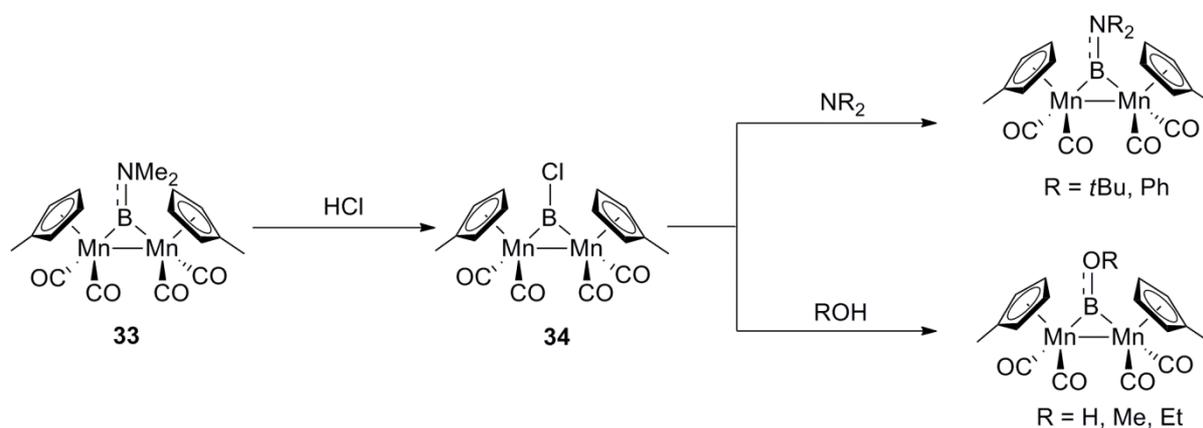
Wie oben erwähnt, kann eine Boryleneinheit auch als verbrückender Ligand zwischen zwei Metallatomen vorliegen. Diese sogenannten verbrückten Borylenkomplexe<sup>[12, 53-54]</sup> tragen anders als Metalloboride vom Typ M–B–M noch einen Substituenten am Bor. Daraus ergibt sich eine  $sp^2$ -Hybridisierung am Boratom und eine Abwinklung der in Dimetalloboriden annähernd linearen M–B–M Achse. Ihre Synthese kann ausgehend von Diboranen durch Umsetzung mit  $\text{K}[\text{Cp}'\text{MnH}(\text{CO})_2]$  erfolgen (**Schema 16**).<sup>[55]</sup>



**Schema 16:** Synthese von verbrückten Borylenkomplexen am Beispiel von **32** und **33**.

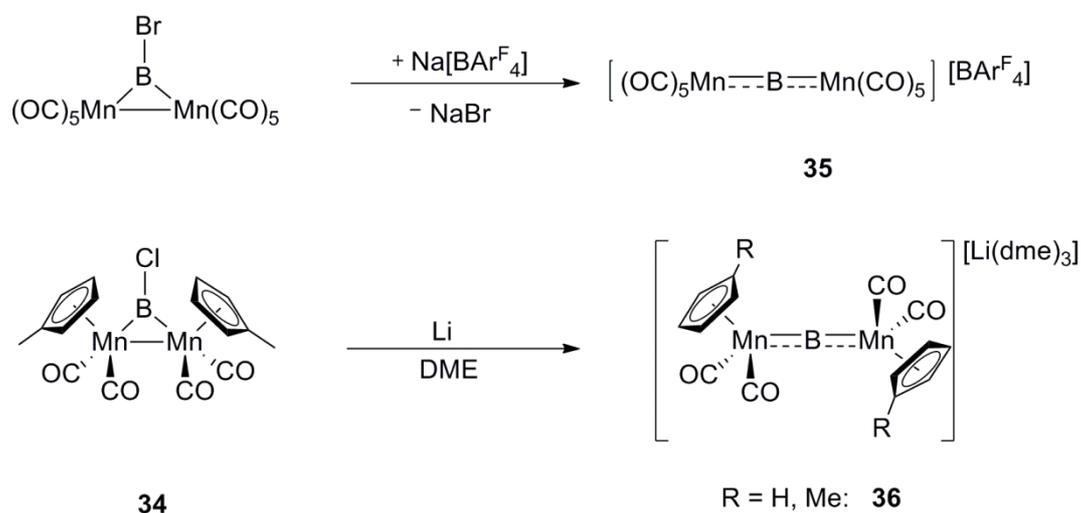
Durch die  $\sigma$ -Wechselwirkungen mit zwei Metallzentren ist das Boratom in **32** und **33** stark entschirmt, was zu tieffeldverschobenen  $^{11}\text{B}$ -NMR Signalen (**32**:  $\delta = 170$  ppm, **33**:  $\delta = 103$  ppm) führt. Dieser Umstand kann wie bereits erwähnt auch bei Dimetalloboridokomplexen beobachtet werden. Durch den  $\pi$ -Bindungsanteil der B–N Bindung fällt diese Entschirmung

im Aminoborylen **33** allerdings schwächer aus als in **32**, das über keine solchen Wechselwirkungen verfügt. Durch Umsetzung von **33** mit etherischer HCl kann das Chlorborylen **34** erhalten werden, das einen Ausgangspunkt für zahlreiche weitere verbrückte Borylenkomplexe darstellt.<sup>[56]</sup>



**Schema 17:** Synthese und Reaktivität des Chlorborylens **34**.

Durch Halogenidabstraktion oder Reduktion können aus verbrückten Dimetalloborylenen kationische<sup>[57]</sup> bzw. anionische<sup>[58]</sup> Metalloboride erhalten werden (**Schema 18**).



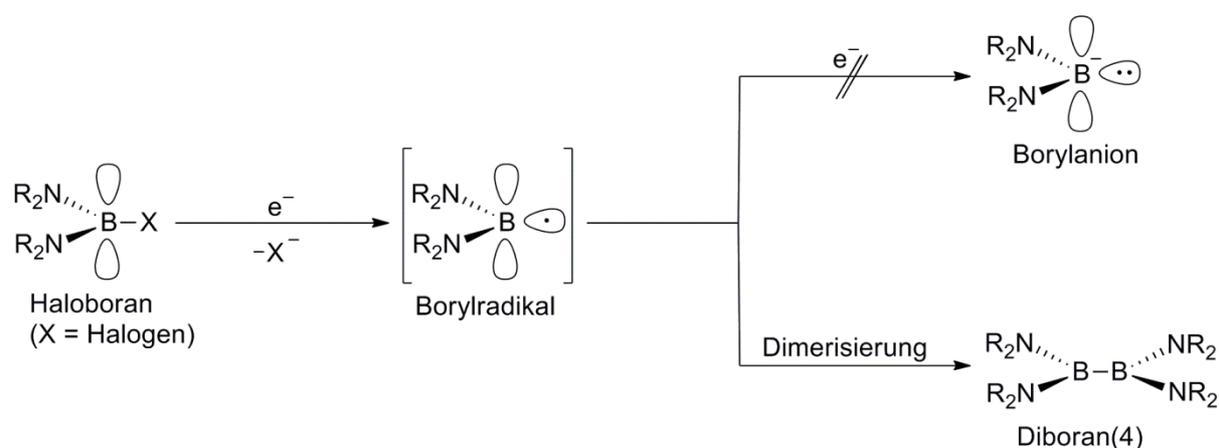
**Schema 18:** Synthese eines kationischen (**35**) und anionischen (**36**) Dimetalloborids.

Charakteristisch für beide Verbindungen ist wieder die annähernd lineare M–B–M Achse sowie die signifikante Tieffeldverschiebung des <sup>11</sup>B-NMR Signals (**35**:  $\sigma = 225$  ppm, **36**:  $\sigma =$

195 ppm) die auch bei der anionischen Verbindung **36** auf ein stark abgeschirmtes Boratom schließen läßt.

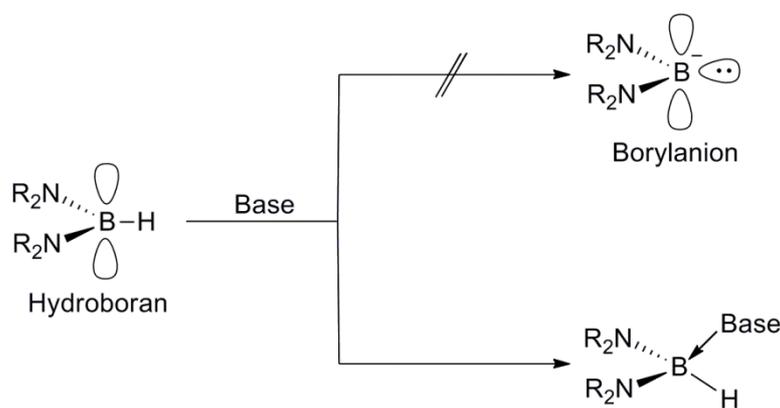
## 1.2. BORYLANIONEN

Die Erzeugung anionischer Borylverbindungen und deren möglicherweise nucleophiler Charakter beschäftigt die Chemie seit annähernd 60 Jahren.<sup>[58]</sup> Im Gegensatz zur Reduktion von Kohlenstoff–Halogenbindungen zur Erzeugung von Carbenen führt die reduktive Spaltung von Bor–Halogenbindungen meist über die Dimerisierung zweier entstehender Borylradikale zu Diboran(4)verbindungen (**Schema 19**).<sup>[59-64]</sup>



**Schema 19:** Dimerisierung bei Reduktion einer Bor–Halogenbindung.

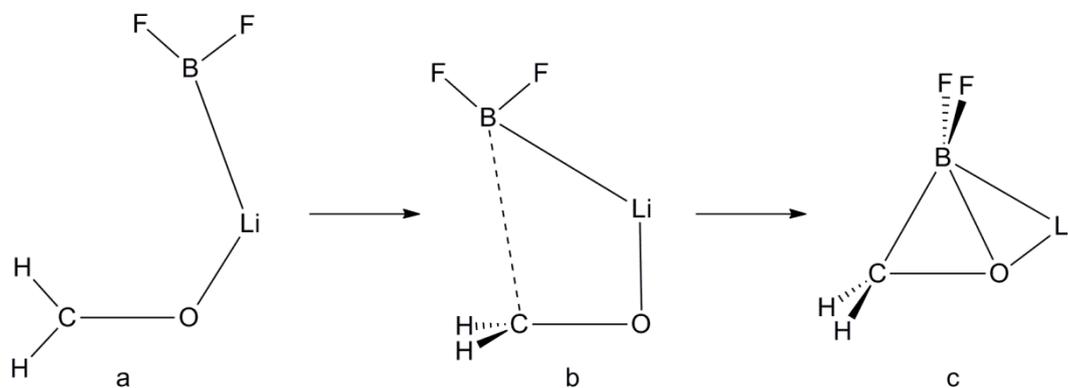
Auch die Deprotonierung durch eine Base, eine Methode die ebenfalls häufig zur Erzeugung von Carbenen aus C–H aziden Verbindungen genutzt wird, führt bei Hydroboranen nicht zum gewünschten Borylanion. Aufgrund des in Hydroboranen positiv polarisierten Boratoms ( $EN(B) = 2.04$ ,  $EN(H) = 2.20$ ) ist die Bildung eines Lewis Säure-Basenadduktes bevorzugt (**Schema 20**).<sup>[65]</sup>



**Schema 20:** Basenadduktbildung von Hydroboranen.

Aufgrund dieser experimentellen Schwierigkeiten ist es wenig überraschend, dass zunächst nur quantenchemische Untersuchungen zur Nucleophilität solcher anionischer Borverbindungen angestellt wurden. 1995 untersuchten Wagner *et al.* anhand von *ab initio* Berechnungen die Stabilität und Reaktivität sogenannter „Lithioboran“-Modellverbindungen, lithiiertes Borane des Typs  $\text{LiBR}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{F}$ ).<sup>[66]</sup> Für alle untersuchten Verbindungen wurde ein hoher kovalenter Anteil der B–Li Bindung sowie eine, mit Ausnahme von  $\text{LiBH}_2$ , nach wie vor positive Partialladung am Boratom vorausgesagt. Die negative Partialladung wäre also auf die beiden Substituenten des Boratoms verteilt. Somit sollten sich elektronegative Substituenten stabilisierend auf Lithioborane auswirken. Eine weitere Verbesserung der Stabilität kann durch  $\pi$ -Wechselwirkungen von besetzten p-Orbitalen am Substituenten mit einem unbesetzten p-Orbital am Boratom erreicht werden. Diese Wechselwirkung wird allerdings durch die Anwesenheit von Lithium im Vergleich zu nicht lithiierten Monoboranen abgeschwächt, da die Verfügbarkeit der p-Orbitale an den Substituenten durch mögliche Wechselwirkungen mit dem Lithiumatom abnimmt. Zur Untersuchung der Nucleophilität der Lithioborane wurde exemplarisch der Verlauf einer Reaktion mit Formaldehyd untersucht. Die angestellten Berechnungen zeigten dabei eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zur Reaktion von Methyllithium mit Formaldehyd.<sup>[67]</sup> In beiden Fällen erfolgt zunächst eine *side-on* Koordination des Carbonylsauerstoffs an das Lithiumatom (**a** in **Schema 20**). Die Komplexierungsenergien im Falle der Lithioborane (–14.4 kcal/mol bis –19.8 kcal/mol) unterscheiden sich dabei nur geringfügig von der Komplexierungsenergie der Entstehung des analogen Methyllithiumformaldehydkomplexes (–16.4 kcal/mol). Als Produkt der Reaktion wurde ein B–C–O Dreiring mit einer dativen Bor–Sauerstoff Bindung vorhergesagt, bei dem Lithium eine verbrückende Stellung zwischen

Bor und Sauerstoff einnimmt (**c** in **Schema 21**). Insgesamt sollten diese Modellreaktionen im Falle der Lithioborane ( $-73.3$  kcal/mol bis  $-58.4$  kcal/mol) exothermer als bei Methyllithium verlaufen.



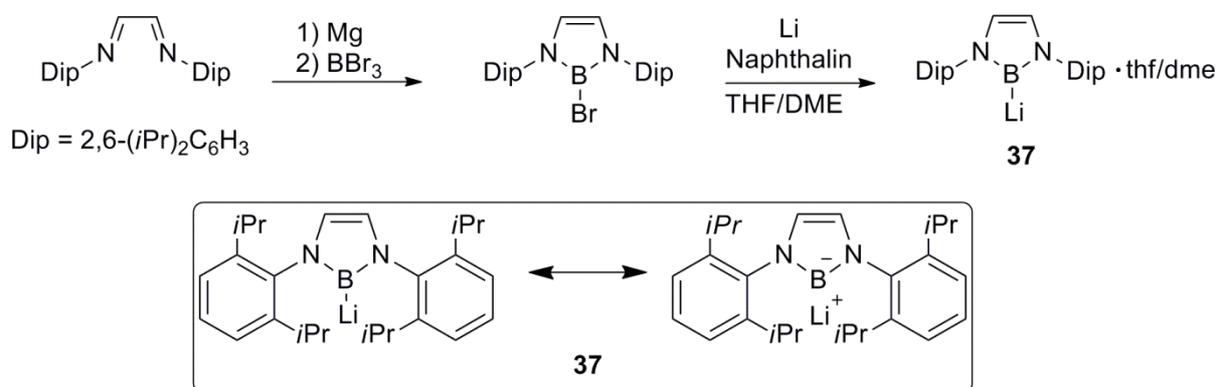
**Schema 21:** Vorausgesagter Verlauf der Reaktion von Lithioboranen mit Formaldehyd am Beispiel von LiBF<sub>2</sub>:

- a) *side-on* Koordination des Lithiums an den Carbonylsauerstoff, b) Übergangszustand mit schwacher B—C Wechselwirkung, c) Bildung eines B—C—O Rings mit verbrückendem Lithium.

Den untersuchten Lithioboranen wurde also trotz ihrer positiven Partiaalladung am Borzentrum eine gewisse Nucleophilität zugeschrieben.

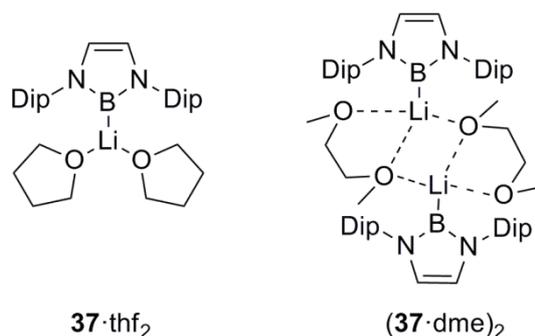
### 1.3. BORYLLITHIUM: SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN

Durch Reduktion von N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-bromo-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborol mit Lithiumpulver in Anwesenheit von Naphthalin gelang Nozaki *et al.* im Jahr 2006 erstmals die Isolierung und Charakterisierung eines Borylanions (**37**).<sup>[68]</sup> Zwar hatte es zuvor in den Arbeiten anderer Gruppen schon mehrfach Hinweise auf das Vorliegen verschiedener anionischer Borylspezies gegeben, jedoch konnten diese weder isoliert, noch spektroskopisch nachgewiesen werden.<sup>[69-71]</sup> Wie von Wagner *et al.* vorhergesagt, tragen die Stickstoffatome in direkter Nachbarschaft zum Bor durch  $\pi$ -Donation in das leere p-Orbital wesentlich zur Stabilität des Boryllithiums bei. Die sterisch anspruchsvollen Di(isopropyl)phenylsubstituenten hindern ein bei der Reduktion intermediär auftretendes Borylradikal an der sofortigen Dimerisierung. Die selbe koordinative Umgebung hatte einige Jahre zuvor auch schon die Synthese eines Galliumanalogons von **37** ermöglicht.<sup>[72]</sup> Die B—Li Bindung in **37** kann als Resonanz zwischen ionischer und kovalenter Bindung beschrieben werden.



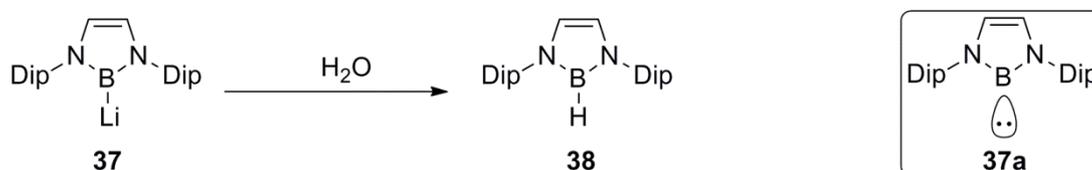
**Schema 22:** Synthese und isomere Grenzstrukturen von Boryllithium.

Ebenso wie die isoelektronischen N-heterocyclischen Carbene (NHCs) liegt **37** im Singulett Grundzustand vor.<sup>[73-74]</sup> Je nachdem, ob die Reduktion in THF oder DME durchgeführt wird, kann **37** in kristalliner Form als **37**·thf<sub>2</sub> oder als (**37**·dme)<sub>2</sub> erhalten werden. In (**37**·dme)<sub>2</sub> sind zwei Boryllithiummoleküle über zwei chelatisierende DME-Moleküle zu einem Dimer verbrückt (**Schema 23**).



**Schema 23:** Strukturen von **37** im Einkristall.

Die B—Li Bindungen in  $\text{37} \cdot \text{thf}_2$  (2.276(5) Å) und  $(\text{37} \cdot \text{dme})_2$  (2.291(6) Å) sind 7.9% bzw. 8.5% länger als die Summe der Kovalenzradien von Bor und Lithium (2.11 Å) was für einen gewissen ionischen Anteil der Bindung spricht. Die Bor—Stickstoff Bindungslängen (147.4(3) und 148.0(4) pm in  $\text{37} \cdot \text{thf}_2$ ; 146.5(4) und 146.7(4) pm in  $(\text{37} \cdot \text{dme})_2$  und die N—B—N Winkel ( $98.7(2)^\circ$  in  $\text{37} \cdot \text{thf}_2$ ;  $99.2(2)^\circ$  in  $(\text{37} \cdot \text{dme})_2$ ) sind mit denen, die für ein hypothetisches freies Borylanion (**37a** in **Schema 6**) berechnet wurden, vergleichbar. Sie unterscheiden sich deutlich von denen des Hydroborans **38**, das bei der Reaktion von **37** mit Wasser in quantitativer Ausbeute entsteht (**Schema 24**).<sup>[68]</sup>



**Schema 24:** Synthese des Hydroborans **38** und Struktur eines hypothetischen freien Borylanions (**37a**)

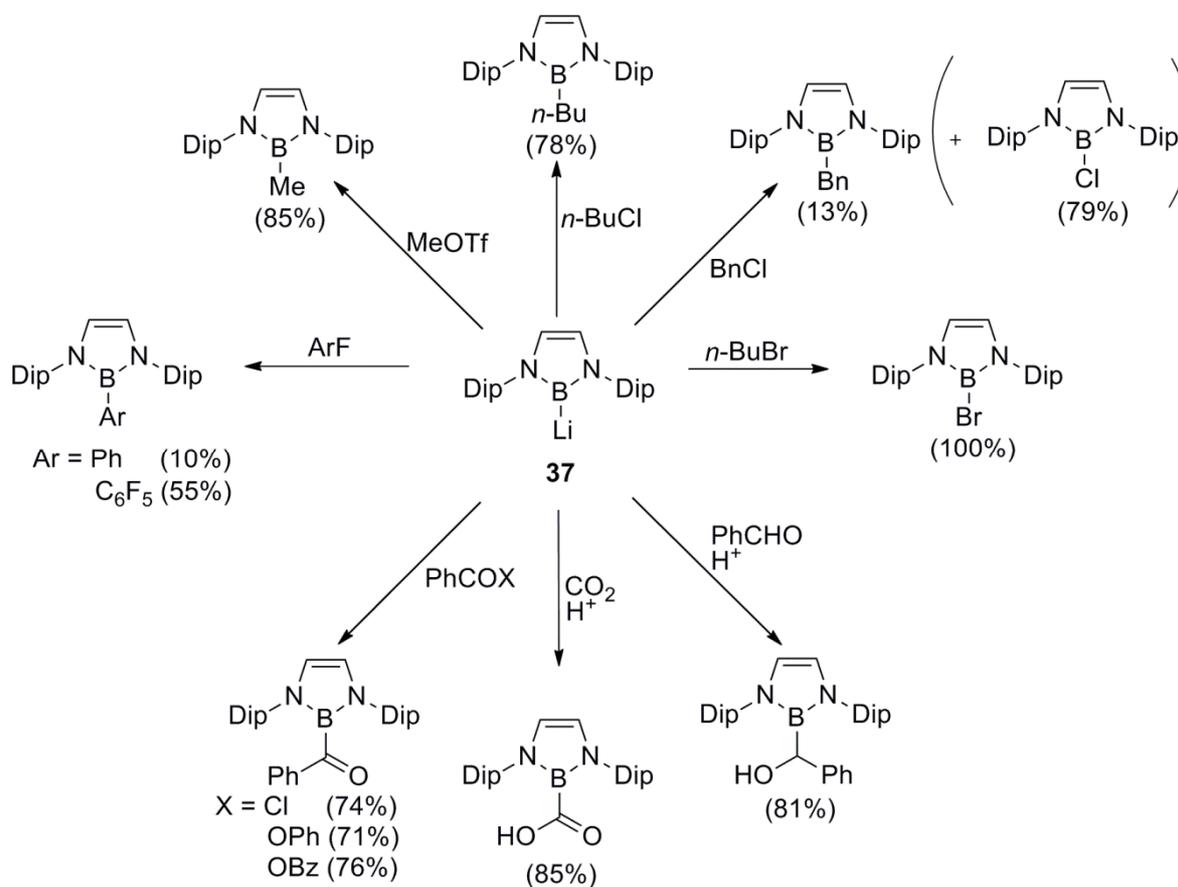
Dieser Trend belegt den anionischen Charakter von **37**. Insgesamt stehen **37** und **38** in einer ähnlichen Beziehung zueinander wie entsprechende NHCs zu ihren korrespondierenden Imidazoliumsalzen.<sup>[75]</sup>

Im Vergleich zum Hydroboran (**38**) ( $\delta = 22.9$  ppm,  $\nu_{1/2} = 379$  Hz) ist das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **37** zu tieferem Feld verschoben und deutlich verbreitert ( $\delta = 45.4$  ppm,  $\nu_{1/2} = 535$  Hz). Eine ähnliche Tendenz kann auch bei dem zu **37** analogen NHC mit den gleichen aromatischen Substituenten und dem gleichen Rückgrat beobachtet werden, was ein Hinweis für das Vorliegen eines freien Elektronenpaares am Borzentrum ist.<sup>[75-76]</sup>

Ein weiterer Hinweis auf den anionischen Charakter von **37** konnte in DFT Rechnungen gefunden werden. Dazu wurde ausgehend von **37**·thf<sub>2</sub> eine optimierte Struktur (**37a**·thf<sub>2</sub>) berechnet und deren HOMO mit dem von **37a** und dem eines freien Phenylanions (Ph<sup>-</sup>) verglichen. Für die räumliche Anordnung der HOMOs dieser drei Modellverbindungen wurde eine große Ähnlichkeit gefunden, was von den Autoren als Indiz gewertet wurde, dass die Koordination eines Li-Atoms an **37** den lone-pair Charakter sowie die am Bor lokalisierte negative Ladung nicht beeinflusst.<sup>[76]</sup>

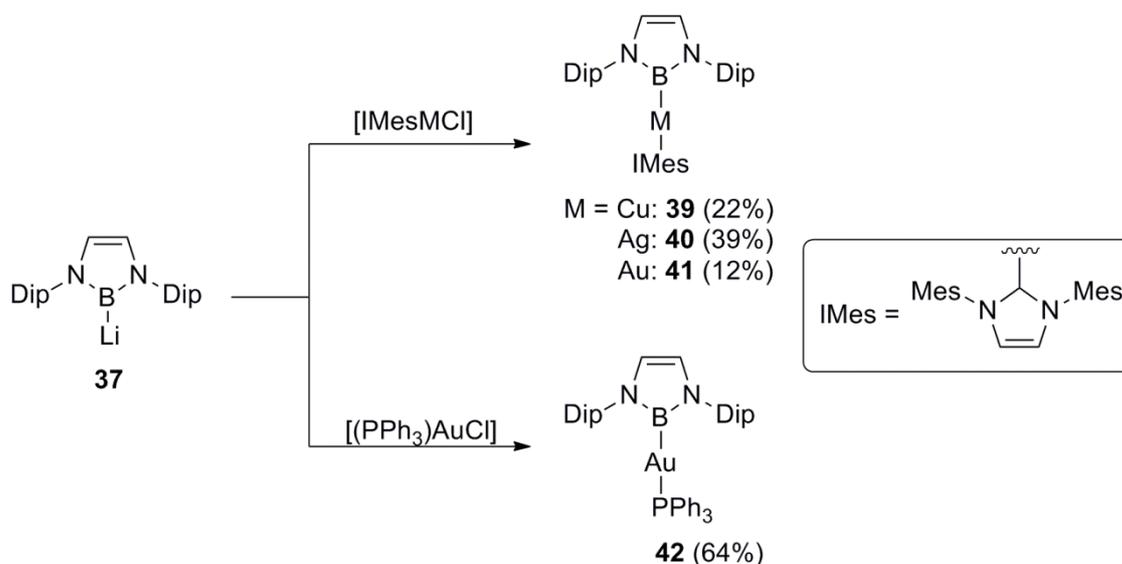
### 1.3.1. REAKTIVITÄT VON BORYLLITHIUM

Wie die oben erwähnten strukturellen, spektroskopischen und theoretischen Beobachtungen bereits vermuten lassen, weist **37** eine bemerkenswerte Nucleophilität auf. Nozaki *et al.* berichteten in den Jahren nach der Synthese von **37** über eine Vielzahl von Umsetzungen mit gebräuchlichen, organischen Elektrophilen und Übergangsmetallverbindungen. Neben Substitutionsreaktionen mit Methyltrifluoromethansulfonat, 1-Chlorbutan und Benzylchlorid zu den korrespondierenden Alkylboranen wurden auch Additions- bzw. Additions-Eliminierungsreaktionen mit Benzaldehyd, Benzoylchlorid, Benzoesäure sowie Benzoesäureanhydrid beobachtet (**Schema 24**).<sup>[76]</sup> Die Reaktion mit Benzylchlorid ergibt als Hauptprodukt ein Chlorboran und in nur 13%iger Ausbeute das erwartete Alkylboran. Grund dafür ist möglicherweise ein Einelektronentransfer von **37** auf Benzylchlorid an den sich eine Radikalkettenreaktion anschließt. Auch ein halophiler Angriff von **37** wäre denkbar. Umsetzung mit dem reaktiveren *n*-Butylbromid liefert ausschließlich ein Bromboran. Auch Substitutionsreaktionen am aromatischen Ring sind möglich, verlaufen aber im Fall von Fluorbenzol nur mit geringen Ausbeuten, da die Reaktion langsamer ist als die Zersetzung von **37**. Mit elektronenärmeren, aromatischen Systemen wie C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> verläuft die Substitution schneller und mit größeren Ausbeuten. Aus einer Umsetzung von **37** mit CO<sub>2</sub> und anschließender Protonierung kann eine Borylcarbonsäure erhalten werden, die als Hauptprodukt neben geringen Mengen Hydroxyboran entsteht.<sup>[76]</sup>



**Schema 25:** Reaktionen von **37** mit Nucleophilen.

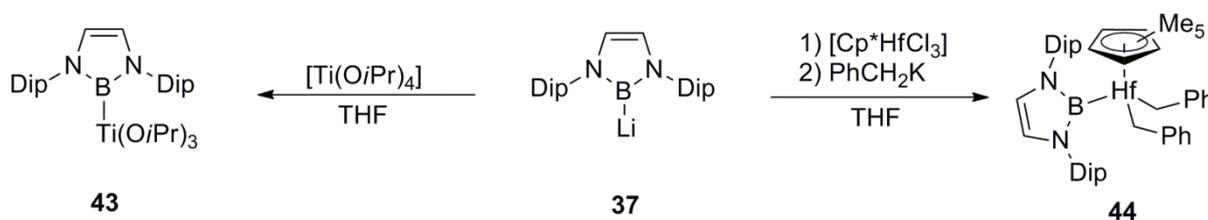
Neben den oben erwähnten Substitutions- und Additionsreaktionen an organischen Elektrophilen kann **37** auch zur nucleophilen Borylierung von Übergangsmetallverbindungen verwendet werden.<sup>[77]</sup> Das stellt einen bemerkenswerten, neuen Zugang zu Übergangsmetallborylkomplexen dar, die bisher nur über Salzeliminierungsreaktionen anionischer Metallcarbonyle mit Halogenboranen,<sup>[78-79]</sup> oxidative Additionen von Bor–Heteroatombindungen an niedervalente Übergangsmetalle<sup>[10, 80]</sup> oder photolytische  $\delta$ -Bindungsmetathese von Alkylmetallen mit Hydroboranen<sup>[81]</sup> zugänglich waren.<sup>[65]</sup> So ergibt die Umsetzung von **37** mit carbensubstituierten Chloriden der Gruppe 11-Metalle Kupfer, Silber und Gold unter Bildung von LiCl die Übergangsmetallborylkomplexe **39**, **40** und **41**. Die Reaktion mit [(Ph<sub>3</sub>P)AuCl] liefert den analogen Phosphan(boryl)komplex **42** (**Schema 26**).



**Schema 26:** Synthese der Borylkomplexe **39-42**.

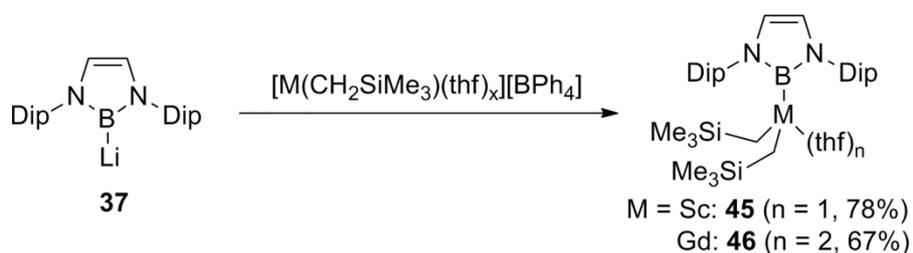
Die erhaltenen Übergangsmetallborylverbindungen (**39-42**) weisen eine lineare B–M–C/P Achse und eine  $2c-2e^-$  Bor–Metallbindung auf. Der starke *trans*-Effekt<sup>[38]</sup> der Borylliganden schlägt sich in einer, im Vergleich zu [IMesMCl] (M= Cu, Ag, Au) verlängerten M–C<sub>Carben</sub>-Bindung in **39-41** nieder. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **40** wurde eine kleinere Ag–<sup>13</sup>C Kopplungskonstante als bei [IMesAgCl] gefunden ( $J_{\text{C-Ag}} = 83 \text{ Hz}, 95 \text{ Hz}$  (C–<sup>107</sup>Ag, C–<sup>109</sup>Ag) in **40** und  $234 \text{ Hz}, 270 \text{ Hz}$  in [IMesAgCl]), was ebenfalls auf den *trans*-Einfluss zurückzuführen ist.

Auch über die nucleophile Einführung von Borylliganden in Gruppe 4 Komplexen wurde jüngst berichtet. Die Reaktion von **37** mit [Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub>] ergibt Boryltitan-triisopropoxyd (**43**), eine Umsetzung mit [Cp\*HfCl<sub>3</sub>] führt bei anschließender Zugabe von zwei Äquivalenten PhCH<sub>2</sub>K zu [HfCp\*(boryl)(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (**44** in **Schema 27**).<sup>[82]</sup>



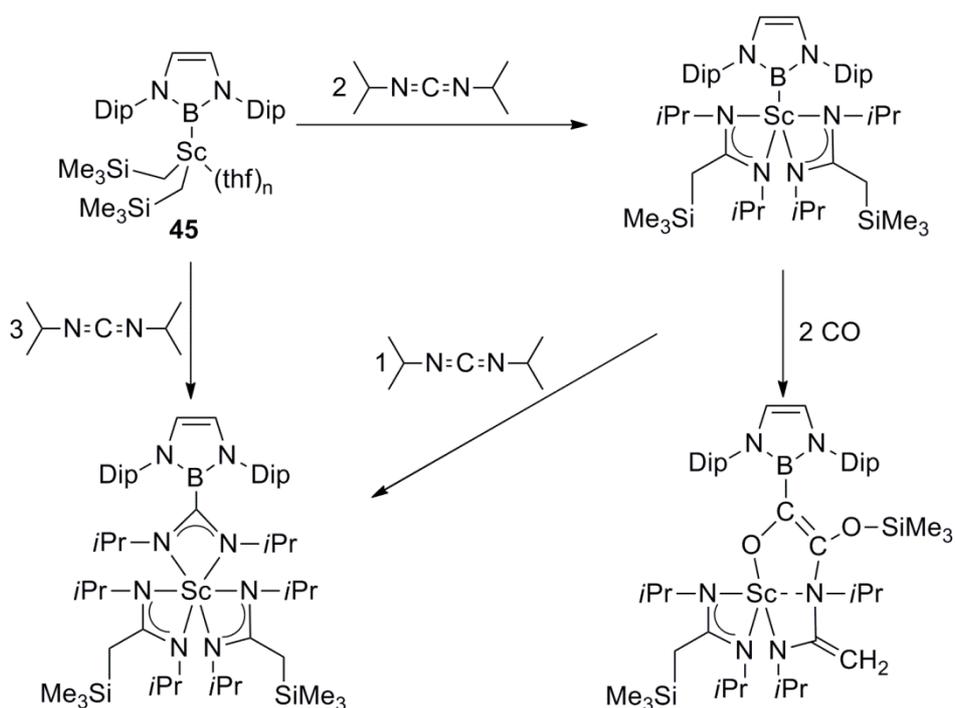
**Schema 27:** Synthese von Gruppe 4 Borylkomplexen.

2011 berichteten Hou *et al.* über die Synthese von Borylkomplexen zweier Seltenerdmetalle durch den nucleophilen Angriff von **37** auf  $[M(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_x][\text{BPh}_4]$  ( $M = \text{Sc}, \text{Gd}$ ) (**Schema 28**).<sup>[83]</sup>



**Schema 28:** Synthese von **45** und **46**.

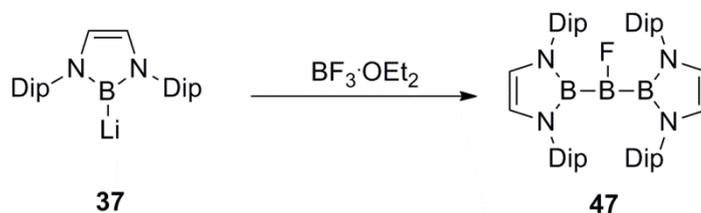
Bei der Umsetzung von **45** mit  $N,N'$ -Diisopropylcarbodiimid kann zuerst eine Insertion in die  $\text{Sc}-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  Bindung, bei Zugabe von drei Äquivalenten außerdem eine Insertion in die  $\text{Sc}-\text{B}$  Bindung beobachtet werden (**Schema 29**).



**Schema 29:** Insertionsreaktionen von **45**.

Statt eines dritten Äquivalents N,N'-Diisopropylcarbodiimid kann eine solche Insertion auch mit zwei Äquivalenten Kohlenmonoxid erfolgen.

Ebenfalls erwähnenswert ist außerdem die Reaktion von **37** mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in THF, die in 56%iger Ausbeute zu dem Fluortriboran **47** führt (**Schema 30**).<sup>[84]</sup>

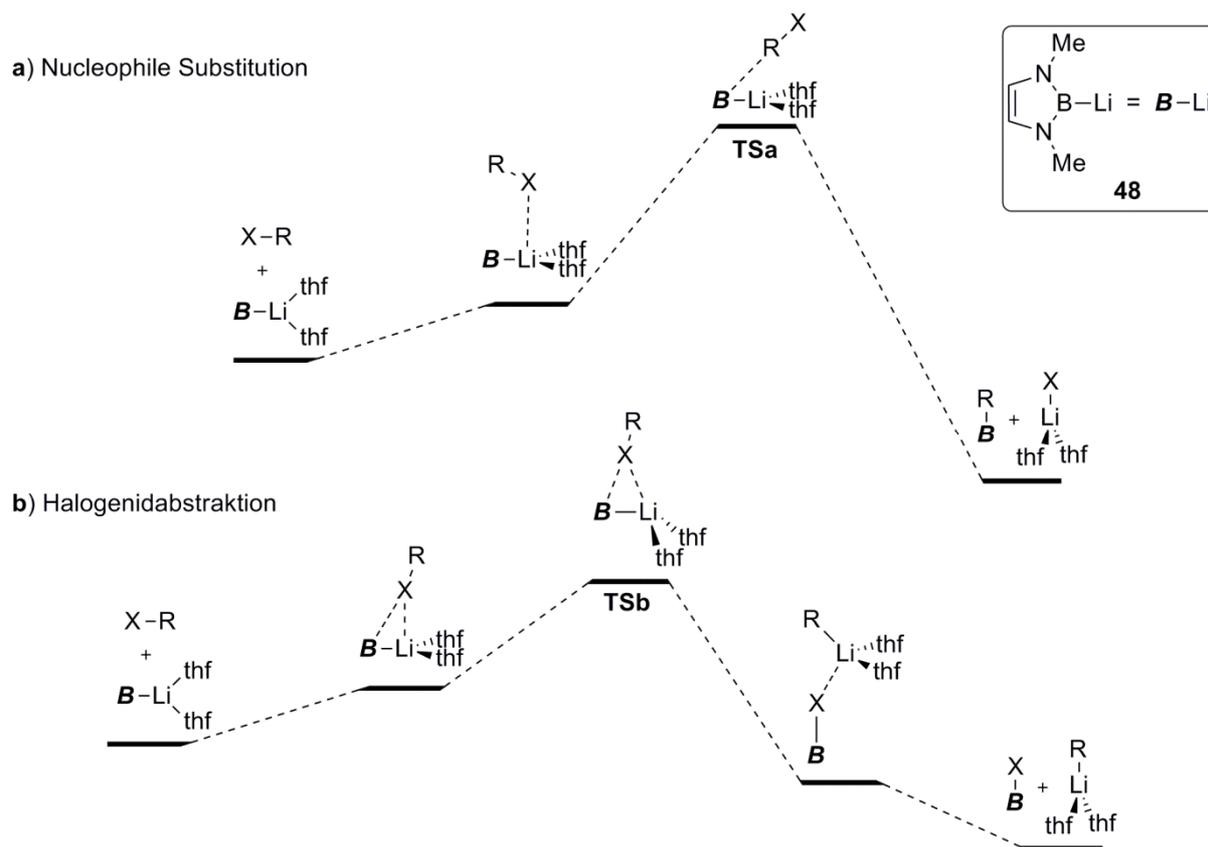


**Schema 30:** Synthese von **47**.

### 1.3.2. MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN

2011 wurden von Cheung, Marder und Lin umfassende theoretische Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion von Boryllithium mit Alkylhalogeniden angestellt.<sup>[85]</sup> Da bereits Nozaki *et al.* in einigen Reaktionen halophiles Verhalten von **37** beobachtet hatten,<sup>[76]</sup> sollte die Chemoselektivität dieser Reaktionen mit Methoden der DFT-Rechnung untersucht werden. Dazu wurden für die Reaktionen von  $(\text{thf})_2\text{LiB}(\text{MeNHC}=\text{CHNMe})$  (**48**) mit  $\text{MeX}$  und  $\text{PhCH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$ ) zwei Reaktionspfade berechnet, in denen **48** entweder durch eine nucleophile Substitutionsreaktion am Kohlenstoff (**a**) oder eine Halogenabstraktion (**b**) reagiert (**Schema 31**). Im Falle eines nucleophilen Angriffs läuft die Reaktion über einen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Übergangszustand (**TSa**) zu einem Alkylboran und  $\text{LiCl} \cdot (\text{thf})_2$  ab. Bei einer Halogenidabstraktion dient das Halogenatom als nucleophiles Zentrum, wobei der Rest des Alkyls als Abgangsgruppe fungiert. Insgesamt ist jeder der beiden Pfade für alle untersuchten Alkylhalogenide stark exergonisch. Daher kann eine Reversibilität der Reaktion ausgeschlossen werden und es sollten ausschließlich kinetische Faktoren eine Rolle bei der Bildung der jeweiligen Produkte spielen. Für  $\text{CH}_3\text{X}$  ist Reaktionspfad **a** bevorzugt wenn  $\text{X} = \text{Cl}$  ist. Wenn  $\text{X} = \text{Br}$  oder  $\text{I}$  ist, sollte die Reaktion nach Reaktionspfad **b** verlaufen und dementsprechend ein Halogenidabstraktionsprodukt liefern. Diese Beobachtung kann mit dem Übergangszustand **TSb** erklärt werden, in dem das Halogenatom hypervalent ist. Die Realisierung einer solchen Hypervalenz sollte den schwereren Halogenen Brom und Iod

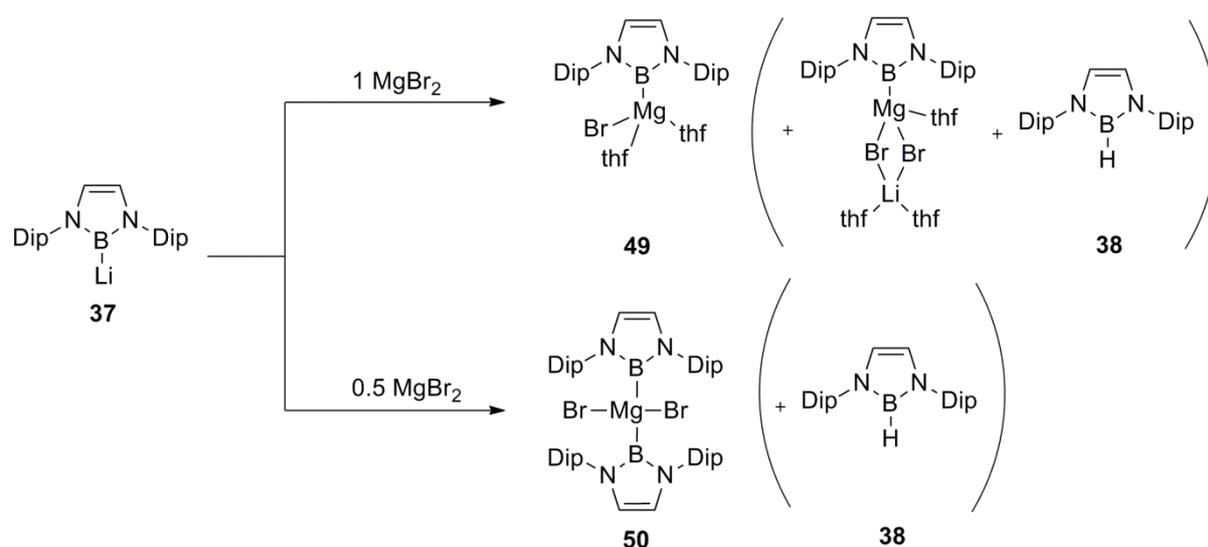
wesentlich leichter fallen als Chlor. Im Falle von  $\text{PhCH}_2\text{X}$  ist Reaktionspfad **b** sogar immer der bevorzugte. Diese Voraussagen stimmen gut mit den oben genannten Beobachtungen von Nozaki und Yamashita bei der Reaktion von **37** mit Benzyl- und Butylhalogeniden überein.<sup>[76]</sup>



**Schema 31:** Berechnete Reaktionspfade für die Reaktion von **48** mit Alkylhalogeniden.

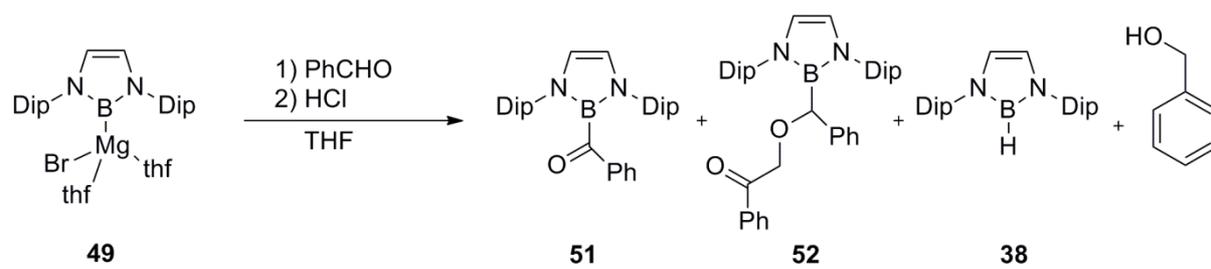
## 1.4. BORYLMAGNESIUM

Wie Nozaki *et al.* 2007 berichteten, kann durch eine Transmetallierungsreaktion aus **37** und Magnesium(II)bromid eine grignardartige Borylmagnesiumverbindung erhalten werden.<sup>[86]</sup> Die Umsetzung von **37** mit einem Äquivalent  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$  führt zum (Boryl)magnesiumbromid **49** während aus der Reaktion von **37** mit 0.5 Äquivalenten  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$  das Bis(boryl)magnesiumbromid **50** isoliert werden kann (**Schema 32**). Die B–N Bindungsabstände und die N–B–N Winkel in **49** gleichen eher denen von **37** als denen von **38**, was neben dem verbreiterten, tieffeldverschobenen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal ( $\delta = 37.6$  ppm) ein deutliches Anzeichen für den anionischen Charakter von **49** ist.



**Schema 32:** Synthese von Borylmagnesiumverbindungen.

Die Reaktion von **49** mit Benzaldehyd liefert bei anschließender Protonierung im Gegensatz zu **37** (Boryl)benzylalkohol sondern ein Gemisch aus dem Benzoylboran **51**, dem Benzylester **52**, und dem Hydroboran **38** (**Schema 33**).

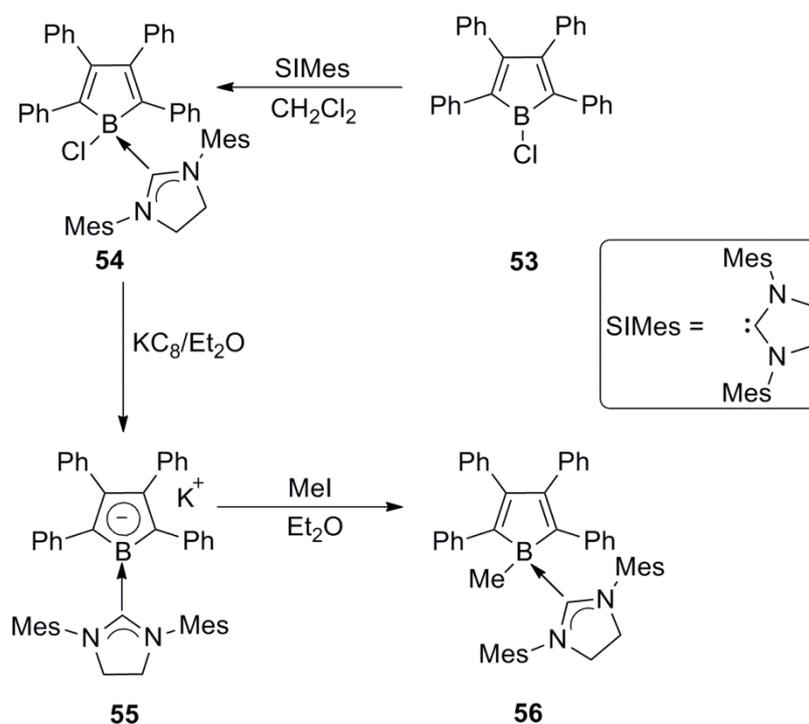


**Schema 33:** Reaktion von **49** mit Benzaldehyd.

Die Anwesenheit von Benzylalkohol deutet auf einen möglichen Hydridtransfer von einem Magnesiumboryl-Benzoyloxid Intermediat auf überschüssiges Benzaldehyd hin.

## 1.5. EIN BASENSTABILISIERTES $\pi$ -BORYLANION

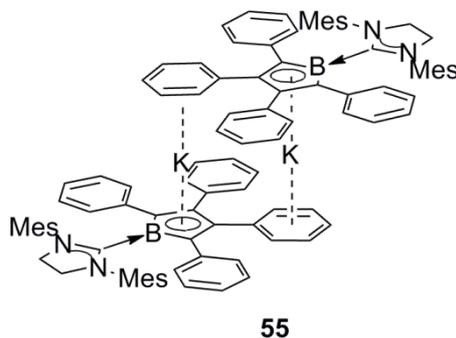
Bereits 1967 sprachen erste Anzeichen für die mögliche Existenz basenstabilisierter,  $sp^3$ -hybridisierter Borylanionen. Allerdings gelang es, trotz mehreren ähnlichen Beobachtungen lange Zeit nicht, eines dieser Borylanionen, die bei der Reduktion von Triethylamin- oder tricyclohexylphosphankoordinierten Halogenboranen und anschließender Umsetzung als reaktive Zwischenstufen postuliert wurden, zu isolieren und zu charakterisieren.<sup>[87-88]</sup> 2010 berichteten Braunschweig *et al.* über die Synthese des NHC-stabilisierten Borolmonoanions **55**.<sup>[89]</sup> NHCs hatten sich bereits davor als nützlich bei der Stabilisierung niedervalenter Borverbindungen wie z.B. Diborenen oder Boreniumkationen erwiesen.<sup>[90-93]</sup> Die Synthese von **20** erfolgte ausgehend von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**53**) welches mit SIMes ein Addukt (**54**) bildet. Dieses kann anschließend mit  $KC_8$  reduziert werden (**Schema 34**).



**Schema 34:** Synthese von **55** und anschließende Umsetzung mit MeI.

**55** zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 12$  ppm was dafür spricht, dass weder ein Borataalken<sup>[94-97]</sup> ( $\delta \approx 40$  ppm), noch ein Boroldianion<sup>[98-99]</sup> ( $\delta \approx 26$  ppm) gebildet wurde. In

kristalliner Form bildet **55** Dimere, die über  $\pi$ -koordinierte Kaliumkationen verbrückt sind (Schema 35).

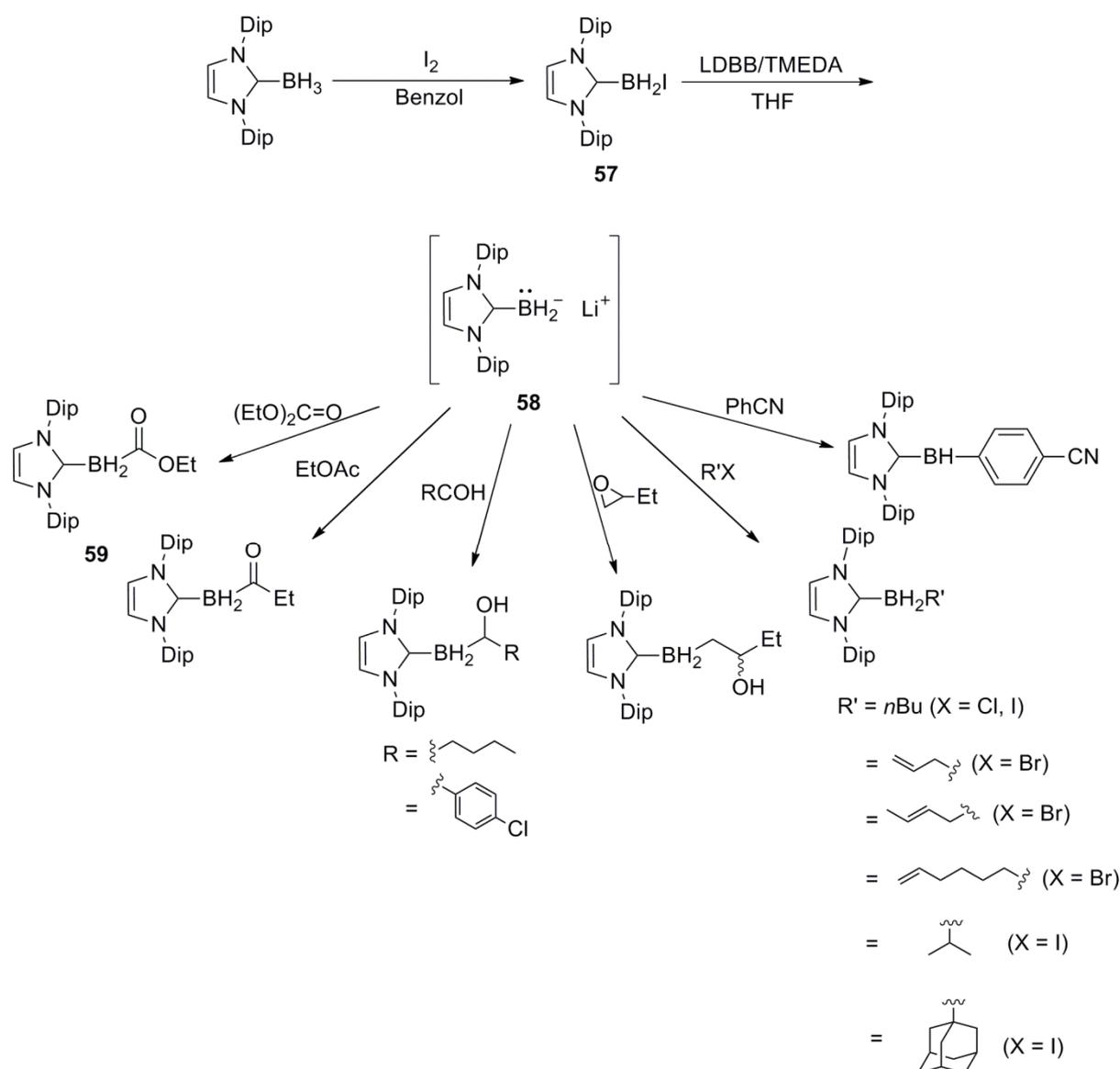


Schema 35: Dimere Struktur von **55** im Einkristall (vereinfacht).

Das Boratom ist trigonal umgeben, der Borolring ist annähernd planar. Die C–C und B–C Bindungsabstände im Borolring sind im Vergleich zu neutralen Borolen signifikant verkürzt, was ein Indiz für den aromatischen Charakter des Rings ist.<sup>[99-101]</sup> Die B–C<sub>Carben</sub> Bindung ist ebenfalls kürzer, als die von NHC-koordinierten Borabenzolen<sup>[102]</sup> oder z.B. 9-Boraanthracen,<sup>[93]</sup> was auf einen  $\pi$ -Bindungsanteil bei der Bor–NHC Bindung hindeutet.<sup>[103]</sup> Diese Beobachtung wurde von DFT-Rechnungen unterstützt, die für das HOMO von **55** ein  $\pi$ -artiges Orbital zwischen Bor und Kohlenstoff mit einer deutlichen Beteiligung des Boratoms voraussagen. Zusammen mit der Umsetzung zu **56** durch die Zugabe von Methyljodid sprechen damit alle bisherigen Anzeichen für das Vorliegen eines nucleophilen  $\pi$ -Borylanions.

## 1.6. EIN UNSUBSTITUIERTES NHC-BORYLANION

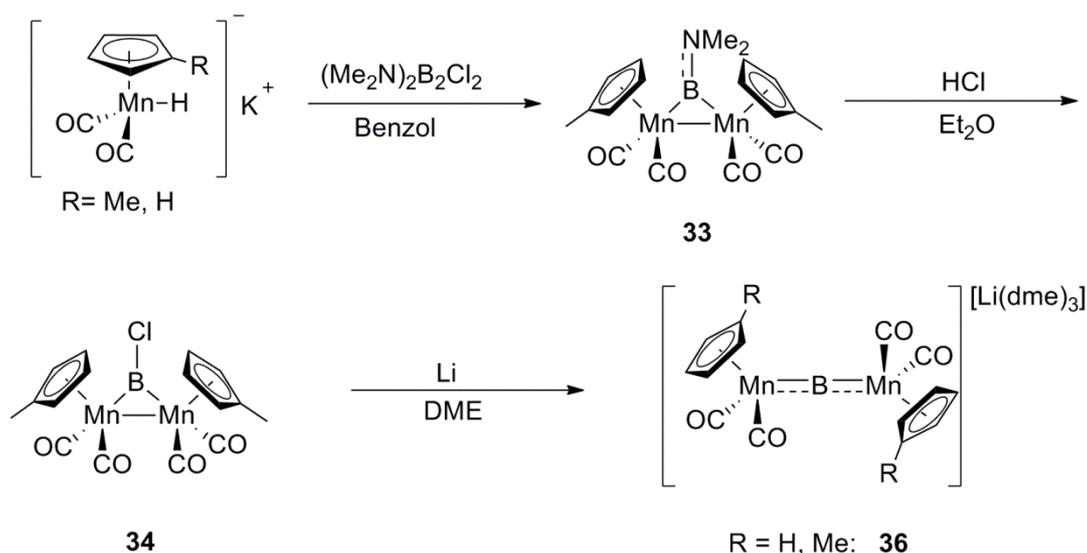
Bei der Reduktion des NHC-Iodboran Adduktes **57** mit Lithiumditertbutylbiphenyl (LDBB) und anschließender Zugabe von Diethylcarbonat beobachteten Curran *et al.* 2010 die Bildung des Abfangproduktes **59**, das auf das intermediäre Vorhandensein des nucleophilen Borylanions **58** in der Reaktionslösung schließen lässt (Schema 35).<sup>[104]</sup> Zwar konnte **58** bisher nicht isoliert werden, allerdings gilt seine Existenz - vor allem durch die Vielzahl an von Curran *et al.* dargestellten Abfangprodukten - als gesichert. So konnten zahlreiche, zum Teil nicht anders zugängliche, Borane dargestellt werden (Schema 36).



Schema 36: Reduktion von **57** und Abfangreaktionen des entstehenden Borylanions **58**.

## 1.7. EIN ANIONISCHER DIMETALLOBORIDOKOMPLEX

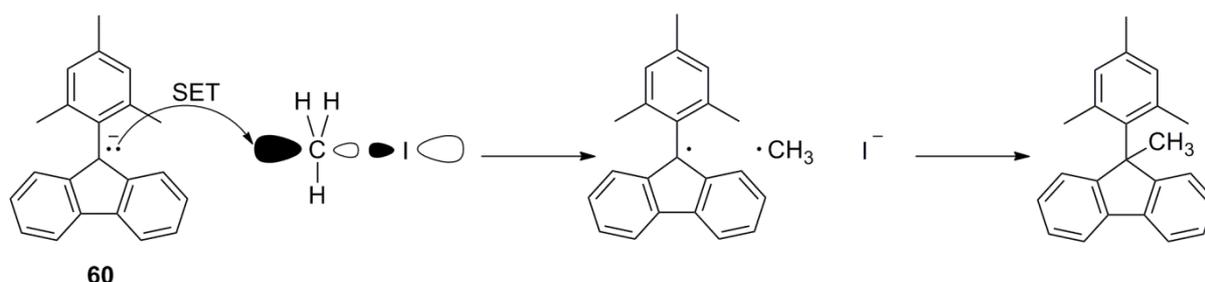
Bereits 2008 konnten Braunschweig *et al.* durch Reduktion von  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{BCl}]$  (**34**) mit Lithiumsand in DME das lineare Dimetalloborid **36** erhalten.<sup>[58]</sup> **34** ist Teil einer ganzen Substanzklasse von verbrückten Dimanganborylenkomplexen, über die, wie weiter oben erwähnt, schon mehr als zehn Jahre zuvor von Braunschweig *et al.* berichtet worden war.<sup>[53, 56, 105-110]</sup> Ausgangspunkt ist dabei das Aminoborylen **33**, das durch Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{MnH}]\text{K}$  mit  $(\text{NMe}_2)_2\text{B}_2\text{Cl}_2$  erhalten werden kann und dann mit etherischer Salzsäure chloriert wird um **34** zu gewinnen (Schema 37).



Schema 37: Synthese von **36**.

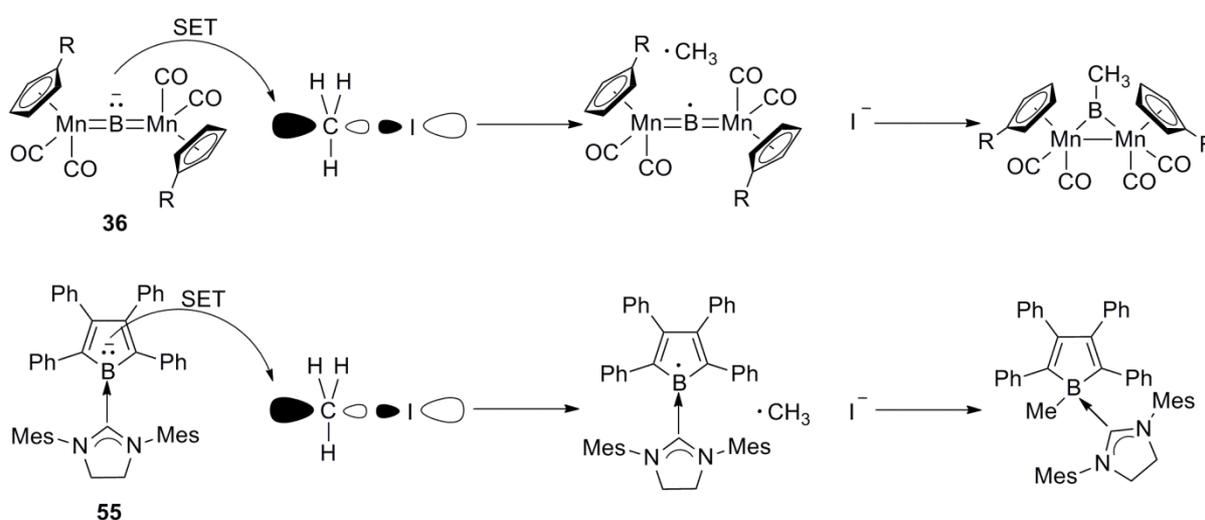
Im Laufe der Reduktion von **34** zu **36** kann eine deutliche Tieffeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals von  $\delta = 134$  ppm zu  $\delta = 195$  ppm beobachtet werden. Ein ähnlicher Trend wurde auch von Nozaki *et al.* bei der Reduktion von *N,N'*-bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-bromo-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborol zu **2** beobachtet.<sup>[68]</sup> In kristalliner Form liegt **36** als Salz mit  $[\text{Li}(\text{dme})_3]^+$  vor und ist damit im Gegensatz zu **37** vollständig von seinem Gegenion getrennt. Der Mn—B—Mn Winkel ist annähernd linear und die Mn—B Bindungslängen sind im Vergleich zu **33** deutlich verkürzt. **36** gleicht damit eher dem kationischen Boridokomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{B}^+]$  mit zwei borylenartigen Bor—Metallbindungen.<sup>[57]</sup> Einen

Hinweis auf die mögliche Nucleophilität von **36** lieferte die Reaktion mit Methyljodid, die zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{BMe}$  (**59**) führt. Allerdings kann für diese Umsetzung ein radikalischer Reaktionspfad mit einem „Single-Electron-Transfer“ (SET) und anschließender Rekombination der beiden Radikale nicht ausgeschlossen werden. Ein solcher SET wurde schon 1997 von Tolbert *et al.* bei der Reaktion des 9-Mesitylfluorenyl Anions **60** mit Methyljodid beobachtet (Schema 38).<sup>[111]</sup>



Schema 38: Vorgeschlagener Mechanismus der Reaktion von **60** mit MeI.

Der von Tolbert *et al.* vorgeschlagene Mechanismus wird von den Beobachtungen, die von der Gruppe in *in situ* UV-Vis Absorptionsspektren gemacht wurden unterstützt: Beim Erwärmen einer Reaktionsmischung aus **60** und MeI von  $-78$  auf  $-40$  °C wandeln sich die charakteristischen Absorptionsbanden von **60** (460, 496 und 532 nm) in die eines 9-Mesitylfluorenylradikals (465 und 495 nm) um. Ein solcher Mechanismus wäre ohne weiteres auch für die Reaktion von **36** und von **55** mit Methyljodid denkbar (Schema 39).

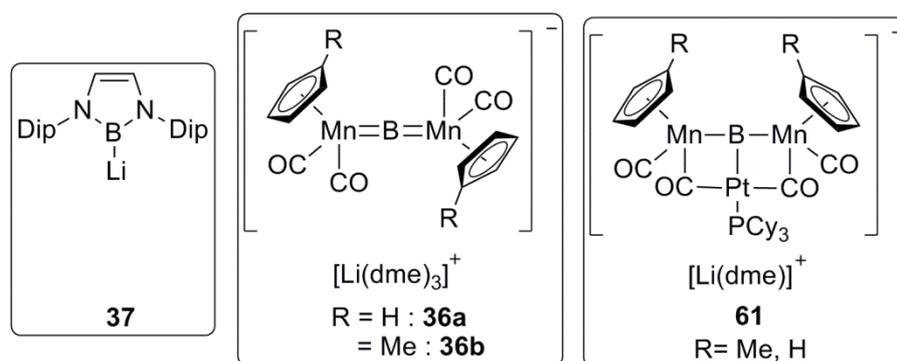


Schema 39: Denkbare alternative Mechanismen für die Reaktion von Methyljodid mit **36** und **55**.

Die beobachtete Reaktivität gegenüber Methyljodid ist daher bei keiner dieser beiden Verbindungen als sicheres Indiz für das Vorliegen eines nucleophilen Zentrums am Bor zu betrachten.

## 2. ZIELSETZUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war eine umfassende Untersuchung der Reaktivität des linearen Metalloboridokomplexes **36**. Bereits im Vorfeld gewonnene Erkenntnisse hatten eine, im Vergleich zu **37**, stark verminderte Reaktivität gegenüber Kohlenstoffelektrophilen wie Alkylhalogeniden, Carbonylen oder Aldehyden aufgezeigt. Das Vorliegen eines ähnlich nucleophilen Zentrums am Bor erschien daher eher zweifelhaft. Allerdings waren gewisse Anzeichen für Reaktionen mit Elektrophilen der späteren Gruppe-14 Elemente beobachtet worden. Daher sollte geklärt werden, ob die Umsetzung mit elektrophilen Germanium-, Zinn-, und Bleiverbindungen zu nucleophilen Substitutionsreaktionen führt.



Schema 40: Verbindungen **36**, **37** und **61**.

Außerdem sollte die nucleophile Borylierung von Übergangsmetallverbindungen, die von Nozaki *et al.* für **37** beobachtet worden war, auf **36** übertragen werden, um so Zugang zu neuartigen Trimetalloborverbindungen zu erhalten und deren Struktur und Eigenschaften untersuchen zu können.

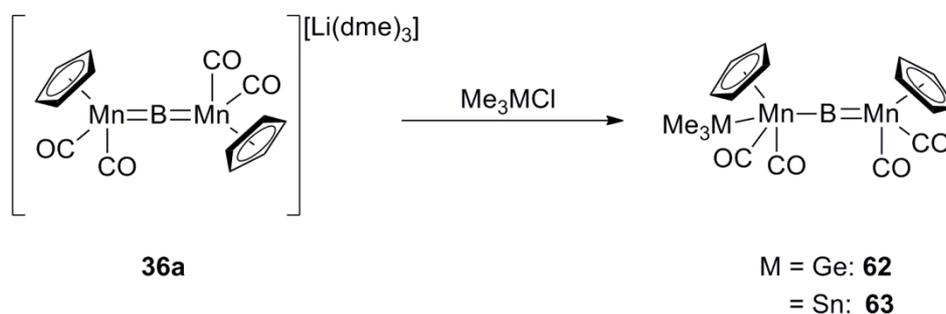
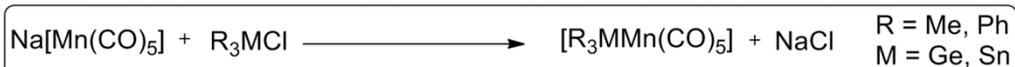
Da Ergebnisse vorlagen, die die Bildung eines Basenadduktes (**61**) aus **36** und  $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$  nahelegten sollte dieses isoliert und charakterisiert werden. Weiterhin sollte eine Untersuchung der Reaktivität von **61** klären, ob diese möglicherweise einen Zugang zu Tetrametalloboridverbindungen, einer bis dato völlig unbekanntem Verbindungsklasse, eröffnet.

## 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 3.1. REAKTIVITÄT VON **36** GEGENÜBER

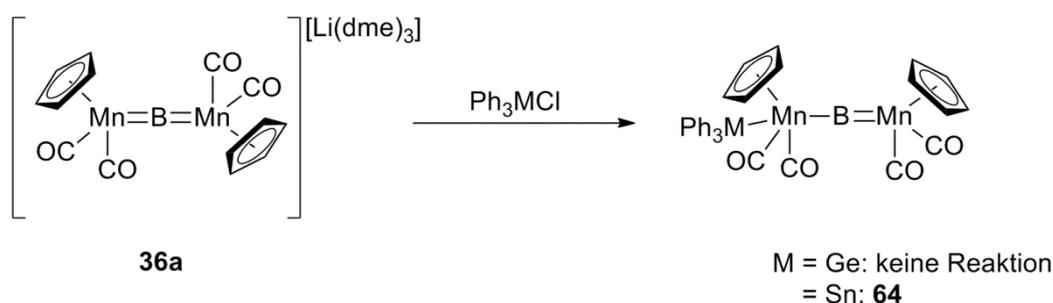
#### HAUPTGRUPPENELEMENTVERBINDUNGEN

Sämtliche, über die Reaktion mit Methyljodid hinausgehende, Umsetzungsversuche von **36** mit elektrophilen Verbindungen des Kohlenstoffs und des Siliziums führten zu keinem oder zu keinem eindeutigen Ergebnis. Daher sollten Verbindungen der schwereren Gruppe-14 Elemente als mögliche Reaktanden untersucht werden. Die Wahl fiel zunächst auf  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  und  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , die jeweils bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus **36a** in Toluol gegeben wurden. In beiden Fällen konnte ein sofortiger Farbumschlag von hellgelb zu orangefarben sowie eine Hochfeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR Signals ( $\delta = 179$  ppm) beobachtet werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ist in beiden Fällen eine Aufspaltung der Signale der Cyclopentadienylliganden erkennbar, was auf ein unsymmetrisch substituiertes Molekül schließen lässt. Bereits im Jahr 2001 war bei SCF Rechnungen eine negative Partialladung der Metallatome anderer Dimetalloboridokomplexe gefunden worden.<sup>[112]</sup> Aus diesen Gründen wurde eine Reaktion an einem der Manganatome von **36a** vermutet, die der literaturbekannten Darstellung von Organogermanium- und Organozinnübergangsmetallkomplexen aus Übergangsmetallaten gleicht (**Schema 41**).<sup>[113-115]</sup> Eine zweifelsfreie Bestimmung der Struktur von **62** und **63** war allerdings nicht möglich, da die beiden Verbindungen trotz zahlreicher Versuche nicht in kristalliner Form erhalten wurden, und somit keine Röntgenstrukturanalysen erfolgen konnten.



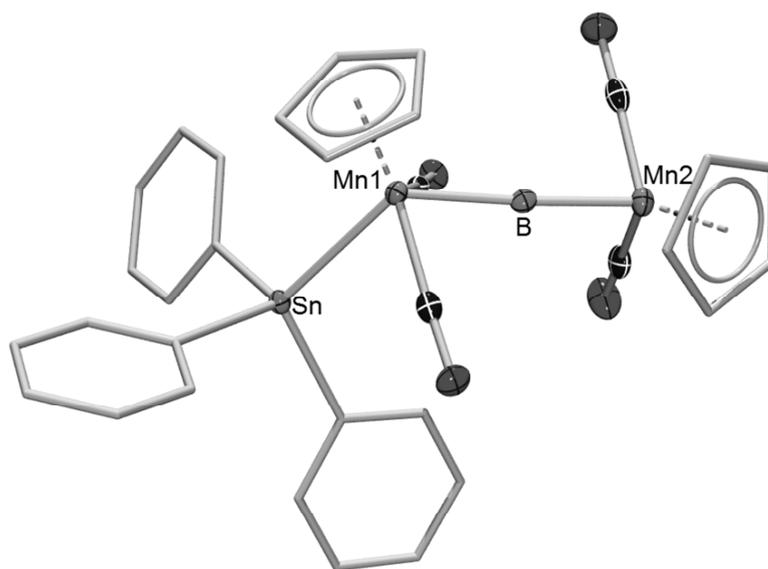
**Schema 41:** Darstellung von Organogermanium- und Organozinnübergangsmetallkomplexen aus Übergangsmetallaten (oben) und Reaktion von  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  und  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  an einem der Manganatome von **36a** (unten).

Um weitere Erkenntnisse über die Struktur von **62** und **63** zu erhalten, wurden analoge Reaktionen von **36a** mit  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  und  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  durchgeführt. Während bei  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  keine Reaktion beobachtet werden konnte, trat bei  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  nach zweistündigem Rühren in Toluol eine kräftige Gelbfärbung und die bereits aus der Reaktion von **36a** mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  bekannte Hochfeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR Signals ( $\delta = 177$  ppm) auf. Auch eine Aufspaltung der  $^1\text{H}$ - ( $\delta = 4.99$  ppm und  $\delta = 4.69$  ppm) und  $^{13}\text{C}$ - ( $\delta = 85.5$  ppm und  $\delta = 82.6$  ppm) NMR Signale der Cyclopentadienylliganden konnte, analog zu **63**, beobachtet werden. Es wurde daher vermutet, dass wieder eine Reaktion an einem der Manganatome stattgefunden hatte. (**Schema 42**).



**Schema 42:** Umsetzung von **36a** mit  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  und  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ .

Durch langsames Einengen bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten aus einer Lösung von **64** in Toluol gelbe, nadelförmige Kristalle erhalten werden, die kristallografisch untersucht wurden. Die erhaltene Molekülstruktur von **64** bestätigt die Reaktion an einem der Manganatome (**Abb. 1**). Die neu gebildete Sn–Mn1 Bindung liegt mit einer Länge von 263.9(1) pm unter der Summe der Kovalenzradien der beiden Atome (280 pm) und im Bereich anderer Triarylzinnmanganverbindungen.<sup>[116]</sup> Die beiden B–Mn Bindungen sind, anders als noch bei **36** (188.1(2) pm) und 188.1(3) pm), nicht gleich lang. Die Bindung zu dem Manganatom, das die SnPh<sub>3</sub> Gruppe trägt (B–Mn1: 194.2(4) pm), ist ca. 11 pm länger als die B–Mn2 Bindung (182.6(4) pm) was auf eine Schwächung der B–Mn1 Bindung durch den Stanny substituenten am Mangan schließen lässt. Der Mn1–B–Mn2 Winkel ( $176.9(2)^{\circ}$ ) unterscheidet sich hingegen kaum von dem, der bei **36** gefunden wurde ( $176.1(1)^{\circ}$ ). Die diskutierten Bindungslängen und -winkel sind nochmals in **Tab. 1** aufgeführt.



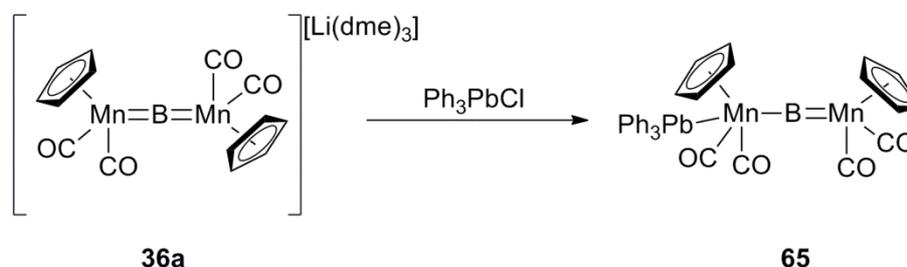
**Abb. 1:** Molekülstruktur von **64**. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit, Ellipsoide der Cp-Liganden und der Phenylgruppen sowie sämtliche Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Bindungslängen in pm		Bindungswinkel in °	
Sn–Mn1	263.9(1)	Mn1–B–Mn2	176.9(2)
B–Mn1	194.2(4)	Sn–Mn1–B	126.8(1)
B–Mn2	182.6(4)		

**Tab. 1:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **64**.

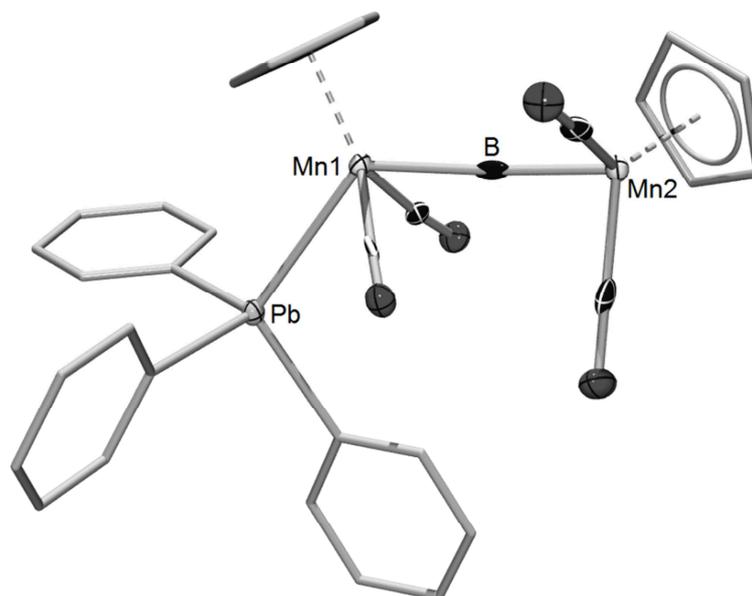
Aufgrund der großen Ähnlichkeit der NMR Spektren von **62**, **63** und **64** sollten sich die Molekülstrukturen von **62** und **63** nicht wesentlich von **64** unterscheiden und es kann davon ausgegangen werden, dass der oben postulierte Verlauf die Reaktionen von  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  und  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  mit **36a** zutreffend beschreibt.

Zur Vervollständigung der Reihe schwerer Gruppe-14 Elemente wurde auch die Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  mit **36a** untersucht. Erwartungsgemäß konnten die charakteristischen  $^{11}\text{B}$ - ( $\delta = 177$  ppm),  $^1\text{H}$ - ( $\delta = 4.46$  und  $4.39$  ppm (*Cp*)) und  $^{13}\text{C}$ - ( $\delta = 85.6$  und  $82.7$  ppm (*Cp*)) NMR Signale des analogen Reaktionsproduktes **65** beobachtet werden (**Schema 43**).



**Schema 43:** Reaktion von **36a** mit  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$ .

Auch von **65** konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Molekülstrukturen von **65** und **64** unterscheiden sich kaum. Die  $\text{Pb} \text{---} \text{Mn1}$  Bindung ( $270.3(1)$  pm) ist geringfügig länger als die  $\text{Sn} \text{---} \text{Mn1}$  Bindung ( $263.9(1)$  pm) liegt aber ebenfalls unter der Summe der Kovalenzradien von Mn und Pb ( $285$  pm). Auch bei **65** ist die  $\text{B} \text{---} \text{Mn1}$  Bindung ( $194.0(6)$  pm) im Vergleich zur  $\text{B} \text{---} \text{Mn2}$  Bindung ( $181.1(6)$  pm) verlängert. Der  $\text{Pb} \text{---} \text{Mn1} \text{---} \text{B}$  ( $127.0(3)^\circ$ ) und der  $\text{Mn1} \text{---} \text{B} \text{---} \text{Mn2}$  ( $176.9(3)^\circ$ ) Winkel sind mit denen von **64** annähernd identisch (**Abb. 2**, **Tab. 2**).



**Abb. 2:** Molekülstruktur von **65**. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit, Ellipsoide der Cp-Liganden und der Phenylgruppen sowie sämtliche Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Bindungslängen in pm	
Pb—Mn1	270.3(1)
Mn1—B	194.0(6)
B—Mn2	181.1(6)

Bindungswinkel in °	
Mn1—B—Mn2	176.9(3)
Pb—Mn1—B	127.0(1)

**Tab. 2:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **65**.

Durch die diskutierten Umsetzungen mit Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen konnte gezeigt werden, dass **36** neben dem Boratom über ein weiteres reaktives Zentrum verfügt. Aufgrund der beobachteten Reaktivität an den Manganatomen kann außerdem angenommen werden, dass **36** ebenso wie terminale Borylene<sup>[112]</sup> eine negative Polarisierung der Metallatome aufweist.

Reaktionen von **36** mit anderen Hauptgruppenelementverbindungen wie  $B(C_6F_5)_3$ ,  $Al(C_6F_5)_3$  und  $Ph_3PCl$ , Protonierungsversuche mit Catechol und Triethylammoniumchlorid sowie Umsetzungen mit elementarem Schwefel, mit grauem Selen und mit weißen Phosphor

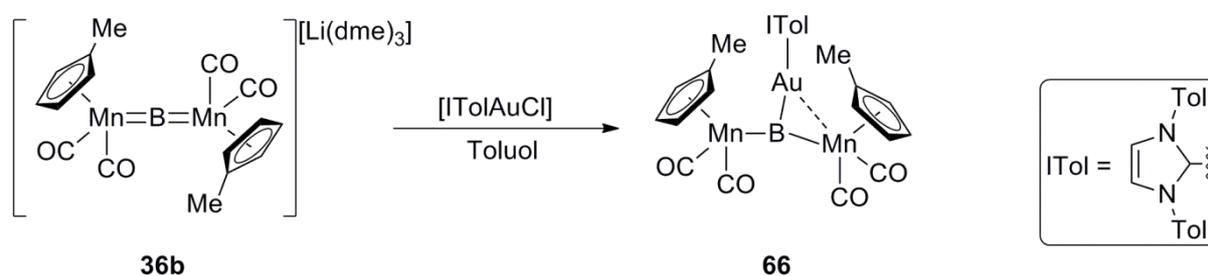
verliefen allesamt erfolglos. Die oben genannten Reaktionen mit Verbindungen der schweren Gruppe -14 Elemente sind also neben der Umsetzung mit Methyliodid bisher die einzigen bekannten Beispiele für erfolgreiche Reaktionen von **36** mit Hauptgruppenelementverbindungen.

## 3.2. UMSETZUNGEN MIT KOMPLEXEN DER GRUPPE-11 METALLE

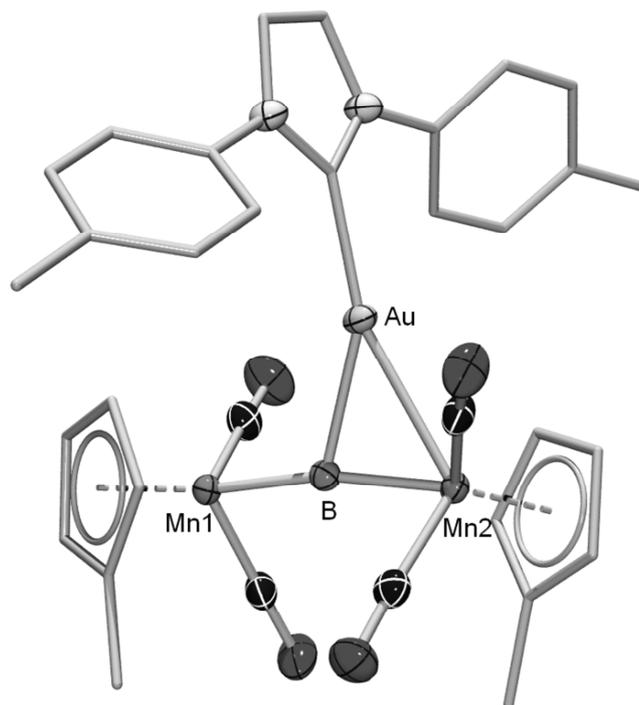
Nozaki *et al.* hatten, wie bereits erwähnt, im Jahre 2007 über die Synthese von Gruppe-11 Metallborylkomplexen durch die Umsetzung von **37** mit entsprechenden Übergangsmetallverbindungen berichtet.<sup>[77]</sup> Es sollte daher untersucht werden, ob **36** ähnliche Reaktivität gegenüber Gold-, Silber, und Kupferchloriden aufweist.

Nach zwölfstündigem Rühren einer Lösung des Goldcarbenkomplexes [ITolAuCl] und **36b** in Toluol konnte eine kräftige Orangefärbung der Reaktionslösung und eine Tieffeldverschiebung des <sup>11</sup>B-NMR Signals von  $\delta = 195$  nach  $\delta = 209$  ppm beobachtet werden. Diese Tieffeldverschiebung des Signals um 14 ppm deutet auf eine starke Entschirmung und damit auf eine Verringerung der Elektronendichte am Boratom hin. Im Gegensatz dazu hatten Nozaki *et al.* bei der Reaktion von **37** mit [IMesAuCl] keine nennenswerte Veränderung des <sup>11</sup>B-NMR Signals beobachtet.<sup>[77]</sup> Im Hinblick auf andere dreifach metallkoordinierte Borverbindungen<sup>[117]</sup> kann diese Verschiebung jedoch als Hinweis auf die Anwesenheit eines dritten Metallatoms in der Koordinationssphäre des Bors angesehen werden.

Durch langsames Einengen der Reaktionslösung nach Filtration konnten orangefarbene Kristalle erhalten werden, deren Röntgenstrukturanalyse die Bildung des Trimetalloboridokomplexes **66** bestätigte (Schema 44, Abb. 3).



Schema 44: Synthese von **66**.



**Abb. 3:** Molekülstruktur von **66**. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit, Ellipsoide der Cp'-Liganden und des Carbens sowie sämtliche Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

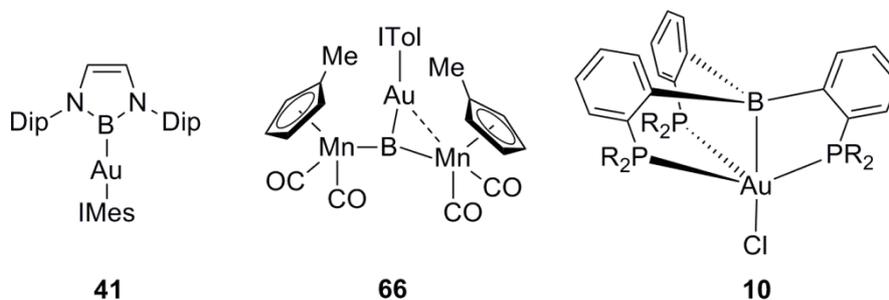
Bindungslängen in pm	
B–Au	218.7(2)
B–Mn1	187.1(3)
B–Mn2	196.4(3)
Au–Mn2	265.1(4)

Bindungswinkel in °	
Mn1–B–Mn2	168.9(2)
B–Au–C <sub>Carben</sub>	153.0(1)
Mn2–Au–C <sub>Carben</sub>	160.3(1)
Au–B–Mn2	79.2(2)

**Tab. 3:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **66**.

Eine auffällige Eigenschaft von **66** ist die Wechselwirkung des Goldatoms mit einem der Manganatome, die zu einer Verbrückung der entsprechenden B–Mn2 Bindung und zu einer deutlich sichtbaren Abweichung des B–Au–C<sub>Carben</sub> Winkels ( $153.0(1)^\circ$ ) von  $180^\circ$  führt. Die B–Mn2 Bindung (196.4(3) pm) ist im Vergleich zur B–Mn1 Bindung (187.1(3) pm) deutlich verlängert, wird also scheinbar durch die Mn2–Au Wechselwirkung geschwächt. Die Verlängerung einer B–Mn Bindung durch Koordination eines Metallatoms an ein Manganatom konnte schon in den Verbindungen **64** und **65** in ähnlichem Ausmaß beobachtet

werden. Es sollte allerdings erwähnt werden, dass die Ungleichheit der beiden B—Mn Bindungen in **66** in Lösung keinen Bestand hat und daher sowohl bei RT als auch bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  keine Aufspaltung des  $^1\text{H-NMR}$  Signals für die Cp' Liganden gefunden werden kann. Es ist also davon auszugehen, dass die Mn—Au Wechselwirkung relativ schwach ist. Die B—Mn1 Bindung liegt im Bereich einer terminalen Borylenbindung und ist mit denen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{B}t\text{Bu})]^{[109]}$  (180.9(9) pm), **36**<sup>[58]</sup> (188.1(1) pm) und **35**<sup>[57]</sup> (1901.0 (1) pm) vergleichbar. Die längere Mn2—Au Bindung kann am ehesten mit denen anderer verbrückter Manganborylenkomplexe<sup>[55-56, 105, 110, 118-120]</sup> verglichen werden. Zur Diskussion der B—Au Bindung können zum Vergleich der Goldborylkomplex **41** von Nozaki *et al.*<sup>[77]</sup> sowie der jüngst von Bourissou *et al.* dargestellte Goldboranokomplex **10** herangezogen werden (**Schema 45**).

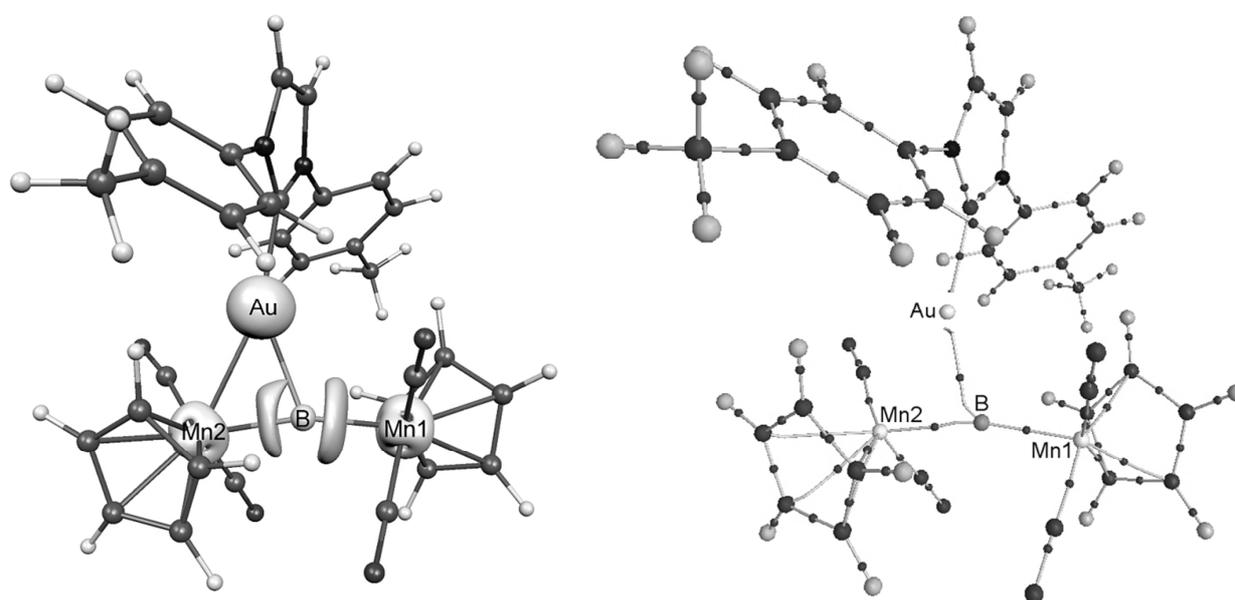


**Schema 45:** Borhaltige Goldkomplexe: Goldborylkomplex (**41**), Goldboridokomplex (**66**) und Goldboranokomplex (**10**).

Es fällt auf, dass die B—Au Bindungslänge in **66** mit 218.7(3) pm ungefähr zwischen der von **41** (207.4(4) pm) und der von **10** (231.8 pm) liegt. Für die B—Au Bindung in **66** heißt das, dass sie scheinbar weder durch eine Borylbindung mit Bor als reinem  $\sigma$ -Donor noch durch eine Boranbindung mit Bor als reinem  $\sigma$ -Akzeptor beschrieben werden kann. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **66** sind nochmals in **Tab. 3** aufgeführt.

Um ein besseres Verständnis der Reaktivität von **36** und der Bindungssituation in **66** zu erhalten, wurden in Zusammenarbeit mit Kaupp *et al.* ausgehend von der Molekülstruktur von **66** umfassende DFT-Untersuchungen angestellt. Wie bereits vermutet offenbarten NPA-Analysen der Ladungen im anionischen Fragment von **36** (**36**<sup>-</sup>) eine Lokalisierung der negativen Ladung an den  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]$  Komplexfragmenten ( $-0.72$ ), insbesondere an den Manganatomen ( $-0.59$ ) mit einer positiven NPA-Ladung am Boratom (0.44). Im  $[\text{ITolAu}]^+$

Fragment ist etwa die Hälfte der positiven Ladung am Goldatom lokalisiert. Während der Bildung von **66** findet ein Ladungstransfer zwischen diesen Fragmenten statt. Wie die NPA-Ladungen in **66** zeigen, verläuft dieser Ladungstransfer vom  $[(\text{Cp}'(\text{CO}_2)\text{Mn})\text{B}]^-$  auf die  $[\text{ITolAu}]^+$  Einheit. Dieser Befund steht im Einklang mit der experimentell beobachteten Tieffeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR Signals von **66**. NBO- und QTAIM-Analysen deuten auf eine Delokalisierung der Ladung innerhalb des Mn–Au–Mn Dreiecks hin. ELF-Rechnungen zeigen ein B–Mn2-Valenzbassin, das in Richtung der B–Au Verbindungslinie verzerrt ist sowie ein symmetrisches B–Mn1-Bassin. Ähnliche Muster wurden auch in zwei- und dreikernigen Komplexen mit verbrückendem Borliganden gefunden (**Abb. 4**).<sup>[120-121]</sup>

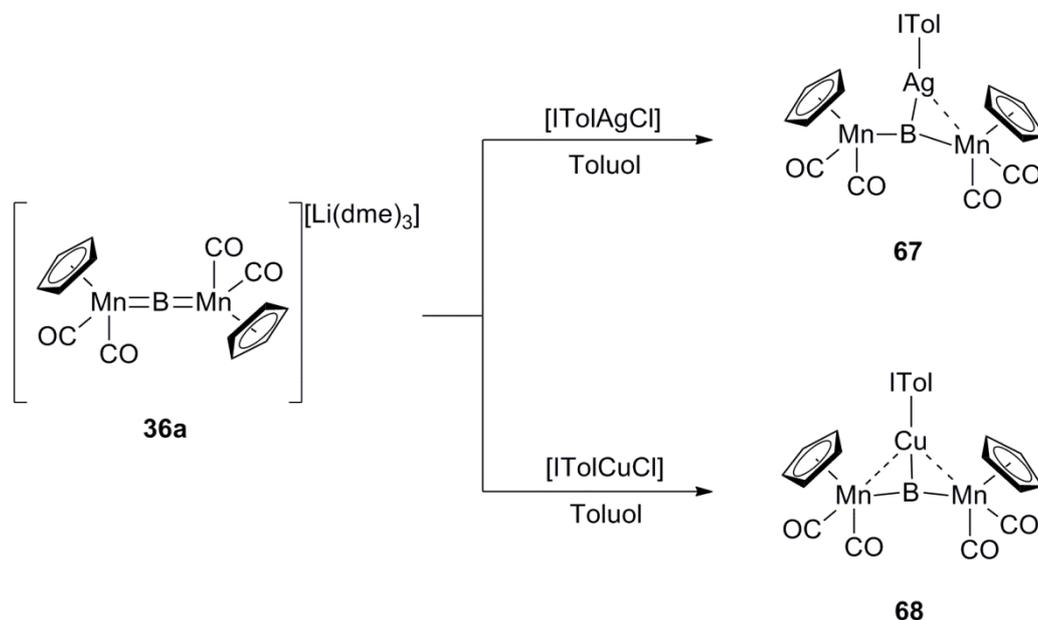


**Abb. 4.** Links: ELF = 0.7 Hyperpotentialfläche von **66**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Hyperpotentialfläche nur für das  $\text{Mn}_2\text{BAu}$  Fragment des Moleküls dargestellt. Rechts: QTAIM-Molekularstruktur von **66** mit bindungskritischen Punkten.

Die QTAIM-Berechnungen lieferten keinen bindungskritischen Punkt zwischen Au und Mn2. Zusammen mit einem geringen Wiberg-Bindungsindex von 0.16 und einer berechneten Inversionsbarriere von lediglich 5 kJ/mol für einen Wechsel der Koordination des Goldatoms auf das andere Manganatom ergibt sich eine gute Erklärung für die Äquivalenz der beiden Cp'-Liganden im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum.

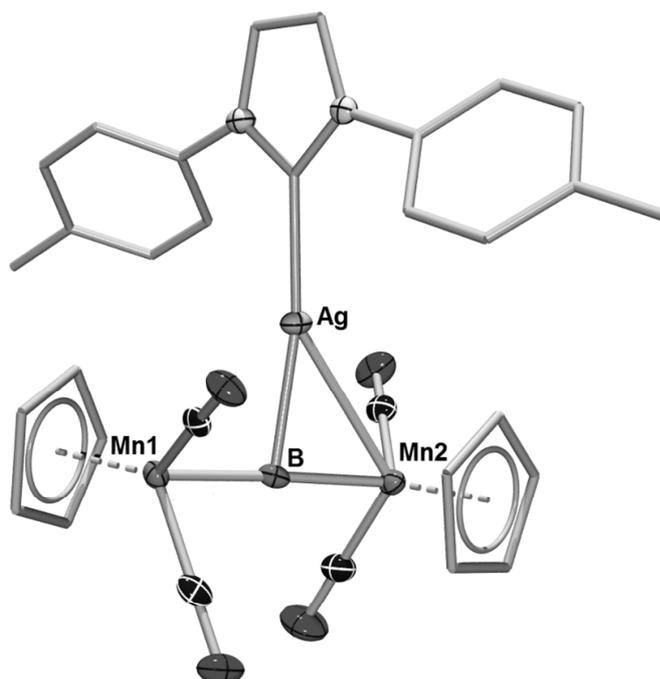
Erwartungsgemäß erwiesen sich auch  $[\text{ITolAgCl}]$  und  $[\text{ITolCuCl}]$  als reaktiv gegenüber **36**: Nach zwölfstündigem Rühren einer Lösung aus  $[\text{ITolAgCl}]$  bzw.  $[\text{ITolCuCl}]$  und **36a** konnte jeweils die charakteristische Tieffeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR Signals ( $\delta = 212$  ppm bzw.  $\delta$

= 216 ppm) beobachtet werden, die auf die Bildung zweier weiterer Trimetalloboridokomplexe hindeutet (**Schema 46**).



**Schema 46:** Synthese der Trimetalloboridokomplexe **67** und **68**.

Auch die Signale in den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren von **67** und **68** gleichen weitgehend denen von **66**. Wieder kann für die Cp-Liganden keine Aufspaltung der  $^1\text{H-NMR}$  Signale beobachtet werden, sodass in beiden Fällen von einer fluktuierenden M–Mn Wechselwirkung ausgegangen wurde, wie sie auch in **66** vorliegt. Durch langsames Einengen der Reaktionslösungen nach Filtration konnten von beiden Verbindungen Einkristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden (**Abb. 5** und **6**). Die Molekülstruktur von **67** ähnelt wie erwartet der von **66**. Allerdings lässt der größere B–Ag–C<sub>Carben</sub> Winkel ( $169.7(1)^\circ$ ) darauf schließen, dass die Ag–Mn<sub>2</sub> Wechselwirkung in **67** schwächer ist als die Au–Mn<sub>2</sub> Wechselwirkung in **66**. Die beiden B–Mn Bindungslängen (188.6(3) und 190.5(3) pm) unterscheiden sich ebenfalls weniger stark, als die in **66**. Die B–Ag Bindungslänge in **67** (218.5(3) pm) und die B–Au Bindungslänge in **66** (218.7(2) pm) sind hingegen nahezu identisch. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **67** sind nochmals in **Tab. 4** aufgeführt.



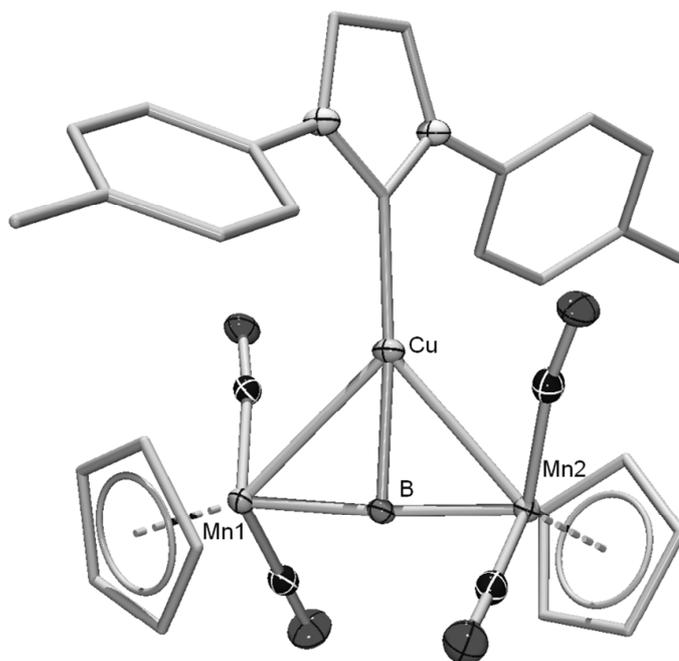
**Abb. 5:** Molekülstruktur von **67**. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit, Ellipsoide der Cp-Liganden und des Carbens sowie sämtliche Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Bindungslängen in pm		Bindungswinkel in °	
B–Ag	218.5(3)	Mn1–B–Mn2	176.2(2)
B–Mn1	188.6(3)	B–Ag–C <sub>Carben</sub>	169.7(1)
B–Mn2	190.5(3)	Mn2–Ag–C <sub>Carben</sub>	147.4(7)
Ag–Mn2	280.1(1)	Ag–B–Mn2	86.2(1)

**Tab. 4:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **67**.

Die Molekülstruktur von **68** zeigt nur eine sehr schwache Cu–Mn2 Wechselwirkung. Die im Gegensatz zu **66** und **67** nahezu identischen B–Mn Bindungslängen (189.9(2) und 189.1(2) pm) lassen zusammen mit den annähernd linearen Mn1–B–Mn2 (174.9(1)° und B–Cu–C<sub>Carben</sub> (175.3(1)°) Winkeln auf einen eher geringen Einfluß des Kupferatoms auf die Koordinationsgeometrie von **68** schließen. Betrachtet man allerdings die relativ kleinen Cu–Mn1 (265.3(1) pm) und Cu–Mn2 (271.9(1) pm) Abstände, ist auch eine schwache Wechselwirkung des Kupferatoms mit beiden Manganatomen denkbar. Die beiden B–Mn

Bindungslängen sind im Vergleich zu **36**<sup>[58]</sup> nahezu unverändert und liegen ebenso wie diese im Bereich von terminalen Borylenbindungen.<sup>[57, 109]</sup> Die Länge der B–Cu Bindung ist mit 197.9(2) pm im Vergleich zur B–Au und B–Ag Bindungslänge in **66** und **67** verkürzt und entspricht eher der, die von Nozaki *et al.* im Kupferborylkomplex **39** beobachtet wurde (198.0(2) pm). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **68** sind nochmals in **Tab. 5** aufgeführt.



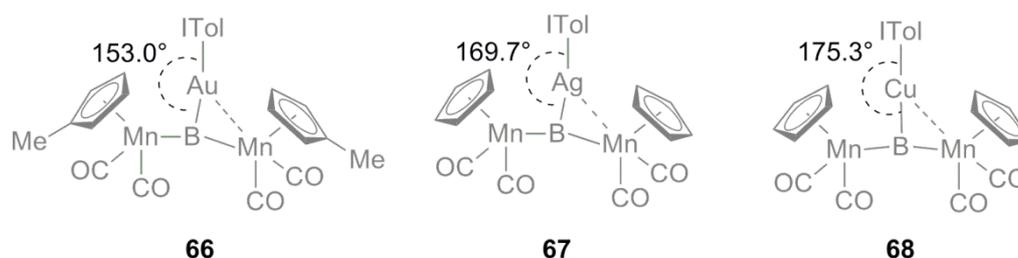
**Abb. 6:** Molekülstruktur von **68**. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit, Ellipsoide der Cp-Liganden und des Carbens sowie sämtliche Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Bindungslängen in pm	
B–Cu	197.9(2)
B–Mn1	189.9(2)
B–Mn2	189.1(2)
Cu–Mn2	271.9(1)
Cu–Mn1	265.3(1)

Bindungswinkel in °	
Mn1–B–Mn2	174.9(1)
B–Cu–C <sub>Carben</sub>	175.3(1)
Mn2–Cu–C <sub>Carben</sub>	131.2(1)
Cu–B–Mn2	89.2(1)

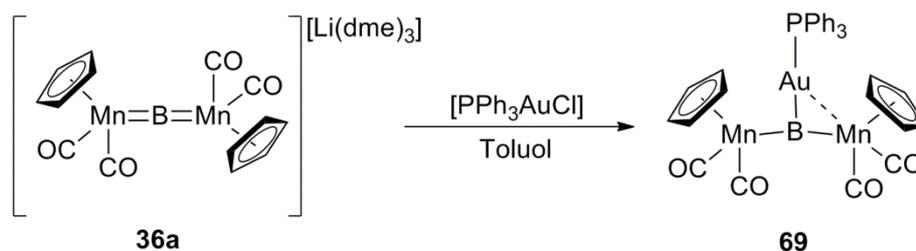
**Tab. 5:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **68**.

Die Betrachtung des  $B-M-C_{\text{Carben}}$  Winkels ( $M = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ) in den Trimetalloboridokomplexen **66-68** lässt Rückschlüsse auf die Stärke der  $M-Mn$  Wechselwirkungen zu. Je weiter der Winkel von  $180^\circ$  abweicht, desto stärker sollten diese Wechselwirkungen sein. Vergleicht man nun die  $B-M-C_{\text{Carben}}$  Winkel der drei Verbindungen, so fällt auf, dass die  $M-Mn$  Wechselwirkungen in **66** deutlich stärker sind als in **68** und somit in der Reihe  $M = \text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$  deutlich abnehmen (**Schema 47**).



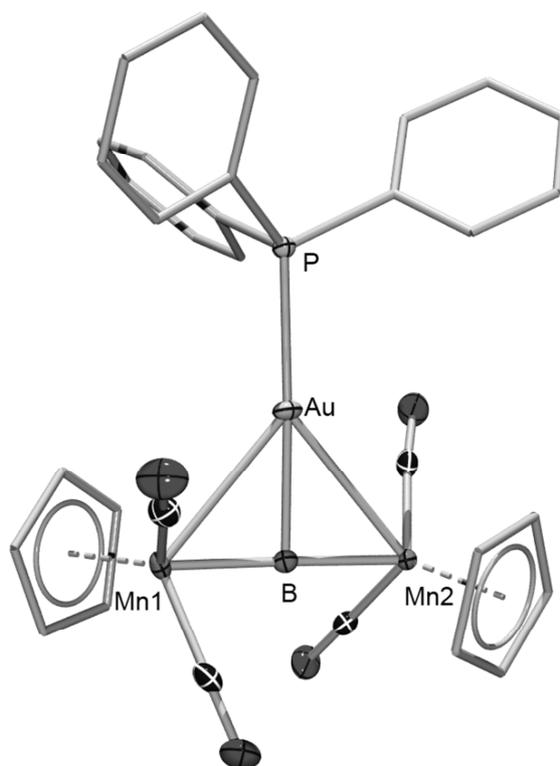
**Schema 47:**  $B-M-C_{\text{Carben}}$  Winkel der Komplexe **66-68** im Vergleich.

Um den Einfluss anderer Substituenten am Übergangsmetallchlorid zu untersuchen wurde die Reaktion analog mit  $[\text{PPh}_3\text{AuCl}]$  durchgeführt. Nach zwölfstündigem Rühren konnte ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei  $\delta = 213$  ppm beobachtet werden, das auf die Bildung des Trimetalloboridokomplexes **69** hinweist (**Schema 48**).



**Schema 48:** Synthese von **69**.

Durch langsames Einengen der Reaktionslösung nach Filtration konnten Einkristalle von **69** erhalten werden, die kristallografisch untersucht wurden (**Abb. 7**).



**Abb. 7:** Molekülstruktur von **69**. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit, Ellipsoide der Cp-Liganden und der Phenylgruppen sowie sämtliche Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Mit annähernd linearen Mn1–B–Mn2 ( $178.2(2)^\circ$ ) und B–Au–P ( $172.30(9)^\circ$ ) Winkeln und praktisch identisch langen B–Mn Bindungen (190.2(3) und 190.9(3) pm) gleicht die Molekülstruktur von **69** der von **68** relativ stark. So kann auch hier eine schwache Wechselwirkung des Goldatoms mit den Manganatomen angenommen werden. Als Grund für den im Vergleich zum B–Au–C<sub>Carben</sub> Winkel in **66** deutlich lineareren B–Au–P Winkel kann neben sterischen Faktoren der relativ schwache Donorcharakter des PPh<sub>3</sub> Liganden aufgeführt werden, der in einer niedrigeren Elektronendichte am Gold resultiert. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **69** sind nochmals in **Tab. 6** aufgeführt.

Bindungslängen in pm		Bindungswinkel in °	
B–Au	211.2(3)	Mn1–B–Mn2	178.2(2)
B–Mn1	190.2(3)	B–Au–P	172.3(1)
B–Mn2	190.9(3)	Mn2–Au–P	137.4(1)
Au–Mn2	287.0(1)	Au–B–Mn2	90.9(1)
Au–Mn1	285.1(1)		

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **69**.

Zusammenfassend verfügt **36** also über zwei formal elektrophile Zentren. Umsetzungen mit Germyl-, Stannyl- und Plumbylverbindungen führen zu einer Reaktion an einem der Manganatome, während Reaktionen mit Gruppe-11 Metallcarbenen und -phosphanen am Boratom verlaufen. Um den Grund für diese eigentümliche Regioselektivität zu ermitteln wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Alfredo Vargas umfassende quantenchemische Untersuchungen angestellt. Exemplarisch wurden dabei die Verbindungen **64** und **68** untersucht. Es fällt zunächst auf, dass die Orbitale des anionischen Fragments von **36** ( $36^-$ ) im Vergleich zu denen von  $[ITolCu]^+$  und  $[Ph_3Sn]^+$  bei ungewöhnlich hohen Energien liegen. Die Grenzorbitale des  $[Ph_3Sn]^+$  Fragments sind hauptsächlich an den Phenylgruppen zentriert. Das energiereichste Orbital, das für eine Wechselwirkung mit  $36^-$  zur Verfügung steht ist ein p-Orbital des HOMO–5 am Zinnatom. Im Fall von  $[ITolCu]^+$  ist aus dem HOMO–4 ein d-Orbital am Kupferatom verfügbar (**Abb. 8**).

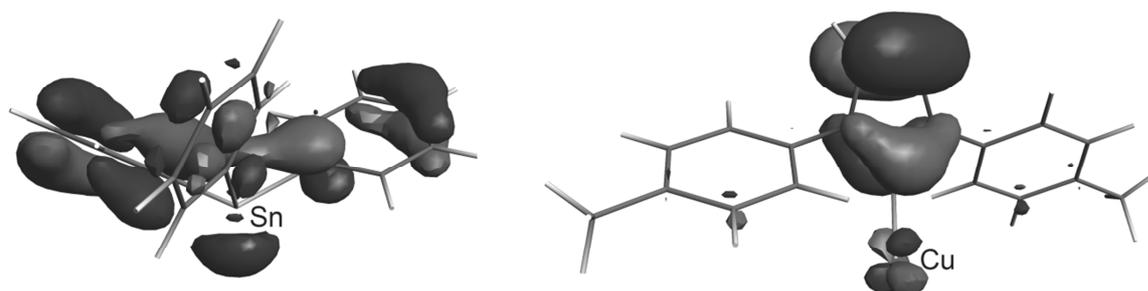
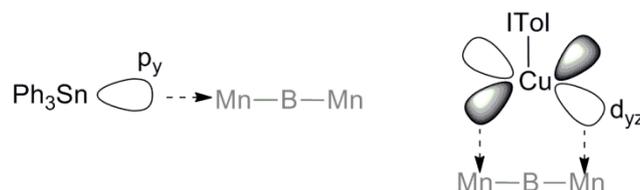


Abb. 8: HOMO–5 von  $[Ph_3Sn]^+$  (links) und HOMO–4 von  $[ITolCu]^+$  (rechts).

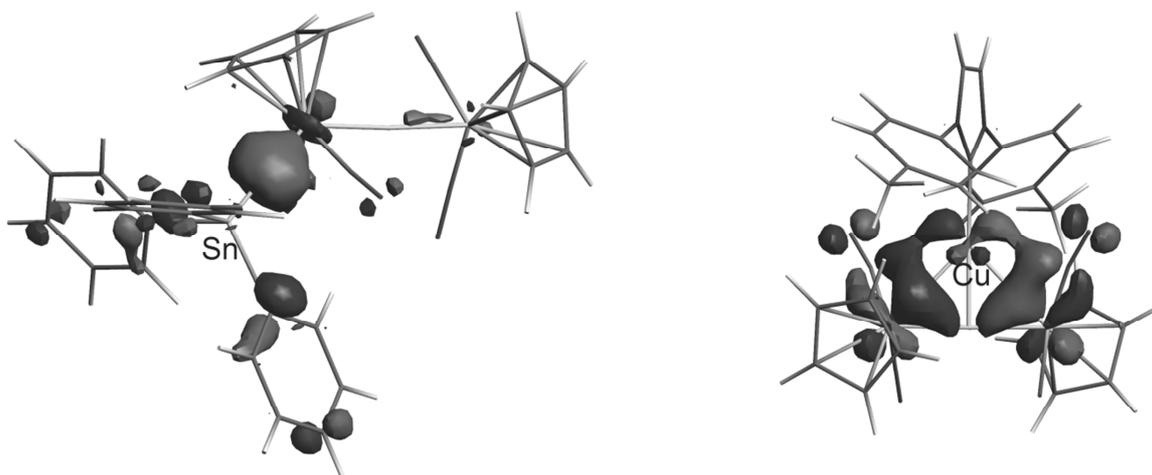
Aus diesem Grund bevorzugt das  $[Ph_3Sn]^+$  Fragment eine Reaktion an einem der Manganatome, während  $[ITolCu]^+$  eine Position über dem Boratom einnimmt, aus der eine

Wechselwirkung mit beiden Manganatomen über das  $d_{yz}$ -Orbital am Kupfer möglich ist (**Schema 49**).



**Schema 49:** Orbitalwechselwirkungen von  $[\text{Ph}_3\text{Sn}]^+$  (links) und  $[\text{ITolCu}]^+$  (rechts) mit  $36^-$ .

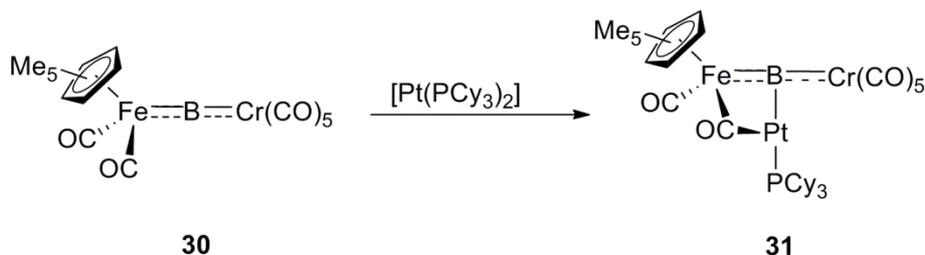
Die auf diese Weise gebildeten Molekülorbitale sind in **Abb. 9** gezeigt. In **64** kann von einer kovalenten Sn–Mn1 Bindung ausgegangen werden. Die Mn–B–Mn Achse erfährt dabei durch die Anwesenheit des Zinnsubstituenten eine beträchtliche Polarisierung was sich in einem deutlichen Unterschied der Mullikan-Ladungen der beiden Manganatome ( $-0.39$  und  $-0.94$ ) zeigt. In **68** erfolgt eine schwache Wechselwirkung des Kupferatoms mit beiden Manganatomen, bei der laut NPA-Berechnungen ein Ladungstransfer von  $36^-$  auf  $[\text{ITolCu}]^+$  stattfindet. Ein ähnlicher Ladungstransfer konnte auch schon in **66** beobachtet werden und liefert eine Erklärung für die beobachtete Tieffeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR Signals.



**Abb. 9:** HOMO–6 von **64** (links) und HOMO von **68** (rechts).

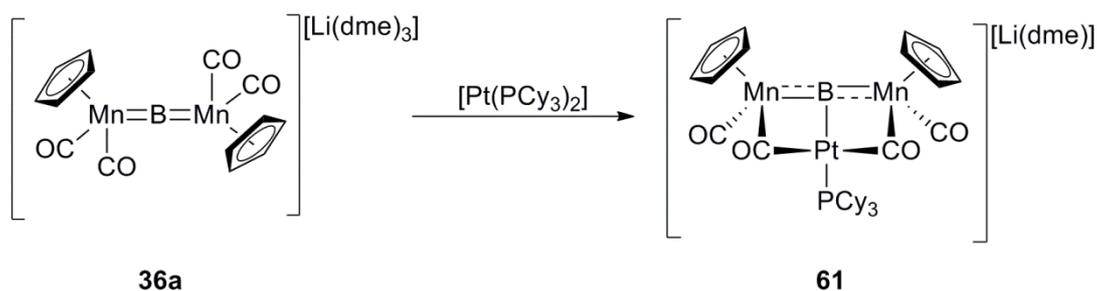
### 3.3. EIN BASENSTABILISIERTER, ANIONISCHER BORIDOKOMPLEX

Wie bereits erwähnt, konnte von Braunschweig *et al.* im Jahr 2010 durch Lewis-Basenadduktbildung aus **30** und  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  der Trimetalloboridokomplex **31** erhalten werden. **31** weist eine interessante Geometrie am Boratom auf: Die Fe–B–Cr Bindung ist annähernd linear und das  $[\text{PtPCy}_3]$  Fragment ist orthogonal ans Boratom koordiniert. Unter Berufung auf DFT- und ELF- Berechnungen wurde **31** von den Autoren als Übergangsmetallstabilisiertes Metalloborylen bezeichnet.<sup>[49]</sup>



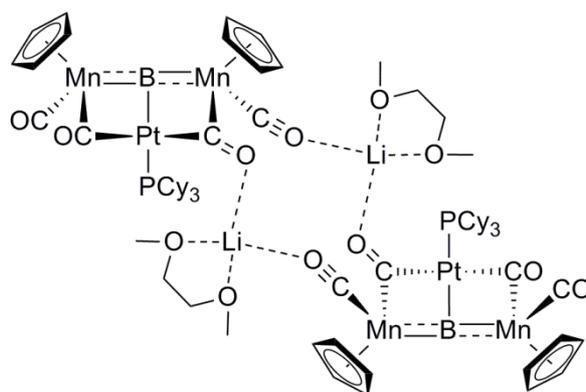
Schema 49: Synthese von **31**.

Da das stark tieffeldverschobene  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal von **36** und die Ergebnisse von NPA-Rechnungen eine positive Polarisierung am Boratom nahelegen, sollte untersucht werden, ob **36** trotz seines anionischen Charakters ebenso wie **30** in der Lage ist, Addukte mit Lewis-Basen zu bilden. Dazu wurde **36a** in THF gelöst und mit einem Äquivalent  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  versetzt. Es konnte eine Tieffeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals ( $\delta = 214$  ppm) beobachtet werden, die auch für **31** ( $\delta = 228$  ppm) charakteristisch ist. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum ist ein scharfes Signal bei  $\delta = 54.1$  ppm ( $^1J_{(\text{Pt}, \text{P})} = 4480$  Hz) erkennbar, das dem  $[\text{PtPCy}_3]$  Fragment zugeordnet wurde. Ein ähnliches Signal ( $\delta = 59.7$  ppm,  $^1J_{(\text{Pt}, \text{P})} = 4703$  Hz) kann auch bei der Synthese von **31** beobachtet werden. Ein weiteres Signal bei  $\delta = 9.81$  ppm zeigt die Anwesenheit von freiem  $\text{PCy}_3$ . Im IR Spektrum konnte ein Signal bei  $\tilde{\nu} = 1609$   $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden, das auf einen verbrückenden Carbonylliganden hindeutet. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der spektroskopischen Befunde wurde die Bildung des basenstabilisierten Metalloborids **61** analog zu **31** angenommen (Schema 50).

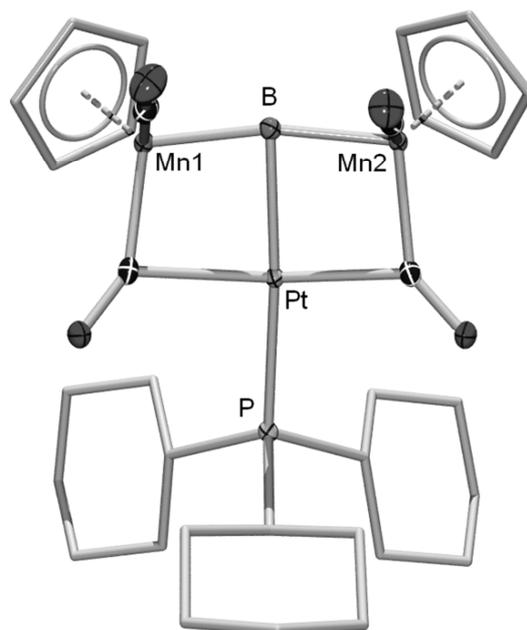


**Schema 50:** Synthese von **61**.

Durch langsames Einengen der Reaktionslösung nach Filtration konnten Kristalle von **61** erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Anders als **31** weist **61** zwei verbrückende Carbonylliganden auf. Die Elementarzellen enthalten zwei  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2(\mu_3\text{-B})\{\text{PtPCy}_3\}]^-$  Anionen, die über zwei  $[\text{Li}(\text{dme})]^+$  Kationen verbunden sind. Die Kationen koordinieren dabei jeweils an einen verbrückenden und an einen terminalen Carbonylliganden (**Schema 51**). In Übereinstimmung damit konnten im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum Signale für ein Äquivalent DME gefunden werden.



**Schema 51:** Struktur von **61** im Einkristall.



**Abb. 10:** Molekülstruktur von **61**. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Es ist nur ein anionisches Fragment des Dimers dargestellt. Ellipsoide der Cp-Liganden und der Cyclohexylgruppen sowie sämtliche Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Bindungslängen in pm	
B–Pt	211.0(2)
B–Mn1	190.5(2)
B–Mn2	190.3(2)

Bindungswinkel in °	
Mn1–B–Mn2	168.3(1)
Mn1–B–Pt	83.16(7)
Mn2–B–Pt	85.8(1)

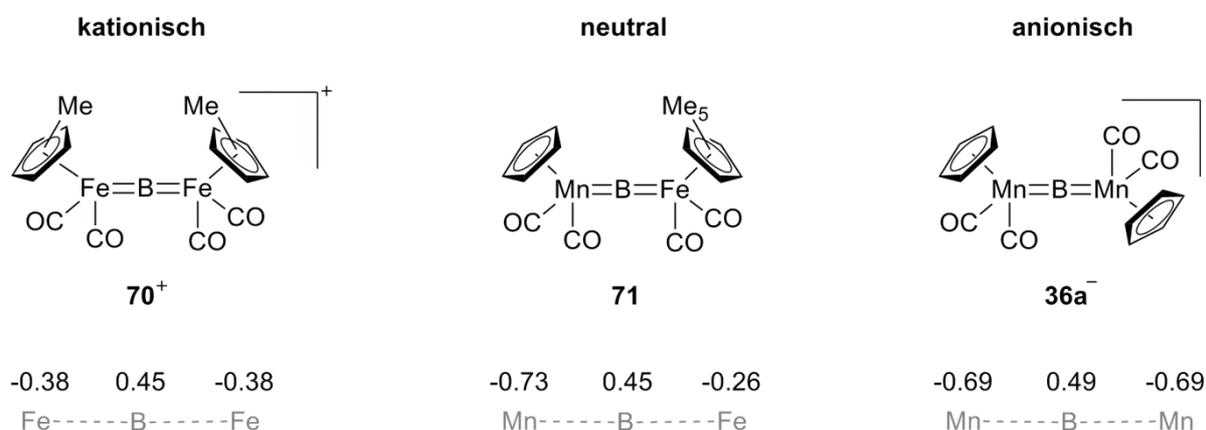
**Tab. 7:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **61**.

Das anionische Fragment von **61** nimmt annähernd  $C_s$ -Symmetrie an. Die B–Mn Bindungen (190.5(2) und 190.3(2) pm) liegen etwa im Bereich von **36** und sind deutlich kürzer als z.B. die der literaturbekannten Manganborylverbindung  $[(CO)_5MnBCl_2]^{[122]}$  (206.0(5) pm), so dass ein gewisser Doppelbindungsanteil angenommen werden kann. Ebenso wie **31** nimmt **61** eine T-förmige Geometrie um das Borzentrum an. Der Mn1–B–Mn2 Winkel ist mit 168.3(1)° annähernd linear und gleicht damit dem Cr–B–Fe Winkel in **31** (174.68(16)°). Die B–Pt Bindung (211.0(2) pm) ist geringfügig länger als in **31** (205.2(3) pm), was durch die Koordination eines weiteren Carbonylliganden erklärt werden kann. Aufgrund der zahlreichen Übereinstimmungen in den Molekülstrukturen kann **61** ebenso wie **31** als metall-

basenstabilisierter Boridokomplex betrachtet werden und ist damit der erste bekannte anionische Vertreter dieser Spezies.

Die Fähigkeit Metallbasenaddukte zu bilden, mag angesichts des anionischen Charakters von **36** zunächst überraschend erscheinen, kann jedoch mit der bereits erwähnten positiven NPA-Ladung am Boratom von **36<sup>-</sup>** erklärt werden. Somit offenbart sich ein ambivalenter Charakter von **36**: Während die im vorangehenden Abschnitt diskutierte Reaktivität gegenüber Übergangsmetall(I)chloriden eher dem Borylanion **37** gleicht, entspricht die Reaktivität gegenüber der Lewis-Base [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] eher der, die von einem neutralen Dimetalloboridokomplex zu erwarten wäre.

Um diese neu entdeckte Reaktivität besser einordnen zu können, wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Alfredo Vargas die NPA-Ladungen der isoelektronischen Komplexfragmente [{Cp'(CO)<sub>2</sub>Fe}<sub>2</sub>B]<sup>+</sup> (**70<sup>+</sup>**) und [{Cp(CO)<sub>2</sub>Mn}B{Fe(CO)<sub>2</sub>Cp\*}] (**71**) berechnet und mit denen von [{Cp(CO)<sub>2</sub>Mn}<sub>2</sub>B]<sup>-</sup> (**36a<sup>-</sup>**) verglichen. Es ist auffällig, dass in allen drei Fragmenten – im kationischen, im neutralen, ebenso wie im anionischen – das Boratom eine positive Partialladung trägt, während die Metallatome partiell negativ geladen sind (**Schema 52**).



**Schema 52:** NPA-Ladungen von **70<sup>+</sup>**, **71** und **36<sup>-</sup>**.

In **36a<sup>-</sup>** ist die zusätzliche negative Ladung eindeutig auf die beiden Manganatome verteilt und das Boratom ist sogar noch geringfügig stärker positiv geladen als in **70<sup>+</sup>** und **71**. Interessanterweise sind es nicht die Manganatome im anionischen Fragment **36a<sup>-</sup>**, die die größte negative Ladung tragen, sondern das Manganatom im neutralen Komplex **71**. Hier

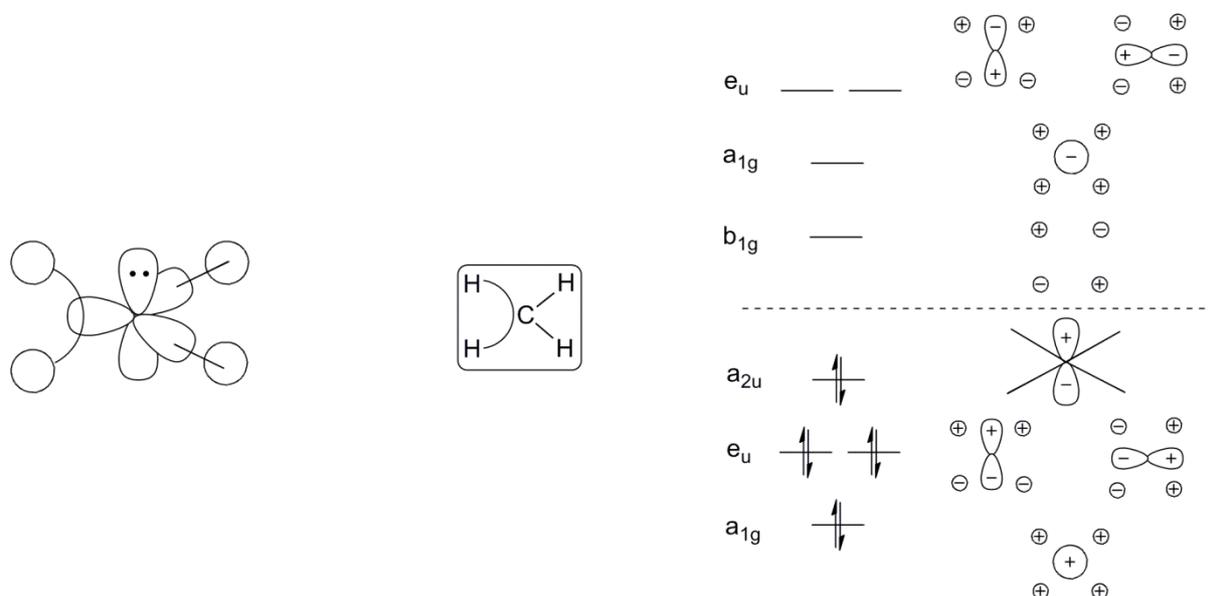
zieht das Manganatom sowohl vom Boratom als auch vom gegenüberliegenden Eisenatom negative Ladung ab, was an einer deutlich geringeren negativen Partialladung am Eisen sichtbar ist. Ein ähnlicher Effekt konnte auch schon bei **64** beobachtet werden, wo die Koordination des Zinnsubstituenten eine erhebliche Polarisierung der Manganatome zur Folge hatte (s.o.). Scheinbar kann ein Boratom also, wenn es zwischen zwei leicht polarisierbaren Metallen koordiniert ist, als Brücke für einen Ladungsfluss dienen. Diese bemerkenswerte Eigenschaft wird vermutlich durch das leere  $p_z$ -Orbital am Boratom ermöglicht, das mit den Metallatomen wechselwirken kann.

Die durchweg positive Partialladung am Boratom der untersuchten Dimetalloboridokomplexe liefert außerdem eine Erklärung für die ähnliche Reaktivität von **30** und **36** gegenüber Metallbasen.

Zur Erhöhung der negativen Ladung im Boratom wurde anschließend versucht, die elektronenziehenden Carbonylgruppen an den Manganatomen gegen Phosphanliganden auszutauschen. Allerdings erwies sich **36** als zu stabil für einen thermischen und als zu empfindlich für einen photolytischen CO-Austausch. Bei der Bestrahlung einer Lösung aus **36a** und  $\text{PMe}_3$  konnte lediglich eine Zersetzung von **36a** beobachtet werden während längeres Erwärmen zu keinerlei Veränderungen im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum führte. Versuche eines Ligandenaustauschs mit zweizähniigem  $\text{dppe}$  verliefen analog und auch ein Austausch der CO-Liganden an **34**, das eine Vorstufe zu **36** darstellt, war nicht möglich. Eine Modifikation der elektronischen Situation am Boratom konnte daher nicht erfolgen.

### 3.4. PLANARE VIERFACH KOORDINIERTE BORIDOKOMPLEXE

Für vierfach koordinierte Hauptgruppenelementverbindungen des Typs  $ER_4$  ohne freie Elektronenpaare sagt das VSEPR-Modell eine tetraedrische Koordinationsgeometrie voraus, die gewährleistet, dass alle Substituenten möglichst weit voneinander entfernt sind.<sup>[123-124]</sup> Tatsächlich folgen vierfach koordinierte Kohlenstoffverbindungen in der Natur dieser Voraussage. In der Wissenschaft werden planare vierfach koordinierte Kohlenstoffverbindungen allerdings schon seit längerem, insbesondere für Übergangszustände, in Betracht gezogen.<sup>[125]</sup> Bereits im Jahr 1970 wurde durch Hoffmann *et al.* durch die theoretische Betrachtung eines hypothetischen, planaren Methanmoleküls die Grundlage für solche Verbindungen geschaffen.<sup>[126]</sup> Ein planares Methanmolekül kann mithilfe der Valence-Bond (VB)- und der Molekülorbital (MO)-Theorie beschrieben werden (**Schema 53**).



**Schema 53:** VB- und MO-Schema eines hypothetischen, planaren Methanmoleküls.

In der VB-Betrachtung nimmt man ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom an, wobei zwei Hybridorbitale eine klassische  $2e2c$  Bindung mit zwei Wasserstoffatomen eingehen, während das dritte Hybridorbital an einer  $2e3c$  Bindung mit den restlichen beiden Wasserstoffatomen

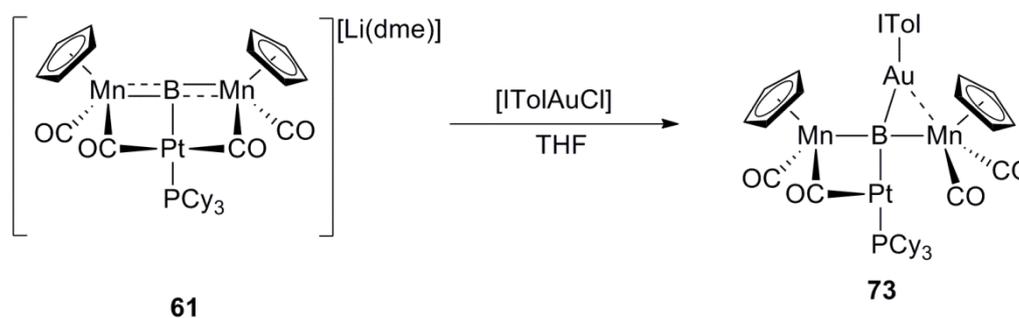
beteiligt ist. Die zwei Elektronen dieser Bindung werden von den Wasserstoffatomen beigesteuert. Die übrigen beiden Elektronen des Kohlenstoffatoms besetzen das p-Orbital senkrecht zur Bindungsebene. Außerdem ist in **Schema 53** das MO-Schema für planares Methan gezeigt. In den wesentlichen Befunden stimmen beide Betrachtungen überein: 1) Die C–H Bindungen sind schwächer als in tetraedrischem Methan. 2) Es findet ein Elektronentransfer von den Wasserstoffatomen zum Kohlenstoffatom statt. 3) Das Kohlenstoffatom besitzt ein nichtbindendes p-Orbital senkrecht zur Molekülachse. Aus diesen elektronischen Gegebenheiten ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten zur Stabilisierung von planaren, vierfach koordinierten Kohlenstoffverbindungen: Durch Einbinden in starre Koordinationsumgebungen kann versucht werden, Planarität zu erzwingen, ein Ansatz der zur Synthese zahlreicher hochgespannter Verbindungen, der sogenannten Fenestrane, geführt hat.<sup>[125, 127-128]</sup> Andererseits sollte eine Stabilisierung der planaren Umgebung am Kohlenstoff auch durch Erhöhung der Elektronendichte im  $\sigma$ -Bindungssystem und Verringerung der Elektronendichte im  $\pi$ -System erreicht werden können. Dafür haben sich Metallsubstituenten als besonders geeignet erwiesen, da sie die Elektronendichte des p-Orbitals durch Wechselwirkungen mit unbesetzten Orbitalen delokalisieren und gleichzeitig als  $\sigma$ -Donoren agieren können, um das elektronenarme  $\sigma$ -Bindungssystem zu stabilisieren. Daher weisen literaturbekannte Verbindungen mit planarem Kohlenstoffatom in vielen Fällen einen gewissen Metallierungsgrad auf.<sup>[125, 129-130]</sup>

Aufgrund des anionischen Charakters von **61** und seiner planaren, T-förmigen Struktur sollte abschließend untersucht werden, ob durch Einführen eines weiteren Substituenten am Boratom möglicherweise ein planarer, vierfach koordinierter Borkomplex erhalten werden kann. Zunächst wurde versucht, **61** mit einem Äquivalent Methyljodid umzusetzen, was im Gegensatz zu **36**<sup>[58]</sup> allerdings zur Zersetzung führte. Ebenso scheiterten alle Versuche, **61** mit Elektrophilen der schwereren Gruppe-14 Elemente umzusetzen: Die Zugabe eines Äquivalentes Ph<sub>3</sub>SnCl oder Ph<sub>3</sub>PbCl zu einer Lösung von **61** in Toluol oder THF führten nicht wie bei ähnlichen Umsetzungen mit **36a** zu einer Reaktion an einem der Manganatome und auch zu keiner Reaktion am Boratom. Stattdessen hatten sie lediglich eine langsame Zersetzung von **61** zur Folge.

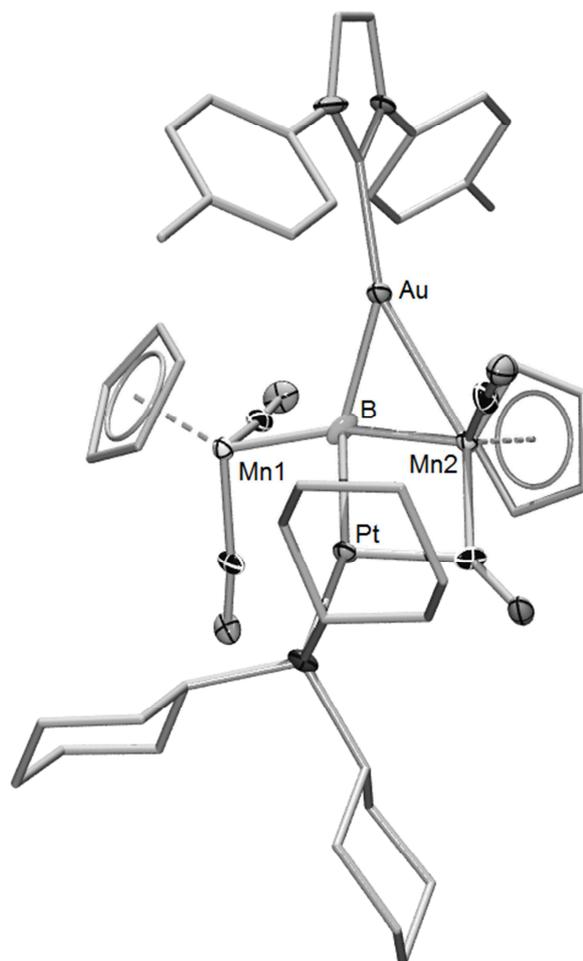
Die Addition eines zweiten Äquivalents [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] war bereits für den dreikernigen Borkomplex **31** bekannt und hatte zu dem hochinteressanten Tetrametalloboridokomplex  $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}\}(\mu_4\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\}]_2$  (**72**) mit annähernd planarer Geometrie am

Boratom geführt.<sup>[131]</sup> Ausgehend von dieser Entdeckung wurde versucht, **61** mit einem weiteren Äquivalent  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  umzusetzen. Allerdings konnten im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum auch nach mehrtägigem Rühren und nach Zugabe eines großen Überschusses  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  keine Anzeichen für die Addition eines weiteren  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)]$  Fragments gefunden werden.

Als weitere Möglichkeit zur Synthese eines Tetrametalloborids wurde daher die schon im Falle von **36** erfolgreiche Umsetzung mit Gruppe-11 Übergangsmetallverbindungen in Betracht gezogen. Die Wahl fiel zunächst auf  $[\text{ITolAuCl}]$ , das schon mit **36b** unter Ausbildung einer B–Au Bindung reagiert hatte. Nach zwölfstündigem Rühren einer Lösung aus **61** und  $[\text{ITolAuCl}]$  in THF konnte eine Rotfärbung der Reaktionslösung und eine Tieffeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR Signals von  $\delta = 214$  ppm zu  $\delta = 224$  ppm beobachtet werden. Dieses Signal war im Vergleich zu **61** deutlich verbreitert. Diese Verbreiterung ist auch für die Synthese von **72** charakteristisch und spricht zusammen mit der Tieffeldverschiebung des Signals für die Anwesenheit eines weiteren Metallatoms in der Koordinationssphäre des Bors. Im IR-Spektrum sind drei Signale im erwarteten Bereich von Carbonylgruppen erkennbar ( $\tilde{\nu} = 1735\text{ cm}^{-1}$ ,  $1803\text{ cm}^{-1}$ ,  $1870\text{ cm}^{-1}$ ), von denen das erste auf einen verbrückenden Carbonylliganden hindeutet. Durch Überschichten mit Hexan konnten bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  dunkelrote Kristalle aus der Reaktionslösung erhalten werden, die kristallografisch untersucht wurden. Durch die erhaltene Molekülstruktur konnte die Bildung des Tetrametalloboridokomplexes **73** bestätigt werden (**Schema 54, Abb. 11**).



**Schema 54:** Synthese von **73**.



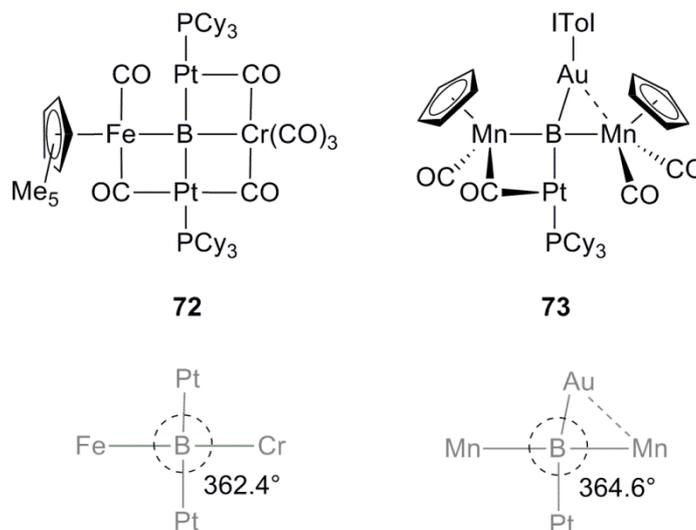
**Abb. 11:** Molekülstruktur von **73**. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit, Ellipsoide der Cp-Liganden, der Phenylgruppen, der Cyclohexylgruppen und des Carbens sowie sämtliche Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Bindungslängen in pm	
B–Au	214.4(8)
B–Pt	206.4(8)
B–Mn1	197.1(8)
B–Mn2	200.4(9)
Au–Mn2	265.0(2)

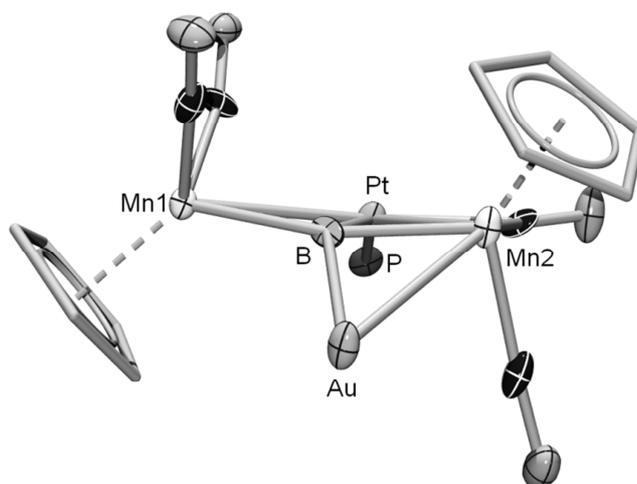
Bindungswinkel in °	
Mn1–B–Mn2	164.2(5)
B–Au–C <sub>Carben</sub>	149.2(5)
Pt–B–Au	141.8(8)
Pt–B–Mn1	87.6(3)
Pt–B–Mn2	81.9(3)
Au–B–Mn1	115.7(4)
Au–B–Mn2	79.4(3)

**Tab. 8:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **73**.

Auffälligstes Merkmal der Molekülstruktur von **73** ist die annähernd planare Geometrie am vierfach koordinierten Boratom. Wie auch bei **72** ( $362.4^\circ$ ) beträgt die Winkelsumme um das Boratom in **73** ( $364.6^\circ$ ) annähernd  $360^\circ$  (Schema 55). Damit verstoßen **72** und **73** formal gegen das VSEPR-Prinzip, das für Hauptgruppenelementverbindungen des Typs  $ER_4$  eine tetraedrische Anordnung vorhersagt, in der die Liganden möglichst weit voneinander entfernt sind. Zur besseren Veranschaulichung der planaren Struktur ist **73** in Abb. 12 in einer vereinfachten Ansicht dargestellt. Anders als **72** weist **73** nur eine verbrückende CO-Gruppe auf, obwohl einer der Carbonylliganden am gegenüberliegenden Manganatom geringfügig in Richtung des Platinatoms abknickt ( $Mn-C-O = 165.6(5)^\circ$ ), was ein Anzeichen für eine Wechselwirkung ist. Der  $Pt-B-Au$  Winkel in **73** weicht mit  $141.8(8)^\circ$ , ebenso wie der  $B-Au-C_{Carben}$  Winkel ( $149.2(5)^\circ$ ), beträchtlich von  $180^\circ$  ab, was mit der Wechselwirkung des Goldatoms mit einem der Manganatome begründet werden kann. Diese Wechselwirkung ist hinreichend aus **66** bekannt und ist in **73** sogar noch geringfügig stärker.

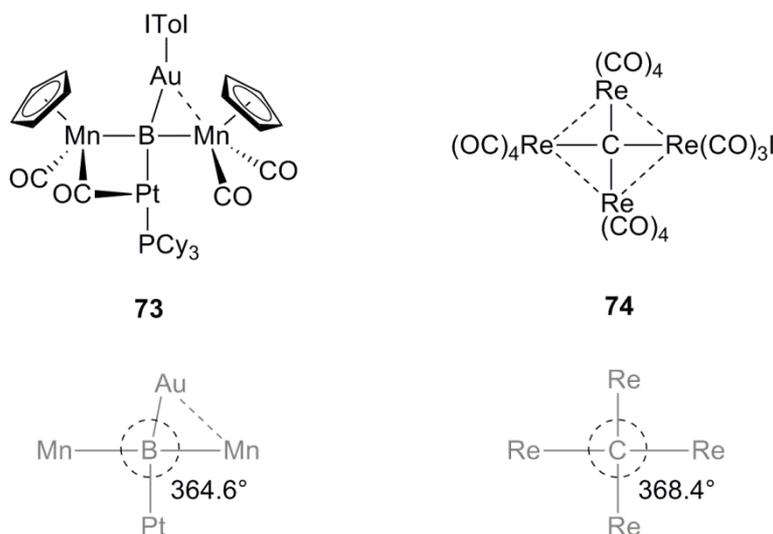


**Schema 55:** Die Tetrametalloboridokomplexe **72** und **73** mit zugehörigen Winkelsummen um das Boratom.



**Abb. 12:** Vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **73**. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit, Phenyl- und Cyclohexylgruppen, Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Cp-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Vergleichbare vierfach metallkoordinierte Kohlenstoffverbindungen sind bisher relativ selten. Ein gutes Beispiel ist der Carbidokomplex  $[\text{Re}_4\text{C}(\text{CO})_{15}]^-$  (**74**),<sup>[129]</sup> der eine ähnliche Geometrie wie **73** aufweist (**Schema 56**).

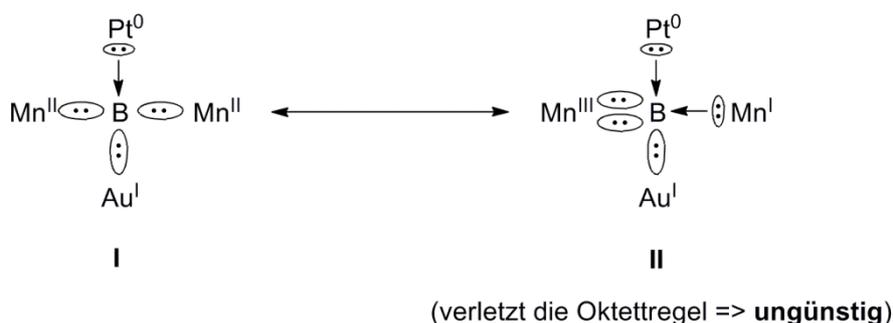


**Schema 56:** **73** und **74** mit Winkelsummen.

Die Winkelsumme ist in beiden Verbindungen ähnlich und liegt bei ungefähr  $360^\circ$ . Das Zentralatom liegt bei **73** ebenso wie bei **74** leicht über der Ebene, die von den Metallatomen aufgespannt wird. Auch die mittlere C–Re Bindungslänge in **74** (208 pm) ist gut mit den

B–Metall Bindungslängen in **73** vergleichbar. **73** kann als Boranalogon solcher planarer vierfach koordinierter Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden und ist zusammen mit **72** das erste bekannte Beispiel für ein planares, vierfach koordiniertes Boratom.

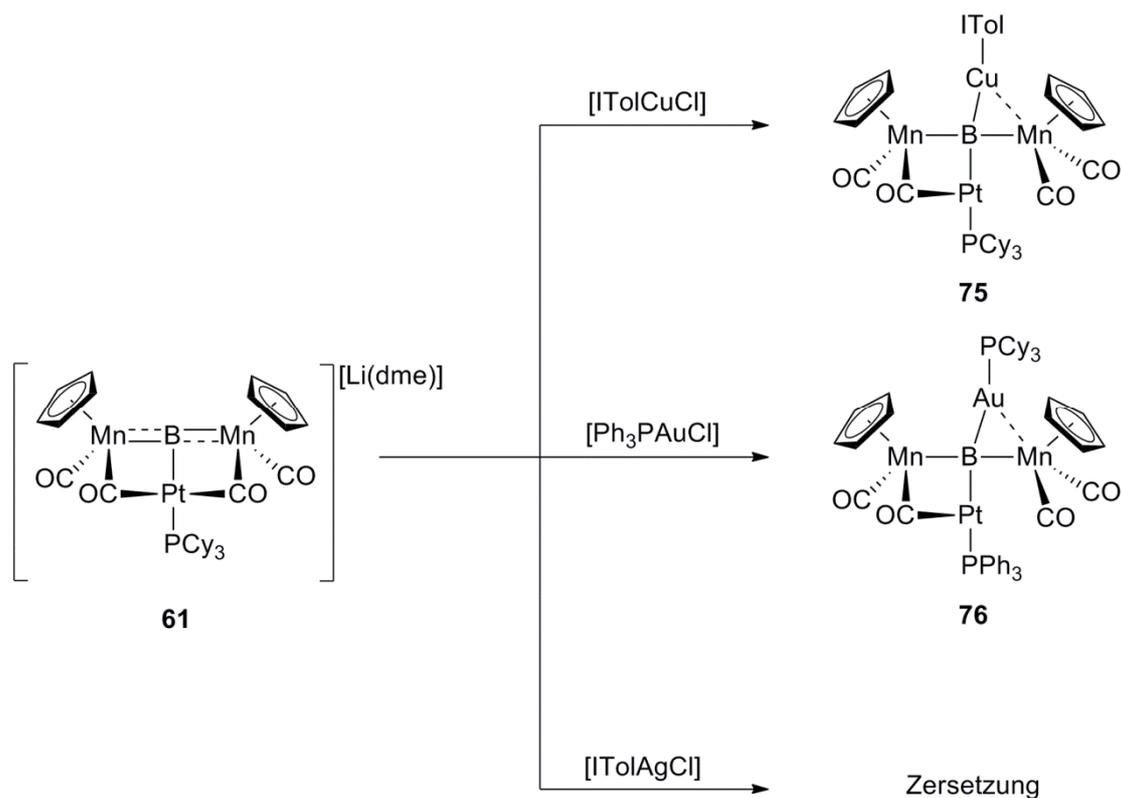
Die Diskussion der Bindungssituation in **73** kann – mit einigen Einschränkungen – mit klassischen Methoden erfolgen. Unter Annahme einer Lewis-Elektronendotation der [PtPCy<sub>3</sub>]-Gruppe und einer kovalenten Au–B Bindung und mit Einbezug der Oxidationszahlen der Manganatome ergeben sich zwei Grenzstrukturen für die Bindungssituation (**Schema 57**). In **I** bilden beide Mn<sup>II</sup> Atome eine kovalente 2e2c Bindung zum Boratom, in **II** fungiert ein Mn<sup>I</sup> Atom als Lewisbase während ein Mn<sup>III</sup> Atom eine Borylenbindung zum formal dianionischen Boratom ausbildet. Betrachtet man die beiden formulierten Grenzstrukturen, so fällt auf, dass Struktur **II** die Oktettregel verletzt und daher Struktur **I** die bevorzugte sein sollte.



**Schema 57:** VB- Betrachtung von **73**.

Die allgemeine Anwendbarkeit der beschriebenen Synthese von Tetrametalloboridokomplexen sollte durch Umsetzung von **61** mit anderen Chloriden der Gruppe-11 Metalle untersucht werden. Dazu wurden [ITolAgCl], [ITolCuCl] sowie [Ph<sub>3</sub>PAuCl] jeweils zu einer Lösung aus **61** in Toluol gegeben und drei Stunden gerührt. Bei der Reaktion mit [ITolAgCl] konnte im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum die Zersetzung von **61** beobachtet werden. Die anderen beiden Umsetzungen zeigten jedoch die typische Tieffeldverschiebung des <sup>11</sup>B-NMR Signals (Reaktion mit [ITolCuCl]: δ = 226 ppm; Reaktion mit [Ph<sub>3</sub>PAuCl]: δ = 228 ppm), sodass in beiden Fällen von der Bildung eines Tetrametalloboridokomplexes ausgegangen werden kann (**Schema 58**). Von den Boridokomplexen **75** bzw. **76** konnten allerdings trotz zahlreicher Versuche keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten

werden, sodass lediglich eine NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgen konnte. Die erhaltenen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren zeigen jedoch große Übereinstimmungen mit denen von **73** und sprechen zusammen mit den typischen  $^{11}\text{B}$ - (**75**:  $\delta = 226$  ppm; **76**:  $\delta = 228$  ppm) und  $^{31}\text{P}$ - (**75**:  $\delta = 55.3$  ppm,  $^1J_{(\text{Pt}, \text{P})} = 4269$  Hz; **76**:  $\delta = 49.1$  ppm,  $^1J_{(\text{Pt}, \text{P})} = 4499$  Hz) NMR Signalen für die Existenz analoger Tetrametalloboridokomplexe.



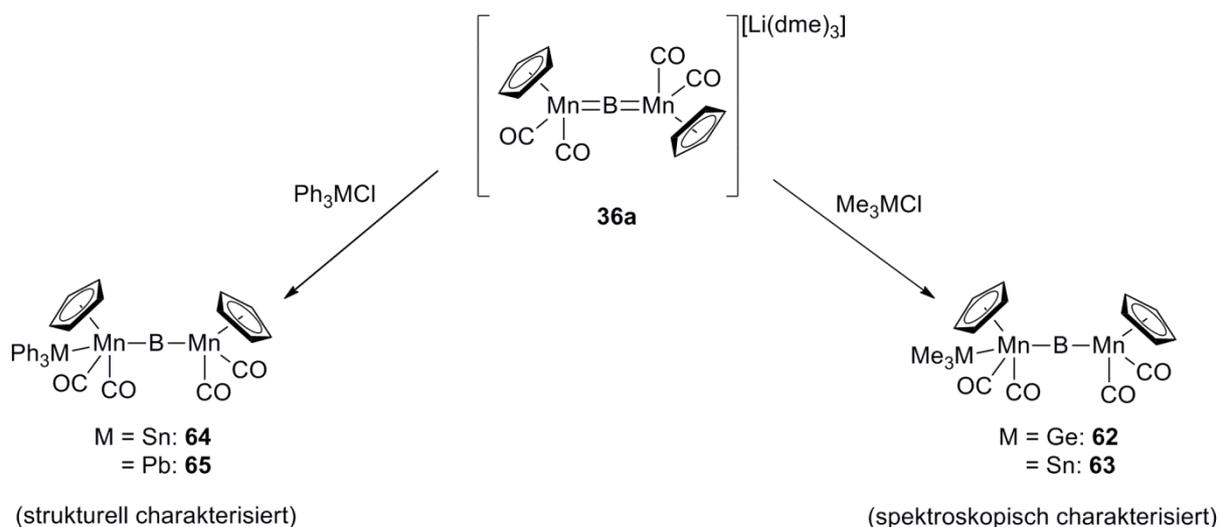
Schema 58: Synthese von **75** und **76**.

Die Reaktivität von **66** gegenüber Gruppe-11 Metallkomplexen ähnelt der von **36** also relativ stark. Damit erlaubt **66** einen Zugang zu vierfach koordinierten Metalloboridokomplexen, die ansonsten nur durch doppelte Basenaddition an Dimetalloboridverbindungen erhalten werden können. Bemerkenswert an den erhaltenen Tetrametalloboridokomplexen ist die planare Geometrie um das Boratom, die an planare, vierfach koordinierte Carbidoverbindungen erinnert.

## 4. ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen zur Reaktivität von **36** haben bereits zu Anfang ein weiteres reaktives Zentrum der Verbindung aufgezeigt: Reaktionen mit Organylen der schwereren Gruppe-14 Elemente verliefen nicht, wie angesichts der Umsetzung mit Methyljodid<sup>[58]</sup> erwartet, am Borzentrum, sondern an einem der Manganatome. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit später erfolgten NPA Analysen am anionischen Fragment von **36**, die eine Lokalisierung der negativen Ladung an den Manganatomen offenlegten.

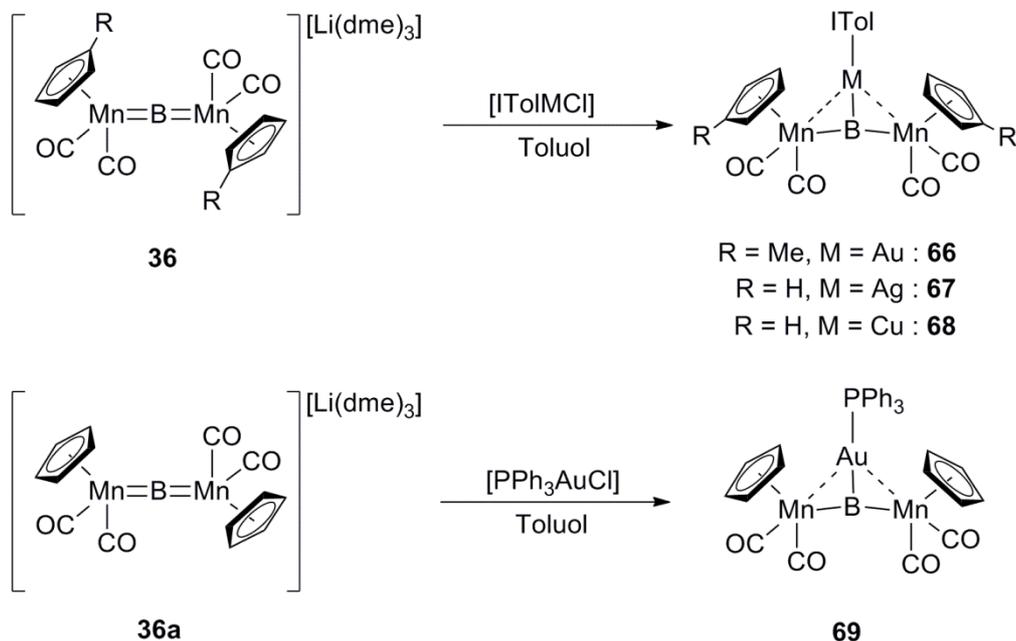
Durch Umsetzung von **36a** mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  und  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  konnten die Verbindungen **64** und **65** erhalten und charakterisiert werden. Aufgrund hinreichender Übereinstimmungen in NMR-Spektren kann auch die Existenz der Produkte **62** und **63** aus analogen Reaktionen von **36a** mit  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  und  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  als gesichert betrachtet werden (**Schema 59**).



**Schema 59:** Reaktionen an einem der Manganatome von **36a**.

Im Gegensatz dazu verlaufen Umsetzungen von **36** mit Gruppe-11 Metallchloriden ähnlich wie bei **37** am Borzentrum unter Bildung einer Bor–Metallbindung.<sup>[77]</sup> Die so erhaltenen Trimetalloboridokomplexe **66–69** (**Schema 60**) weisen alle eine Wechselwirkung des Gruppe-11 Metalls mit einem oder beiden Manganatomen auf, die je nach Metall unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Gemessen am  $\text{B}-\text{M}-\text{C}_{\text{Carben}}$  Winkel, nimmt die Stärke dieser Wechselwirkung

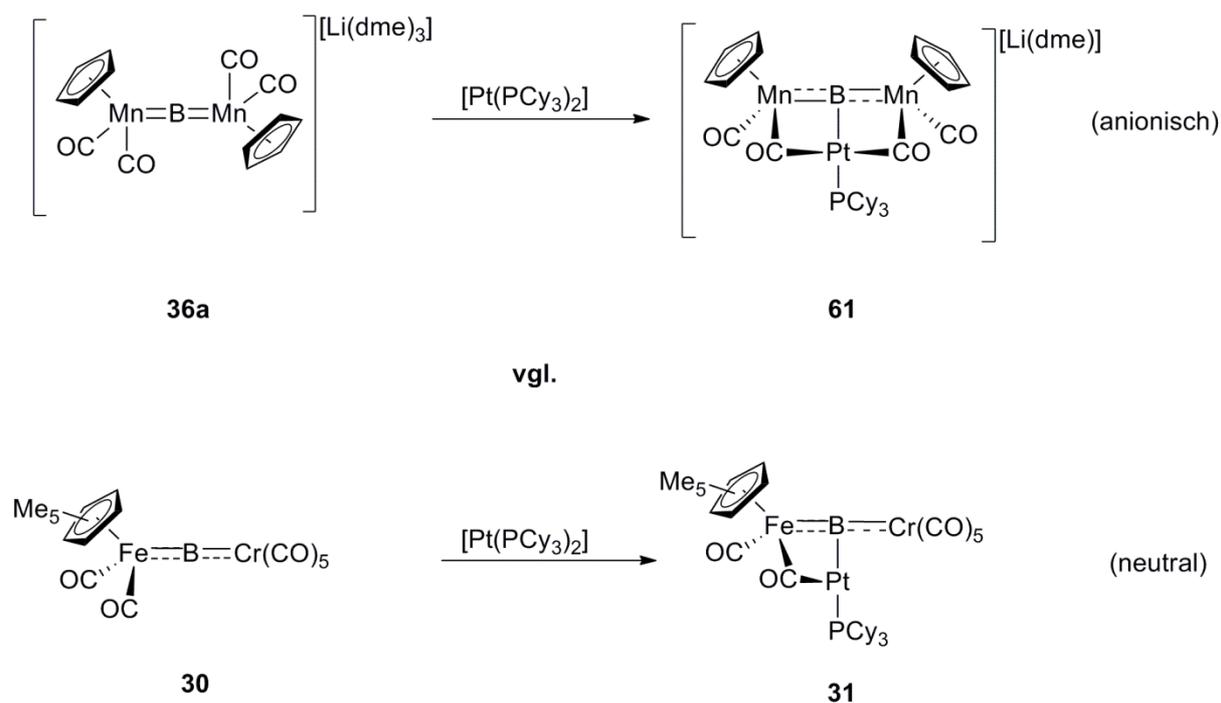
in der Reihenfolge  $M = \text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$  ab. Im Falle von  $M = \text{Cu}$  ist sogar eine gleichzeitige Wechselwirkung mit beiden Manganatomen möglich.



**Schema 60:** Synthese der Trimetalloboridokomplexe **66-69** aus **36**.

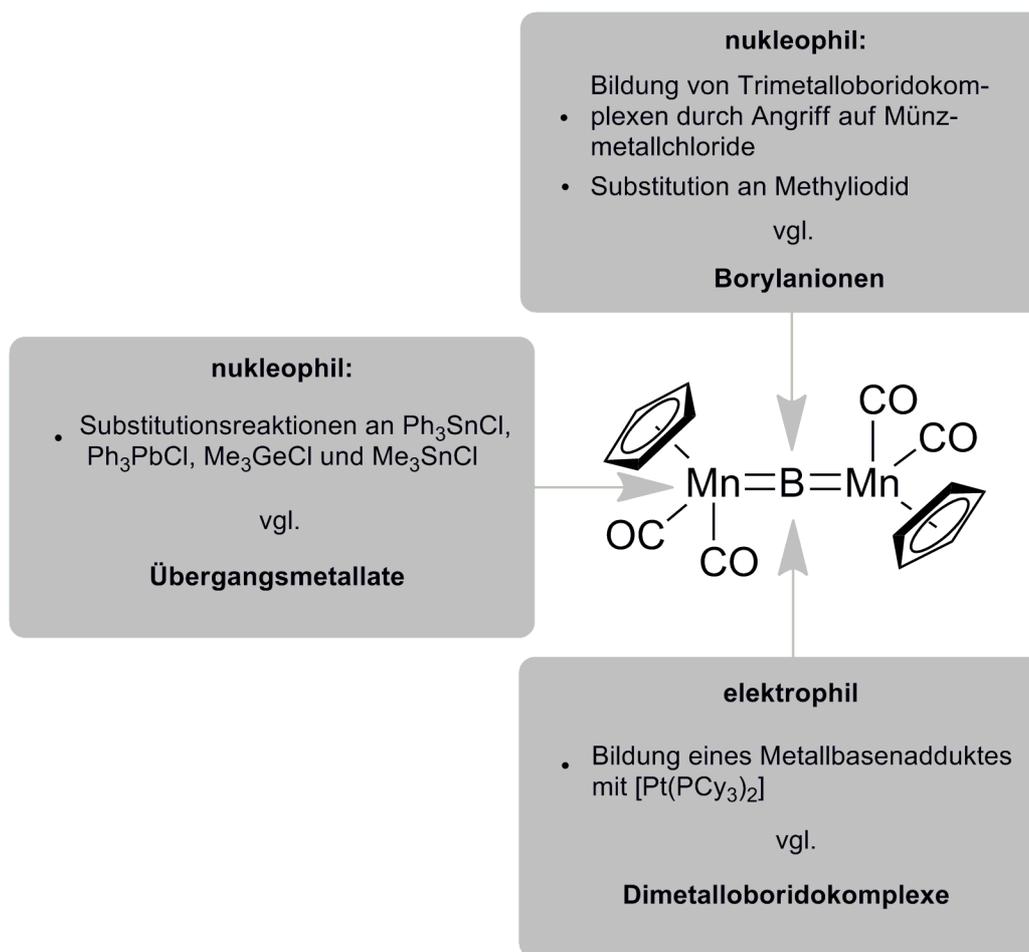
**36** verfügt also über zwei formal nucleophile Zentren. Umsetzungen mit Germyl-, Stannyl- und Plumbylverbindungen führen zu einer Reaktion an einem der Manganatome, während Reaktionen mit Gruppe-11 Metallcarbenen und -phosphanen am Boratom verlaufen. Quantenchemischen Berechnungen zu Folge ist für diese Regioselektivität hauptsächlich die Orbitalsymmetrie der Reaktanden verantwortlich, die den Metallatomen in einer Position über dem Boratom zusätzlich eine Wechselwirkung mit den Manganatomen ermöglicht.

Angesichts der bisherigen Reaktivität war es zunächst überraschend, bei der Umsetzung von **36a** mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  die Bildung des Basenadduktes **61** zu beobachten. Die Fähigkeit zur Adduktbildung war zuvor nur bei neutralen Dimetalloboridokomplexen beobachtet worden.<sup>[49]</sup> Jedoch zeigte sich auch hier eine gute Übereinstimmung mit NPA-Analysen, die für verschiedene Dimetalloboridokomplexe einschließlich **36** eine positive Partiaalladung am Bor vorhersagten. Die basenstabilisierte Dimetalloboridoverbindung **61** ist der erste anionische Vertreter seiner Art (**Schema 61**). Die Basenadduktbildung stellt neben der Reaktion an einem der Manganatome und der formal nucleophilen Reaktion des Borzentrums eine dritte, formal elektrophile, Reaktionsmöglichkeit von **36** dar.



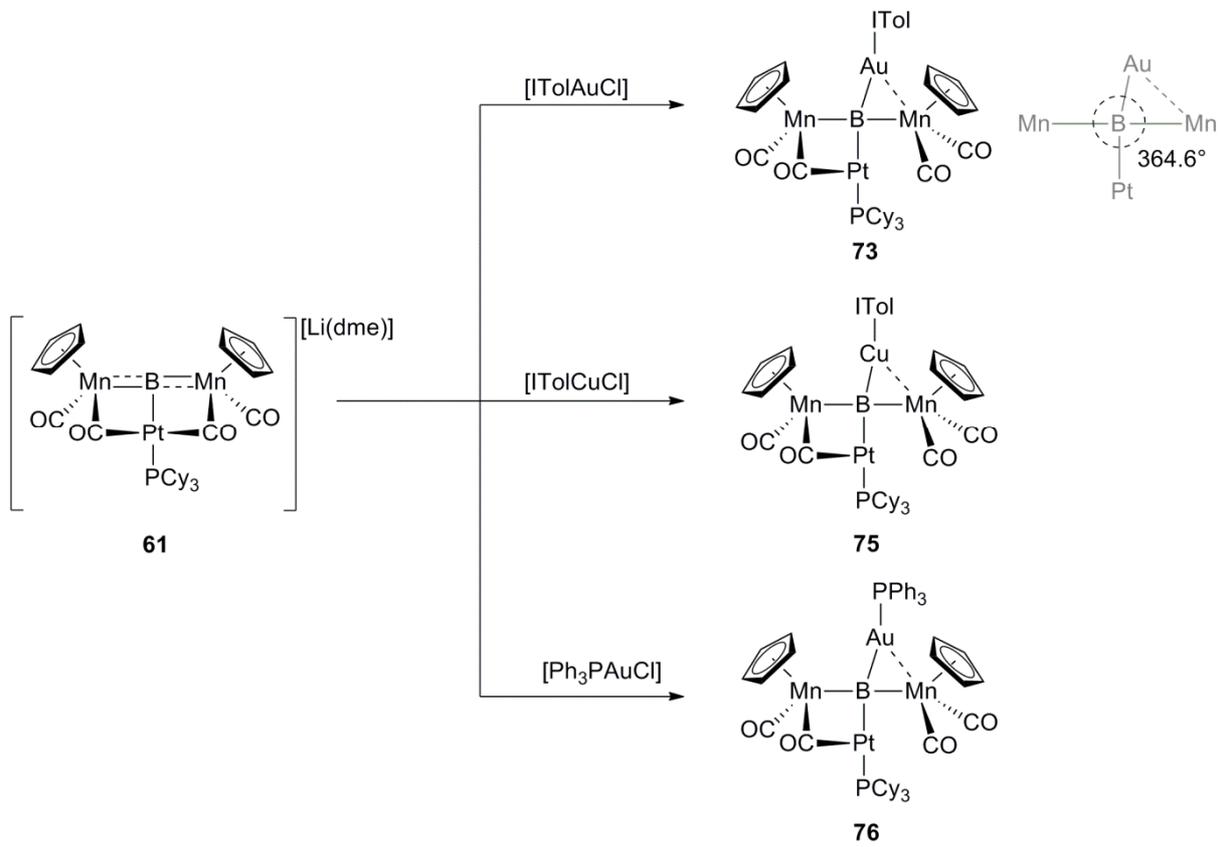
**Schema 61:** Synthese von **61** und **31**.

Die durchgeführten Reaktionen haben also einen ambivalenten Charakter von **36** offenbart: Die Reaktionen mit Germanium-, Zinn-, und Bleiorganyle verlaufen an einem der Manganatome und gleichen den analogen Reaktionen anderer Übergangsmetallate.<sup>[113-115]</sup> Das zweite reaktive Zentrum stellt das Boratom dar, das allerdings formal sowohl als Nucleophil als auch als Elektrophil reagieren kann. Die bereits bekannte Reaktion mit Methylidid<sup>[58]</sup> und die durchgeführten Umsetzungen mit Münzmetallkomplexen gleichen denen, die von Nozaki *et al.* für das Borylanion **2** beobachtet wurden.<sup>[68, 76-77]</sup> Die Basenadduktbildung mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  ähnelt eher den Reaktionen von neutralen Dimetalloboridokomplexen mit Lewisbasen.<sup>[49]</sup> **36** kann also als Verbindung mit einem formal nucleophilen (Manganatom) und einem ambivalenten Reaktionszentrum (Boratom) betrachtet werden und zeigt sowohl Anzeichen für die Reaktivität eines Übergangsmetallats, als auch für die von Borylanionen und Dimetalloboridokomplexen. Ein Überblick über die Reaktivität von **36** ist nochmals in **Schema 62** dargestellt.



**Schema 62:** Übersicht über die reaktiven Zentren von **36**.

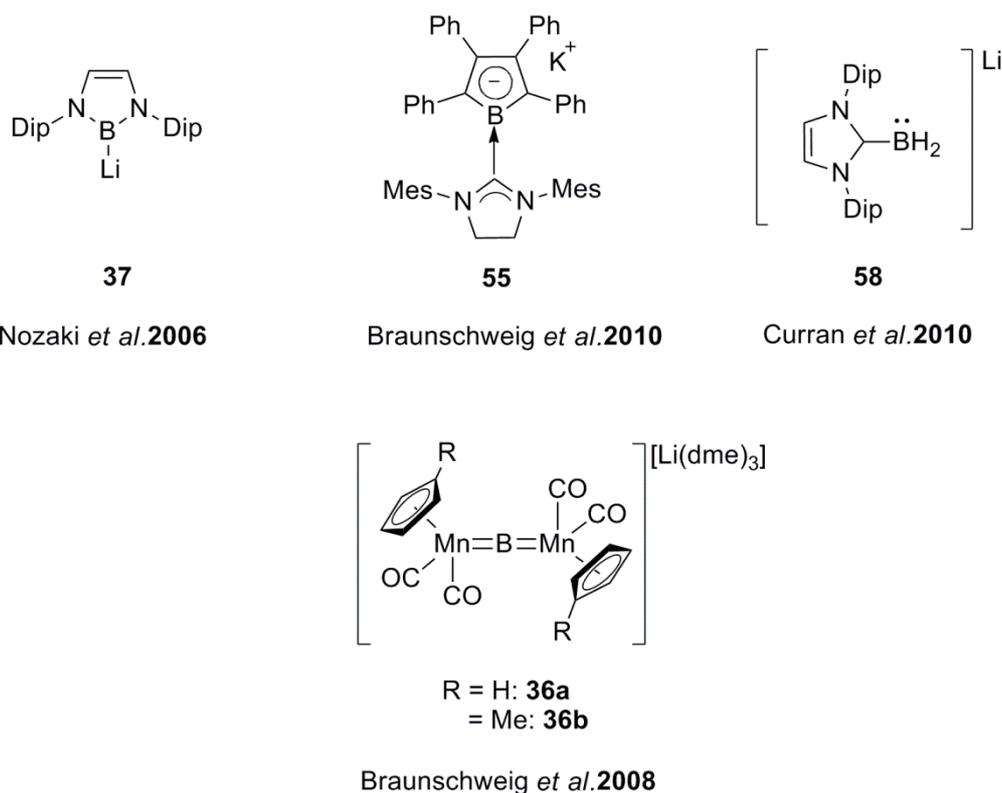
Das Basenaddukt **61** ähnelt in seiner Reaktivität gegenüber Gruppe-11 Übergangsmetallchloriden dem anionischen Dimetalloboridokomplex **36** stark und wurde daher zur Synthese von Tetrametalloboridokomplexen genutzt. Die erhaltenen Verbindungen weisen eine bemerkenswerte Geometrie mit annähernd planar koordiniertem Borzentrum auf und können am ehesten mit Carbidokomplexen verglichen werden, bei denen diese Geometrie ebenfalls durch Koordination von vier Metallatomen an das Kohlenstoffatom erreicht werden kann.<sup>[129]</sup> Die durch Umsetzung von **61** mit  $[\text{ITolAuCl}]$ ,  $[\text{ITolCuCl}]$  und  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  erhaltenen Verbindungen sind in **Schema 63** dargestellt.



**Schema 63:** Synthese der Tetrametalloboridokomplexe **73**, **75** und **76**. Für **73** ist die Winkelsumme um das Boratom angegeben.

## 5. SUMMARY

Since the synthesis of the first boryl anion in 2006 through reduction of a bromodiazaborole by Nozaki *et al.*<sup>[68]</sup> boryl anions have been a small and slowly, yet steadily growing class of compounds (**Scheme 63**).

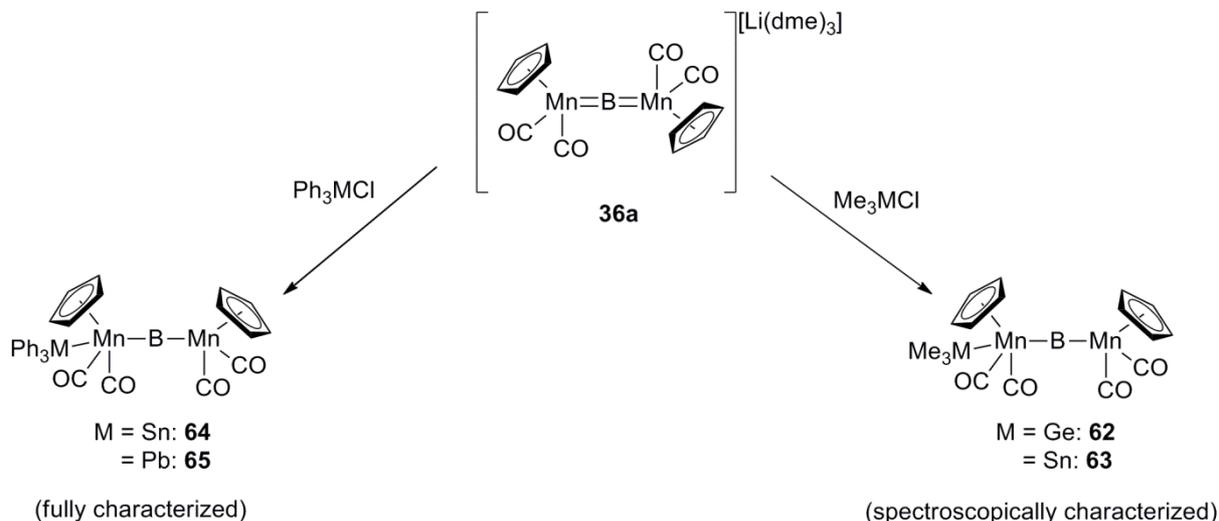


**Scheme 64:** Borylanions known so far.

Other contributions to the synthesis of novel boryl anions include the NHC-stabilized borole **55** that was reported four years later by Braunschweig *et al.*<sup>[89]</sup> and the likewise NHC-stabilized boryl anion **58**<sup>[104]</sup> that could not be isolated but is considered as a feasible intermediate in the reduction of the corresponding iodoborane and trapping reactions with several electrophiles. One of the most interesting feature of these compounds is their reactivity. All of them show – to different extents - nucleophilic behavior at the boron center. The anionic compound **36** was generated in 2008 by Braunschweig *et al.* by reduction of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{BCl}$  (**34**) and stands out from the other anions due to its sp-

hybridized boron atom and the consequential linear geometry.<sup>[58]</sup> Therefore it was classified as an anionic metalloborylene rather than a boryl anion by the authors. Yet it does show similar nucleophilic behavior in the reaction with methyl iodide leading to  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{BMe}]$ .

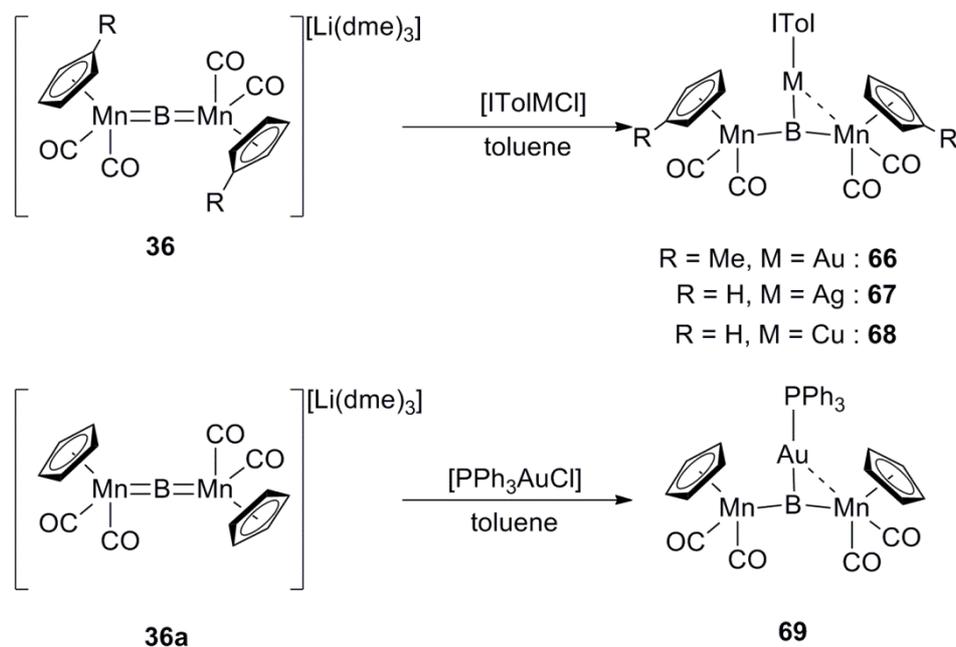
The intention of this work was a deeper study of the reactivity of **36** to determine whether it can be considered a nucleophilic boron compound or not. Attempts to react **36a** with carbon-electrophiles other than methyl iodide failed without exception and therefore the scope of possible reactants was extended to compounds of heavier group 14 elements. Finally,  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  and  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  proved to be reactive, however crystallographic analysis revealed that the desired substitution-reaction does not occur at the boron atom of **36a** but at one of its manganese atoms instead. In agreement with the crystallographic data, two  $^1\text{H-NMR}$  signals were found for the Cp-ligands in products **64** and **65** indicating an unsymmetrically substituted molecule. **36a** was also reacted with  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  and  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  and similar  $^1\text{H-NMR}$  signals were observed. However, efforts to crystallize the products of these reactions (**62** and **63**) were unsuccessful and hence they could only be characterized spectroscopically.



**Scheme 65:** Reactions at one of **36a**'s manganese atoms.

Following reports of Nozaki *et al.* who successfully reacted **37** with carbene-substituted gold-silver and copper chlorides,<sup>[77]</sup> a solution of **36** in toluene was treated with  $[\text{ITolMCl}]$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ) and stirred over night. In all three cases, a downfield shift of the  $^{11}\text{B-NMR}$  signal

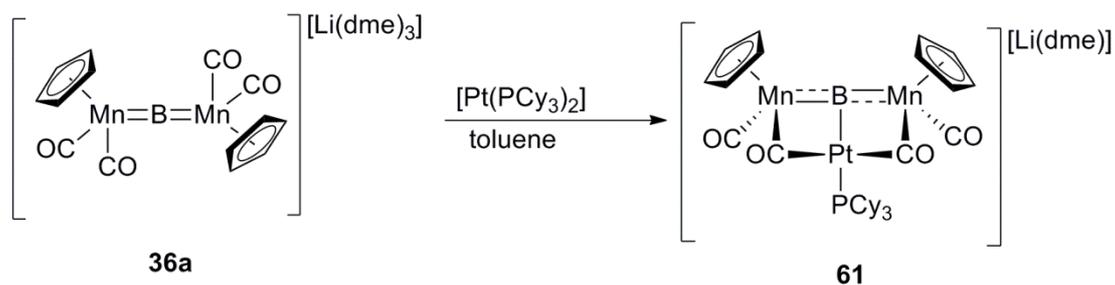
was monitored and taken as a hint for the presence of a third metal in the coordination sphere of boron. Upon filtration and slow evaporation of the solvent, crystals could be obtained from all three solutions and were crystallographically examined. The resulting molecular structures confirmed the formation of the three trimetalloborido complexes **66**, **67** and **68** (Scheme 66).



Scheme 66: Synthesis of the trimetalloborido complexes **66-69**.

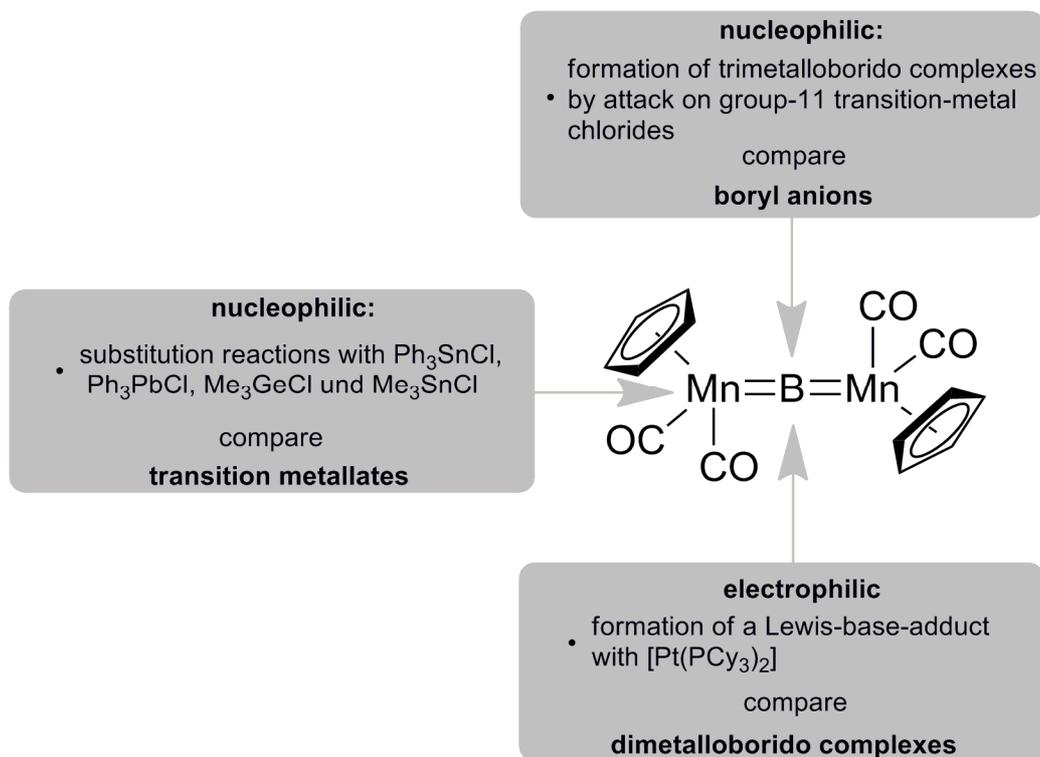
A similar Reaction of **36a** with  $[\text{PPh}_3\text{AuCl}]$  yielded the trimetalloborido complex **69**, which shows a similar T-shaped geometry around the boron center.

In addition to these formally nucleophilic attacks on transition metal centers, the boron atom of **36** also proved to be capable of forming Lewis-Base adducts with  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ . When **36** was added to a solution of  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  in toluene, a downfield shift of the  $^{11}\text{B}$ -NMR signal could be monitored within two hours indicating a third metal in the coordination sphere of boron. Orange crystals were obtained from the reaction mixture after filtration by slow evaporation of the solvent. X-ray diffraction analysis revealed the formation of **61** in a formally electrophilic reaction at the boron center (Scheme 67).

Scheme 67: Synthesis of **61**.

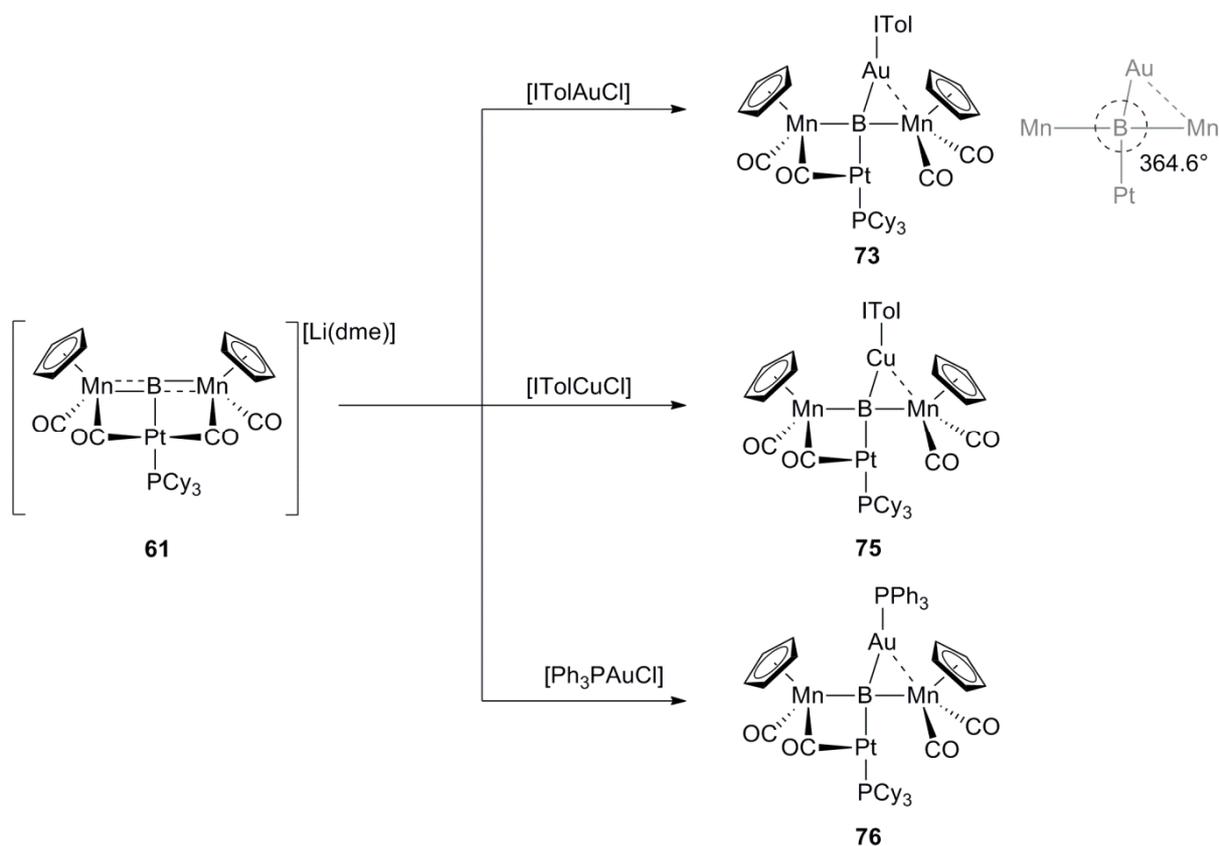
This behavior towards  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  has been observed for neutral dimetalloborido complexes before<sup>[49]</sup> but is novel to anionic borido complexes and the base adduct **61** is thereby the first reported anionic compound of that type.

Accordingly, the overall picture taken from the reactions mentioned above reveals two reactive centers in **36** of which the one at the boron center shows ambiphilic behavior.

Scheme 68: Reactive centers of **36**.

The nucleophilic center at one of the manganese atoms can undergo substitution reactions with heavier group 14 chlorides and most closely resembles transition metallates.<sup>[113-115]</sup> The boron atom is capable of nucleophilic attacks on group-11 metal chlorides that have also been observed for Nozaki's boryl anion **37**<sup>[77]</sup> as well as formation of base adducts with [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] which has until now been a domain of neutral dimetalloborido complexes (**Scheme 68**).<sup>[49]</sup>

Finally, the reactivity of the anionic base-adduct **61** was explored. Reactions with MeI and chlorides of heavier group 14 elements were not successful, in contrast to **36**. However the reaction with group 11 chlorides notably [ITolAuCl], [ITolCuCl] and [PPh<sub>3</sub>AuCl] was found to produce tetrametalloborido complexes in a similar, formally nucleophilic, attack on the transition metal (**Scheme 69**).



**Scheme 69:** Synthesis of the tetrametalloborido complexes **73**, **75** and **76**.

The molecular structure of **73** shows a remarkably planar environment at the boron atom which is in contrast to the tetrahedral geometry suggested by the VSEPR rules for main group compounds of the Type ER<sub>4</sub>.<sup>[123-124]</sup> Therefore, **73** can be seen as a boron equivalent of planar

tetracoordinated carbon compounds, which have become a field of strong interest since their postulation by Hoffmann *et al.* in 1970.<sup>[125-126]</sup>

## 6. EXPERIMENTALTEIL

### 6.1. ARBEITSTECHNIK UND ANALYTIK

Sämtliche Reaktionen wurden unter Verwendung der üblichen Schlenk- und Kanülentechnik unter einer Argonatmosphäre oder, ebenfalls unter Argonatmosphäre, in einer Glovebox der Firma MBraun durchgeführt. Alle nichthalogenierten Lösemittel wurden nach gängigen Standardmethoden getrocknet und vor der Verwendung entgast: Pentan, Hexan, Et<sub>2</sub>O (refluxieren über Natrium-Kalium-Legierung), THF (refluxieren über Kalium), Toluol (refluxieren über Natrium). CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde durch ein *Solvent Purification System* der Firma MBraun getrocknet. Die deuterierten Lösemittel (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF<sub>D8</sub>) wurden vor der Verwendung durch drei bis fünf *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und wie auch die anderen, nicht deuterierten, Lösungsmittel unter Luftausschluss über aktiviertem Molekularsieb (4 Å) gelagert.

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten der Firma Bruker gemessen: Avance 200 (<sup>1</sup>H: 200.13 MHz, <sup>11</sup>B: 64.29 MHz, <sup>31</sup>P: 81.01 MHz), Avance 400 (<sup>1</sup>H: 400.13 MHz, <sup>11</sup>B: 128.39 MHz, <sup>13</sup>C: 100.61 MHz, <sup>31</sup>P: 161.97 MHz) Avance 500 (<sup>1</sup>H: 500.13 MHz, <sup>11</sup>B: 160.46 MHz, <sup>13</sup>C: 125.76 MHz, <sup>31</sup>P: 202.45 MHz) und DMX 600 (<sup>1</sup>H: 600.13 MHz, <sup>13</sup>C: 150.92 MHz). Die Messtemperatur betrug 296 K bzw. 206K bei Tieftemperaturmessungen. Alle <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren wurden unter <sup>1</sup>H-Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standard der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurde das Restprotonensignal des Lösungsmittels (<sup>1</sup>H) oder das Lösungsmittelsignal selbst (<sup>13</sup>C) herangezogen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm und bezieht sich auf SiMe<sub>4</sub> (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (<sup>11</sup>B) sowie 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P) als externen Standard.

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

Die quantitativen CHN-Bestimmungen wurde mit einem vario MICRO CUBE der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt.

## 6.2. AUSGANGSVERBINDUNGEN

Die Verbindungen  $\text{K}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnH}]^{[55]}$ , **33**<sup>[56]</sup>, **34**<sup>[56]</sup>, **36**<sup>[58]</sup>,  $[\text{ITolAuCl}]^{[132]}$ ,  $[\text{ITolAgCl}]^{[133]}$ ,  $[\text{ITolCuCl}]^{[134]}$ ,  $[(\text{PPh}_3)\text{AuCl}]^{[135]}$  und  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]^{[136]}$  wurden analog zu den entsprechenden Literaturvorschriften synthetisiert. Alle anderen verwendeten Verbindungen wurden entweder käuflich erworben oder von Mitgliedern des Arbeitskreises Braunschweig zur Verfügung gestellt.

## 6.3. UMSETZUNGEN VON **36a** MIT HAUPTGRUPPENELEMENTVERBINDUNGEN

### 6.3.1. UMSETZUNG VON **36a** MIT $\text{Me}_3\text{GeCl}$

In einem typischen Ansatz wurden 12 mg (16  $\mu\text{mol}$ ) **36a** in 2.5 mL THF gelöst und mit 0.10 ml einer 0.16 molaren Lösung von  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  in Hexan (16  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Bildung eines Niederschlags, eine Orangefärbung der Reaktionslösung sowie ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei 179 ppm beobachtet. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt und mit 2.0 mL Pentan überschichtet. Durch dreitägiges Lagern bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  wurde aus der Lösung ein gelblicher, amorpher Feststoff erhalten, der abfiltriert und am Vakuum getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 5.5 mg (13  $\mu\text{mol}$ , 82%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 4.45$  (s, 5H, *Cp*), 4.19 (s, 5H, *Cp*), 0.54 (s, 9H, *Me*).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta = 179$ .  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz):  $\delta = 86.2$  (s, *Cp*), 82.4 (s, *Cp*), 6.50 (s, *Me*).

**IR** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\tilde{\nu} = 1980(\text{br})$ , 1922 (br), 1886 (br)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Reaktion wurde analog mit einer Lösung von **36a** in 2.5 mL Toluol wiederholt. Nach zwölfstündigem Rühren konnte eine Orangefärbung der Lösung und ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei 179 ppm beobachtet werden. Die Lösung wurde auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt und mehrere Tage bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Es gelang nicht, einen Feststoff aus dieser Lösung zu isolieren. Der Ansatz wurde verworfen.

Die Reaktion wurde analog mit einer Lösung von **36a** in 2.0 mL DME wiederholt. Nach zwölfstündigem Rühren konnte eine Orangefärbung der Lösung und ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei 179 ppm beobachtet werden. Die Lösung wurde auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt und mehrere Tage bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Es gelang trotz weiterem

Einengen und längerer Lagerung bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht, einen Feststoff aus dieser Lösung zu isolieren. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.3.2. UMSETZUNG VON **36a** MIT $\text{Me}_3\text{SnCl}$

In einem typischen Ansatz wurden 12 mg (16  $\mu\text{mol}$ ) **36a** in 2.5 mL THF gelöst und mit 3.2 mg (16  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  versetzt. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Bildung eines Niederschlags, eine Orangefärbung der Reaktionslösung sowie ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei 179 ppm beobachtet. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat auf die Hälfte seines Volumens eingengt und mit 2.0 mL Pentan überschichtet. Durch dreitägiges Lagern bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde aus der Lösung ein gelber, amorpher Feststoff erhalten, der abfiltriert und am Vakuum getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 6.0 mg (13  $\mu\text{mol}$ , 82%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 4.48$  (s, 5H, *Cp*), 4.19 (s, 5H, *Cp*), 0.39 (s, 9H, *Me*).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta = 179$ .  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz):  $\delta = 84.7$  (s, *Cp*), 82.4 (s, *Cp*),  $-3.96$  (s, *Me*).

**IR** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\tilde{\nu} = 1974(\text{br})$ , 1914 (br), 1882 (br)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Reaktion wurde analog mit einer Lösung von **36a** in 2.0 mL Toluol wiederholt. Nach zwölfstündigem Rühren konnte eine Orangefärbung der Lösung und ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei 179 ppm beobachtet werden. Die Lösung wurde auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens eingengt und mehrere Tage bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Es gelang nicht, einen Feststoff aus dieser Lösung zu isolieren. Der Ansatz wurde verworfen.

Die Reaktion wurde analog mit einer Lösung von **36a** in 2.0 mL DME wiederholt. Nach zwölfstündigem Rühren konnte eine Orangefärbung der Lösung und ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei 179 ppm beobachtet werden. Die Lösung wurde auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens eingengt und mehrere Tage bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Es gelang trotz weiterem

Einengen und längerer Lagerung bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht, einen Feststoff aus dieser Lösung zu isolieren. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.3.3. UMSETZUNG VON **36a** MIT $\text{Ph}_3\text{GeCl}$

In einem typischen Ansatz wurden 15 mg (20  $\mu\text{mol}$ ) **36a** in 2.5 mL Toluol gelöst und mit 6.7 mg (20  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  versetzt. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde keine Farbänderung und keine Änderung im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum beobachtet. Die Reaktion wurde weitere zwölf Stunden bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Es wurde weiterhin keine Änderung der Farbe oder des  $^{11}\text{B}$ -NMR Signals beobachtet. Auch nach weiteren 24 Stunden bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten keine Änderungen beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

Die Reaktion wurde mit THF als Lösungsmittel wiederholt. Nach dreitägigem Rühren bei  $60^{\circ}\text{C}$  konnte lediglich eine Abnahme der Intensität des  $^{11}\text{B}$ -NMR Signals bei 196 ppm beobachtet werden, was der langsamen Zersetzung von **36a** zugeschrieben wurde. Der Ansatz wurde verworfen.

Die Reaktion wurde mit DME als Lösungsmittel wiederholt. Nach zweitägigem Rühren bei  $80^{\circ}\text{C}$  konnte lediglich eine Abnahme der Intensität des  $^{11}\text{B}$ -NMR Signals bei 196 ppm beobachtet werden, was der langsamen Zersetzung von **36a** zugeschrieben wurde. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.3.4. UMSETZUNG VON **36a** MIT $\text{Ph}_3\text{SnCl}$

In einem typischen Ansatz wurden 15 mg (20  $\mu\text{mol}$ ) **36a** in 2.5 mL Toluol gelöst und mit 7.5 mg (20  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  versetzt. Nach sechsstündigem Rühren bei Raumtemperatur konnte eine Gelbfärbung der Lösung sowie ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 177 ppm beobachtet werden. Die Lösung wurde filtriert und langsam auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens eingengt. Durch zweitägiges Lagern bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten aus der Lösung gelbe, nadelförmige Kristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten.

**Ausbeute:** 7.6 mg (10  $\mu$ mol, 50%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta = 7.58$  (m, 6H, *Ph*), 7.39 (m, 9H, *Ph*), 4.99 (s, 5H, *Cp*), 4.69 (s, 5H, *Cp*).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta = 177$ .  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz):  $\delta = 142$  (*Ph*), 136 (*Ph*), 129 (*Ph*), 85.5 (*Cp*), 82.6 (*Cp*).

**IR** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\tilde{\nu} = 1916$  (br), 1884 (br)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN: berechnet:** C: 53.9, H: 3.53; **gemessen:** C: 54.4, H: 3.53.

### 6.3.5. UMSETZUNG VON **36a** MIT $\text{Ph}_3\text{PbCl}$

In einem typischen Ansatz wurden 15 mg (20  $\mu$ mol) **36a** in 2.5 mL Toluol gelöst und mit 6.7 mg (20  $\mu$ mol)  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  versetzt. Nach zwölfstündigen Rühren bei Raumtemperatur konnte ein schwarzer Niederschlag, eine Gelbfärbung der Lösung sowie ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 177 ppm beobachtet werden. Die Lösung wurde filtriert und langsam auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens eingengt. Durch zweitägiges Lagern bei  $-32$  °C konnten aus der Lösung gelbe Kristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten.

**Ausbeute:** 11 mg (14  $\mu$ mol, 68%)

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 7.70$  (m, 6H, *Ph*), 7.25 (m, 6H, *Ph*), 7.13 (m, 3H, *Ph*) 4.46 (s, 5H, *Cp*), 4.39 (s, 5H, *Cp*).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta = 177$ .  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz):  $\delta = 153$  (*Ph*), 137 (*Ph*), ) 130 (*Ph*), 85.6 (*Cp*), 82.7 (*Cp*).

**IR:**  $\tilde{\nu} = 1943$  (br) 1924 (br), 1860 (br)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN: berechnet:** C: 47.9, H: 3.14; **gemessen:** C: 48.0, H: 3.67.

### 6.3.6. UMSETZUNG VON **36a** MIT $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

10 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) **36a** wurden in Toluol gelöst und mit 6.7 mg (13  $\mu\text{mol}$ )  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur konnte im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum lediglich eine Zersetzung von **36a** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.3.7. UMSETZUNG VON **36a** MIT $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

10 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) **36a** wurden in THF gelöst und mit 6.8 mg (13  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  versetzt. Während dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur konnte im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum ledig eine langsame Zersetzung von **36a** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.3.8. UMSETZUNG VON **36a** MIT $\text{PPh}_3\text{Cl}$

10 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) **36a** wurden in Toluol gelöst und mit einem Überschuss  $\text{PPh}_3\text{Cl}$  versetzt. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum konnte eine sofortige Zersetzung von **36a** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.3.9. UMSETZUNG VON **36a** MIT WEIßEM PHOSPHOR

10 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) **36a** wurden in Diethylether vorgelegt und mit 1.6 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) weißem Phosphor versetzt. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Auch nach Zugabe von weiteren 3.2 mg (26  $\mu\text{mol}$ ) weißem Phosphor konnte keine Änderung im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.3.10. UMSETZUNG VON **36a** MIT GRAUEM SELEN

10 mg (13  $\mu$ mol) **36a** wurden in  $C_6D_6$  gelöst und mit 1.0 mg (13  $\mu$ mol) grauem Selen versetzt. Im  $^{11}B$ - und  $^1H$ -NMR Spektrum konnte lediglich eine langsame Zersetzung von **36a** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.3.11. UMSETZUNG VON **36a** MIT ELEMENTAREM SCHWEFEL

10 mg (13  $\mu$ mol) **36a** wurden in Diethylether gelöst und mit 0.50 mg (13  $\mu$ mol) Schwefel versetzt. Im  $^{11}B$ -NMR Spektrum konnte keine Umsetzung und bei Zugabe weiterer 1.5 mg (39  $\mu$ mol) Schwefel eine Zersetzung von **36a** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.3.12. UMSETZUNG VON **36a** MIT CATECHOL

10 mg (13  $\mu$ mol) **36a** wurden in Diethylether gelöst und mit 1.4 mg (13  $\mu$ mol) Catechol versetzt. Im  $^{11}B$ -NMR Spektrum konnte lediglich eine Zersetzung von **36a** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.3.13. UMSETZUNG VON **36a** MIT TRIETHYAMMONIUMCHLORID

10 mg (13  $\mu$ mol) **36a** wurden in Diethylether gelöst und mit 1.8 mg (13  $\mu$ mol) Triethylammoniumchlorid versetzt. Im  $^{11}B$ -NMR Spektrum konnte lediglich eine Zersetzung von **36a** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

## 6.4. REAKTIONEN MIT KOMPLEXEN DER GRUPPE-11 METALLE

### 6.4.1. UMSETZUNG VON **36b** MIT [ITolAuCl]

In einem typischen Ansatz wurden 20 mg (25  $\mu\text{mol}$ ) **36b** und 10 mg (25  $\mu\text{mol}$ ) [ITolAuCl] in 4.0 mL Toluol gelöst und zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte eine Orangefärbung der Lösung und die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum war eine Tieffeldverschiebung des Signals nach 206 ppm erkennbar. Die Lösung wurde filtriert und durch langsames Einengen konnten orangefarbene, würfelförmige Kristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

**Ausbeute:** 8.0 mg (10  $\mu\text{mol}$ , 40%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 600 MHz):  $\delta = 7.58$  (d, 4H,  $^3J = 8.76$  Hz, *Tol*), 7.02 (d, 4H,  $^3J = 8.76$  Hz, *Tol*), 6.37 (s, 2H, *NHC*), 4.38 (m, 4H, *Cp'*), 4.26 (m, 4H, *Cp'*), 1.98 (s, 6H, *Tol*), 1.74 (s, 6H, *Cp'*).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = 206$ .  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 151 MHz):  $\delta = 230$  (*NHC*), 195 (*CO*), 139 (*Tol*), 137 (*Tol*), 129 (*Tol*), 124 (*Tol*), 121 (*NHC*), 100 (*Cp'*), 82.7 (*Cp'*), 81.6 (*Cp'*), 21.2 (*Tol*), 14.3 (*Cp'*).

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 1938$  (br), 1900 (br), 1874 (br), 1842 (br)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN: berechnet:** C: 47.4, H: 3.61, N: 3.35; **gemessen:** C: 48.2, H: 3.82, N: 3.86.

### 6.4.2. UMSETZUNG VON **36a** MIT [ITolAgCl]

In einem typischen Ansatz wurden 10 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) **36a** und 5.2 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) [ITolAgCl] in 2.5 mL Toluol gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte eine Orangefärbung der Lösung und die Bildung eines braunen Niederschlags beobachtet werden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum war eine Tieffeldverschiebung des Signals nach 212 ppm erkennbar. Die Lösung wurde filtriert und durch langsames Einengen konnten gelbe, würfelförmige Kristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

**Ausbeute:** 7.0 mg (9.0  $\mu\text{mol}$ , 74%)

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 7.46$  (m, 4H, *Tol*), 6.97 (m, 4H, *Tol*), 6.45 (s, 2H, *NHC*), 4.28 (s, 10H, *Cp*), 1.96 (s, 6H, *Tol*).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta = 212$ .  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz):  $\delta = 229$  (*NHC*), 139 (*Tol*), 138 (*Tol*), 130 (*Tol*), 124 (*Tol*), 121 (*NHC*), 81.0 (*Cp*), 21.0 (*Tol*).

**IR** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\tilde{\nu} = 1953$  (br), 1938 (br), 1907 (br), 1863 (br)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN: berechnet:** C: 51.7, H: 3.64, N: 3.90; **gemessen:** C: 51.1, H: 3.90, N: 3.40.

### 6.4.3. UMSETZUNG VON **36a** MIT $[\text{ITolCuCl}]$

In einem typischen Ansatz wurden 10 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) **36a** und 4.6 mg (13  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{ITolCuCl}]$  in 2.5 mL Toluol gelöst und zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte eine Orangefärbung der Lösung und die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum war eine Tieffeldverschiebung des Signals nach 216 ppm erkennbar. Die Lösung wurde filtriert und durch langsames Einengen konnten orangefarbene, würfelförmige Kristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

**Ausbeute:** 5.8 mg (8.6  $\mu\text{mol}$ , 66%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 7.54$  (m, 4H, *Tol*), 6.92 (m, 4H, *Tol*), 6.45 (s, 2H, *NHC*), 4.31 (s, 10H, *Cp*), 1.96 (s, 6H, *Tol*).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta = 216$ .  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz):  $\delta = 230$  (*NHC*), 139 (*Tol*), 138 (*Tol*), 130 (*Tol*), 125 (*Tol*), 121 (*NHC*), 81.8 (*Cp*), 20.8 (*Tol*).

**IR** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\tilde{\nu} = 1911$  (br), 1861 (br)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN: berechnet:** C: 55.1, H: 3.88, N: 4.15; **gemessen:** C: 52.9, H: 4.00, N: 3.71.

#### 6.4.4. UMSETZUNG VON **36a** MIT [PPh<sub>3</sub>AuCl]

In einem typischen Ansatz wurden 10 mg (13  $\mu$ mol) **36a** und 6.5 mg (13  $\mu$ mol) [PPh<sub>3</sub>AuCl] in 2.5 mL Toluol gelöst und zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte eine Orangefärbung der Lösung und die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum war eine Tieffeldverschiebung des Signals nach 213 ppm erkennbar. Die Lösung wurde filtriert und durch langsames Einengen konnten orangefarbene, würfelförmige Kristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

**Ausbeute:** 5.7 mg (7.0  $\mu$ mol, 52%).

**NMR:** <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400.13 MHz):  $\delta$  = 7.66 (m, 6H, *Ph*), 7.04 (m, 9H, *Ph*), 4.44 (s, 10H, *Cp*).  
<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128.37 MHz):  $\delta$  = 213. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162 MHz):  $\delta$  = 50.6. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.61 MHz):  $\delta$  = 229 (*CO*), 134 (d, <sup>2</sup>J = 14.8 Hz, *Ph*), 132 (d, <sup>1</sup>J = 50.9 Hz, *Ph*), 131 (d, <sup>4</sup>J = 2.19 Hz, *Ph*), 129 (d, <sup>3</sup>J = 10.9 Hz, *Ph*), 82.1 (*Cp*).

**IR** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1911 (br), 1861 (br) cm<sup>-1</sup>.

**CHN: berechnet:** C: 46.7, H: 3.06; **gemessen:** C: 47.3, H: 3.34.

## 6.5. VERSUCHE ZUM AUSTAUSCH DER CARBONYL-LIGANDEN VON **36a** und **26a**

### 6.5.1. PHOTOLYTISCHE REAKTIONEN VON **36a** MIT DPPE

10 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) **36a** und ein Überschuss dppe wurden in 1.5 mL Toluol gelöst und in einem Quarz-NMR-Röhrchen mit UV-Licht bestrahlt. Nach acht Stunden war kein Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum mehr zu erkennen. Der Ansatz wurde verworfen.

Der Versuch wurde unter gleichen Bedingungen mit THF als Lösungsmittel wiederholt. Nach acht Stunden war kein Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum mehr zu erkennen. Der Ansatz wurde verworfen.

In einem weiteren Ansatz wurden 10 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) **36a** und 7.3 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) dppe in 1.5 mL Toluol gelöst und in einem Quarz-NMR-Röhrchen mit UV-Licht bestrahlt. Nach acht Stunden war kein Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum mehr zu erkennen. Der Ansatz wurde verworfen.

Der Versuch wurde unter gleichen Bedingungen mit THF als Lösungsmittel wiederholt. Nach sechs Stunden war kein Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum mehr zu erkennen. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.5.2. THERMISCHE REAKTIONEN VON **36a** MIT DPPE

10 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) **36a** und ein Überschuss dppe wurden in 1.5 mL Toluol gelöst und in einem Young-NMR-Röhrchen auf 80 °C erhitzt. Nach 48 h war lediglich ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal für nicht umgesetztes **36a** bei 196 ppm zu erkennen. Der Ansatz wurde verworfen.

Der Versuch wurde bei 60°C mit THF als Lösungsmittel wiederholt. Nach 48 h war lediglich ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal für nicht umgesetztes **36a** bei 196 ppm zu erkennen. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.5.3. THERMISCHE REAKTION VON **36a** MIT $\text{PMe}_3$

10 mg (13  $\mu\text{mol}$ ) **36a** wurden in 1.5 mL THF gelöst und mit 0.25 mL einer 1.4 M Lösung von  $\text{PMe}_3$  in Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Young-NMR-Röhrchen auf 60 °C erhitzt. Nach 48 h war lediglich ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal für nicht umgesetztes **36a** bei 196 ppm zu erkennen. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.5.4. PHOTOLYTISCHE REAKTION VON **34** MIT DPPE

10 mg (0.025  $\mu\text{mol}$ ) **34** und ein Überschuss dppe wurden in 1.5 mL THF gelöst und in einem Quarz-NMR-Röhrchen mit UV-Licht bestrahlt. Nach acht Stunden konnte  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum lediglich die Zersetzung von **34** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.5.5. THERMISCHE REAKTION VON **34a** MIT DPPE

10 mg (0.025  $\mu\text{mol}$ ) **34** und ein Überschuss dppe wurden in 1.5 mL THF gelöst und in einem Young-NMR-Röhrchen auf 60 °C erhitzt. Nach 48 h war lediglich ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal für nicht umgesetztes **34a** bei 130 ppm zu erkennen. Der Ansatz wurde verworfen.

## 6.6. UMSETZUNG VON **36a** MIT [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ZUR SYNTHESE VON **61**

In einem typischen Ansatz wurden 20 mg (26  $\mu\text{mol}$ ) **36a** und 20 mg (26  $\mu\text{mol}$ ) [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in 5.0 mL Toluol gelöst und fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde drei weitere Stunden bei Raumtemperatur gelagert wobei eine Orangefärbung der Lösung, die Bildung eines braunen Niederschlags, sowie das Auftreten eines <sup>11</sup>B-NMR Signals bei 212 ppm beobachtet werden konnte. Im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum waren außerdem ein Signal bei 47.6 ppm sowie ein Signal bei 9.81 ppm erkennbar. Die Reaktionslösung wurde anschließend filtriert. Aus dem Filtrat konnten nach zweitägigem Lagern bei Raumtemperatur orangefarbene Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**Ausbeute:** 12.0 mg (14  $\mu\text{mol}$ , 54%).

**NMR:** <sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 4.38 (s, 10H, Cp), 3.43 (s, 4H, dme), 3.27 (s, 6H, dme), 2.04 (m, 6H, PCy<sub>3</sub>), 1.76 (m, 6H, PCy<sub>3</sub>), 1.67 (m, 3H, PCy<sub>3</sub>), 1.52 (m, 6H, PCy<sub>3</sub>), 1.28 (m, 12H, PCy<sub>3</sub>). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 128 MHz):  $\delta$  = 214. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (THF-d<sub>8</sub>, 202 MHz):  $\delta$  = 54.1 (<sup>1</sup>J = 4480 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (THF-d<sub>8</sub>, 151 MHz):  $\delta$  = 81.4 (Cp), 72.8 (dme), 58.9 (dme), 35.2 (PCy<sub>3</sub>), 31.0 (PCy<sub>3</sub>), 29.0 (PCy<sub>3</sub>), 27.9 (PCy<sub>3</sub>)

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1887 (br), 1839 (br), 1763 (br), 1707 (br), 1707 (br) cm<sup>-1</sup>.

**CHN: berechnet:** C: 46.2, H: 5.73; **gemessen:** C: 46.1, H: 5.71.

## 6.7. UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON **61**

### 6.7.1. UMSETZUNG VON **61** MIT METHYLIODID

10 mg (12  $\mu\text{mol}$ ) **61** wurden in THF mit einem Überschuss Methyliodid versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur konnte im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum nur die Zersetzung von **61** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.7.2. UMSETZUNG VON **61** MIT $\text{Me}_3\text{GeCl}$

10 mg (12  $\mu\text{mol}$ ) **61** wurden in Toluol mit einem Überschuss  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur konnte im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum nur die Zersetzung von **61** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.7.3. UMSETZUNG VON **61** MIT $\text{Me}_3\text{SnCl}$

10 mg (12  $\mu\text{mol}$ ) **61** wurden in Toluol mit 2.4 mg (12  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur konnte im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum nur die Zersetzung von **61** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.7.4. UMSETZUNG VON **61** MIT $\text{Ph}_3\text{SnCl}$

10 mg (12  $\mu\text{mol}$ ) **61** wurden in Toluol mit 4.6 mg (12  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  versetzt. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur konnten im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum keine aussagekräftigen Signale mehr beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.7.5. UMSETZUNG VON **61** MIT $\text{Me}_3\text{PbCl}$

10 mg (12  $\mu\text{mol}$ ) **61** wurden in Toluol mit 3.5 mg (12  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Me}_3\text{PbCl}$  versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur konnte im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum nur die Zersetzung von **61** beobachtet werden. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.7.6. VERSUCH DER UMSETZUNG VON **61** MIT EINEM WEITEREN ÄQUIVALENT $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

10 mg (12  $\mu\text{mol}$ ) **61** wurden in Toluol mit 9.0 mg (12  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  versetzt. Es wurde zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum konnten keine neuen Signale beobachtet werden. Es wurden weitere 18 mg (24  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  zugegeben und weitere 36 h gerührt. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum war weiterhin lediglich ein Signal für **61** erkennbar. Der Ansatz wurde verworfen.

### 6.7.7. UMSETZUNG VON **61** MIT $[\text{ITolAuCl}]$

In einem typischen Ansatz wurden 30 mg (26  $\mu\text{mol}$ ) **61** in THF gelöst und mit 14 mg (36  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{ITolAuCl}]$  versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur war die Lösung wesentlich dunkler und ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei 224 ppm war erkennbar. Die Reaktionslösung wurde eine weitere Stunde gerührt und anschließend filtriert. Durch Überschichten mit Hexan und Lagern bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  konnten aus dem Filtrat dunkelrote Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**Ausbeute:** 16 mg (13  $\mu\text{mol}$ , 35%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 7.61$  (d, 4 H,  $J = 1.86$ , Tol), 6.99 (d, 4 H,  $J = 1.86$ , Tol), 6.41 (s, 2 H, NHC), 4.44 (s, 10 H, Cp), 2.87 (m, 3H,  $\text{PCy}_3$ ), 2.18 (m, 6 H,  $\text{PCy}_3$ ), 1.92 (s, 6 H, Tol), 1.74 (m, 6 H,  $\text{PCy}_3$ ), 1.61 (m, 9 H,  $\text{PCy}_3$ ), 1.39 (m, 6 H,  $\text{PCy}_3$ ), 1.17 (m, 3 H,  $\text{PCy}_3$ ).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta = 224$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 160.0 MHz):  $\delta = 51.3$  (s,  $^1J = 4190$  Hz).  
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 151 MHz):  $\delta = 198$  (*NHC*), 140 (*Tol*), 137 (*Tol*), 131 (*Tol*), 125 (*Tol*), 121 (*Tol*), 82.2 (*Cp*), 34.1 (d,  $^1J = 19.2$  Hz, *PCy*<sub>3</sub>), 30.7 (*PCy*<sub>3</sub>), 28.3 (d,  $^3J = 11.4$  Hz, *PCy*<sub>3</sub>), 27.3 (*PCy*<sub>3</sub>), 20.8 (*Tol*).

**IR** (THF):  $\tilde{\nu} = 1871$  (m), 1803 (s), 1737 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**CHN: berechnet:** C: 45.8, H: 4.6, N 2.18; **gemessen:** C: 45.9, H: 4.7, 1.88.

### 6.7.8. UMSETZUNG VON **61** MIT [ITolCuCl]

In einem typischen Ansatz wurden 10 mg (12  $\mu\text{mol}$ ) **61** in Toluol gelöst und mit 4.2 mg (12  $\mu\text{mol}$ ) [ITolCuCl] versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur war die Lösung wesentlich dunkler und ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei 226 ppm war erkennbar. Die Reaktionslösung wurde eine weitere Stunde gerührt und anschließend filtriert. Durch langsames Einengen der Reaktionslösung wurde ein rötlicher, amorpher Feststoff erhalten. Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden.

**Ausbeute:** 5.1 mg (4.6  $\mu\text{mol}$ , 38%)

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta = 7.65$  (d, 4 H,  $J = 7.71$ , *Tol*), 6.99 (d, 4 H,  $J = 7.71$ , *Tol*), 6.47 (s, 2 H, *NHC*), 4.38 (s, 10 H, *Cp*), 2.74 (m, 3H, *PCy*<sub>3</sub>), 2.18 (m, 6 H, *PCy*<sub>3</sub>), 1.96 (s, 6 H, *Tol*), 1.77 (m, 6 H, *PCy*<sub>3</sub>), 1.63 (m, 9 H, *PCy*<sub>3</sub>), 1.36 (m, 6 H, *PCy*<sub>3</sub>), 1.20 (m, 3 H, *PCy*<sub>3</sub>).  
 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta = 228$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 160 MHz):  $\delta = 55.3$  (s,  $^1J = 4270$  Hz).  
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 151 MHz):  $\delta = 139$  (*Tol*), 138 (*Tol*), 131 (*Tol*), 125 (*Tol*), 122 (*Tol*), 82.0 (*Cp*), 34 (d,  $^1J = 22.2$  Hz, *PCy*<sub>3</sub>), 31 (*PCy*<sub>3</sub>), 28 (d,  $^3J = 13.9$  Hz, *PCy*<sub>3</sub>), 27 (*PCy*<sub>3</sub>), 21 (*Tol*).

### 6.7.9. UMSETZUNG VON **61** MIT $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$

In einem typischen Ansatz wurden 10 mg (12  $\mu\text{mol}$ ) **61** in Toluol gelöst und mit 6.0 mg (12  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{ITolCuCl}]$  versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur war die Lösung wesentlich dunkler und ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei 228 ppm war erkennbar. Die Reaktionslösung wurde eine weitere Stunde gerührt und anschließend filtriert. Durch langsames Einengen der Reaktionslösung wurde ein rötlicher, amorpher Feststoff erhalten. Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden.

**Ausbeute:** 5.3 mg (4.0  $\mu\text{mol}$ ) = 33 %

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  = 7.96 (m, 6 H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.03 (m, 9 H,  $\text{PPh}_3$ ), 4.58 (s, 10 H,  $\text{Cp}$ ), 1.92 (m, 9 H,  $\text{PCy}_3$ ), 1.65 (m, 6 H,  $\text{PCy}_3$ ), 1.52 (m, 3 H,  $\text{PCy}_3$ ), 1.43 (m, 6 H,  $\text{PCy}_3$ ), 1.08 (m, 9 H,  $\text{PCy}_3$ ).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta$  = 228.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 160 MHz):  $\delta$  = 72.6, 49.1 ( $^1J$  = 4490 Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 151 MHz):  $\delta$  = 136 (d,  $^1J$  = 44.3 Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 135 (d,  $^3J$  = 12.0 Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 130 ( $\text{PPh}_3$ ), 129 ( $\text{PPh}_3$ ), 82 ( $\text{Cp}$ ), 34 (d,  $^1J$  = 22.6,  $\text{PCy}_3$ ), 31 ( $\text{PCy}_3$ ), 27 (d,  $^3J$  = 12.1 Hz,  $\text{PCy}_3$ ), 26 ( $\text{PCy}_3$ ).

## 7. ANHANG

### 7.1. KRISTALLSTRUKTURANALYSE

Die Kristalldaten wurden mittels  $\text{MoK}\alpha$  Strahlung und CCD Flächendetektor mit einem Bruker X8 APEX II Diffraktometer mit Multi-layer Spiegel Monochromator gesammelt. Die Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden mit dem Shelx Software Paket<sup>[137]</sup> gelöst und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotropisch verfeinert. Allen Wasserstoffatomen wurden soweit nicht anders vermerkt idealisierte Positionen zugewiesen und sie wurden in die Berechnung der Strukturfaktoren mit einbezogen. Kristallographische Daten (CIF) wurden bei der *Crystallographic Database Cambridge* (CCDC) hinterlegt und können unter [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) angefordert werden. Im Anhang zur Kristallstrukturanalyse sind wichtige Daten und Parameter der Strukturbestimmungen sowie CCDC-Nummern der publizierten Verbindungen angegeben.

	<b>61</b>	<b>64</b>	<b>65</b>
CCDC-Nummer	771109	-	-
Empirische Formel	C <sub>79</sub> H <sub>114</sub> B <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub> P <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>25</sub> BMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Sn	C <sub>32</sub> H <sub>25</sub> BMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pb
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	1963.08	712.90	801.40
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
a [Å]	11.1470(3)	7.7201(4)	7.7191(12)
b [Å]	13.5454(3)	20.3825(11)	20.397(3)
c [Å]	15.3435(4)	18.1522(9)	18.132(2)
α [°]	115.0900(10)	90.00	90.00
β [°]	95.7330(10)	101.713(3)	101.623(6)
γ [°]	100.7210(10)	90.00	90.00
V [Å <sup>3</sup> ]	2019.47(9)	2796.9(3)	2796.2(7)
Z	1	4	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.614	1.693	1.904
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.154	1.812	6.932
F(000)	986	1416	1544
Beugungsbereich	1.69 ≤ θ ≤ 30.55°	1.52 ≤ θ ≤ 26.04°	1.52 ≤ θ ≤ 26.86°
Gemessene Reflexe	338144	36513	36969
Unabhängige Reflexe	12266	5513	5976
min/max Transmission	0.4758/0.5562	0.6387/0.7453	0.5441/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	12266 / 499 / 53	1243 / 66 / 1	5976 / 361 / 0
GOF von F <sup>2</sup>	1.249	1.022	1.004
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0149 wR <sub>2</sub> = 0.0403	R <sub>1</sub> = 0.0312 wR <sub>2</sub> = 0.0595	R <sub>1</sub> = 0.0365 wR <sub>2</sub> = 0.0543
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0178 wR <sub>2</sub> = 0.0481	R <sub>1</sub> = 0.0460 wR <sub>2</sub> = 0.0638	R <sub>1</sub> = 0.0569 wR <sub>2</sub> = 0.0584
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	1.007 / -1.103	0.545 / -0.385	0.827 / -0.779

	<b>66</b>	<b>67</b>	<b>68</b>
CCDC-Nummer	743339	-	-
Empirische Formel	C <sub>33</sub> H <sub>30</sub> AuBMn <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>34</sub> AgBMn <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>41</sub> H <sub>34</sub> BCuMn <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	836.25	811.23	802.93
Temperatur [K]	173(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P-1
a[Å]	9.3184(10)	8.9066(7)	8.910(2)
b[Å]	18.873(2)	17.7050(13)	12.979(3)
c[Å]	17.6281(19)	23.0059(18)	16.379(4)
α [°]	90.00	75.632(3)	110.557(7)
β [°]	103.6760(10)	89.376(3)	97.923(7)
χ [°]	90.00	79.664(3)	90.063(9)
V[Å <sup>3</sup> ]	3012.3(6)	3455.2(5)	1754.0(7)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.844	1.559	1.520
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.725	1.324	1.356
F(000)	1632	1640	820
Beugungsbereich	1.61 ≤ θ ≤ 28.51°	1.60 ≤ θ ≤ 26.83°	1.34 ≤ θ ≤ 28.44
Gemessene Reflexe	77167	14451	8650
Unabhängige Reflexe	7609	14451	8650
min/max Transmission	0.2875/0.6268	0.617155/0.74543	0.8542/0.9353
Daten/Parameter/Einschränkungen	7609 / 392 / 0	14451 / 904 / 120	8650 / 445 / 0
GOF von F <sup>2</sup>	1.074	1.019	1.041
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0204, wR <sup>2</sup> = 0.0467	R <sub>1</sub> = 0.0313, wR <sup>2</sup> = 0.0755	R <sub>1</sub> = 0.0410, wR <sup>2</sup> = 0.1117
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0264, wR <sup>2</sup> = 0.0497	R <sub>1</sub> = 0.0392, wR <sup>2</sup> = 0.0819	R <sub>1</sub> = 0.0479, wR <sup>2</sup> = 0.1179
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] min/max	1.563 / -0.509	0.932 / -0.613	2.016 / -1.265

	<b>69</b>	<b>73</b>
CCDC-Nummer	-	836339
Empirische Formel	$C_{71}H_{58}Au_2B_2Mn_4O_8P_2$	$C_{49}H_{59}AuBMn_2N_2O_4Ppt$
Molgewicht [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	1736.43	1283.70
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a [ $\text{\AA}$ ]	8.0182(5)	15.2579(16)
b [ $\text{\AA}$ ]	11.7305(7)	17.1394(18)
c [ $\text{\AA}$ ]	18.0130(11)	21.4264(19)
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	101.789(2)	96.379(3)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	91.958(2)	103.355(2)
$\chi$ [ $^\circ$ ]	104.741(2)	104.391(3)
V [ $\text{\AA}^3$ ]	1597.28(17)	5195.6(9)
Z	1	4
Berechnete Dichte [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1.805	1.641
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	5.448	6.046
F(000)	846	2504
Beugungsbereich	$1.26 \leq \theta \leq 26.05$	$0.99 \leq \theta \leq 26.27^\circ$
Gemessene Reflexe	52222	20556
Unabhängige Reflexe	6269	20556
min/max Transmission	0.4892/0.7453	0.5445/0.7453
Daten/Parameter/Einschränkungen	6269 / 419 / 42	20556 / 1121 / 279
GOF von $F^2$	1.060	1.040
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0203,$ $wR^2 = 0.0493$	$R_1 = 0.0435,$ $wR^2 = 0.0824$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0212,$ $wR^2 = 0.0498$	$R_1 = 0.0754,$ $wR^2 = 0.0897$
Restelektronendichte [ $e \text{\AA}^{-3}$ ] min/max	1.939 / -1.247	1.779 / -1.112

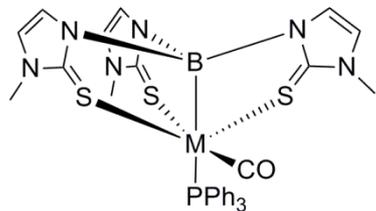
## 7.2. QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN

Die Struktur von **66** wurde ausgehend von Röntgenstrukturdaten unter Verwendung von BP86-DFT<sup>[138-139]</sup> Methoden mit TZVP Basissätzen (einschließlich eines quasirelativistischen *small-core* Pseudopotentials mit einem def2-TZVP Valenzbasisatz für Au)<sup>[140-142]</sup> optimiert. Dabei wurde die *resolution-of-identity* (RI)<sup>[143]</sup> Näherung mit TZVP Hilfsbasissätzen angewandt.<sup>[144]</sup> Zur Vereinfachung wurde von unsubstituierten Cyclopentadienylliganden ausgegangen. NBO, NPA und ELF Analysen basieren auf nachfolgenden *single-point* Berechnungen unter Verwendung des B3LYP<sup>[145-146]</sup>/TZVPP<sup>[147]</sup> Hybridfunktionals. Für die QTAIM Analyse wurden *single-point* Berechnungen unter Verwendung des B3LYP Hybridfunktionals mit einem SVP<sup>6</sup> Basissatz für C, H, N und O sowie einem TZVP Basissatz für B, Mn und Au durchgeführt. Alle Strukturoptimierungen, *single-point* Berechnungen und NPA Analysen von **66** fanden unter Verwendung des TURBOMOLE Programmpaketes (Version 5.10) statt.<sup>[148-149]</sup> Die Wiberg Bindungsindices wurden mithilfe des Gaussian03 Programmpaketes (Revision B04)<sup>[150]</sup> und dem darin enthaltenen NBO Modul<sup>[151]</sup> berechnet. QTAIM-Analysen verwendeten das AIM2000 Programmpaket.<sup>[152-153]</sup> Analysen der Elektronenlokalisierungsfunktion erfolgten mittels des ToPMoD Programms.<sup>[154]</sup>

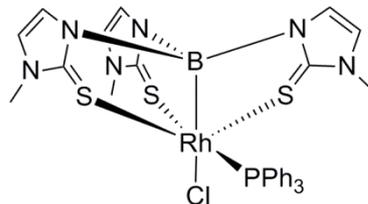
Die Untersuchungen zu den Molekülorbitalen von **36**<sup>-</sup>, [ITolCu]<sup>+</sup>, [Ph<sub>3</sub>Sn]<sup>+</sup>, **64** und **68** wurden mit dem Gaussian03<sup>[150]</sup> und dem ADF<sup>[155]</sup> Programmpaket durchgeführt. Zur Visualisierung wurde das Programm Jmol sowie das ADF GUI verwendet. Die Strukturoptimierungen erfolgten unter Verwendung des B3LYP/Def2-SVP Hybridfunktionals.<sup>[142, 145]</sup> Zur Analyse der Bindungssituation wurde das B3LYP/TZP<sup>[156-160]</sup> Funktional auf die optimierten Strukturen angewendet.

Die Strukturoptimierung und die NBO Analysen<sup>[161-162]</sup> der Verbindungen **70**<sup>+</sup>, **71** und **36**<sup>-</sup> erfolgten unter Verwendung des B3LYP/6-311+G\*<sup>[145, 163-169]</sup> Hybridfunktionals.

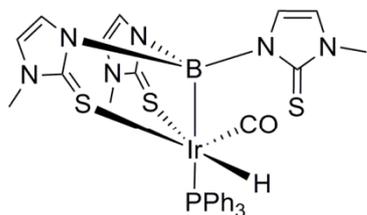
## 7.3. NUMMERIERTE VERBINDUNGEN



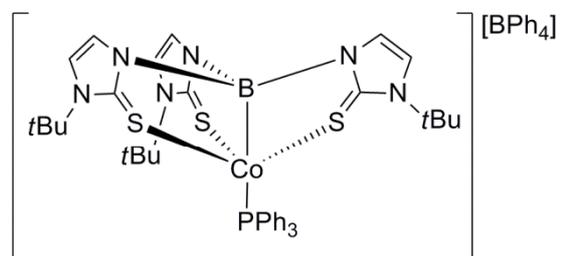
M = Ru: 1  
= Os: 2



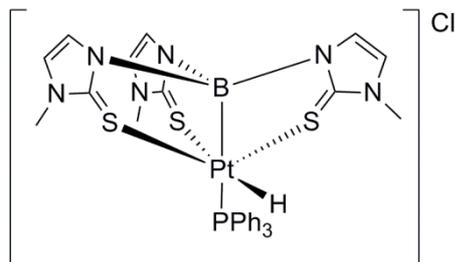
3



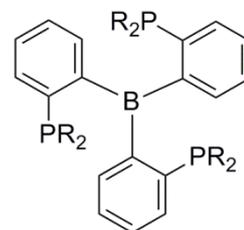
4



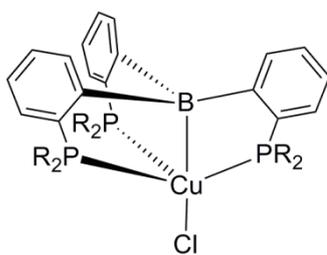
5



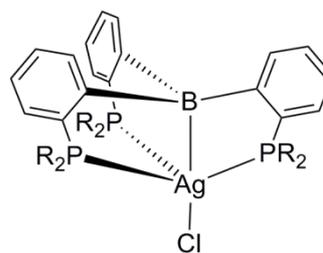
6

R = *i*Pr

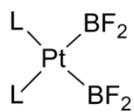
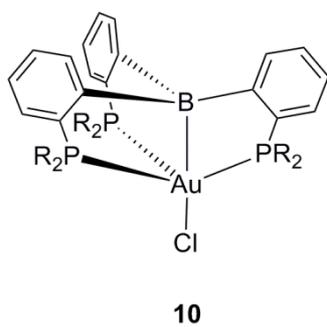
7



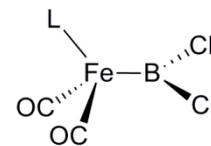
8



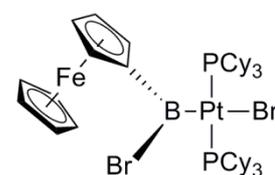
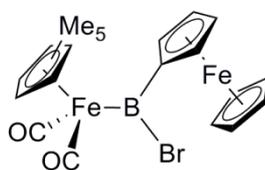
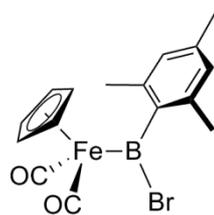
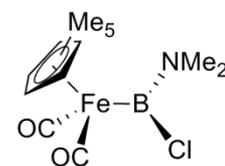
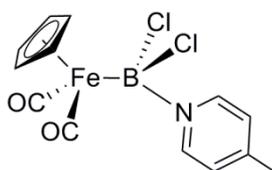
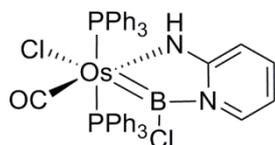
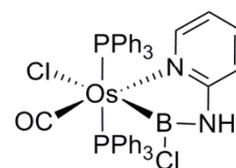
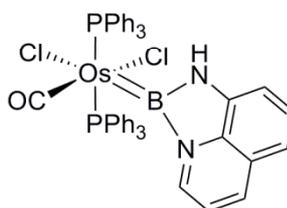
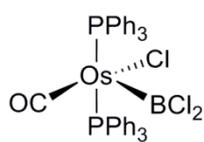
9

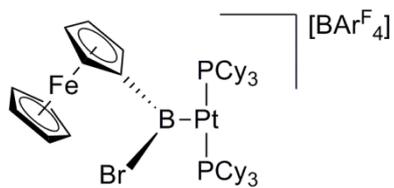


L = PPh<sub>3</sub> : **11**  
L<sub>2</sub> = dppb : **12**

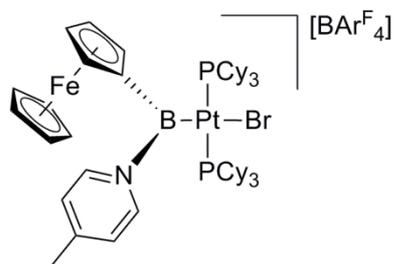


L = Cp : **13**  
L = Cp\* : **14**

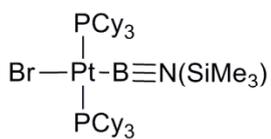




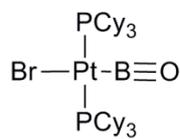
24



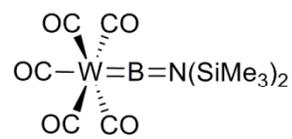
25



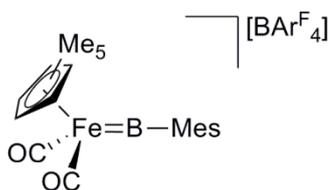
26



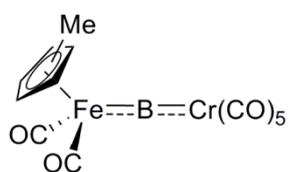
27



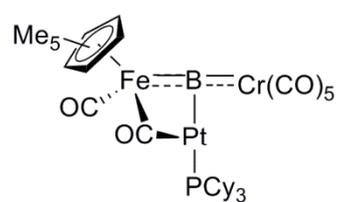
28



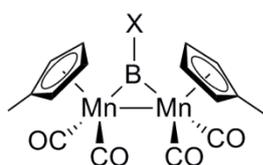
29



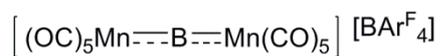
30



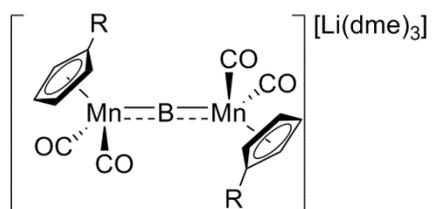
31



X = *t*Bu : 32  
X = NMe<sub>2</sub> : 33

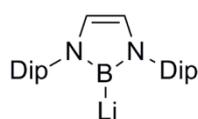


35

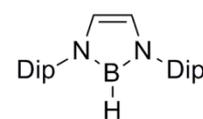


R = H : **36a**

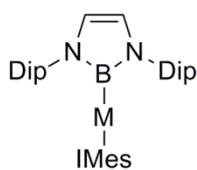
R = Me : **36b**



**37**



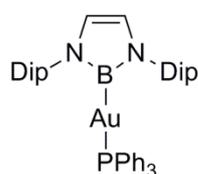
**38**



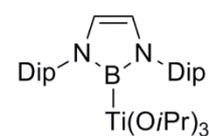
M = Cu: **39**

Ag: **40**

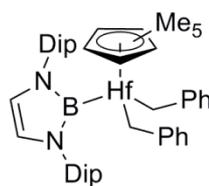
Au: **41**



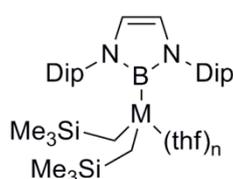
**42**



**43**

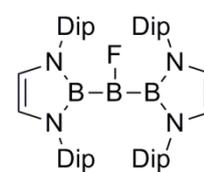


**44**

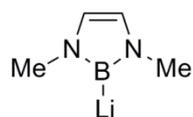


M = Sc: **45** (n = 1)

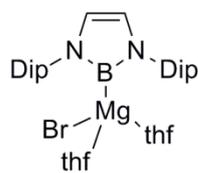
Gd: **46** (n = 2)



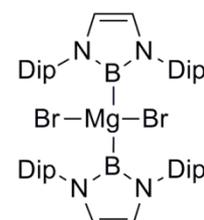
**47**



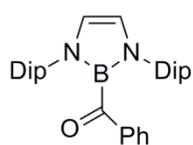
**48**



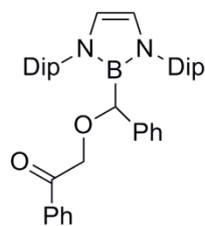
**49**



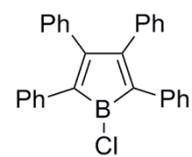
**50**



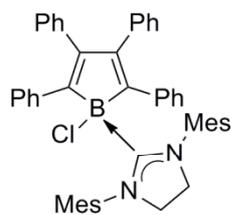
51



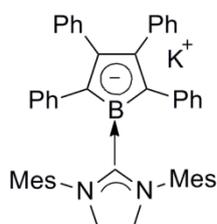
52



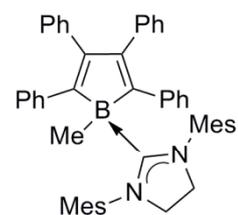
53



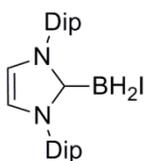
54



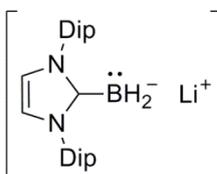
55



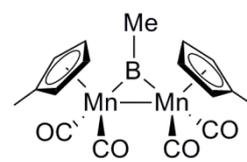
56



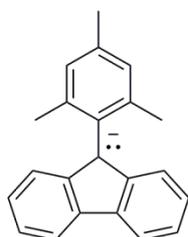
57



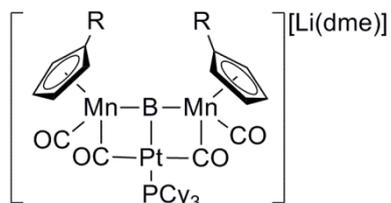
58



59

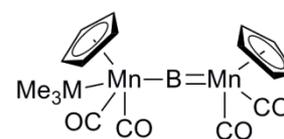


60

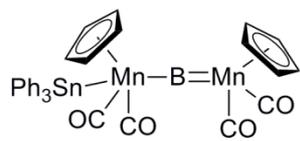


R = Me, H

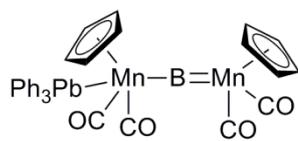
61



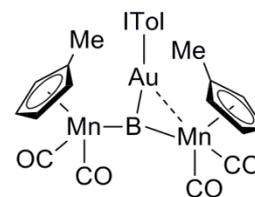
M = Ge: **62**  
= Sn: **63**



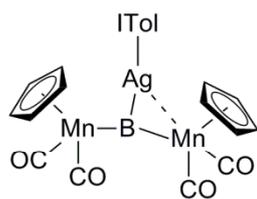
64



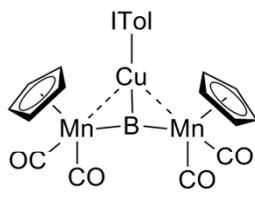
65



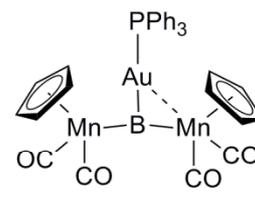
66



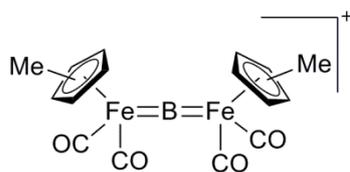
67



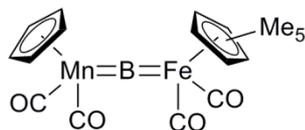
68



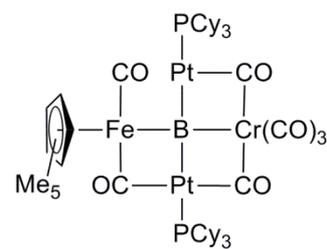
69



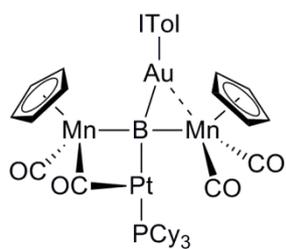
70<sup>+</sup>



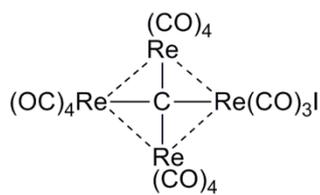
71



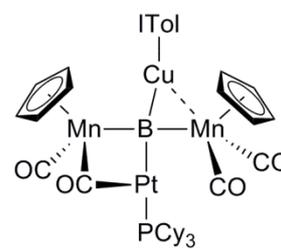
72



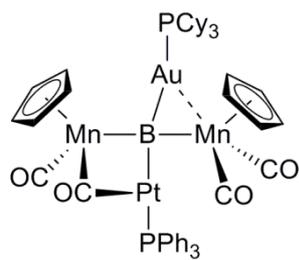
73



74



75



76

## 7.4. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Braunschweig, *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, *37*, 1786-1801.
- [2] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Accounts of Chemical Research* **1974**, *7*, 209-217.
- [3] E. O. Fischer, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1976**, 53-53.
- [4] R. R. Schrock, *Accounts of Chemical Research* **1979**, *12*, 98-104.
- [5] W. P. T. D. Tilley, Z. rappoport, Wiley, New York, **1989**.
- [6] U. Schubert, *Transition Metal Chemistry* **1991**, *16*, 136-144.
- [7] C. Zybill, H. Handwerker, H. Friedrich, *Advances in Organometallic Chemistry, Vol 36* **1994**, *36*, 229-281.
- [8] P. D. Lickiss, *Chemical Society Reviews* **1992**, *21*, 271-279.
- [9] R. A. Fischer, J. Weiss, *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 2831-2850.
- [10] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 9399-9400.
- [11] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008-3010.
- [12] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 5254-5274.
- [13] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 2759-2761.
- [14] 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 Transactions* **2004**, 1626-1634.
- [15] I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, *23*, 5656-5658.
- [16] I. R. Crossley, M. R. S. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chemical Communications* **2005**, 221-223.
- [17] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062-1064.
- [18] M. Sircoglou, S. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, W. X. Gu, M. Mercy, C. H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16729-16738.
- [19] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Y. Lin, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2665-2677.
- [20] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1999**, 1687-1694.
- [21] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 1192-1194.
- [22] A. Kerr, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Chemical Communications* **1998**, 319-320.
- [23] S. Aldridge, R. J. Calder, R. E. Baghurst, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *649*, 9-14.
- [24] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178-4180.
- [25] A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, *21*, 1146-1157.

- [26] G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 948-+.
- [27] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2002**, *21*, 1714-1718.
- [28] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, 465-468.
- [29] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, 1523-1529.
- [30] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2002**, 3851-3858.
- [31] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *Applied Organometallic Chemistry* **2003**, *17*, 356-360.
- [32] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chemical Communications* **2002**, 856-857.
- [33] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545-5549.
- [34] A. Appel, F. Jakle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188-1194.
- [35] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H. W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chemistry-a European Journal* **2005**, *11*, 584-603.
- [36] G. Sivignon, P. Fleurat-Lessard, J. M. Onno, F. Volatron, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 6656-6661.
- [37] K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Y. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 2541-2547.
- [38] J. Zhu, Z. Y. Lin, T. B. Marder, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 9384-9390.
- [39] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 5651-5654.
- [40] W. H. Lam, K. C. Lam, Z. Y. Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Transactions* **2004**, 1556-1562.
- [41] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 162-165.
- [42] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345-347.
- [43] P. L. Timms, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 1629-&.
- [44] B. Pachaly, R. West, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1984**, *23*, 454-455.
- [45] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chemistry-a European Journal* **1998**, *4*, 210-221.
- [46] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, *37*, 3179-3180.
- [47] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 6356-6357.
- [48] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 1658-1660.
- [49] H. Braunschweig, K. Kraft, S. Ostreicher, K. Radacki, F. Seeler, *Chemistry-a European Journal* **2010**, *16*, 10635-10637.
- [50] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammler, B. Neumann, *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 2298-+.

- [51] H. Braunschweig, M. Colling, C. H. Hu, K. Radacki, *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 205-+.
- [52] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 7461-7463.
- [53] H. Braunschweig, M. Colling, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *614*, 18-26.
- [54] H. Braunschweig, M. Colling, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *223*, 1-51.
- [55] H. Braunschweig, B. Ganter, *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *545*, 163-167.
- [56] H. Braunschweig, M. Muller, *Chemische Berichte-Recueil* **1997**, *130*, 1295-1298.
- [57] H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 4931-4933.
- [58] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 5650-5653.
- [59] M. Dekker, *Carbene Chemistry*, New York, **2005**.
- [60] C. Wenstrup, *Reactive Molecules*, Wiley, New York, **1984**.
- [61] *Carben(oide), Carbene, Houben-Veyl Vol. E19B*, Thieme, Stuttgart, **1989**.
- [62] M. J. R. A. Moss, Jr., *Carbenes Vol. I*, Wiley, New York, **1973**.
- [63] M. J. R. A. Moss, Jr., *Carbenes Vol. II*, Wiley, New York, **1975**.
- [64] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2 ed., Academic Press, New York, **1971**.
- [65] M. Yamashita, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2011**, *84*, 983-999.
- [66] M. Wagner, N. J. R. V. Hommes, H. Noth, P. V. Schleyer, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 607-614.
- [67] E. Kaufmann, P. V. Schleyer, K. N. Houk, Y. D. Wu, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 5560-5562.
- [68] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113-115.
- [69] R. W. Auten, C. A. Kraus, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 3398-3401.
- [70] J. L. Williams, J. C. Doty, P. J. Grisdale, R. Searle, T. H. Regan, G. P. Happ, D. P. Maier, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 5153-&.
- [71] L. Weber, M. Schnieder, P. Lonneck, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2001**, 3459-3464.
- [72] E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 9758-9759.
- [73] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 361-363.
- [74] H. W. Wanzlick, *Angewandte Chemie-International Edition* **1962**, *74*, 129-&.
- [75] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [76] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16069-16079.
- [77] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 6710-6713.
- [78] H. Noth, G. Schmid, *Angewandte Chemie-International Edition* **1963**, *75*, 861-&.
- [79] J. F. Hartwig, S. Huber, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 4908-4909.

- [80] G. Schmid, H. Noth, *Zeitschrift Fur Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie Und Verwandten Gebiete* **1965**, B 20, 1008-&.
- [81] Y. Kawano, T. Yasue, M. Shimoi, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 11744-11750.
- [82] T. Terabayashi, T. Kajiwara, M. Yamashita, K. Nozaki, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 14162-+.
- [83] S. H. Li, J. H. Cheng, Y. H. Chen, M. Nishiura, Z. M. Hou, *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, 50, 6360-6363.
- [84] Y. Hayashi, Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Chemical Communications* **2011**, 47, 5888-5890.
- [85] M. S. Cheung, T. B. Marder, Z. Y. Lin, *Organometallics* **2011**, 30, 3018-3028.
- [86] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 9570-+.
- [87] A. Blumenthal, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, 462, 107-110.
- [88] T. D. Parsons, J. M. Self, L. H. Schaad, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89, 3446-&.
- [89] H. Braunschweig, C. W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, 49, 2041-2044.
- [90] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. Schleyer, G. H. Robinson, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 12412-+.
- [91] Y. Z. Wang, B. Quillian, P. R. Wei, Y. M. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 3298-+.
- [92] T. Matsumoto, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2009**, 28, 4898-4898.
- [93] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 4009-4012.
- [94] R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1986**, 5, 1916-1917.
- [95] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, 2541-2542.
- [96] J. D. Hoefelmeyer, S. Sole, F. P. Gabbai, *Dalton Transactions* **2004**, 1254-1258.
- [97] C. W. Chiu, F. P. Gabbai, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, 6878-6881.
- [98] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, 195, 253-259.
- [99] C. W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, 27, 3496-3501.
- [100] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, T. Kupfer, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 1951-1954.
- [101] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 2955-2958.
- [102] X. L. Zheng, G. E. Herberich, *Organometallics* **2000**, 19, 3751-3753.
- [103] C. W. Chiu, F. P. Gabbai, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, 1723-1725.

- [104] J. Monot, A. Solovveyev, H. Bonin-Dubarle, E. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacote, *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 9166-9169.
- [105] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, *34*, 825-826.
- [106] H. Braunschweig, M. Koster, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *588*, 231-234.
- [107] H. Braunschweig, M. Colling, C. H. Hu, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 941-943.
- [108] H. Braunschweig, M. Colling, C. H. Hu, K. Radacki, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 1822-1828.
- [109] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 7785-7787.
- [110] H. Braunschweig, M. Colling, C. H. Hu, K. Radacki, *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 1359-1361.
- [111] L. M. Tolbert, J. Bedlek, M. Terapane, J. Kowalik, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 2291-2292.
- [112] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 4198-4200.
- [113] D. N. Duffy, B. K. Nicholson, *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, *164*, 227-234.
- [114] W. Hieber, R. Breu, *Chemische Berichte-Recueil* **1957**, *90*, 1270-1274.
- [115] E. W. Abel, M. O. Dunster, *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, *49*, 435-439.
- [116] D. Christendat, I. Wharf, A. M. Lebuis, I. S. Butler, D. F. R. Gilson, *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *329*, 36-44.
- [117] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, *48*, 5837-5840.
- [118] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 4352-4355.
- [119] U. Flierler, M. Burzler, D. Leusser, J. Henn, H. Ott, H. Braunschweig, D. Stalke, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 4321-4325.
- [120] K. Gotz, M. Kaupp, H. Braunschweig, D. Stalke, *Chemistry-a European Journal* **2009**, *15*, 623-632.
- [121] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 1066-1069.
- [122] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605-4610.
- [123] J. H. v. t. Hoff, *Archive for the History of Exact Science* **1874**, 445.
- [124] J. A. L. Bel, *Bulletin de la Societe Chimique de France* **1874**, *22*, 337.
- [125] D. Rottger, G. Erker, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, *36*, 813-827.
- [126] R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 4992-&.
- [127] J. F. Liebman, A. Greenberg, *Chemical Reviews* **1976**, *76*, 311-365.
- [128] R. Keese, *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 4787-4808.
- [129] T. Beringhelli, G. Ciani, G. Dalfonso, A. Sironi, M. Freni, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1985**, 978-979.
- [130] O. J. Cooper, A. J. Wooles, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 5570-5573.

- [131] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, S. Ostreicher, K. Radacki, *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 2183-2186.
- [132] P. de Fremont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411-2418.
- [133] P. de Fremont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 6301-6309.
- [134] S. Diez-Gonzalez, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, E. D. Stevens, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 7595-7606.
- [135] M. I. Bruce, B. K. Nicholson, O. Binshawkataly, J. R. Shapley, T. Henly, *Inorganic Syntheses* **1989**, *26*, 324-328.
- [136] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 5850-5858.
- [137] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.
- [138] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [139] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [140] A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [141] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [142] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [143] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1995**, *240*, 283-289.
- [144] F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [145] A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [146] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, *37*, 785-789.
- [147] F. Weigend, M. Haser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 143-152.
- [148] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, C. Kolmel, J. Sauer, *Chemical Physics Letters* **1989**, *164*, 199-204.
- [149] [www.turbomole.com](http://www.turbomole.com).
- [150] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Montgomery, T. J. A.; Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Tillam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. A. Cross, C., J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian Inc, Pittsburgh PA* **2003**.
- [151] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*.

- [152] F. Biegler-Koenig, J. Schoehnbohm, **2002**.
- [153] <http://www.aim2000.de>.
- [154] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, in *TopMoD Package*, Paris, **1997**.
- [155] <http://www.scm.com>.
- [156] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [157] D. P. Chong, *Molecular Physics* **2005**, *103*, 749-761.
- [158] D. P. Chong, E. Van Lenthe, S. Van Gisbergen, E. J. Baerends, *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25*, 1030-1036.
- [159] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 1142-1156.
- [160] Raffenet.Rc, *Journal of Chemical Physics* **1973**, *59*, 5936-5949.
- [161] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective.*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., **2005**.
- [162] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 899-926.
- [163] A. D. Mclean, G. S. Chandler, *Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [164] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650-654.
- [165] A. J. Wachtors, *Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 1033-&.
- [166] P. J. Hay, *Journal of Chemical Physics* **1977**, *66*, 4377-4384.
- [167] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *Journal of Chemical Physics* **1989**, *91*, 2457-2460.
- [168] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. Schleyer, *Journal of Computational Chemistry* **1983**, *4*, 294-301.
- [169] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 3265-3269.