

PHOTOLYTISCH UND THERMISCH INDUZIERTE
TRANSMETALLIERUNG VON
AMINOBORYLENKOMPLEXEN



Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

STEFANIE BERTSCH

WÜRZBURG 2014

PHOTOLYTISCH UND THERMISCH INDUZIERTE
TRANSMETALLIERUNG VON
AMINOBORYLENKOMPLEXEN

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

vorgelegt von
STEFANIE BERTSCH
aus Heilbronn

WÜRZBURG 2014

EINGEREICHT BEI DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE AM:

18.09.2014

GUTACHTER DER SCHRIFTLICHEN ARBEIT:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum

PRÜFER DES ÖFFENTLICHEN PROMOTIONSKOLLOQUIUMS:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
3. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer

DATUM DES ÖFFENTLICHEN PROMOTIONSKOLLOQUIUMS:

27.11.2014

DOKTORURKUNDE AUSGEHÄNDIGT AM:

Ralf und meiner Familie

*Ein Experte ist jemand, der in einem begrenzten Bereich
schon alle möglichen Fehler gemacht hat.*

Niels Bohr

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von November 2009 bis Februar 2014 im Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

DIE VORLIEGENDE ARBEIT WURDE AUSZUGSWEISE VERÖFFENTLICHT UNTER:

„Towards Homoleptic Borylene Complexes: Incorporation of Two Borylene Ligands into a Mononuclear Iridium Species”

S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki

Angew. Chem. **2010**, *122*, 9707–9710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517–9520.

„Carbonyl Complexes of Platinum(0): Synthesis and Structure of $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$ and $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$ ”

S. Bertsch, H. Braunschweig, M. Forster, K. Groß, K. Radacki

Inorg. Chem. **2011**, *50*, 1816–1819.

„Hydridoborylene Complexes and Di-, Tri- and Tetranuclear Borido Complexes with Hydride Ligands”

J. Bauer, S. Bertsch, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, C. Hörl, K. Kraft, K. Radacki

Chem. Eur. J. **2013**, *19*, 17608–17612.

„Metal-Only Lewis Pairs by Reversible Insertion of Ruthenium and Osmium Fragments into Metal-Boron Double Bonds”

S. Bertsch, R. Bertermann, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. K. Phukan, C. Saalfrank, A. Vargas, B. Wennemann, Q. Ye

Angew. Chem. **2014**, *126*, 4326–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4240–4243.

„Partially and Fully Reversible Solvation-Controlled Borylene Swapping and Metal-Only Lewis Pair Formation“

S. Bertsch, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, C. Saalfrank, B. Wennemann, Q. Ye

Organometallics **2014**, *33*, 3649–3651.

DES WEITEREN WURDE DIE ERLAUBNIS ZUR VERWENDUNG BEREITS VERÖFFENTLICHTER
ABBILDUNGEN BEI DEN JEWEILIGEN VERLAGEN EINGEHOLT.

DANKSAGUNG

Ein besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG. Die hervorragenden Arbeitsbedingungen, unter denen ich meine Diplom- und Doktorarbeit durchführen konnte und die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf internationalen Konferenzen vorstellen zu dürfen sind ebenso wenig selbstverständlich wie das große Vertrauen, das er in seine „Truppe“ setzt. *Danke, Holger.*

Ich danke den ehemaligen und derzeitigen Kollegen aus dem AK BRAUNSCHWEIG herzlich für ihre Hilfsbereitschaft und die schöne Arbeitsatmosphäre. Der rege Austausch von Ratschlägen und Chemikalien oder die Betreuung der verschiedenen Gerätschaften von Analyseapparatur bis Zentrifuge halten den Laden am Laufen. Aber Dinge wie gemeinsame Feierabendaktivitäten, euer – in Einzelfällen vielleicht etwas spezieller – Humor, Sommer-, Doktor- und Weihnachtsfeiern, die großartige AK-Band und vieles mehr sind es, die die Stimmung ausmachen.

Bei meiner Laborkollegin DR. EVA SIEDLER möchte ich mich neben der gründlichen Durchsicht dieser Arbeit auch für die ausgedehnten, nicht immer ausschließlich wissenschaftlichen Diskussionen, die daraus resultierenden Lachtränen, den Austausch von Synthese- und Nähvorschriften und selbstverständlich für die musikalische Untermalung und stimmungsvolle Deko zur Weihnachtszeit im einzig wahren Mädchenlabor 222 bedanken.

Meinen anderen Korrekturlesern bin ich ebenfalls sehr dankbar: DR. RIAN DEWHURST für den Einsatz seiner Korrekturstempel bei der englischen Zusammenfassung und natürlich auch für gemeinsame Veröffentlichungen, DR. SEBASTIAN ÖSTREICHER dafür, dass er sich, obwohl sein Abschied von der Borylenchemie schon eine Weile zurückliegt, Zeit für meine Arbeit genommen hat sowie ALEXANDRA TRUMPP für die schnelle und zuverlässige Durchsicht dieses Manuskripts und besonders für die schöne Zeit in Höchberg. ALEX und NICOLE ARNOLD, dem dritten „Nähweib“, danke ich außerdem sehr dafür, dass sie mich mit diesem herrlichen Hobby angesteckt haben.

Bei meinem Praktikanten CHRISTIAN „SAALE“ SAALFRANK möchte ich mich für die Mitwirkung an dieser Arbeit während seiner beiden mehrwöchigen Gastauftritte im Mädchenlabor und für seine große Unterstützung bei Heimwerkerprojekten – trotz des erheblichen Verletzungsrisikos – bedanken. *Merci, Herr Bachelor.*

Dankeschön an DR. KRZYSZTOF RADACKI für seine Hilfe bei verschiedenen hartnäckigen Röntgenstrukturanalysen und dafür, dass er mir die Grundlagen der Kristallographie näher gebracht hat. Für das Anfertigen weiterer Kristallstrukturanalysen danke ich DR. KATRIN GRUB, DR. ALEXANDER DAMME und DR. CHRISTIAN HÖRL.

Vielen Dank allen, die mir Chemikalien überlassen haben, insbesondere den Laboranten KAI HAMMOND und SASCHA STELLWAG-KONERTZ für die Synthese von Vorstufen sowie den Kooperationspartnern außerhalb des Arbeitskreises, PROF. DR. UWE ROSENTHAL und PROF. DR. PETER ROESKY. Zusätzlich möchte ich mich an dieser Stelle bei DR. JAN MIES für ausgiebige Diskussionen, die mich oft auf neue Ideen gebracht haben sowie bei BENEDIKT WENNEMANN für unsere Edukt-Kooperation bedanken. Ich danke DR. CARSTEN KOLLANN für Hinweise bei speziellen NMR-Analysen und DR. JUSTIN WOLF, der nicht nur zum Thema Phosphansynthese Ratschläge parat hatte.

Bei DR. KRZYSZTOF RADACKI, DR. JÜRGEN BAUER, DR. ASHWINI PHUKAN und DR. ALFREDO VARGAS bedanke ich mich für die Durchführung und Auswertung quantenchemischer Rechnungen.

Für die Messung und Unterstützung bei der Auswertung der Festkörper-NMR-Spektren danke ich DR. RÜDIGER BERTERMANN. Vielen lieben Dank auch an die Mitarbeiter in den Serviceabteilungen und Werkstätten, im Einzelnen an MARIE-LUISE SCHÄFER (Durchführung von NMR-Analysen), LISELOTTE MICHELS (Messung von Elementaranalysen), SABINE TIMMROTH (Messung von Elementaranalysen und Sekretariat), BIRGIT ZEPKE und CORNELIA WALTER (Sekretariat), MARIA KROMM (Praktikumsvorbereitung und gute Seele des Instituts), allen Mitarbeitern der Chemobar, ALFRED SCHERZER (Haustechnik und Stickstoff-Nachschub), ALOIS RUF (Schlosserei und Schreinerei), WOLFGANG OBERT (Elektrowerkstatt), MANFRED REINHART (Feinmechanikwerkstatt) sowie BERTHOLD FERTIG (zuständig für die Reparatur und Anfertigung spezieller Glasgeräte sowie aufheiternde Gespräche).

Meinen Freunden, vor allem ANASTASIA und DOMINIK HAGER, SEBASTIAN ÖSTREICHER, JULE REMENYI, FRANZISKA HAMMEL, MARION STRAßER, SABINE RUPP und PATRICK BETZ danke ich für ihre Unterstützung während Studium, Promotion und in allen anderen Lebenslagen. Besonders aber vielen Dank für die schöne Zeit. Ihr habt Würzburg zu meinem Zuhause gemacht. Auch denjenigen STUDENTEN, die mittlerweile mehr zu Freunden geworden sind, sei an dieser Stelle gedankt: langweilig wird es mit euch wirklich nie.

Bei der allerbesten SYLVIA JAWORSKI möchte ich mich von Herzen für ihre langjährige Freundschaft, die alle Distanzen und sonstige Widrigkeiten übersteht, bedanken. Das produktive und wunderschöne Schreibexil in der Schweiz, unsere endlosen Gespräche und dass du mich einfach immer verstehst, weiß ich wirklich sehr zu schätzen. *Vielen Dank, Sylvie!*

Ich danke meiner Familie für ihren Rückhalt, auf den ich mich immer verlassen kann. Meinen Eltern, ANITA und JÜRGEN BERTSCH, bin ich sehr dankbar, dass sie mir das Studium ermöglichten, vor allem jedoch dafür, dass sie sich über jeden Erfolg mitgefremt haben. Meine Schwester, SABINE BERTSCH, war mir in der Schreibphase eine besonders große Hilfe. Sie steht mir aber nicht nur in den letzten Monaten, sondern jederzeit mit Rat und Tat zur Seite, wir halten einfach zusammen. *Danke, Schwesterherz!*

Meinem Verlobten RALF HUPE kann ich unmöglich für alles danken, was er zu dieser Arbeit beigetragen hat. Seine liebevolle, geduldige und humorvolle Unterstützung, mit der er mich durch die Studien- und Dissertationsjahre begleitet hat, war dabei mindestens genauso wichtig wie sein unerschütterlicher Glaube an mich und mein Können. *Lieber Ralf, vielen Dank. Ohne dich wäre es nicht gegangen.*

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Äq.	= Äquivalent(e)	E	= Hauptgruppenelement
Ar	= Aryl-	EA	= Elementaranalyse
Ar ^F	= C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ ; 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl	EFG	= elektrischer Feldgradient
BDE	= Bindungsdissoziationsenergie	ELF	= Elektronenlokalisierungsfunktion
ber.	= berechnet	Et	= C ₂ H ₅ ; Ethyl-
br	= broad / breit	exp.	= experimentell
Bu	= C ₄ H ₉ ; Butyl-	Fc	= (η ⁵ -C ₅ H ₄)Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅); Ferrocenyl-
bzw.	= beziehungsweise	Flu	= C ₁₃ H ₉ ; Fluorenyl-
ca.	= circa	gef.	= gefunden
Cat	= 1,2-C ₆ H ₄ O ₂ ; Catecholato	GOOF	= Goodness Of Fit
CCDC	= Cambridge Crystallographic Data Centre	η _{Quad}	= quadrupolarer Asymmetrieparameter
CIF	= Crystallographic Information File	h	= Stunde
COD	= C ₈ H ₁₂ ; 1,5-Cyclooctadien	HOMO	= Highest Occupied Molecular Orbital
Cp	= η ⁵ -C ₅ H ₅ ; Cyclopentadienyl-	HSQC	= Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy
Cp*	= η ⁵ -C ₅ (CH ₃) ₅ ; Pentamethylcyclopentadienyl-	HV	= Hochvakuum
C _{Quad}	= Quadrupolkopplungskonstante	<i>i</i>	= <i>iso</i> -
Cy	= C ₆ H ₁₁ ; Cyclohexyl-	IDipp	= <i>N,N'</i> -Bis(diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden
δ	= chemische Verschiebung (NMR)	IMe	= <i>N,N'</i> -Dimethylimidazol-2-yliden
d	= Dublett (NMR) <i>oder</i> Tag	IMes	= <i>N,N'</i> -Dimesitylimidazol-2-yliden
DFT	= Dichtefunktionaltheorie	ITol	= <i>N,N'</i> -Ditolylimidazol-2-yliden
Dipp	= C ₆ H ₃ (C ₃ H ₇) ₂ ; 2,6-Diisopropylphenyl-	IR	= Infrarot
d. h.	= das heißt	<i>J</i>	= Kopplungskonstante (NMR)
DMAP	= C ₇ H ₁₀ N ₂ ; 4-(Dimethylamino)pyridin	L	= Ligand
DME	= C ₄ H ₁₀ O ₂ ; 1,2-Dimethoxyethan	LUMO	= Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<i>d</i> _{rel} -Wert	= relative Bindungslänge (Bindungslänge/Summe der Kovalenzradien)	m	= Multiplett (NMR)
Dur	= C ₆ H(CH ₃) ₄ ; Duryl-	M, M`	= Metall

MAS	= Magic Angle Spinning	SCF	= Self Consistent Field
max.	= maximal	SIMes	= <i>N,N'</i> -Dimesitylimidazolidin
Me	= CH ₃ ; Methyl-	<i>t</i>	= <i>tert</i> -
Mes	= C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ ; Mesityl-	t	= Triplett
Mes*	= C ₆ H ₂ (<i>t</i> C ₄ H ₉) ₃ ; Supermesityl-	THF	= C ₄ H ₈ O ; Tetrahydrofuran
min	= Minute <i>oder</i> minimal	Tol	= C ₆ H ₄ (CH ₃) ; Tolyl-
MOLP	= Metal Only Lewis Pair / Rein metallisches Lewispaar	<i>trans</i>	= auf der entgegengesetzten Seite liegend
mt	= C ₄ H ₅ N ₂ S ; 2-Sulfanyl-1-methylimidazol	UHV	= Ultrahochvakuumpumpe
<i>n</i> Bu	= C ₄ H ₉ ; <i>n</i> Butyl-	USB	= Ultraschallbad
NBO	= Natural Bond Orbital/ natürliches Bindungsorbital	UV	= Ultraviolett
NHC	= N-Heterocyclisches Carben	ν	= Wellenzahl
NMR	= Nuklear Magnetic Resonance / Kernmagnetische Resonanz	vgl.	= vergleiche
OLED	= Organic Light Emitting Diode / organische Leuchtdiode	VSCCs	= Valence Shell Charge Concentrations/ Konzentration an Valenzschalenladung
Ph	= C ₆ H ₅ ; Phenyl-	vt	= virtuelles Triplett
ppm	= parts per million	w	= Woche
Pr	= C ₃ H ₇ ; Propyl-	WBI	= Wiberg-Bindungsindex
py	= C ₅ H ₅ N ; Pyridin	X	= Halogenid (sofern nicht anders angegeben)
QTAIM	= Quantum Theory Of Atoms In Molecules/ Quantentheorie von Atomen in Molekülen	z. B.	= zum Beispiel
R, R`	= beliebiger Substituent (sofern nicht anders angegeben)	ZORA	= Zeroth-Order Regular Approximation / Näherung Nullter Ordnung
RT	= Raumtemperatur	ZPVE	= Zero Point Vibration Energie / Nullpunktsschwingungsenergie
s	= NMR: Singulett <i>oder</i> IR: sharp / scharf	2c2e	= Zweizentren-Zweielektronen

INHALTSVERZEICHNIS

I EINLEITUNG	1
1.1 Übergangsmetallkomplexe von Hauptgruppenelementen.....	2
1.2 Übergangsmetallverbindungen des Bors	3
1.2.1 Übergangsmetallborankomplexe.....	5
1.2.2 Übergangsmetallborylkomplexe	7
1.2.3 Übergangsmetallborylenkomplexe	17
1.2.3.1 Allgemeine Eigenschaften sowie Bindungssituation von Übergangsmetallborylenkomplexen.....	17
1.2.3.2 Verbrückte Übergangsmetallborylenkomplexe.....	21
1.2.3.3 Terminale Übergangsmetallborylenkomplexe	27
1.2.4 Übergangsmetallboridokomplexe	34
II ZIELSETZUNG	37
III ERGEBNISSE UND DISKUSSION	38
3.1 Versuche zur Darstellung von Arylborylenkomplexen	38
3.1.1 Versuche zur Synthese von $[(OC)_5Cr=BMes]$	38
3.1.2 Versuche zur Darstellung von $[(OC)_5W=BDur]$	39
3.2 Versuche zur Darstellung von Addukten der Aminoborylenkomplexe	39
3.2.1 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 80 : M = W) mit einer Stickstoffbase (DMAP).....	40
3.2.2 Reaktion von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 80 : M = W) mit verschiedenen NHCs (IMe, IDipp, SIMes)	41
3.2.3 Umsetzungen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo; 80 : M = W) mit den Goldchloridkomplexen $[LAuCl]$ (123 : L = SMe_2 ; 124 : L = PCy_3)	42
3.3 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen der Gruppe 3 sowie der Lanthanoide und Actinoide	44
3.3.1 Untersuchung der Reaktivität von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (79 : M = Mo; 80 : M = W) gegenüber $[Sc(\eta^5-C_5H_5)(\eta^8-C_8H_8)]$ (126)	44
3.3.2 Versuche zur Darstellung eines Aminoborylenkomplexes des Europiums aus $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo) und $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Eu-THF]$ (129)	45
3.3.3 Versuche zur Synthese eines Aminoborylenkomplexes des Urans durch Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo) und $[(\eta^8-C_8H_8)_2U]$ (130)	46
3.4 Untersuchungen zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Titans.....	47
3.4.1 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (131 : R = H; 132 : R = Me)	48

3.4.2 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo) mit $[Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Ti]$ (133).....	50
3.4.3 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo) mit $[{\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2tBu)}_2Ti]$ (134).....	51
3.4.4 Umsetzung von $H_2BN(SiMe_3)_2$ (135) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiMe_2]$ (136).....	52
3.4.5 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo; 80 : M = W) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiPh_2]$ (137).....	53
3.5 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Zirkoniums	56
3.5.1 Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (79) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Zr(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (139).....	56
3.5.2 Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (79) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(py)(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (140).....	57
3.5.3 Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (80) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(nBu)_2]$ (141).....	58
3.6 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Hafniums	58
3.6.1 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Hf(nBu)_2]$ (142).....	58
3.6.2 Umsetzung von $H_2BN(SiMe_3)_2$ mit $[(\eta^5-C_5Me_5)_2HfMe_2]$ (143).....	60
3.7 Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Chroms	60
3.7.1 Darstellung des Hydridoborylenkomplexes von Chrom $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Cr(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (144).....	60
3.7.2 Untersuchung der Reaktivität von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo; 80 : M = W) gegenüber $[{\eta^5-C_5H_5}Cr(CO)_3]_2$ (146) bzw. $[{\eta^5-C_5H_5}Cr(CO)_2]_2$ (147).....	63
3.7.3 Versuche zur Darstellung eines Bis(borylen)komplexes aus $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (79 : M = Mo; 80 : M = W) und $[(OC)_5Cr=BAR]$ (125 : Ar = 2,6-(2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂) ₂ C ₆ H ₃).....	66
3.8 Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Molybdäns	67
3.8.1 Darstellung des Hydridoborylenkomplexes von Molybdän $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mo(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (148).....	67
3.8.2 Untersuchungen zur Reaktivität des Hydridoborylenkomplexes von Molybdän $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mo(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (148).....	70
3.8.3 Untersuchung der Reaktivität von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo; 80 : M = W) gegenüber $[{\eta^5-C_5H_5}Mo(CO)_3]_2$ (150) bzw. $[{\eta^5-C_5H_5}Mo(CO)_2]_2$ (151).....	72
3.9 Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Wolframs	73
3.9.1 Darstellung des Hydridoborylenkomplexes von Wolfram $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2W(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (152).....	73
3.9.2 Untersuchungen zur Reaktivität des Hydridoborylenkomplexes von Wolfram $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2W(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (152).....	77
3.9.3 Untersuchung der Reaktivität von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo; 80 : M = W) gegenüber $[{\eta^5-C_5H_5}W(CO)_3]_2$ (154) bzw. $[{\eta^5-C_5H_5}W(CO)_2]_2$ (155).....	77

3.10	Versuche zur Darstellung eines Bis(borylen)komplexes des Mangans.....	79
3.10.1	Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo; 80 : M = W) mit $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn=BtBu]$ (87).....	79
3.11	Versuche zur Darstellung eines Aminoborylenkomplexes des Rheniums.....	81
3.11.1	Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo) mit $[Re_2(CO)_{10}]$ (157).....	81
3.12	Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Eisens	82
3.12.1	Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo) mit $[Fe_2(CO)_9]$ (158).....	82
3.12.2	Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (78) mit $[\{(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(\mu-CO)\}_2]$ (159)..	83
3.12.3	Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (79) mit dem Boridokomplex $[\{(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2\}\{\mu_2-B\}\{Cr(CO)_5\}]$ (112).....	84
3.12.4	Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo; 80 : M = W) mit $[(OC)_3Fe(PMe_3)_2]$ (160).....	85
3.13	Darstellung und Untersuchung von Aminoborylenkomplexen des Rutheniums	86
3.13.1	Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo; 80 : M = W) mit $[\{SntBu_2\}_2(\eta^5-C_5H_4)\}Ru(CO)_2]$ (161).....	86
3.13.2	Synthese, Struktur und Eigenschaften der Rutheniumborylenkomplexe $[(OC)_5M\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (164 : M = Cr; 163 : M = Mo; 165 : M = W)	87
3.13.3	Untersuchung der Reaktivität der Aminoborylenkomplexe des Rutheniums $[(OC)_5M\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (164 : M = Cr; 163 : M = Mo; 165 : M = W)	100
3.14	Darstellung und Untersuchung von Aminoborylenkomplexen des Osmiums	101
3.14.1	Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (79) mit $[Os_3(CO)_{12}]$ (170).....	101
3.14.2	Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (79) mit $[\{ClOs(CO)_3\}_2(\mu-Cl)_2]$ (171).....	101
3.14.3	Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Os(CO)_2I]$ (173).....	102
3.14.4	Synthese, Struktur und Reaktivität des Aminoborylenkomplexes von Osmium $[(OC)_5Cr\leftarrow Os(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (176).....	103
3.15	Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Cobalts.....	109
3.15.1	Versuche zur Darstellung eines verbrückten Bis(borylen)komplexes des Cobalts aus $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (78) und $[\{(\eta^5-C_5H_4Me)Co\}_2\{\mu-CO\}_2\{BN(SiMe_3)_2\}]$ (99).....	109
3.15.2	Versuche zur Darstellung eines terminalen Bis(borylen)komplexes des Cobalts aus $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 80 : M = W) und $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$ (180).....	109
3.15.3	Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo; 80 : M = W) mit $[Co_2(CO)_8]$ (181).....	110
3.15.4	Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (80) mit $[Co(CO)_4I]$ (182).....	111

3.16 Darstellung eines Bis(borylen)komplexes des Iridiums.....	112
3.16.1 Synthese eines Bis(borylen)komplexes von Iridium aus $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (78) und $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ (96) sowie Untersuchungen zum Einfluss des Borylenliganden	112
3.16.2 Untersuchungen zur Reaktivität des Bis(borylen)iridiumkomplexes $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir\{=BN(SiMe_3)_2\}_2]$ (183)	116
3.17 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Nickels.....	117
3.17.1 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo) und $[Ni(COD)_2]$ (186)	117
3.18 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Platins	119
3.18.1 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78 : M = Cr; 79 : M = Mo) und $[(Cy_3P)_2Pt(CO)]$ (187).....	119
IV ZUSAMMENFASSUNG	121
V SUMMARY	126
VI EXPERIMENTELLER TEIL	131
6.1 Allgemeine Verfahren	131
6.1.1 Arbeitstechniken.....	131
6.1.2 Analytik.....	131
6.1.3 Ausgangsverbindungen.....	133
6.2 Synthesen und Charakterisierungen	134
6.2.1. Versuche zur Darstellung von Arylborylenkomplexen	134
6.2.2 Versuche zur Darstellung von Addukten der Aminoborylenkomplexe	135
6.2.3 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen der Gruppe 3 sowie der Lanthanoide und Actinoide.....	137
6.2.4 Untersuchungen zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Titans.....	138
6.2.5 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Zirkoniums	141
6.2.6 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Hafniums.....	143
6.2.7 Untersuchungen zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Chroms	143
6.2.8 Darstellung und Reaktivität von Aminoborylenkomplexen des Molybdäns.....	145
6.2.9 Darstellung und Reaktivität von Aminoborylenkomplexen des Wolframs.....	148
6.2.10 Versuche zur Darstellung eines Bis(borylen)komplexes des Mangans	150
6.2.11 Versuche zur Darstellung eines Aminoborylenkomplexes des Rheniums	151
6.2.12 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Eisens.....	152
6.2.13 Darstellung und Reaktivität von Aminoborylenkomplexen des Rutheniums	153
6.2.14 Darstellung und Reaktivität von Aminoborylenkomplexen des Osmiums.....	158
6.2.15 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Cobalts	161
6.2.16 Darstellung und Reaktivität eines Bis(borylen)komplexes des Iridiums	162
6.2.17 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Nickels	164
6.2.18 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Platins.....	164

VII LITERATUR	165
VIII ANHANG	180
8.1 Ergänzende Informationen zu den Kristallstrukturanalysen.....	180
8.2 Ergänzende Informationen zu den quantenchemischen Berechnungen	185
8.3 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen.....	188
8.4 Abbildungsverzeichnis	194
8.5 Verzeichnis der Reaktionsschemata.....	197
8.6 Tabellenverzeichnis.....	203

I EINLEITUNG

In den vergangenen Jahrzehnten hat die Borchemie beeindruckende Fortschritte gemacht. Dies spiegelt sich zum einen in den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten für elementares Bor und dessen Verbindungen wider. Von der Verwendung als Neutronenabsorber in Kernreaktoren über die Nutzung zur Herstellung von temperatur- und chemikalienbeständigem Glas bis zum Einsatz in Wasch-, Düngesowie Holzschutzmitteln finden sich zahlreiche Beispiele.^[1-2] Weiterhin spielt Bor eine wichtige Rolle in der Halbleitertechnik und zunehmend auch für optoelektronische Anwendungen.^[3-4] Borverbindungen werden in Solarzellen, Lichtwellenleitern sowie organischen Leuchtdioden (OLEDs, Organic Light Emitting Diodes) eingesetzt.^[5-8] Damit hat Bor großen Anteil an der modernen Informations- und Kommunikationstechnologie, die unseren Alltag bestimmt.

Zum anderen brachte diese rasante Entwicklung die Entdeckung einer Vielzahl an ungewöhnlichen Verbindungen, neuartigen Reaktionen sowie fundamental neue Bindungsvorstellungen in der Chemie mit sich.^[1, 9] Die große Bedeutung dieser Erkenntnisse zeigt sich nicht zuletzt in der Verleihung mehrerer Nobelpreise: 1976 an Lipscomb (Boranstrukturen und ihre chemische Bindung), 1979 an Brown (Hydroborierung), 1981 an Hoffmann (Theorien zum Verlauf chemischer Reaktionen) sowie 2010 an Suzuki (Kreuzkupplung von Organoborverbindungen).^[10-14]

Einen wesentlichen Beitrag zu diesen Fortschritten leistete – wenn auch unfreiwillig – das in den 1950ern zwischen den Vereinigten Staaten und der Sowjetunion stattfindende „space race“, der Wettlauf ins All. Der im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen um 40 % höhere Brennwert von Boranen weckte das Interesse an diesen Verbindungen als hochenergetische Raketentreibstoffe für militärische Zwecke sowie die Raumfahrt.^[1, 9, 15] Aufgrund dessen „[...] investierten die USA und die UdSSR Millionen von Dollar bzw. Rubel in die Erforschung von Borwasserstoffverbindungen. Die Regierung Großbritanniens stellte, um nicht ausgestochen zu werden, für ähnliche Arbeiten 600 Pfund bereit, die meine Forschung bezahlten [...]“, so beschrieb Kenneth Wade seine Rolle in diesem Wettstreit.^[10] Allerdings stellte sich nach 15 Jahren intensiver Grundlagenforschung heraus, dass Borane als Treibstoffe ungeeignet sind. Dies hat verschiedene Gründe, z. B. die unter den herrschenden Bedingungen unvollständige Verbrennung, die Instabilität und Giftigkeit der eingesetzten Verbindungen

sowie die Entstehung von nichtflüchtigen Verbrennungsprodukten, welche die Triebwerke verkleben.^[1, 15]

Glücklicherweise standen die in großen Mengen synthetisierten Borverbindungen nach diesem Fehlschlag für die weitere Untersuchung ihrer Eigenschaften und Reaktivität zur Verfügung. Dies führte zunächst zur Entdeckung weiterer Borane $[B_nH_n]^{2-}$ und Carborane $[C_2B_{n-2}H_n]$ sowie einer völlig neuen Art, deren Bindungsverhältnisse zu beschreiben.^[16-17] Bis heute setzt sich diese Entwicklung in der Erforschung neuartiger Substituenten, Liganden sowie Katalysatoren in der organischen, metallorganischen und anorganischen Chemie fort.^[1, 10] Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem dieser Ligandensysteme, einem Aminoborylen sowie mit dessen bemerkenswerter Reaktivität gegenüber Übergangsmetallfragmenten.

1.1 Übergangsmetallkomplexe von Hauptgruppenelementen

In der metallorganischen Chemie finden sich eine große Anzahl und Vielfalt von Übergangsmetallkomplexen mit elektronenpräzisen Bindungen zu Hauptgruppenelementen. Davon zählen Verbindungen mit Kohlenstoffliganden sicherlich zu den bekanntesten und bedeutendsten Vertretern. So gehören Übergangsmetallcarbonyle nicht nur zu den ältesten bekannten Organometallverbindungen, sondern dienen auch als Ausgangsmaterialien zur Synthese zahlreicher anderer Metallkomplexe (ABBILDUNG 1, links).^[15, 18-19] Ein weiteres Beispiel sind niedervalente Übergangsmetallkohlenstoffkomplexe, die Carbenkomplexe. Diese sind dank ihrer zentralen Rolle als Katalysatoren in der Metathese von Alkenen aus der industriellen Anwendung nicht mehr wegzudenken.^[20-22] Ihre große Bedeutung spiegelt sich auch in der Verleihung des Chemienobelpreises 2005 an Schrock, Chauvin und Grubbs wider, womit ihre Arbeiten zur Entwicklung der Metathesemethode gewürdigt wurden (ABBILDUNG 1, Verbindungen **4** bzw. **5**).^[23-26]

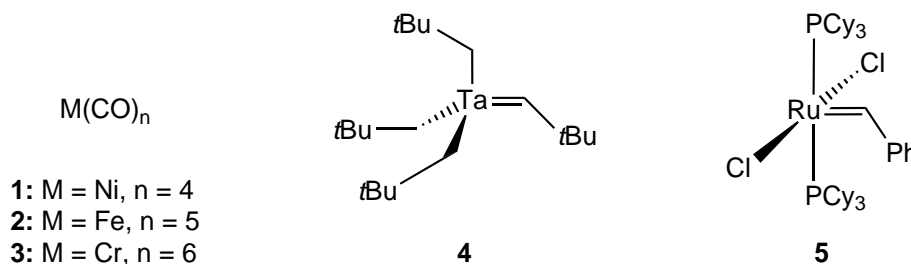


ABBILDUNG 1. Links: ausgewählte Beispiele für Übergangsmetallcarbonyle **1–3**.^[18-19] Mitte: erster Schrock-Carbenkomplex **4**.^[25] Rechts: ein Grubbs-Katalysator der ersten Generation **5**.^[26]

Neben Übergangsmetallkohlenstoffverbindungen sind auch Komplexe der schwereren Homologen Silicium, Germanium, Zinn und Blei mit klassischen Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen (2c2e) seit den 1970er Jahren bekannt und mittlerweile gut erforscht.^[27-29] Ferner wurde in der Literatur auch von Übergangsmetallkomplexen der Elemente der benachbarten Gruppe 13 berichtet.^[30-31] Im Gegensatz zu den Komplexen mit Aluminium, Gallium und Indium waren derartige Verbindungen des Bors jedoch lange Zeit nicht bekannt.

1.2 Übergangsmetallverbindungen des Bors

Die Bindungseigenschaften des Bors werden stark durch seine hohe Ionisierungsenergie, geringe Elektronegativität sowie den vorliegenden Elektronenmangel beeinflusst. Dieser beruht darauf, dass dem Boratom nur drei Valenzelektronen, aber vier Valenzorbitale zur Ausbildung kovalenter Bindungen zur Verfügung stehen. Aufgrund dessen zeigt Bor eine starke Neigung, Mehrzentrenbindungen einzugehen.^[2] Dies erklärt, warum die Darstellung von Übergangsmetallborkomplexen mit einer Zweizentren-Zweielektronen-Bindung (2c2e) lange Zeit nicht gelungen ist, obwohl bereits seit Jahrzehnten eine Vielzahl von Verbindungen zwischen Übergangsmetallen und Bor in unterschiedlichen Strukturtypen bekannt waren. Bei Molekülen mit nichtklassischen Metall–Bor-Bindungen handelt es sich unter anderem um Boride, Metallaborane sowie Metallacarborane.^[32] Bei den Boriden wird die Gesamtbindungssituation in Abhängigkeit vom jeweiligen Metall und dem Borgehalt als ein Zusammenwirken aus ionischen, kovalenten und metallischen Bindungsanteilen beschrieben.^[33] Dabei kann der Boranteil von isolierten Boratomen in den Strukturtypen M_4B und M_5B bis zu extrem borreichen Vertretern des Typs MB_{66}

variieren.^[1, 34-35] Metallaborane und Metallacarborane weisen ebenfalls Elektronenmangelbindungen, genauer Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen (3c2e), auf und lassen sich im Einklang mit den Wade'schen Regeln beschreiben.^[36-39]

Die strukturelle Charakterisierung eines Übergangsmetallkomplexes mit einer elektronenpräzisen 2c2e-Bindung zu einem Boratom gelang erstmals 1990 Merola sowie Baker und Marder.^[40-41] Mit der vollständigen Charakterisierung von Iridiumkomplexen, in denen BR_2 -Liganden an das Metallzentrum koordinieren, begründeten sie das von da an stetig wachsende Forschungsgebiet der Übergangsmetallborverbindungen. Die seitdem entdeckten Systeme werden in Abhängigkeit von ihren unterschiedlichen Metall-Bor-Koordinationsmodi in die vier Untergruppen Boran-, Boryl-, Borylen- und Boridokomplexe eingeteilt (ABBILDUNG 2).^[32, 42-46]

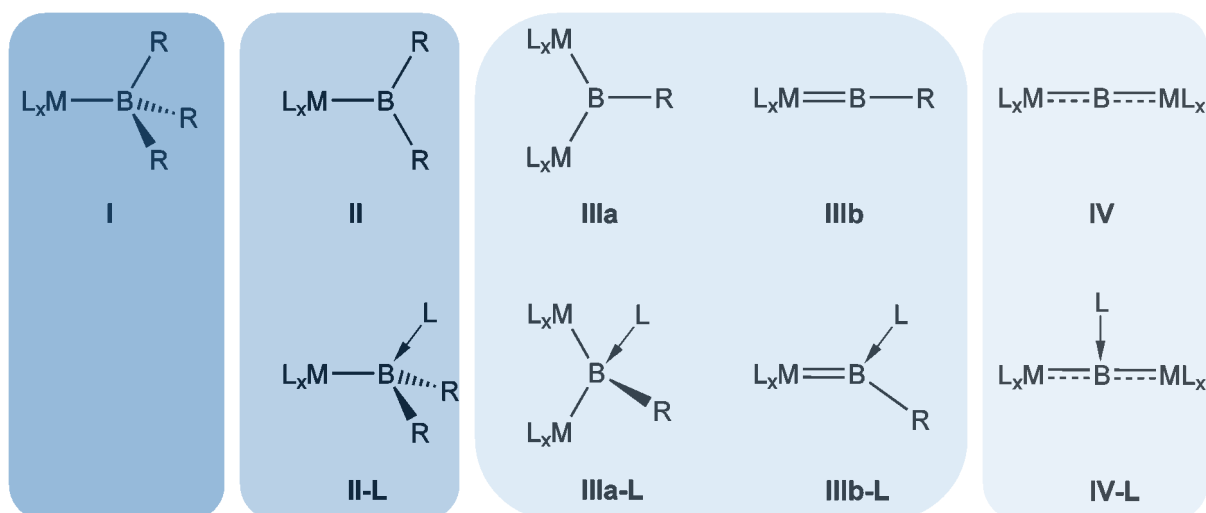


ABBILDUNG 2. Schematische Einteilung der Übergangsmetallborverbindungen in Boran-, Boryl-, Borylen- sowie Boridokomplexe, abhängig von der Koordinationszahl am Boratom und der Anzahl an Übergangsmetall-Bor-Bindungen.

- I** In Borankomplexen liegt das Boratom vierfach koordiniert vor. Sie lassen sich als Lewis-Säure-Base-Addukte beschreiben, wobei die Borane BR_3 die Lewis-Säuren und die jeweiligen Übergangsmetallfragmente die Lewis-Basen darstellen.
- II** Einen Substituenten weniger tragen die in Borylkomplexen an das Metallzentrum gebundenen BR_2 -Liganden. Folglich weist das Boratom in dieser Verbindungsklasse die Koordinationszahl drei auf.
- III** In den niedervalenten Borylenkomplexen, die mit den Carbenkomplexen verwandt sind, steht dem Bor lediglich noch ein Substituent zur Verfügung.

Dadurch sind Borylenliganden sowohl elektronisch als auch koordinativ ungesättigt. Übergangsmetallborylenkomplexe werden weiter in verbrückte (**IIIa**), in denen der BR-Ligand an zwei Metallzentren sowie terminale Borylenkomplexe (**IIIb**), in denen der BR-Ligand nur an ein Metallzentrum koordiniert ist, unterteilt. In letzteren liegt eine formale B=M-Doppelbindung vor.^[47]

- IV** In Boridokomplexen ist das Boratom nicht mehr Hauptgruppen-substituiert, sondern ausschließlich an Metalle koordiniert. Auch in diesem Fall kann eine Feineinteilung je nach Anzahl – zwei (**IVa**), drei (**IVb**) oder vier (**IVc**) – der gebundenen Metalle erfolgen.

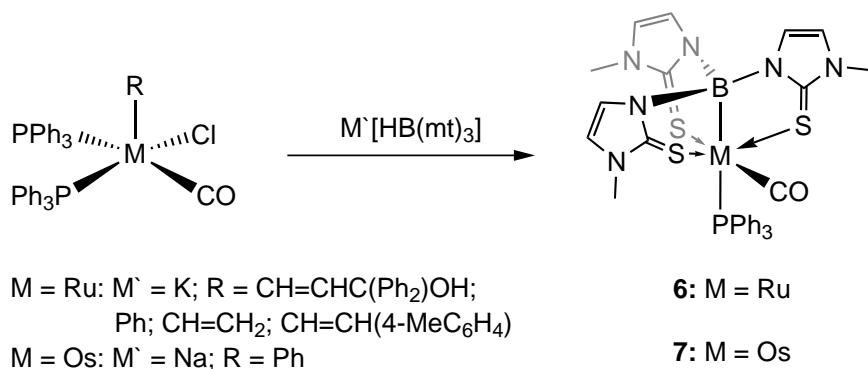
Aufgrund der Lewis-Acidität ihrer Borliganden lassen sich von den Gruppen **II–IV** außerdem die Basen-stabilisierten Addukte **II-L–IV-L** darstellen. Im Folgenden werden Synthese, Eigenschaften und Reaktivität der einzelnen Verbindungstypen anhand ausgewählter Beispiele beschrieben. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf terminalen Übergangsmetallborylenkomplexen (Untergruppe **IIIb**).

1.2.1 Übergangsmetallborankomplexe

Wie erwähnt, wird die in Übergangsmetallborankomplexen vorliegende Bindungssituation als Addukt eines Lewis-sauren Borans und einer Übergangsmetallbase beschrieben. Das Vorliegen von dativen M→B-Bindungen wurde bereits 1963 von Shriver *et al.* für die Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2(\text{BF}_3)]$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2(\text{BtBuCl}_2)]$ postuliert. Sie galten als Produkte der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2]$ mit BF_3 bzw. dem Alkyldihalogenboran BtBuCl_2 .^[45, 48] Erst ca. 30 Jahre später wurde aufgeklärt, dass es sich bei den Reaktionsprodukten um die salzartige Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_3][\text{BF}_4]$ bzw. den zwitterionischen Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{WH}_3\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{BtBuCl}_2)\}]$ handelte.^[49-50] Um den unerwünschten Angriff des Borans am Cyclopentadienylliganden zu unterbinden, wurden die weiteren Umsetzungen ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{WH}_2]$ und Aryl- sowie Aminoboranen durchgeführt. Allerdings lieferten auch diese Versuche nicht die gewünschten Übergangsmetallborankomplexe.^[51] Weitere Verbindungen, die als M→B-Komplexe diskutiert wurden, wurden von den Gruppen um Parshall bzw. Burlitch in den Jahren 1964 sowie 1979 veröffentlicht. Die jeweilige Bindungssituation in diesen Komplexen

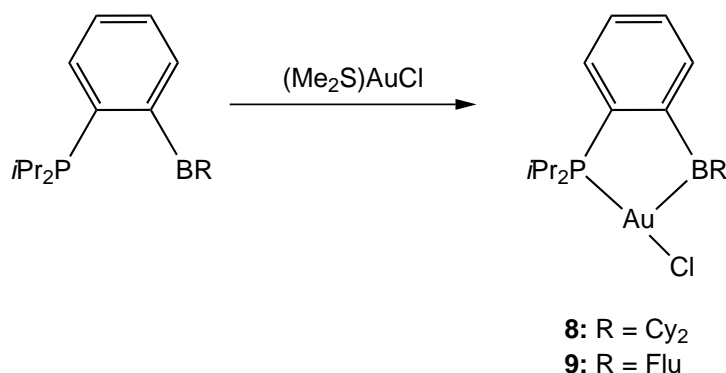
konnte jedoch lediglich basierend auf IR- und NMR-spektroskopischen Daten diskutiert werden.^[52-53]

Schließlich gelang Hill *et al.* 1999 die eindeutige Aufklärung der Konnektivität eines Ruthenaboratrankomplexes mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und damit der erste Beweis für eine dative M→B-Bindung. Bei der Reaktion von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Ru}(\text{CO})\text{R}]$ (R = CH=CHC(Ph)₂OH, CH=CH₂, CH=CH(4-MeC₆H₄), Ph) mit K[HB(mt)₃] (mt = 2-Sulfanyl-1-methylimidazol) gelang unter Insertion von Ruthenium in die B–H-Bindung und anschließender Abspaltung von RH die Darstellung des Boratrankomplexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CO})\{\text{B}(\text{mt})_3\}]$ (**6**) (¹¹B: δ = 17.1 ppm; Ru–B 2.161(5) Å) (SCHEMA 1).^[54]



SCHEMA 1. Darstellung der Metallaboratranen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CO})\{\text{B}(\text{mt})_3\}]$ (**6**: M = Ru; **7**: M = Os).

In den darauffolgenden Jahren gelang zunächst die Synthese der analogen Osmaboratranverbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Os}(\text{CO})\{\text{B}(\text{mt})_3\}]$ (**7**) (¹¹B: δ = 12.4 ppm; Os–B 2.171(8) Å)^[55] und schließlich weiterer Boratranvertreter der späten Übergangsmetalle, der Gruppen 9–11.^[56-59] Der Einsatz unterschiedlicher Proliganden mit Stickstoff-, Phosphor- und Schwefel-basierten Donorgruppen ist ein gemeinsames Merkmal all dieser Komplexe. Dabei tragen die 2006 von Bourissou *et al.* dargestellten Goldverbindungen **8** (¹¹B: δ = 80.0 ppm) und **9** (¹¹B: δ = 55.0 ppm) nur einen einzigen Donorliganden – einen zweizähligen Phosphan-Boran-Liganden – und sind so der angestrebten unverbrückten M→B-Wechselwirkung am ähnlichsten (SCHEMA 2).^[60] Die im Vergleich zur Summe der van-der-Waals-Radien (3.58 Å) deutlich kürzeren Bindungsabstände (**8**: 2.90 Å; **9**: 2.663(8) Å) sind ein deutlicher Hinweis auf eine Au–B-Wechselwirkung.^[45, 61-63]



SCHEMA 2. Synthese der Goldverbindungen **8** und **9** aus Phosphan-Boran-Vorstufen, die im Komplex als zweizählige, ambiphile Liganden fungieren.

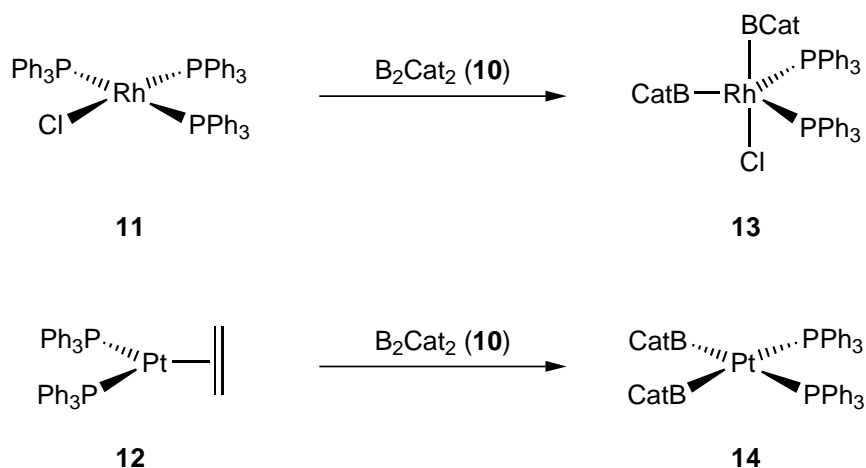
Die Bindungssituation in Boran- bzw. Boratrankomplexen ist durch ein Borzentrum mit drei nichtmetallischen Substituenten, die pyramidal angeordnet sind und vom Metall wegzeigen, charakterisiert. Dadurch handelt es sich bei der Metall–Bor-Wechselwirkung fast ausschließlich um eine Zweizentrenbindung. Da der Boranligand weiterhin weder freie Elektronenpaare noch geeignete Orbitale für eine π -Überlappung mit einem vierten Koordinationspartner aufweist, können die Elektronen der M–B-Bindung komplett als vom Metall stammend angesehen werden, d. h. die Bindung hat einen eindeutigen σ -Charakter.^[45]

Bis heute bleiben Übergangsmetallborankomplexe eine auf wenige Beispiele begrenzte Verbindungsklasse. Im Gegenteil dazu handelt es sich bei den im nächsten Kapitel beschriebenen Übergangsmetallborylkomplexen um die zahlenmäßig am stärksten vertretene und am eingehendsten erforschte Gruppe von Übergangsmetallborverbindungen.

1.2.2 Übergangsmetallborylkomplexe

Das besonders starke Forschungsinteresse an Übergangsmetallborylverbindungen beruht auf ihrer großen Bedeutung für verschiedene synthetische Anwendungen.^[64] So spielen sie eine zentrale Rolle als Zwischenstufen bei der Funktionalisierung von gesättigten, organischen Verbindungen durch C–H-Aktivierung^[65-67] sowie in der metallkatalysierten Hydro-^[68-70] und Diborierung.^[71-73] Insbesondere die oxidative Addition von B–H- bzw. B–B-Bindungen an niedervalente Metallzentren, die einen entscheidenden Schritt in diesen Hydro- bzw. Diborierungsreaktionen darstellt, wurde

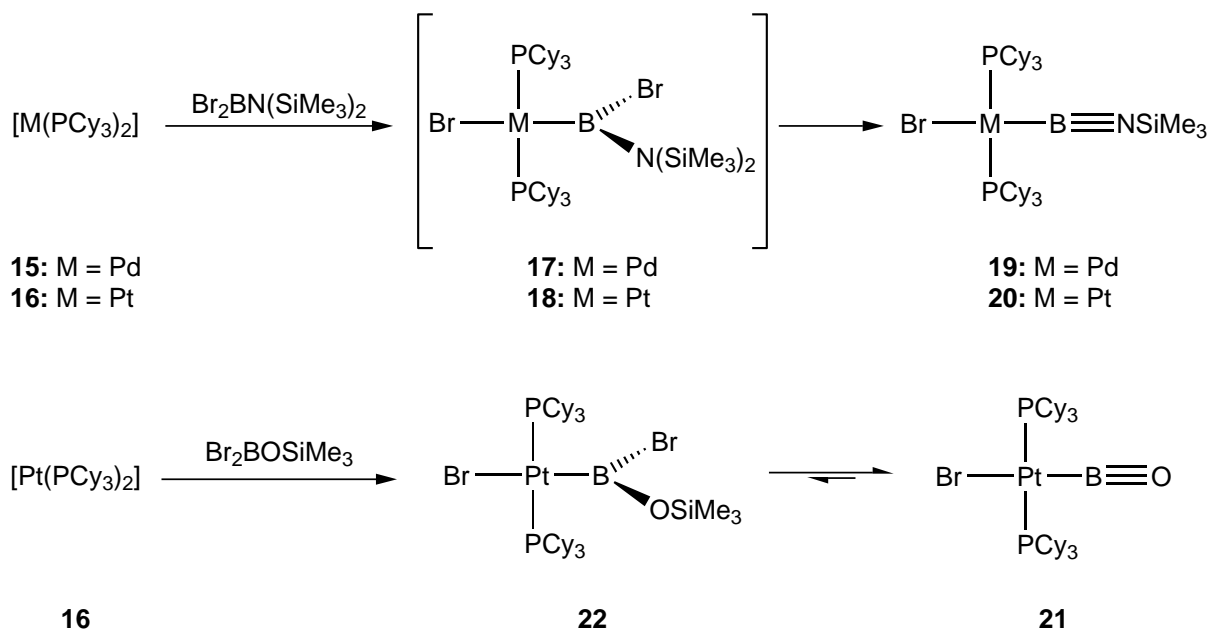
intensiv erforscht. Dabei werden bevorzugt Catecholboran HBCat bzw. Bis(catecholato)diboran B_2Cat_2 (**10**) eingesetzt, da der Catecholsubstituent besonders gut zur Stabilisierung der Borylliganden in den entstehenden Komplexen geeignet ist. So ist es nicht verwunderlich, dass Catecholborylkomplexe zahlenmäßig stärker vertreten sind – sie machen mehr als die Hälfte aller strukturell charakterisierten Borylkomplexe aus – als Systeme mit Halogen-, Alkyl- oder Arylsubstituenten am Borzentrum.^[74] Die oxidative Additionsroute lässt sich auch für andere Substituenten am Bor realisieren (B–X mit X = H, B, Hal, Sn) und wird meist durch Abspaltung eines neutralen Liganden (häufig Phosphane, Stickstoff oder Wasserstoff) vom Übergangsmetallkomplex unter Generierung eines niedervalenten Metallfragments eingeleitet. Klassische Beispiele für solche Reaktionen sind die Umsetzungen des Wilkinson-Katalysators $[ClRh(PPh_3)_3]$ (**11**)^[75] bzw. des Platinkomplexes $[(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ (**12**) mit B_2Cat_2 (**10**): in einem ersten Schritt wird einer der Liganden (**11**: Triphenylphosphan; **12**: Ethylen) vom Metallzentrum abgespalten, anschließend erfolgt die oxidative Addition des Bis(catecholato)diborans unter Bildung des jeweiligen Bis(catecholoboryl)metallkomplexes $[(Ph_3P)_2RhCl(BCat)_2]$ (**13**) bzw. $[(Ph_3P)_2Pt(BCat)_2]$ (**14**) (SCHEMA 3).^[32, 76-78]



SCHEMA 3. Diborierungsreaktion am Beispiel der Umsetzung des Wilkinsonkatalysators **11** bzw. des Platinkomplexes $[(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ (**12**), jeweils mit Bis(catecholato)diboran **10**.

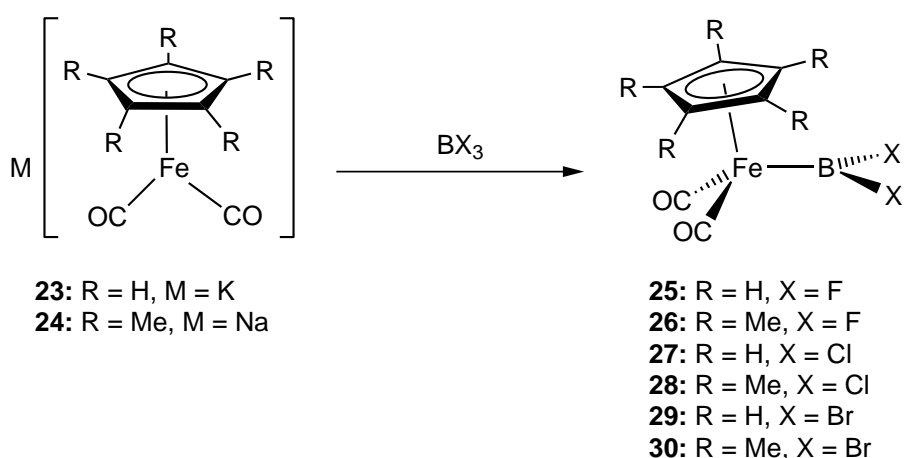
Nicht immer sind die Produkte einer oxidativen Addition isolierbar. So werden bei der Reaktion der niedervalenten Übergangsmetallkomplexe $[M(PCy_3)_2]$ (**15**: M = Pd; **16**: M = Pt) mit dem Bis(trimethylsilyl)aminodibromboran $Br_2BN(SiMe_3)_2$ nicht wie zunächst erwartet die jeweiligen Amino(brom)borylkomplexe *trans*- $[(Cy_3P)_2BrM\{B(Br)N(SiMe_3)_2\}]$ (**17**: M = Pd; **18**: M = Pt), sondern die

Iminoborylkomplexe $trans$ - $[(Cy_3P)_2BrM(BNSiMe_3)]$ (**19**: M = Pd; **20**: M = Pt) (**19**: ^{11}B : $\delta = 22.0$ ppm; Pd–B 1.958(3) Å; **20**: ^{11}B : $\delta = 25.9$ ppm; Pt–B 1.960(3) Å) erhalten (SCHEMA 4, oben).^[79] Braunschweig *et al.* postulierten als Mechanismus dieser Umsetzungen im ersten Schritt die Entstehung der Amino(brom)borylkomplexe **17** bzw. **18** mit sofortiger Bromsilaneliminierung und Bildung von **19** bzw. **20**. Einige Jahre später konnte auf analoge Weise der Oxoborylkomplex $trans$ - $[(Cy_3P)_2BrPt(BO)]$ (**21**) (^{11}B : $\delta = 17.0$ ppm; Pt–B 1.983(3) Å) synthetisiert werden (SCHEMA 4, unten).^[80-83] Bei **21** handelt es sich laut strukturellen und quantenchemischen Untersuchungen um den ersten Komplex, der eine an Raumtemperatur stabile, echte B=O-Dreifachbindung aufweist – ein Strukturmotiv, das Borchemiker seit Jahrzehnten zu realisieren versucht hatten. Bisher waren solche Verbindungen jedoch lediglich in der Gasphase oder mit Hilfe von Matrixisolationstechniken bei tiefen Temperaturen beobachtet worden.^[84-86] **21** liegt mit $trans$ - $[(Cy_3P)_2BrPt\{B(Br)(OSiMe_3)\}]$ (**22**) in einem Gleichgewicht vor, wobei **22** als isolierbare Zwischenstufe, gefolgt von einer Bromsilaneliminierung, auf dem Weg zum Oxoborylkomplex zu verstehen ist. Dieser Reaktionsverlauf sowie die Tatsache, dass bei der Synthese von **19** bzw. **20** ebenfalls die Entstehung eines Äquivalents an Bromsilan festgestellt werden konnte, stützen den zuvor aufgestellten Mechanismus inklusive der möglichen Intermediate **17** und **18**.



SCHEMA 4. Oben: Darstellung der Iminoborylkomplexe **19** und **20** durch oxidative Additionsreaktionen an niedervalenten Palladium- bzw. Platinkomplexen **15** bzw. **16** mit anschließender Bromsilaneliminierung (postulierter Mechanismus). Unten: Darstellung des Oxoborylkomplexes **21** auf analogem Weg mit isolierbarer Zwischenstufe **22**.

Bei der zweiten häufig angewandten Darstellungsmöglichkeit für Übergangsmetallborylkomplexen handelt es sich um eine Salzeliminierungsreaktion zwischen Halogenboranen und anionischen Übergangsmetallkomplexen. Insbesondere für die Synthese von Borylverbindungen der Gruppen 5–8, für die die entsprechenden Metallatkomplexe gut zugänglich sind, hat sich diese Route bewährt.^[87] Am Beispiel der Umsetzung von Cyclopentadienyl-substituierten Metallaten des Eisens $M[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (**23**: $M = \text{K}$, $R = \text{H}$; **24**: $M = \text{Na}$, $R = \text{Me}$) mit den Bortrihalogeniden $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ oder BX_3 ($X = \text{Cl}$, Br) wird diese in SCHEMA 5 gezeigt.^[88-89]

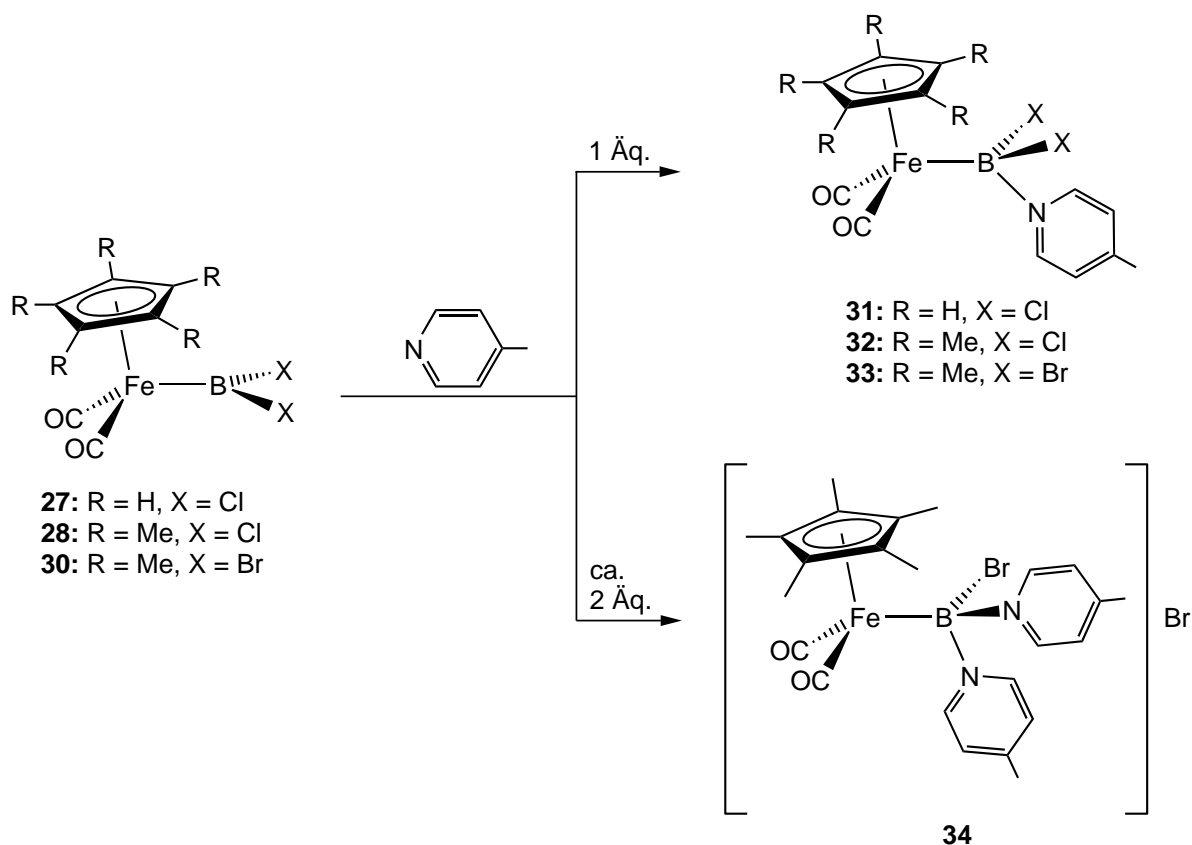


SCHEMA 5. Darstellung der Dihalogenoborylkomplexe **25–30** durch Salzeliminierungsreaktionen zwischen Eisenmetallaten und Bortrihalogeniden.

Die entstehenden Dihalogenoborylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BX}_2)]$ (**25**: $R = \text{H}$, $X = \text{F}$; **26**: $R = \text{Me}$, $X = \text{F}$; **27**: $R = \text{H}$, $X = \text{Cl}$; **28**: $R = \text{Me}$, $X = \text{Cl}$; **29**: $R = \text{H}$, $X = \text{Br}$; **30**: $R = \text{Me}$, $X = \text{Br}$) weisen vom Halogensubstituenten abhängige, breite ^{11}B -NMR-Verschiebungen auf (**25**: $\delta = 47.1$ ppm; **26**: $\delta = 48.3$ ppm; **27**: $\delta = 90.0$ ppm; **28**: $\delta = 94.9$ ppm; **29**: $\delta = 85.9$ ppm; **30**: $\delta = 91.0$ ppm).^[89] Durch Umsetzung von **27**, **28** oder **30** mit je einem Äquivalent 4-Methylpyridin lassen sich die ersten Lewis-Säure-Base-Addukte von Übergangsmetallborylkomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BX}_2\text{-NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})]$ (**31**: $R = \text{H}$, $X = \text{Cl}$; **32**: $R = \text{Me}$, $X = \text{Cl}$; **33**: $R = \text{Me}$, $X = \text{Br}$) darstellen (SCHEMA 6, oben). Durch die Veränderung der elektronischen Umgebung und Erhöhung der Koordinationszahl des Boratoms findet eine starke Hochfeldverschiebung sowie Verschmälerung der ^{11}B -NMR-Signale statt (**31**: $\delta = 18.3$ ppm; **32**: $\delta = 21.3$ ppm; **33**: $\delta = 14.3$ ppm).^[88-89] Der Einfluss einer Lewis-Base auf die Bindungslänge zwischen Eisen und dem Borylliganden wird exemplarisch anhand der Verbindungen **27** und **31** im allgemeinen

Abschnitt zur Bindungssituation von Übergangsmetallborylkomplexen beschrieben (SEITE 16).

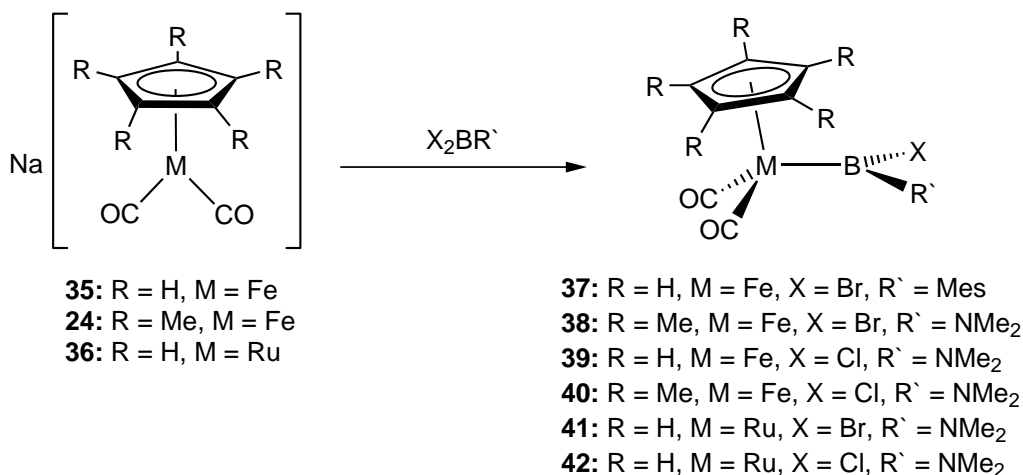
Eine Besonderheit von Verbindung **30** ist, dass diese mit einem Überschuss an 4-Methylpyridin die erste an ein Übergangsmetall koordinierte Boroniumspezies $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BBr}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})_2\}]\text{Br}$ (**34**) (^{11}B : $\delta = 21.0$ ppm; Fe–B 2.1465(2) Å) (SCHEMA 6, unten) bildet.^[89-90]



SCHEMA 6. Oben: Umsetzung der Dihalogenborylkomplexe **27**, **28** oder **30** mit einem Äquivalent 4-Methylpyridin führt zu den Basen-stabilisierten Verbindungen **31–33**. Unten: Bei Verwendung eines Überschusses an 4-Methylpyridin entsteht die erste Übergangsmetall-koordinierte Boroniumverbindung **34**.

Die Dihalogenborylkomplexe stellen im Vergleich zu Verbindungen, in denen auch oder ausschließlich Aryl- bzw. Aminosubstituenten an das Boratom gebunden sind, allerdings einen relativ geringen Anteil der publizierten Borylverbindungen dar. Für die Synthese solcher unsymmetrisch substituierten Übergangsmetallborylkomplexe eignen sich ebenfalls die Eisen- bzw. Rutheniummetallate $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$ (**35**: R = H, M = Fe; **24**: R = Me, M = Fe; **36**: R = H, M = Ru) als Reaktionspartner für unterschiedliche Aryl- oder Aminodihalogenborane $\text{X}_2\text{BR}'$ (X = Cl, Br; R' = NMe₂,

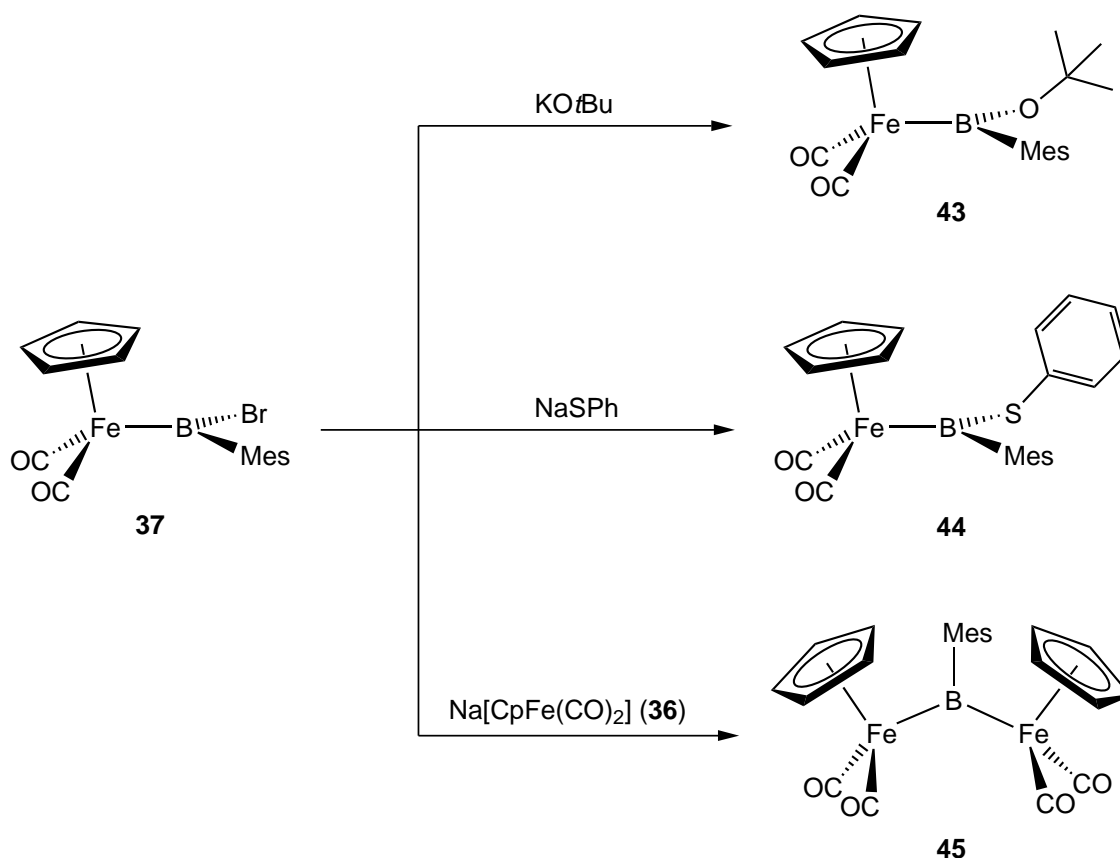
Mes) und bieten Zugang zu den in SCHEMA 7 dargestellten Verbindungen der allgemeinen Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})_2\text{M}\{\text{B}(\text{X})\text{R}'\}]$ (**37–42**).^[91-93]



SCHEMA 7. Synthese der Aryl- bzw. Aminohalogenborylkomplexe **37–42** durch Salzeliminierungsreaktionen zwischen anionischen Eisen- sowie Rutheniumverbindungen und Dihalogenaryl- bzw. aminoboranen.

Ob neben dem Halogen- ein Aryl- oder Aminosubstituent an den Borylliganden gebunden ist, hat einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität der Verbindungen, wie an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{Br})\text{Mes}\}]$ (**37**) (^{11}B : $\delta = 111$ ppm; Fe–B 1.964(5) Å) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2\}]$ (**40**) (^{11}B : $\delta = 59.1$ ppm; Fe–B 2.027(5) Å) gezeigt werden soll. Während **37** eine Vielzahl von nukleophilen Substitutionsreaktionen, beispielsweise mit KOtBu, NaSph oder **35**, eingeht (SCHEMA 8, oben und Mitte), laufen derartige Umsetzungen ausgehend von **40** nicht ab.^[43, 94-95] Der Grund dafür geht auf die starken π -Donoreigenschaften des Aminosubstituenten zurück, der für eine elektronische Absättigung des Boratoms in **40** sorgt. Dagegen bietet die Mesitylgruppe in **37** dem Borzentrum zwar sterische Abschirmung, ihr Beitrag zur elektronischen Stabilisierung ist jedoch sehr gering.

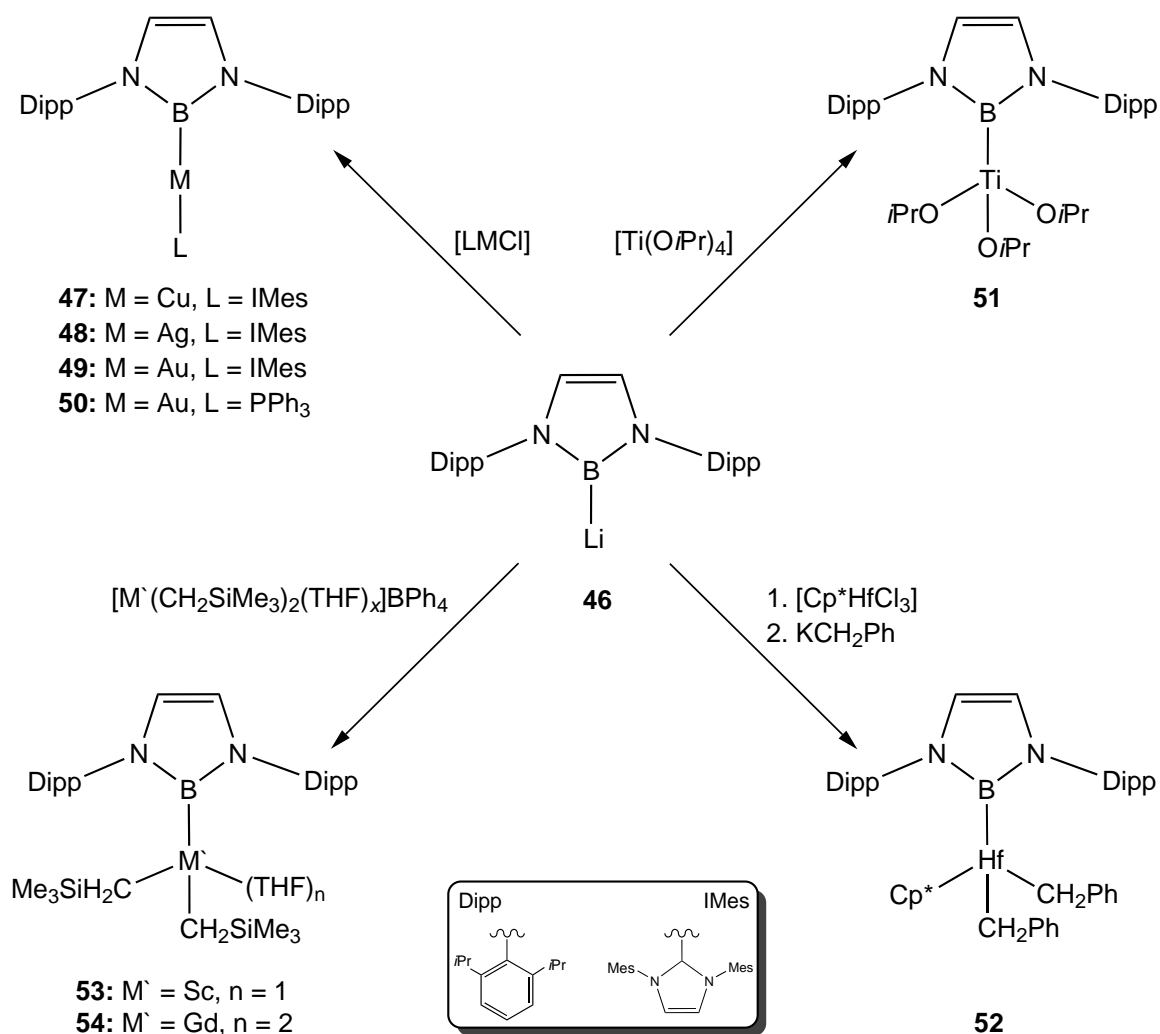
Bei den Produkten der Substitutionsreaktionen an **37** handelt es sich zum einen um die Borylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{OtBu})\text{Mes}\}]$ (**43**) (^{11}B : $\delta = 72.9$ ppm; Fe–B 2.056(2) Å) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{SPh})\text{Mes}\}]$ (**44**) (^{11}B : $\delta = 104$ ppm), zum anderen um den homodinuklearen Eisenborylenkomplex (**45**) (^{11}B : $\delta = 158$ ppm; Fe1–B 2.090(10) Å, Fe2–B 2.091(10) Å). Dieser stellt den ersten strukturell charakterisierten Vertreter einer Substanzklasse dar, in der neben dem verbrückenden Borylenliganden weder eine Metall–Metall-Bindung noch zusätzliche verbrückende Liganden vorliegen (SCHEMA 8, unten).^[94]



SCHEMA 8. Nukleophile Substitutionsreaktionen am Mesitylborylkomplex **37** liefern neben den neuartig substituierten Borylkomplexen **43** und **44** (oben und Mitte) auch einen verbrückten, homodinuklearen Arylborylenkomplex des Eisens **45** (unten).

Als weitere Möglichkeiten zur Darstellung von Borylkomplexen sind die σ -Bindungsmetathese, bei der Borane und methylierte Metalle unter photolytischen Bedingungen sowie Methanabspaltung miteinander reagieren,^[96] Transmetallierungsreaktionen sowie Umsetzungen von Boranen mit Metall–Metallbindungen zu nennen.^[97] Allerdings können nur wenige Übergangsmetallborylvertreter mit Hilfe dieser Syntheserouten erhalten werden. Deshalb wird im Folgenden als letzte Darstellungsmethode die Anwendung der von Nozaki und Yamashita 2006 veröffentlichten Boryllithiumverbindung $[\{\text{DippN}(\text{CH})\}_2\text{BLi}]$ (**46**) (^{11}B : $\delta = 45.4$ ppm; Li–B 2.276(5) Å für **46**·(THF)₂; Li–B 2.291(6) Å für **46**·(DME)₂) näher vorgestellt.^[98] Während alle früheren Versuche, ein Borylanion zu synthetisieren, gescheitert waren, wird **46** durch die beiden elektronenschiebenden Stickstoffatome stabilisiert. **46** ist isoelektronisch zu N-Heterocyclischen Carbenen (NHCs) und reagiert als Nukleophil. In den letzten Jahren konnte **46** auf Magnesium, Kupfer sowie Zink übertragen werden, so dass eine Reihe von Borylmetallreagenzien erhalten wurde. Diese weisen eine zu den carbanionischen Spezies Organolithium, Organomagnesium, Organokupfer sowie

Organozink ähnliche Reaktivität auf.^[99-103] **46** reagiert als Borylanion mit verschiedenen Metallhalogeniden unter Abspaltung des entsprechenden Lithiumhalogenids sowie Bildung von neuen, bisher nicht zugänglichen Übergangsmetallborylverbindungen. Auf diese Weise gelang durch Umsetzung von **46** und NHC-bzw. Phosphan-substituierten Verbindungen von Kupfer, Silber sowie Gold die Darstellung von $[LMB\{DippN(CH)\}_2]$ (**47**: L = IMes, M = Cu; **48**: L = IMes, M = Ag; **49**: L = IMes, M = Au; **50**: L = PPh₃, M = Au) (SCHEMA 9, oben).^[104]



SCHEMA 9. Darstellung bisher unzugänglicher Übergangsmetallborylkomplexe aus der Boryllithiumverbindung **46**. Oben links: Borylkomplexe der Münzmetalle, Gruppe 11.^[104] Rechts: Borylkomplexe mit frühen Übergangsmetallen der Gruppe 4.^[105] Unten links: Borylkomplexe der 3. Neben- sowie der Lanthanoidgruppe.^[106-107]

Die Borylkomplexe der Münzmetalle (**47**: ¹¹B: δ = 38.9 ppm; Cu–B 1.980(2) Å; **48**: ¹¹B: δ = 40.7 ppm; Ag–B 2.118(2) Å; **49**: ¹¹B: δ = 45.1 ppm; Au–B 2.074(4) Å; **50**: ¹¹B: δ = 45.4 ppm; Au–B 2.076(6) Å) besitzen alle eine lineare B–M–C- bzw.

B–M–P-Achse. Außerdem zeigen **47–49** im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen [IMesMCl] (M = Cu, Ag, Au) verlängerte Metall–Carben-Bindungsabstände, was auf den starken *trans*-Effekt der Borylliganden zurückgeht. Auch Borylkomplexe der frühen Übergangsmetalle der Gruppe 4 (**51**: ^{11}B : $\delta = 38.2$ ppm; Ti–B 2.258(2) Å; **52**: ^{11}B : $\delta = 70.0$ ppm; Hf–B 2.497(4) Å)^[105] und wenig später sogar der Gruppe 3 (**53**: ^{11}B : $\delta = 35.5$ ppm; Sc–B 2.433(12) Å) sowie der Lanthanoide (**54**: ^{11}B : $\delta = 29.2$ ppm; Gd–B 2.699(4) Å) konnten mit dieser Methode erstmals erfolgreich synthetisiert und strukturell charakterisiert werden (SCHEMA 9).^[106-107]

Aufgrund der bereits erwähnten zentralen Rolle der Übergangsmetallborylkomplexe in Katalysezyklen, wurde die Bindungssituation in diesen Verbindungen, insbesondere die Eigenschaften der M–B-Bindung, mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, quantenchemischer Rechnungen, sowie IR-Spektroskopie der CO-Schwingungsfrequenzen in carbonylhaltigen Vertretern intensiv untersucht.^[108] Die Wellenzahlen von Carbonyl- und anderen π -Akzeptorliganden (CNR, CS oder NO) zeigen bereits geringfügige Veränderungen der Bindungsumgebung an.^[97] Wird zum Beispiel in einem Komplex mit mehreren Carbonylen eines durch einen Phosphanliganden, d. h. durch einen besseren σ -Donor, aber schlechteren π -Akzeptor ersetzt, verschieben sich die Schwingungsfrequenzen der übrigen Carbonylliganden zu kleineren Werten.^[109-110] Dies beruht auf der erhöhten Elektronendichte am Metall, die sich verstärkend auf die π -Rückbindung zu den übrigen Carbonylen auswirkt. Gleichzeitig wird dadurch die C–O-Bindung geschwächt, was experimentell durch die Messung kleinerer Wellenzahlen belegt werden kann. Eine Betrachtung der C–O-Schwingungsfrequenzen erlaubt also Aussagen über die C–O-Bindungsordnung und stellt damit ein nützliches Hilfsmittel dar, um mehr über die Bindungssituationen in verschiedenen Komplexen zu erfahren.^[15, 111]

Allgemein gilt für die M–B-Bindung in Übergangsmetallborylkomplexen [L_xM –BR₂], dass sie aus mehreren Anteilen aufgebaut ist: das sp²-hybridisierte Boratom bildet zu einem unbesetzten Orbital des Metalls eine σ -Hinbindung aus (ABBILDUNG 3, links). Diese ist für die Stärke der M–B-Bindung ausschlaggebend. Die d-Orbitale des Metalls gehen wiederum eine π -Rückbindung zum leeren p_z-Orbital des Bors ein (ABBILDUNG 3, Mitte).^[46, 112]

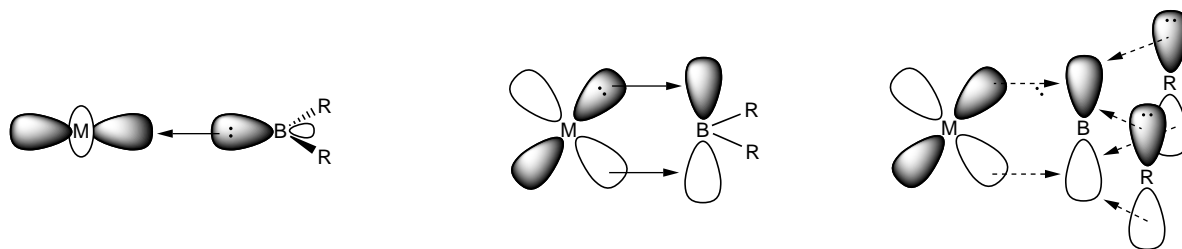


ABBILDUNG 3. Bindungssituation zwischen Übergangmetallfragmenten und Borylliganden. Links: die für die Bindungsstärke entscheidende σ -Bindung von Bor zum Metall. Mitte: die deutlich schwächere π -Rückbindung vom Metall in das p_z -Orbital des Bors, die mit den Wechselwirkungen der Borsubstituenten R in Konkurrenz steht (rechts).

Aufgrund der energetisch hohen Lage des leeren p_z -Orbitals am Bor, fällt der π -Anteil an der Bindung deutlich geringer aus als der σ -Bindungsbeitrag. Rechnungen von Dickinson *et al.* haben ergeben, dass selbst in günstigen Fällen der π -Beitrag nur zwischen 15 und 20 % liegt.^[108] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ (**27**) weist mit 1.942(3) Å einen bemerkenswert kleinen Fe–B-Bindungsabstand auf, was in der Literatur mit einer guten M–B- π -Wechselwirkung begründet wird. Trotzdem beträgt diese laut DFT-Rechnungen lediglich 17.8 %. Durch π -Donorsubstituenten am Boratom, zum Beispiel in M–B(OR)₂-Verbindungen, wird der π -Anteil an der M–B-Bindung noch weiter verringert.^[112] So ergaben theoretische Untersuchungen für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCat})]$ (**55**) einen Bindungsbeitrag von nur 10.7 %.^[88] Das liegt daran, dass die π -Rückbindung mit den Substituenten R um das gleiche p-Orbital am Boratom konkurriert (ABBILDUNG 3, rechts). Schließlich kann durch eine Rehybridisierung des Borzentrums die π -Wechselwirkung der M–B-Bindung sogar komplett unterbrochen werden. Dies wird zum beispielsweise im Fall des Eisendichlorborylkomplexes **27** und seines entsprechenden Basen-stabilisierten Addukts **31** beobachtet. Infolge der veränderten Bindungssituation nach dem Verlust der π -Wechselwirkung vergrößert sich der Fe–B-Abstand von 1.942(3) Å auf 2.1326(14) Å. Außerdem kann die veränderte elektronische Umgebung des Eisenzentrums mittels IR-Spektroskopie belegt werden: die Carbonylstreckschwingungen von **31** ($\nu = 1976$ und 1916 cm^{-1}) erscheinen bei deutlich kleineren Wellenzahlen als die von **27** ($\nu = 2026$ und 1974 cm^{-1}).^[88-89] Die IR-Signale der CO-Liganden lassen sich demnach wie oben beschrieben als Sonde für die in Verbindung **31** erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum nutzen.^[15, 111]

Weiterhin übt der Borylligand einen starken, experimentell sowie quantenchemisch belegbaren, *trans*-Effekt auf seine Coliganden aus, was auf den elektropositiven

Charakter von Bor zurückgeht. Dieser sorgt aber auch für die gute σ -Donorfähigkeit der Borylliganden.^[113-115]

1.2.3 Übergangsmetallborylenkomplexe

1.2.3.1 Allgemeine Eigenschaften sowie Bindungssituation von Übergangsmetallborylenkomplexen

Im Gegensatz zu den verwandten Kohlenstoffverbindungen, den Carbenen, können freie Borylene bis heute unter Laborbedingungen nicht isoliert werden. Lediglich unter Matrixbedingungen gelang es, diese darzustellen und spektroskopisch zu charakterisieren bzw. durch Abfangreaktionen Rückschlüsse auf ihre Struktur zu ziehen.^[116-117] Zur Stabilisierung der Boryleneinheit BR ist es notwendig, diese in die Koordinationsphäre eines Übergangsmetalls einzubringen, was Braunschweig *et al.* erstmals Mitte der 1990er gelang.^[118] Dies bot die Gelegenheit, die Ligandeneigenschaften von Borylenen, an denen aufgrund ihrer großen Ähnlichkeit zu Carbonyl- und Carbenliganden ein starkes Interesse besteht, zu untersuchen. Bickelhaupt, Hoffmann und Baerends warfen durch ihre quantenchemischen Arbeiten die Frage auf, ob Borylene eine geeignete Alternative für Carbonylliganden in der Organometallchemie darstellen. Hierzu untersuchten sie den Ligandencharakter des Borylens durch Vergleich der berechneten Grenzorbitalenergien von BR und den isoelektronischen Liganden CO sowie N₂.^[119-120] Die Bindungssituation ist für alle drei Liganden sehr ähnlich und durch einen σ -Hin- sowie einen π -Rückbindungsanteil gekennzeichnet. Die σ -Hinbindung wird jeweils durch die Überlagerung eines freien Elektronenpaares (σ -HOMO) des Liganden mit dem leeren d_{z^2} -Orbital am Metall gebildet. Die π -Rückbindung kommt durch Abgabe von Elektronendichte aus den besetzten d_{xy} - bzw. d_{xz} -Orbitalen des Metalls in die senkrecht zueinander stehenden π^* -LUMOs des Bors zustande (ABBILDUNG 4).^[42-46]

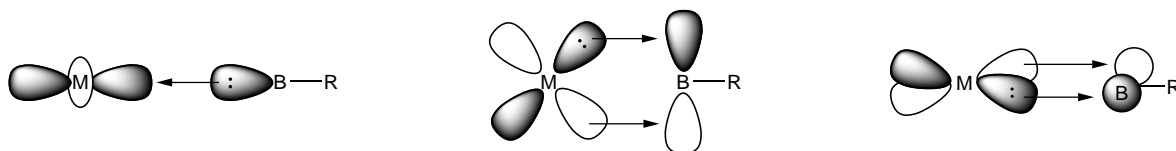


ABBILDUNG 4. Bindungssituation zwischen Übergangsmetallfragmenten und Borylenliganden. Links: σ -Bindung von Bor zum d_{z^2} -Orbital des Metalls. Mitte bzw. rechts: π -Rückbindung vom d_{xz} -Orbital bzw. d_{xy} -Orbital des Metalls zu den beiden π^* -Orbitalen des Bors.

Es bestehen aber auch Unterschiede in den Eigenschaften der drei Liganden. Im Vergleich zu Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid weist der elektropositivere Bor-basierte Ligand hochliegende HOMOs auf, während die LUMOs bei allen Liganden mit Ausnahme von BO^- annähernd gleiche Energien einnehmen. Weiterhin zeigt **ABBILDUNG 5**, dass die Elektronendichte in BR vergleichsweise stark am Boratom lokalisiert ist, was zu einer besseren Orbitalüberlappung und Wechselwirkung mit dem Metallfragment führt. Diese beiden Eigenschaften, die energetische Lage und Lokalisierung der HOMO-Elektronen, machen den Borylenliganden zu einem deutlich besseren σ -Donorliganden als N_2 und CO . Gleichzeitig spricht die ähnliche Lage der LUMOs in allen drei Liganden für vergleichbar gute π -Akzeptorfähigkeiten.^[47, 119-120]

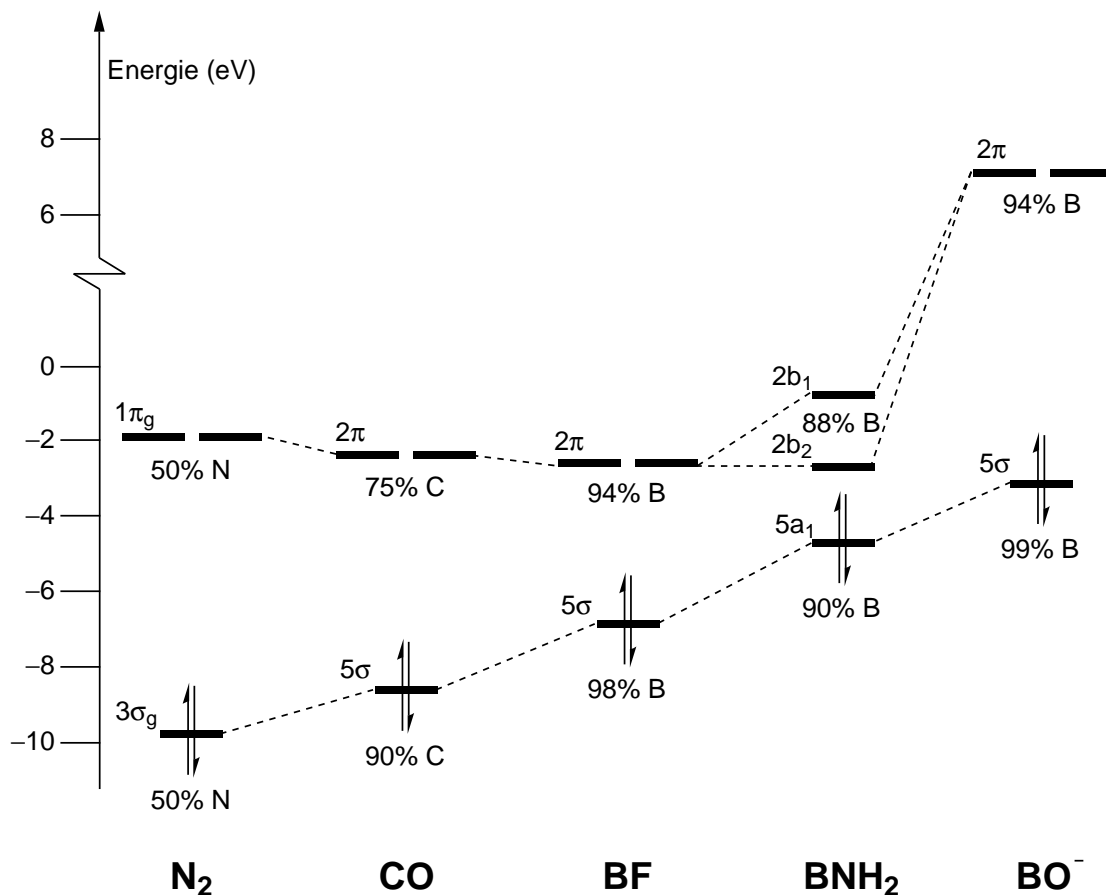


ABBILDUNG 5. Berechnete Grenzorbitalenergien (in eV) der Liganden N_2 , CO , BF , BNH_2 und BO^- . Die Lokalisierung der jeweiligen MOs am ersten Atom ist in Prozent angegeben.^[119-120]

Im geringen HOMO-LUMO-Abstand von BR ($\text{R} = \text{F}, \text{NH}_2$) liegen allerdings auch die Gründe für die kinetische Labilität des Borzentrums. Um Borylenliganden trotzdem synthetisch nutzbar zu machen, muss dieser Labilität mit Hilfe von geeigneten Substituenten durch sterische Abschirmung ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $t\text{Bu}$, Mes , Dur) oder

elektronische Stabilisierung ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, NMe_2 , NiPr_2 , NCy_2) entgegengewirkt werden.^[45, 121]

Bisherige Beschreibungen der Metall–Borylen-Bindungssituation beschränkten sich auf das Modell der σ -Hin- und π -Rückbindung. Dabei wurde die Existenz einer „echten“ Doppelbindung, d. h. einer Bindung aus zwei kovalenten Elektronenpaaren, stets ausgeschlossen.^[122] Neuere theoretische Ergebnisse legen jedoch nahe, dass die Borylenbindungssituation, analog zur Einteilung von Carbenkomplexen in Fischer- oder Schrockcarbene, auf zwei verschiedene Arten erfolgen kann.^[15, 123-126]



ABBILDUNG 6. Bindungssituation zwischen Übergangsmetallfragmenten und Carbenliganden. Links: Fischer-Typ mit Carben im Singulettzustand, Überlagerung zweier entgegengerichteter dativer Bindungen. Rechts: Schrock-Typ mit Carben im Triplettzustand, Ausbildung zweier nahezu unpolarer, kovalenter Wechselwirkungen.

Während das Kohlenstoffatom in Fischer-artigen Carbenkomplexen im Singulettzustand (dative Bindungen durch σ -Donor- π -Akzeptor-Wechselwirkungen) vorliegt, nimmt es in den Schrock-artigen einen Triplettzustand (kovalente Bindungen durch Überlappung jeweils ungepaarter σ - bzw. π -Elektronen) ein (ABBILDUNG 6). Diese unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen wirken sich auch auf die Reaktivität aus. In Fischer-Carbenkomplexen ist das Kohlenstoffatom aufgrund der stärkeren σ -Hin- als π -Rückbindung positiv polarisiert und reagiert folglich als Elektrophil. Sie enthalten meist ein spätes Übergangsmetall in einer niedrigen Oxidationsstufe. Dagegen zeigen Schrock-Carbenkomplexe eine nukleophile Reaktivität, die auf der, im Vergleich zu den verwendeten frühen Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen, größeren Elektronegativität des Kohlenstoffatoms beruht.^[124, 127-128]

Theoretische Ergebnisse zeigen, dass die Einteilung in Fischer- oder Schrock-artige Carbenkomplexe darüber hinaus auch anhand von topologischen Kriterien erfolgen kann. Eine Bindungsanalyse nach Baders QTAIM (Quantum Theory Of Atoms In

Molecules) zeigt deutliche Unterschiede in den Laplace-Verteilungen der beiden Verbindungsklassen.^[129-130] Dabei weist die M–C-Bindung in Fischer-Carbenen, entsprechend ihrer isolierten Carbeneinheit im Singulettzustand, ein einzelnes Maximum im Laplace-Operator ($\nabla^2\rho$) auf. Für Schrock-Carbene werden zwei Maxima, d. h. zwei VSCCs (Valence Shell Charge Concentrations) in der Laplace-Verteilung beobachtet, die mit dem Triplettzustand des isolierten Carbens korrespondieren. Wendet man die QTAIM- sowie die ELF-Methode (Elektronenlokalisierungsfunktion) auf Borylenkomplexe an, ergeben sich große Ähnlichkeiten zwischen beiden Verbindungsklassen.

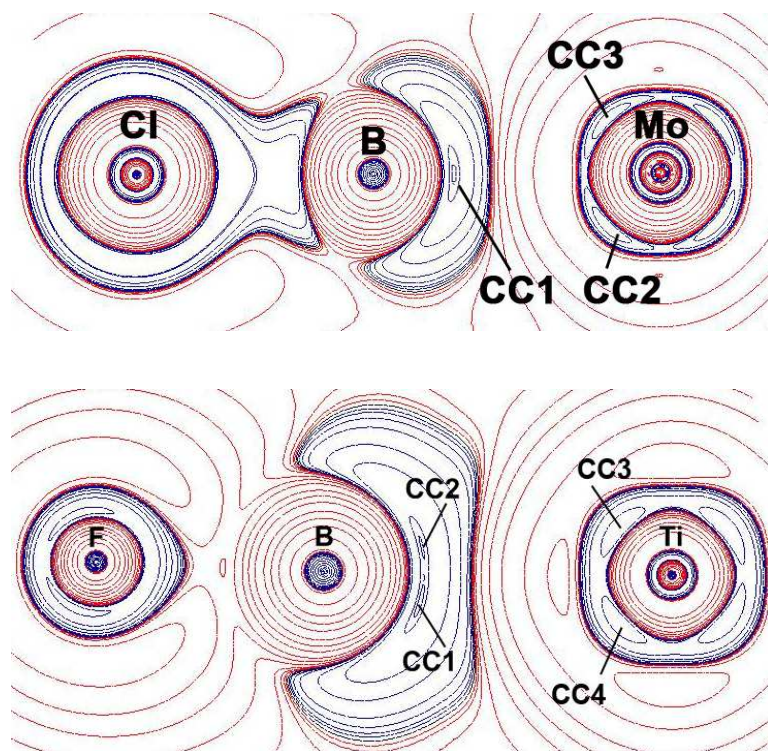


ABBILDUNG 7.^[131] Blaue Linien zeigen eine erhöhte Ladungsdichte ($\nabla^2\rho < 0$), rote eine erniedrigte Ladungsdichte ($\nabla^2\rho > 0$) an. Oben: Laplace-Konturlinien des Fischer-artigen Borylenkomplexes $[(OC)_5Mo=BCl]$. Unten: Laplace-Konturlinien für die berechnete Verbindung $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti=BF]$, einen Schrock-artigen Borylenkomplex.

Das heißt, in Analogie zu den Carbenen kann zum Beispiel eine Aminoboryleneinheit im Singulettzustand als Fischer- bzw. im Triplettzustand als Schrock-artiges Borylen betrachtet werden. Beim überwiegenden Teil der bisher bekannten Übergangsmetallborylenverbindungen handelt es sich demnach um Fischer-artige Vertreter (ABBILDUNG 7, oben).^[123, 126] Am Boratom ist deutlich der für Singulettspesies typische Befund, eine einzelne VSCC (CC1), zu erkennen. Dieses Ergebnis stimmt mit experimentellen Erkenntnissen überein: Borylenliganden reagieren elektrophil und

sind an mittlere bis späte Übergangsmetallfragmente (V, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) koordiniert.^[42-46]

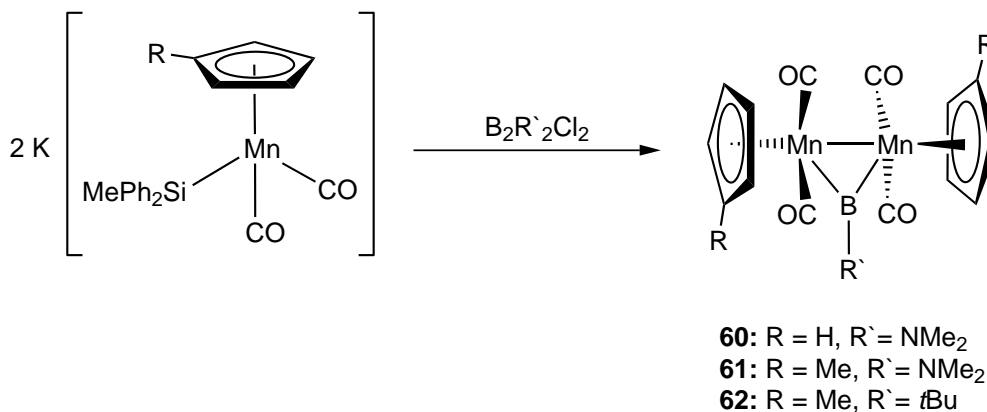
Andrews *et al.* gelang es jedoch, die Borylenkomplexe früher Übergangsmetalle $[F_2M=BF]$ (**56**: M = Ti; **57**: M = Zr; **58**: M = Hf) mit Hilfe von Matrixisolationstechniken darzustellen und spektroskopisch zu charakterisieren.^[132] Eine Untersuchung von **56** mittels QTAIM- und ELF-Methoden ergab, dass diese Verbindung als Schrock-artiger Borylenkomplex eingeordnet werden kann. Weiterhin sagen die Berechnungen für die Modellverbindung $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti=BF]$ (**59**) voraus, dass diese ebenfalls als Schrock-Typ klassifiziert werden kann (ABBILDUNG 7, unten).^[123, 126] Die für Triplettspesies charakteristischen zwei VSCCs (CC1 und CC2) sind gut am Boratom zu erkennen. Ob diese veränderte Elektronenkonfiguration, wie bei den Carbenkomplexen auch eine andere Reaktivität bedingt, bleibt bisher nur zu vermuten. Die Synthese eines unter Laborbedingungen handhabbaren, Schrock-artigen Borylenkomplexes steht noch aus.

1.2.3.2 Verbrückte Übergangsmetallborylenkomplexe

Bei den ersten strukturell charakterisierten Vertretern der Klasse der Übergangsmetallborylenkomplexe, die 1995 veröffentlicht wurden, handelte es sich um verbrückte Verbindungen.^[118] Die Gründe dafür sind vermutlich auf die höhere Stabilität von verbrückten im Vergleich zu terminalen Borylenkomplexen und die besseren Kristallisationseigenschaften zurückzuführen. Die Koordination an zwei Übergangsmetallfragmente schirmt den Borylenliganden in einem höheren Maße sterisch ab. Die verschiedenen Darstellungsmethoden ähneln denen der Übergangsmetallborylkomplexe. Neben Salzeliminierungs- und oxidativen Additionsreaktionen kann außerdem ein Transfer von Borylenliganden zwischen verschiedenen Metallen stattfinden.

Die erfolgreiche Isolierung der ersten Übergangsmetallborylenkomplexe $[\{(\eta^5-C_5H_4R)(OC)_2Mn\}_2(\mu-BR^)]$ (**60**: R = H, R` = NMe₂; **61**: R = Me, R` = NMe₂; **62**: R = Me, R` = *t*Bu) gelang durch die doppelte Salzeliminierungsreaktion von $K[(\eta^5-C_5H_4R)(OC)_2MnSiMePh_2]$ mit verschiedenen Dichlordiboranen(4) $B_2R^_2Cl_2$ unter Spaltung der B–B-Bindung (SCHEMA 10). Die so entstandenen Komplexe weisen deutlich ins tiefe Feld verschobene ¹¹B{¹H}-NMR-Signale (**60**: $\delta = 103$ ppm; **61**: $\delta = 103$ ppm; **62**: $\delta = 170$ ppm) auf, da die Koordination an zwei Metallzentren mit

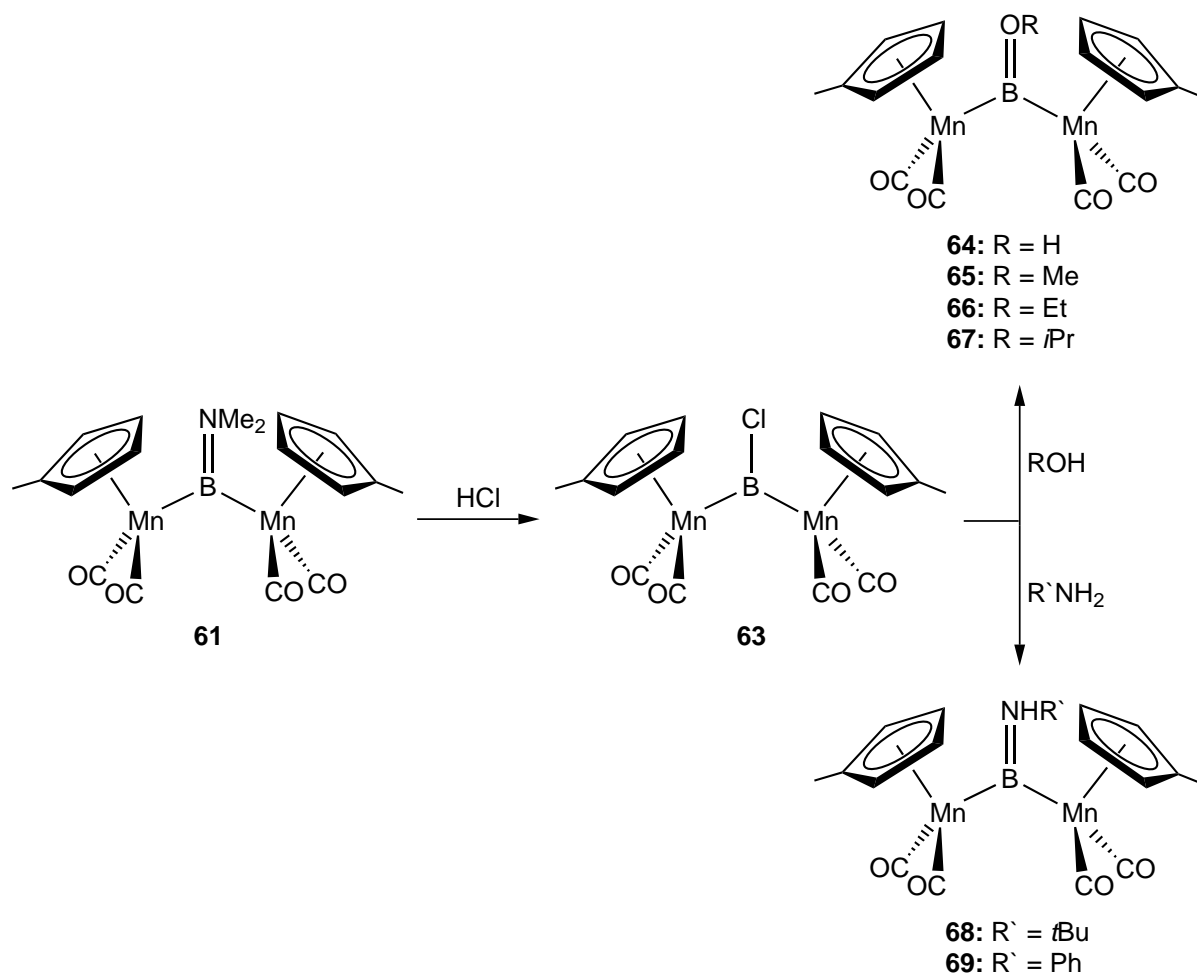
einer starken Entschirmung einhergeht. Für **62** ist die Tieffeldverschiebung besonders stark ausgeprägt, da der Alkylsubstituent im Gegensatz zum Aminosubstituenten keine π -Absättigung des Borzentrums bewirkt.



SCHEMA 10. Darstellung der ersten verbrückten Übergangsmetallborylenkomplexe $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BR}')]$ (**60**: R = H, R' = NMe₂; **61**: R = Me, R' = NMe₂; **62**: R = Me, R' = *t*Bu) durch doppelte Salzeliminierungsreaktionen.

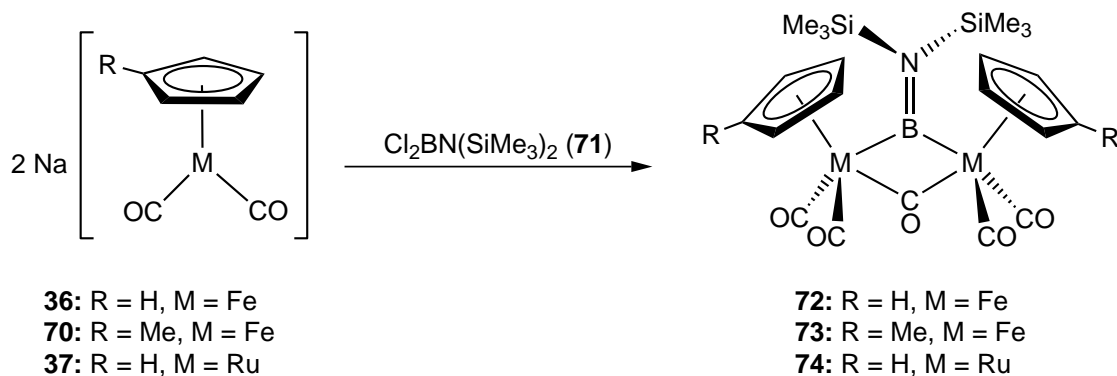
Ein weiteres Merkmal verbrückter Borylenkomplexe sind die im Vergleich zu terminalen Borylenverbindungen leicht verlängerten M–B-Abstände.^[42] Die Mangan–Bor-Bindungslänge im ersten strukturell charakterisierten Borylenkomplex **60** beträgt 2.03(1) Å.^[118] Dabei wurde anfangs in Übereinstimmung mit der 18-Valenzelektronenregel und aufgrund des kleinen Abstands der beiden Manganatome zueinander eine Metall–Metall-Bindung formuliert. Quantenchemische Untersuchungen (QTAIM und ELF) ergaben jedoch, dass in **60** keine direkte Mangan–Mangan-Bindung vorliegt.^[133-134]

Eine Variation der Substituenten des Borylenliganden kann ähnlich wie bei den Übergangsmetallborylkomplexen durch nukleophile Austauschreaktionen mit verschiedenen Substraten, wie zum Beispiel ROH bzw. R'NH₂ (R = H, Me, Et, *i*Pr; R' = *t*Bu, Ph) erfolgen.^[135-136] Allerdings muss dazu zunächst der Dimethylaminorest von beispielsweise $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BNMe}_2)]$ (**61**) gegen einen Halogensubstituenten ausgetauscht werden, denn analog zu den Borylkomplexen ist ein aminosubstituierter Borylenligand für nukleophile Angriffe weniger zugänglich. Durch die Umsetzung von **61** mit etherischer HCl gelingt jedoch die Synthese des Chlorborylenkomplexes $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**63**) (¹¹B: $\delta = 133$ ppm), der dann für weitere Funktionalisierungen mit den oben genannten Nukleophilen zur Verfügung steht (SCHEMA 11).



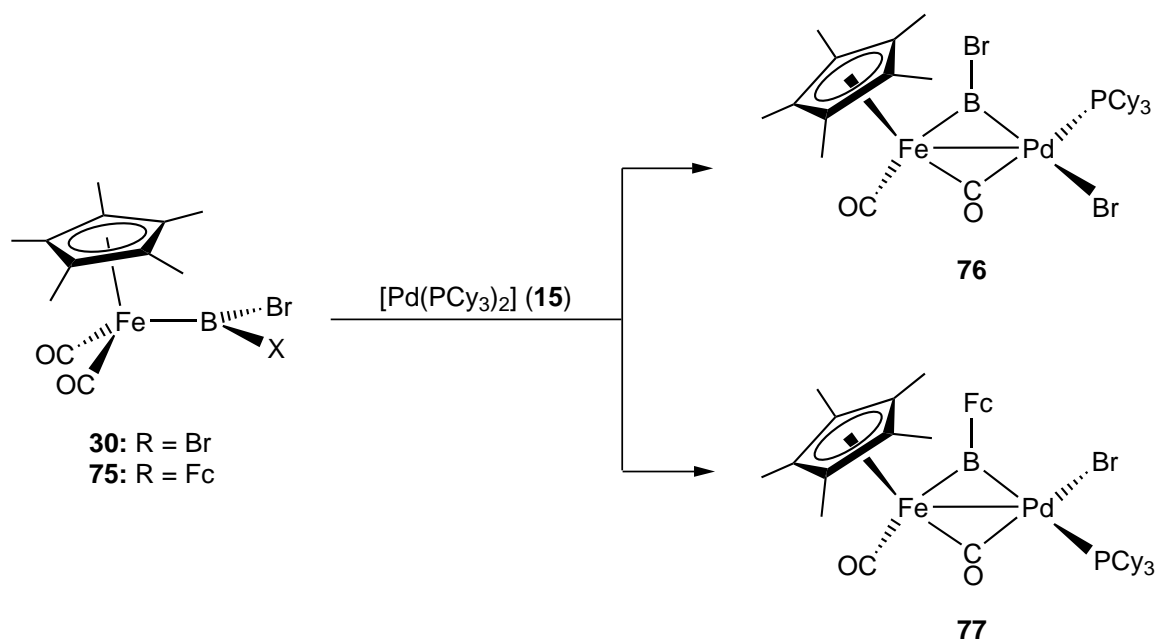
SCHEMA 11. Nukleophile Substitutionsreaktionen zwischen $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**63**) und protischen Substraten ergeben die verbrückten Manganborylenkomplexe **64–69**.

Neben der Einführung neuer Substituenten am Bor konnten auch die Übergangsmetalle variiert werden. Durch Salzeliminierungsreaktionen zwischen jeweils zwei Äquivalenten eines Eisen- bzw. Rutheniummetallats $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{CO})_2]$ (**35**: R = H, M = Fe; **70**: R = Me, M = Fe; **36**: R = H, M = Ru) und dem Bis(trimethylsilylamino)dichlorboran $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**71**) – anstelle der bisher verwendeten, wesentlich reaktiveren Diboran(4)verbindungen – gelang die Darstellung der Borylenkomplexe $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})\text{M}\}_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**72**: R = H, M = Fe; **73**: R = Me, M = Fe; **74**: R = H, M = Ru) von Gruppe-8-Metallen (SCHEMA 12).^[92–93] Im Gegensatz zu **60–69** weisen die Eisen- und Rutheniumvertreter (**72**: ^{11}B : $\delta = 119$ ppm; **73**: ^{11}B : $\delta = 119$ ppm; Fe1–B: 2.007(3) Å, Fe2–B: 2.002(3) Å; **74**: ^{11}B : $\delta = 106$ ppm) zusätzlich zum Aminoborylenliganden einen verbrückenden Carbonylliganden auf. Außerdem sind insbesondere die Eisenkomplexe deutlich luft- und feuchtigkeitsempfindlicher als die Manganspezies.



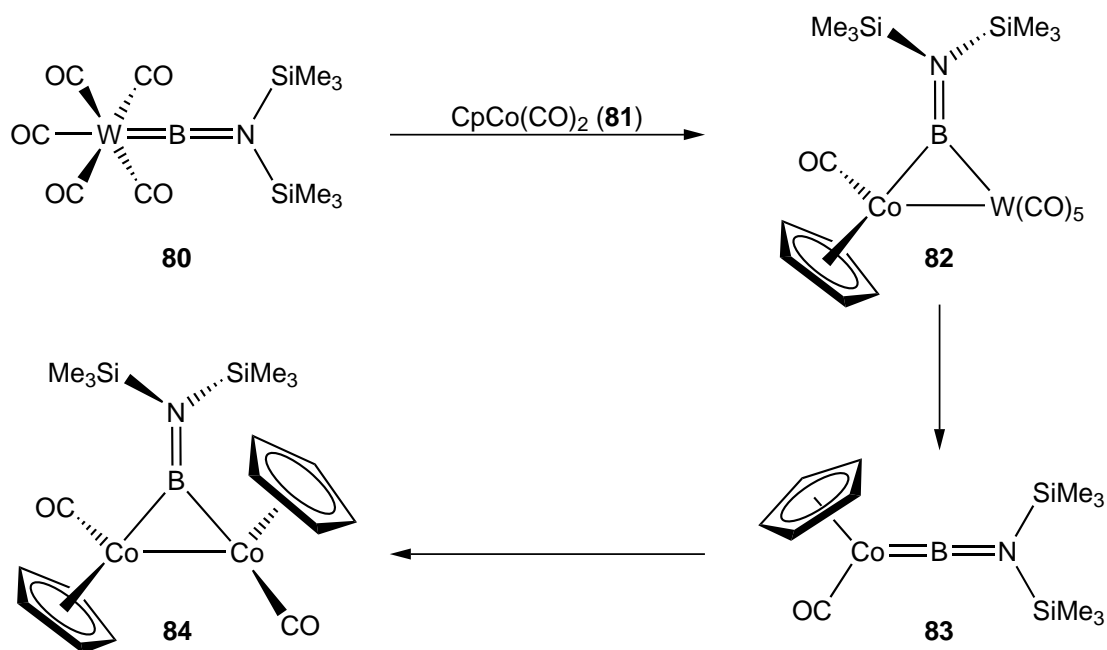
SCHEMA 12. Synthese von verbrückten Übergangsmetallborylenkomplexen des Eisens und Rutheniums **72–74** durch doppelte Salzeliminierungsreaktionen.

Neben homodinuklearen können auch heterodinukleare, verbrückte Borylenkomplexe dargestellt werden. Bromsubstituierte Borylkomplexe, wie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BBr}_2)]$ (**30**) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}]$ (**75**) sind wie bereits gezeigt (SCHEMA 5) *via* Salzeliminierungsreaktionen zugänglich.^[88-89, 91-93] Anschließend werden diese mit der niedervalenten Pd(0)-Spezies $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ (**15**) umgesetzt.^[137] Hierbei handelt es sich um eine oxidative Addition, die zweite Syntheseroute für verbrückte Borylenkomplexe. Eine B–Br-Bindung wird unter Entstehung der unterschiedlich koordinierten Produkte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BR})\text{Pd}(\text{Br})(\text{PCy}_3)]$ (**76**: R = Br; **77**: R = Fc) oxidativ an das Palladiumzentrum addiert. Die Anordnung der Liganden ist vom sterischen Anspruch der Reste R am Boratom abhängig (SCHEMA 13).^[138] Im Bromborylenkomplex (**76**: ^{11}B : $\delta = 118$ ppm) vermeidet der Phosphanligand die *trans*-Position zum Boratom, im Ferrocenylborylen (**77**: ^{11}B : $\delta = 136$ ppm; Fe–B: 1.903(3) Å, Pd–B: 2.090(3) Å) nehmen die beiden sterisch anspruchsvollsten Liganden eine *trans*-Anordnung ein.^[138] Beiden Verbindungen ist neben dem verbrückenden Borylen- auch ein verbrückender Carbonylligand gemein.



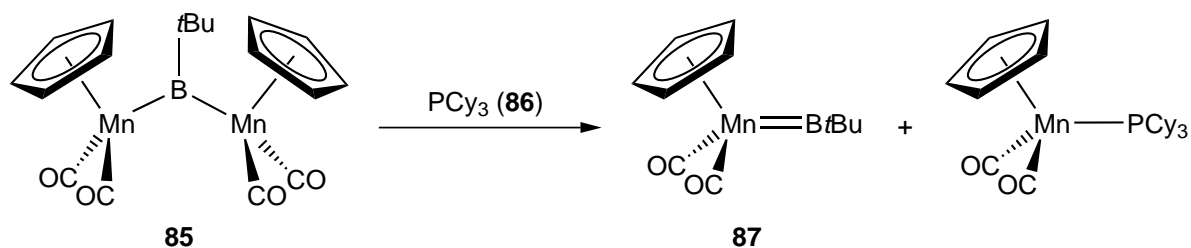
SCHEMA 13. Darstellung der ersten heterodinuklearen, verbrückten Borylenkomplexe **76** sowie **77** durch oxidative Additionsreaktionen zwischen Bromoborylkomplexen und $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ (**15**).

Bei der dritten Darstellungsmöglichkeit für verbrückte Übergangsmetallborylenkomplexe, der Boryltransferreaktion, wird die ungewöhnliche Reaktivität von terminalen Vertretern dieser Verbindungsklasse genutzt. Braunschweig *et al.* konnten zeigen, dass die von ihnen 1998 vorgestellten, terminalen Aminoborylenkomplexe $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) die Fähigkeit besitzen, nach entsprechender Aktivierung ihre Boryleneinheit $\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ auf andere Übergangsmetalle zu übertragen (siehe KAPITEL 1.2.3.3).^[139-141] Durch photolytische Umsetzung von **80** (^{11}B : $\delta = 86.6$ ppm) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**81**) gelang die Darstellung des verbrückten, heterodinuklearen Aminoborylenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**82**) (^{11}B : $\delta = 103$ ppm; Co–B: 1.913(3) Å, W–B: 2.434(3) Å). Dieser kann als Zwischenstufe auf dem Weg zur terminalen Aminoborylenverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**83**) (^{11}B : $\delta = 79$ ppm) verstanden werden, die durch Lösen von **82** in THF entsteht. **83** ist jedoch ebenfalls nicht stabil, sondern reagiert als Lösung in Hexan bei tiefen Temperaturen zum verbrückten Dicobaltborylenkomplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**84**) (^{11}B : $\delta = 106$ ppm; Co–B: 1.952(2) Å) weiter (SCHEMA 14).^[142]



SCHEMA 14. Schrittweise Transmetallierung von Cobaltkomplexen liefert die Verbindungen **82–84**.^[142]

Die Synthese von **83** ist nicht das einzige Beispiel für die Erzeugung eines terminalen aus einem verbrückten Borylenkomplex. So reagiert der Alkylborylenmangankomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-B}t\text{Bu})$ (**85**) (^{11}B : $\delta = 170$ ppm) durch Umsetzung mit Tricyclohexylphosphan **86** zum terminalen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{B}t\text{Bu}]$ (**87**) (^{11}B : $\delta = 144$ ppm; Mn-B : $1.809(9)$ Å) sowie zu einem Äquivalent eines Phosphan-substituierten Mangankomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnPCy}_3]$ (SCHEMA 15).^[143]

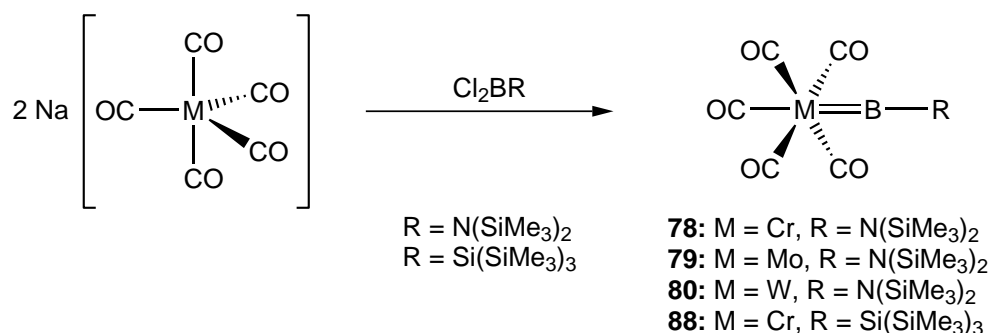


SCHEMA 15. Darstellung des ersten terminalen Alkylborylenkomplexes **87** aus einem verbrückten Manganborylenkomplex **85** und PCy_3 (**86**).

Alkylsubstituierte Borylenkomplexe sind deutlich weniger stabil als aryl- oder aminosubstituierte Vertreter und zeigen eine ungewöhnliche Reaktivität, die in KAPITEL 1.2.3.3 näher erläutert wird.

1.2.3.3 Terminale Übergangsmetallborylenkomplexe

Wie oben beschrieben, handelt es sich bei $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) um die ersten strukturell charakterisierten, terminalen Aminoborylenkomplexe.^[139-140] Braunschweig *et al.* wandten 1998 die für verbrückte Übergangsmetallborylenkomplexe bereits bewährte Darstellungsmethode, die Salzeliminierungsreaktion, auf dianionische Metallate der Gruppe 6 und entsprechende Dihalogenborane $Hal_2BN(SiMe_3)_2$ (Hal = Cl, Br) an und erhielten so **78** (Cr–B 1.996(6) Å) bzw. **80** (W–B 2.151(7) Å). Der Molybdänborylenkomplex **79** (Mo–B 2.152(2) Å) konnte kurz darauf auf gleiche Weise realisiert werden (SCHEMA 16). Die zur Stabilisierung des Borylenliganden notwendigen Anforderungen erfüllt der Bis(trimethylsilylamino)substituent $N(SiMe_3)_2$ durch seine sperrigen Trimethylsilylgruppen sowie den π -Donoreffekt des Stickstoffs besonders gut. Die elektronenschiebende Eigenschaft macht sich zum einen in der thermischen Stabilität der Verbindungen, zum anderen in den zu hohem Feld verschobenen ^{11}B -NMR-Signalen (**78**: $\delta = 92.3$ ppm; **79**: $\delta = 89.7$ ppm; **80**: $\delta = 86.6$ ppm) bemerkbar (vgl. $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn=BtBu]$ (**87**) (^{11}B : $\delta = 144$ ppm)).



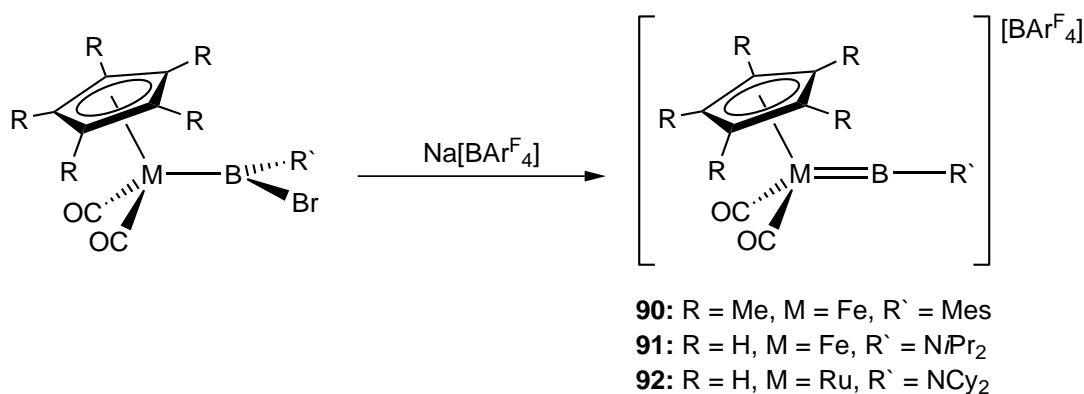
SCHEMA 16. Die ersten strukturell charakterisierten, terminalen Übergangsmetallborylenkomplexe **78–80** werden ebenso wie der Silylborylenkomplex **88** durch doppelte Salzeliminierungsreaktionen synthetisiert.

Wird anstelle des π -Donorsubstituenten der sterisch sehr anspruchsvolle $Si(SiMe_3)_3$ -Rest verwendet, verschiebt sich das ^{11}B -NMR-Signal weit ins tiefe Feld zu $\delta = 204$ ppm. Aufgrund der fehlenden elektronischen Stabilisierung weist $[(OC)_5Cr=BSi(SiMe_3)_3]$ (**88**) außerdem eine deutlich verkürzte Cr–B-Bindung (1.87(8) Å) sowie eine insgesamt höhere thermische Labilität auf (SCHEMA 16).^[140]

Ebenfalls im Jahr 1998 berichteten Cowley *et al.* über die Synthese des terminalen Borylenkomplexes $[(OC)_4Fe=B(\eta^5-C_5Me_5)]$ (**89**) mittels Salzeliminierung.^[144]

Allerdings lieferte das ungewöhnlich weit ins hohe Feld verschobene ^{11}B -NMR-Signal von $\delta = -35$ ppm sowie die relativ lange Fe–B-Bindung (2.010(3) Å), die eher der von Eisenborylkomplexen ähnelt, erste Hinweise darauf, dass es sich bei **89** eventuell nicht um einen Borylenkomplex handeln könnte. Quantenchemische Untersuchungen mittels NBO-Analyse (Natural Bond Order) bestätigten diese Vermutung. Es wurde gezeigt, dass die Fe–B-Bindung keine Doppelbindungsanteile aufweist und **89** deswegen eher als *nido*-Pentacarbohexaboran eingeordnet werden muss.^[42]

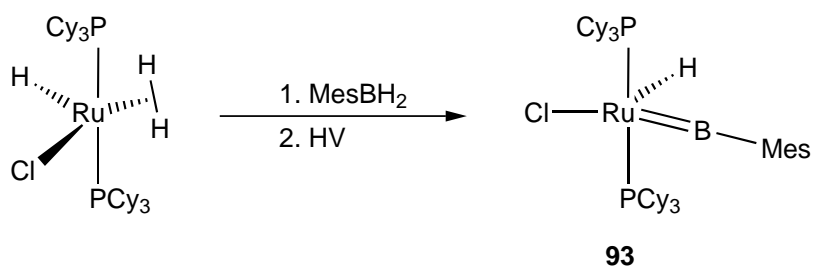
Neben der Salzeliminierung gibt es noch verschiedene andere Synthesestrategien für terminale Borylenkomplexe, z. B. die 2003 erstmals von Aldridge *et al.* angewandte Halogenidabstraktionsreaktion. Dabei werden Halogenborylkomplexe mit den Salzen schwach koordinierender Anionen, wie Na[BAr^F₄], umgesetzt und kationische Borylenkomplexe gebildet.^[42] Das erste Beispiel einer solchen Verbindung ist der Eisenborylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{BMes}]$ (**90**) (^{11}B : $\delta = 145$ ppm; Fe–B 1.792(8) Å) (SCHEMA 17).^[145] In den folgenden Jahren wurden weitere kationische Halbsandwichkomplexe der Gruppe 8 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})_2\text{M}=\text{BR}']$ (**91**: R = H, M = Fe, R' = NiPr₂; ^{11}B : $\delta = 93.5$ ppm; Fe–B 2.054(4) Å; **92**: R = H, M = Ru, R' = NCy₂; ^{11}B : $\delta = 90.0$ ppm; Ru–B 1.960(6) Å) auf gleiche Weise synthetisiert.^[146-148]



SCHEMA 17. Umsetzung von Borylkomplexen der Gruppe 8 mit Na[BAr^F₄] führt unter Bromidabstraktion zu den ersten kationischen, terminalen Borylenkomplexen **90–92**.

Die Halogenidabstraktion kann auch mit Borylkomplexen der Gruppe 10 durchgeführt werden.^[149-150] 2007 wurde von Braunschweig *et al.* der erste Platinborylenkomplex, die T-förmige Verbindung *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt=BMes][BAr^F₄], veröffentlicht.^[151]

2008 wurde von Sabo-Etienne mit der Synthese von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(=\text{BMes})]$ (**93**) ein völlig neuartiger Zugang zu terminalen Übergangsmetallkomplexen gefunden.^[42, 152] Bei dieser Reaktion wird $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{H}_2)]$, ein Rutheniumkomplex mit einem *side-on* koordinierten Wasserstoffmolekül, zunächst mit dem Arylboran MesBH_2 umgesetzt. Anschließend findet im Hochvakuum eine Wasserstoffeliminierung statt, wobei **93** (^{11}B : $\delta = 106$ ppm; $\text{Ru}-\text{B}$ 1.780(4) Å) entsteht (SCHEMA 18). Hierbei handelt es sich um den ersten Borylenkomplex, der keine Carbonylliganden trägt.



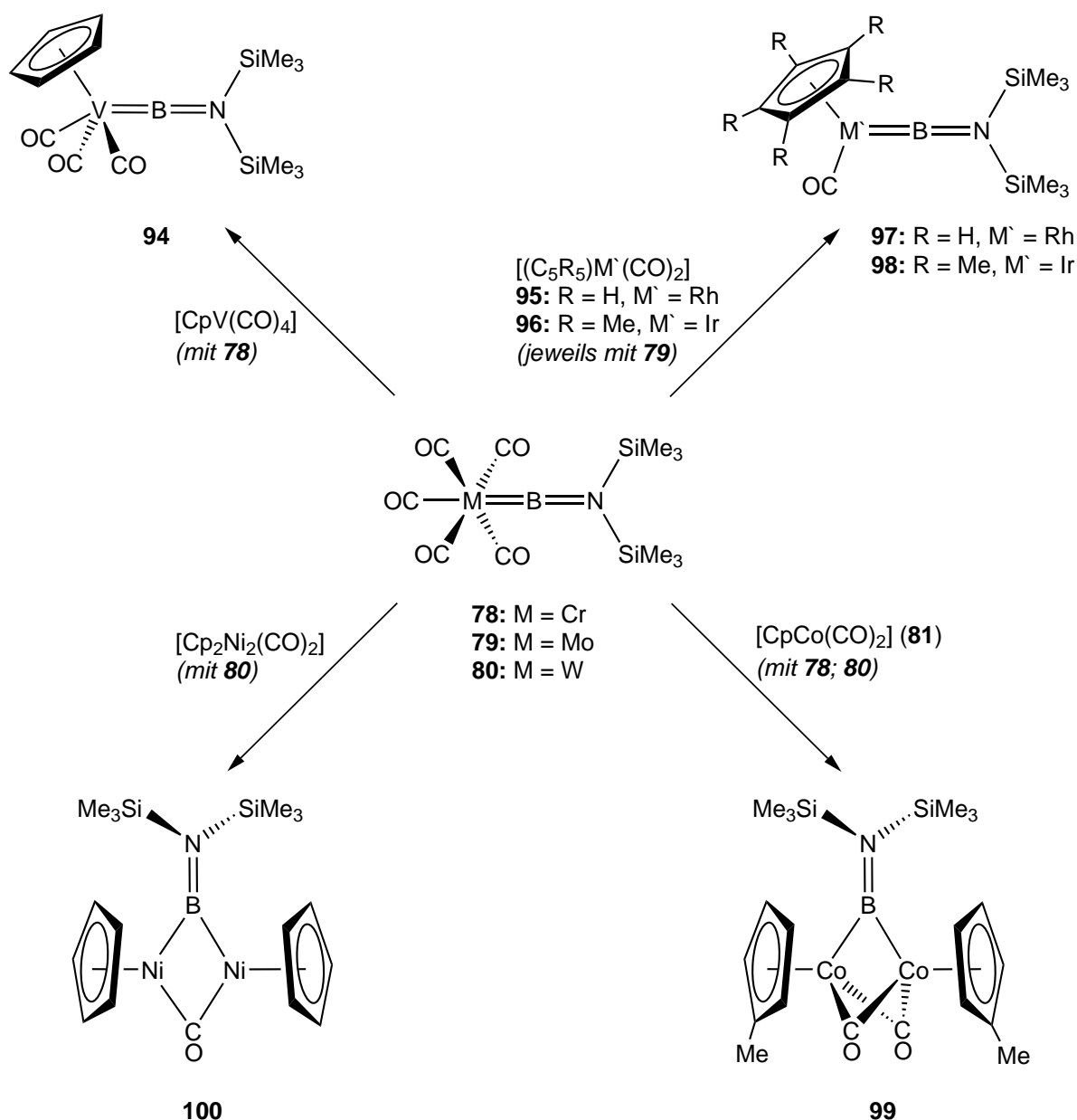
SCHEMA 18. Synthese des Mesitylborylenkomplexes von Ruthenium $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(=\text{BMes})]$ (**93**) durch Wasserstoffeliminierung. **93** besitzt einen dem Grubbs-Katalysator **5** sehr ähnlichen Aufbau.

Bemerkenswerterweise kann der letzte Reaktionsschritt unter Wasserstoffatmosphäre umgekehrt werden. In ihrer Reversibilität unterscheidet sich die Synthese von **93** von allen anderen bisher bekannten Darstellungsmethoden für terminale Übergangsmetallborylenkomplexe. Darüber hinaus macht diese Eigenschaft **93** für die Untersuchung als Wasserstoffspeicher interessant.^[153]

Alle bisher beschriebenen Synthesemethoden weisen den Nachteil auf, dass ihre Anwendung auf bestimmte Kombinationen von Ausgangsverbindungen begrenzt ist. Die Anforderung an eine weitere Darstellungsmöglichkeit bestand darin, eine größere Variation der eingesetzten Übergangsmetalle zu erlauben. Die ungewöhnliche Reaktivität der Verbindungen **78–80**, die 2003 entdeckt wurde, stellte eine völlig neue synthetische Route zu Aminoborylenkomplexen dar und erfüllte diese Forderung.^[141] Unter photolytischen und wie sich später herausstellte auch thermischen Bedingungen sind **78–80** in der Lage, ihre Boryleneinheit $\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ von den Gruppe-6- auf zahlreiche andere Übergangsmetalle zu übertragen.^[154]

Bei der Transmetallierung von Borylenen handelt es sich um die vierte Synthesemöglichkeit für Borylenkomplexe. Sie ermöglicht den Zugang zu einer ganzen Reihe von Verbindungen, die auf anderem Wege nicht dargestellt werden können. Beim

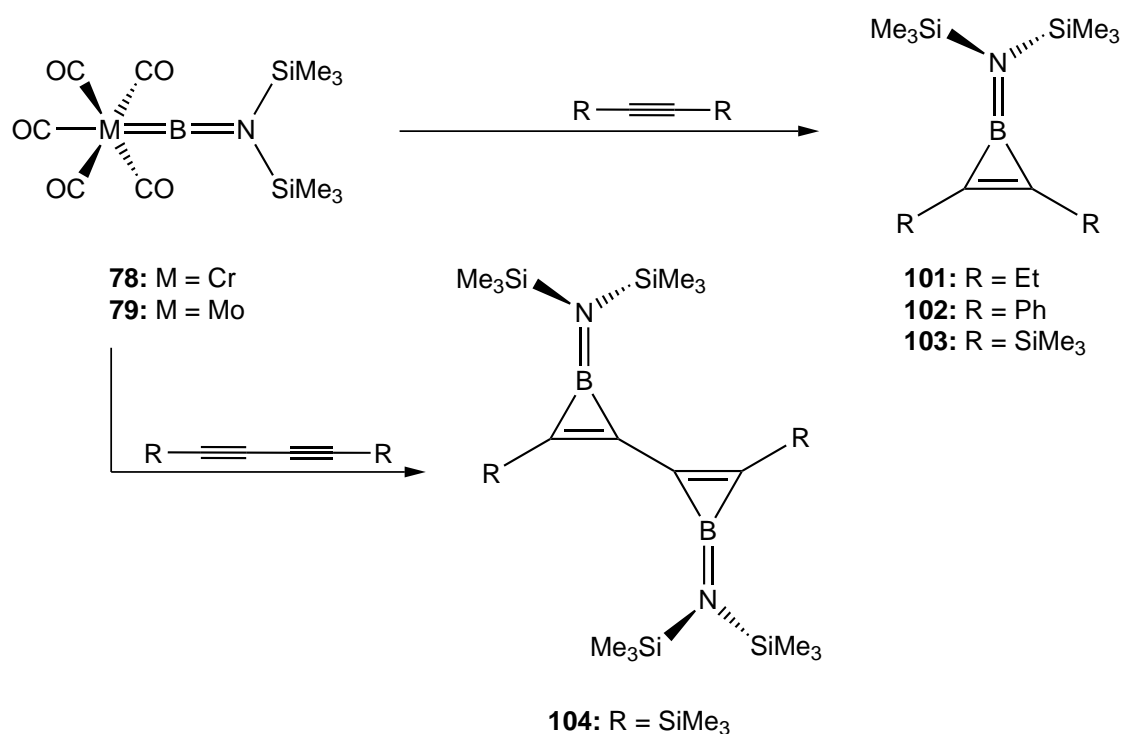
ersten durch Borylenttransfer gebildeten Vertreter handelt es sich um den Vanadiumkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**94**) (^{11}B : $\delta = 98.3$ ppm; V–B 1.959(6) Å). Bei dieser Umsetzung wurde **78** mit einem Carbonyl-substituierten Vanadiumhalbsandwichkomplex unter photolytischen Bedingungen umgesetzt.^[141] Weitere Aminoborylenkomplexe, insbesondere von Übergangsmetallen der Gruppen 9 und 10, konnten in den folgenden Jahren dargestellt werden.^[155] Einige ausgewählte Beispiele finden sich in SCHEMA 19.



SCHEMA 19. Transmetallierung der Aminoborylenkomplexe **78–80** als Zugang zu neuen Übergangsmetallborylenverbindungen. Oben: Terminale Aminoborylenkomplexe der Gruppen 5 und 9. Unten: verbrückte Aminoborylenkomplexe der Gruppen 9 und 10.^[141, 156-157]

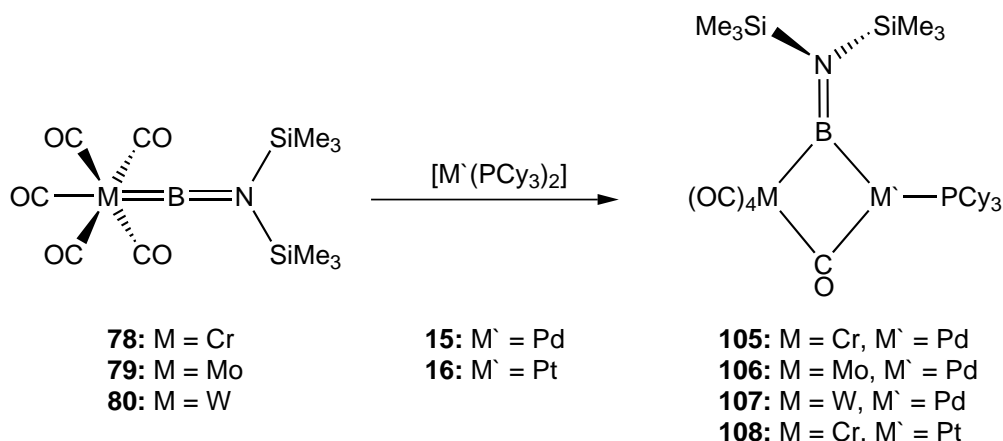
Aus den Dicarbylen **95** bzw. **96** erhält man durch Umsetzung mit der Molybdänborylenverbindung **79** die terminalen Aminoborylenkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}'=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**97**: R = H, M' = Rh; ^{11}B : $\delta = 75.0$ ppm; **98**: R = Me, M' = Ir; ^{11}B : $\delta = 67.0$ ppm; Ir–B 1.892(3) Å). Bemerkenswerterweise findet diese Reaktion ohne weitere Aktivierung bei Raumtemperatur statt. Die Rhodiumverbindung **97** zeigt die gleiche Reaktivität wie der terminale Cobaltkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**83**) (siehe SCHEMA 14) und bildet in einer nicht-stöchiometrischen Umsetzung die homodinuklear verbrückte Rhodiumborylenverbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (nicht abgebildet). Ferner sind von Rhodium und Iridium auch die zur Cobaltverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**82**) analogen, heterodinuklear verbrückten Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{M}(\text{CO})_5]$ (M = Cr, W) (nicht abgebildet) bekannt.^[158] Ein weiterer homodinuklear verbrückter Cobaltborylenkomplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-CO}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**99**) (^{11}B : $\delta = 104$ ppm; Co1–B = Co2–B 1.983(2) Å) sowie der Nickelborylenkomplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\}_2\{\mu\text{-CO}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**100**) (^{11}B : $\delta = 92.0$ ppm; Ni1–B 1.921(14) Å, Ni2–B 1.937(14) Å) werden durch Photolyse der Aminoborylenverbindungen **78** bzw. **80** mit den entsprechenden Carbonylkomplexen erhalten (SCHEMA 19, unten).^[157] Sofern die Pentacarbonylfragmente $\{(\text{OC})_5\text{M}\}$ (M = Cr, Mo, W) nicht in den Produkten verbleiben, wie es bei den heterodinuklearen Vertretern der Fall ist, gehen all diese Reaktionen mit der Freisetzung eines Äquivalents des entsprechenden Hexacarbonylkomplexes $[\text{M}(\text{CO})_6]$ einher.

Die Borylenttransferreaktion blieb jedoch nicht auf übergangsmetallhaltige Substrate beschränkt, sondern ließ sich auch auf organische Reaktionspartner anwenden. Durch Umsetzung mit den Alkinen RC_2R (R = Et, Ph, SiMe₃) sowie dem Diin $(\text{RC}_2)_2$ lassen sich die unterschiedlich substituierten Borirene $[(\text{RC}=\text{CR})(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (**101**: R = Et; ^{11}B : $\delta = 25.0$ ppm; **102**: R = Ph; ^{11}B : $\delta = 25.0$ ppm; **103**: R = SiMe₃; ^{11}B : $\delta = 33.2$ ppm) sowie das Bis(boriren) $[\{(\text{Me}_3\text{SiC}=\text{C}-)(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ (**104**) (^{11}B : $\delta = 28.0$ ppm) (SCHEMA 20) darstellen.^[159-161] Von solchen Verbindungen, den kleinstmöglichen Boracyclen, waren zuvor nur wenige Vertreter bekannt. Mit 2π -Elektronen sind Borirene aromatisch und isoelektronisch zu Cyclopropenylkationen.



SCHEMA 20. Durch photolytisch induzierten Transfer der Boryleneinheit auf Alkine und Diene werden die unterschiedlich substituierten Borirene **101–103** sowie das Bis(boriren) **104** erhalten.

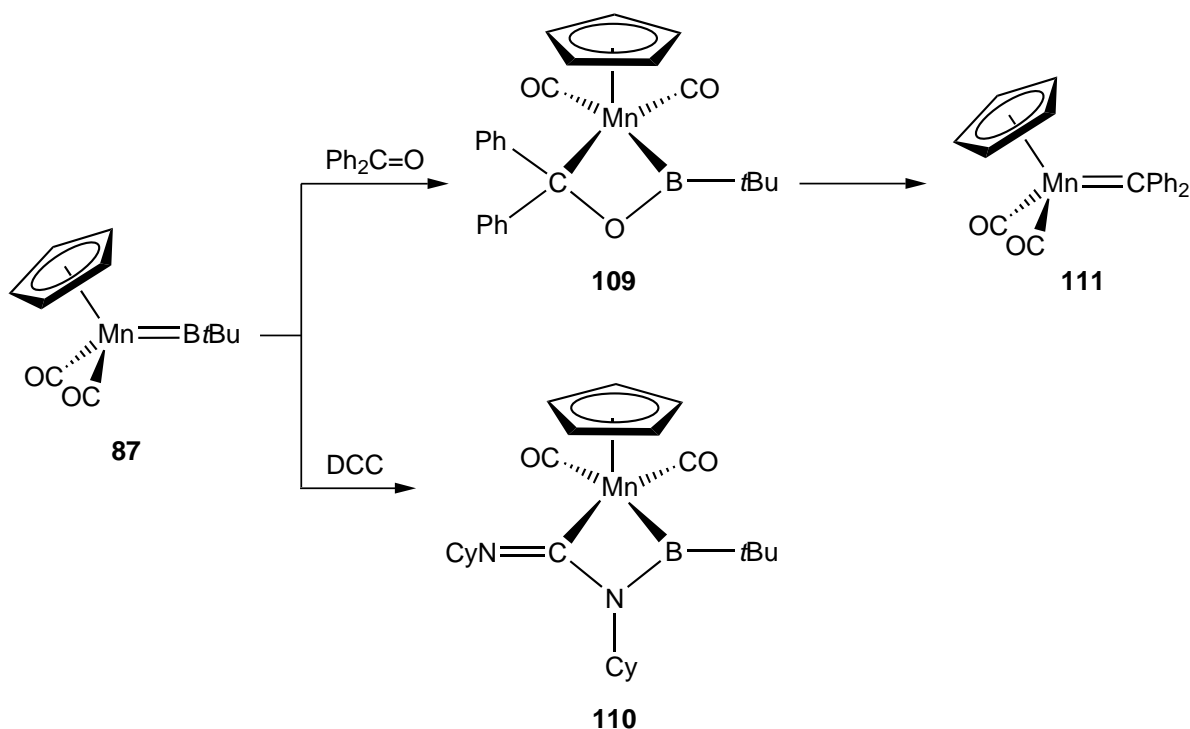
Eine weitere interessante Eigenschaft der Aminoborylenkomplexe **78–80** ist ihre Reaktivität gegenüber Lewis-Basen.



SCHEMA 21. Darstellung der Basen-stabilisierten Aminoborylenkomplexe **105–108**.

Bei Umsetzung mit den niedervalenten Metallkomplexen [M'(PCy₃)₂] (**15:** M' = Pd; **16:** M' = Pt) werden die heterodinuklearen, verbrückten Verbindungen [(OC)₄M(μ-CO){μ-BN(SiMe₃)₂}M'(PCy₃)] (**105:** M = Cr, M' = Pd; ¹¹B: δ = 100 ppm; **106:** M = Mo, M' = Pd; ¹¹B: δ = 99.0 ppm; **107:** M = W, M' = Pd; ¹¹B: δ = 97.0 ppm; **108:** M = Cr, M' = Pt; ¹¹B: δ = 98.0 ppm) (SCHEMA 21) erhalten.^[162-164]

Der Einfluss des Bor-gebundenen Substituenten, nicht nur auf Eigenschaften wie die chemische Verschiebung oder Metall–Bor-Bindungsabstände, sondern auch auf die unterschiedlichen Reaktivitäten von Borylenkomplexen, wird am Beispiel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{B}t\text{Bu}]$ (**87**) deutlich. **87** bildet bei Umsetzung mit Benzophenon bzw. Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in einer konzertierten [2+2]-Cycloadditionsreaktion die Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{O-CPh}_2\}]$ (**109**) (^{11}B : $\delta = 72.0$ ppm) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{NCy-CNCy}\}]$ (**110**) (^{11}B : $\delta = 62.0$ ppm) (SCHEMA 22).^[165]

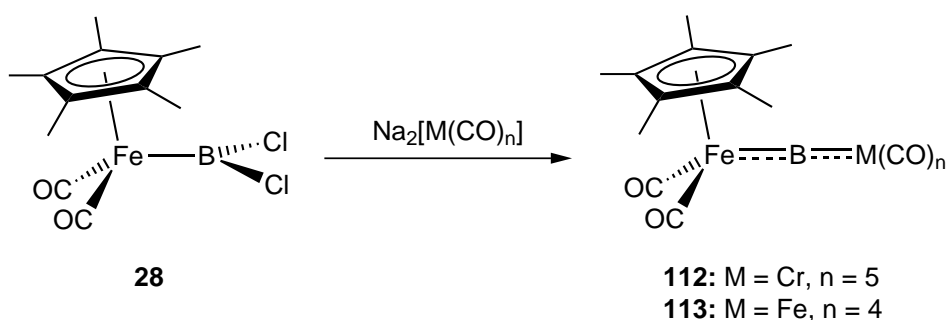


SCHEMA 22. Bildung der [2+2]-Cycloadditionsprodukte **109** bzw. **110** sowie des Metathese-
produkts, der Mangancarbenverbindung **111**.

In Lösung reagiert **109** oberhalb von -30 °C in einer Cycloreversionsreaktion weiter zum Mangancarbenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{CPh}_2]$ (**111**) und schließt so die Metathesereaktion ab. Ein ähnliches Reaktionsverhalten wird für Aminoborylenkomplexe nicht beobachtet.^[165]

1.2.4 Übergangsmetallboridokomplexe

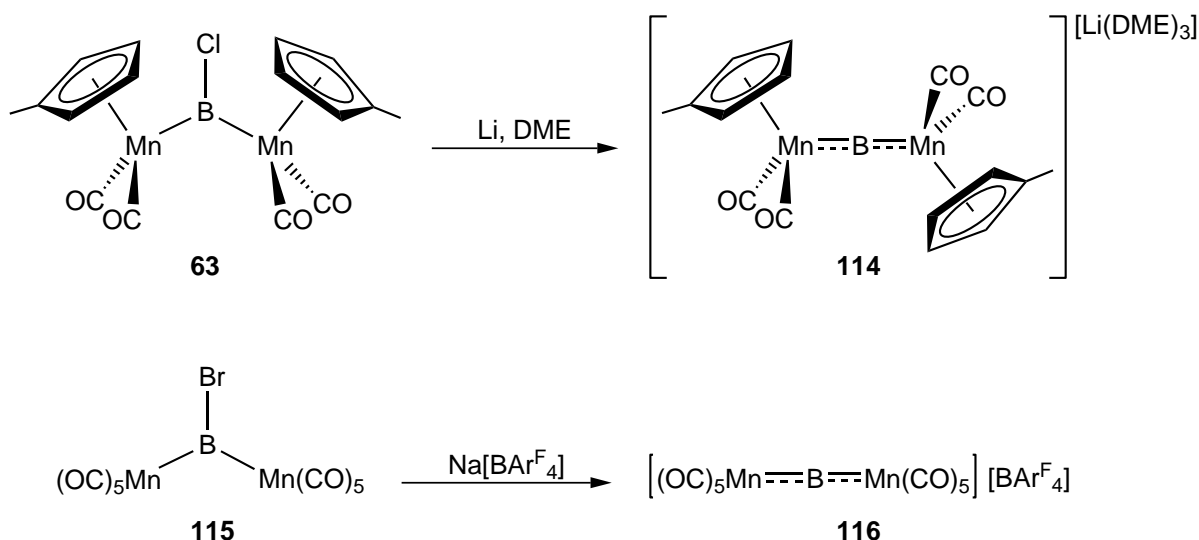
Analog zur Synthese von Übergangsmetallborylenkomplexen aus Dihalogenboranen lassen sich Übergangsmetallboridokomplexe erzeugen, indem die doppelte Salzeliminierungsreaktion auf Dihalogenborylkomplexe angewandt wird. Dadurch erhält man Verbindungen, in denen das Boratom keine organischen Substituenten mehr trägt, sondern ausschließlich an Übergangsmetalle koordiniert ist. Die ersten auf diese Weise synthetisierten Boridokomplexe sind die 2005 von Braunschweig *et al.* veröffentlichten $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\mu_2\text{-B}\}\{\text{M}(\text{CO})_n\}]$ (**112**: M = Cr, n = 5; **113**: M = Fe, n = 4) (SCHEMA 23).^[166]



SCHEMA 23. Synthese der ersten strukturell charakterisierten Boridokomplexe **112** sowie **113** durch doppelte Salzeliminierungsreaktionen ausgehend vom Dichlorborylkomplex **28**.

Charakteristisch für die Verbindungsklasse der Boridokomplexe sind neben einer linearen M–B–M-Achse (**112**: 177.8(1)°; **113**: 175.4(1)°) stark tieffeldverschobene $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale (**112**: $\delta = 205$ ppm; **113**: $\delta = 191$ ppm). Dies beruht auf der großen Entschirmung des Borliganden, der zu zwei Übergangsmetallen σ -Wechselwirkungen eingeht.^[42, 166]

Die zweite Synthesemethode für Übergangsmetallboridokomplexe geht jeweils von verbrückten homodinuklearen Borylenkomplexen aus. Während unter reduktiven Bedingungen der anionische Komplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2\{\mu_2\text{-B}\}][\text{Li}(\text{DME})_3]$ (**114**) (^{11}B : $\delta = 195$ ppm; Mn1–B 1.8812(14) Å, Mn2–B 1.8809(14) Å) erhalten wird (SCHEMA 24, oben),^[167] führt die Abstraktion eines Halogenids zu dem kationischen Metalloborid $[\{(\text{OC})_5\text{Mn}\}_2(\mu\text{-B})][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**116**) (^{11}B : $\delta = 225$ ppm; Mn–B 1.9096(5) Å) (SCHEMA 24, unten).^[168]

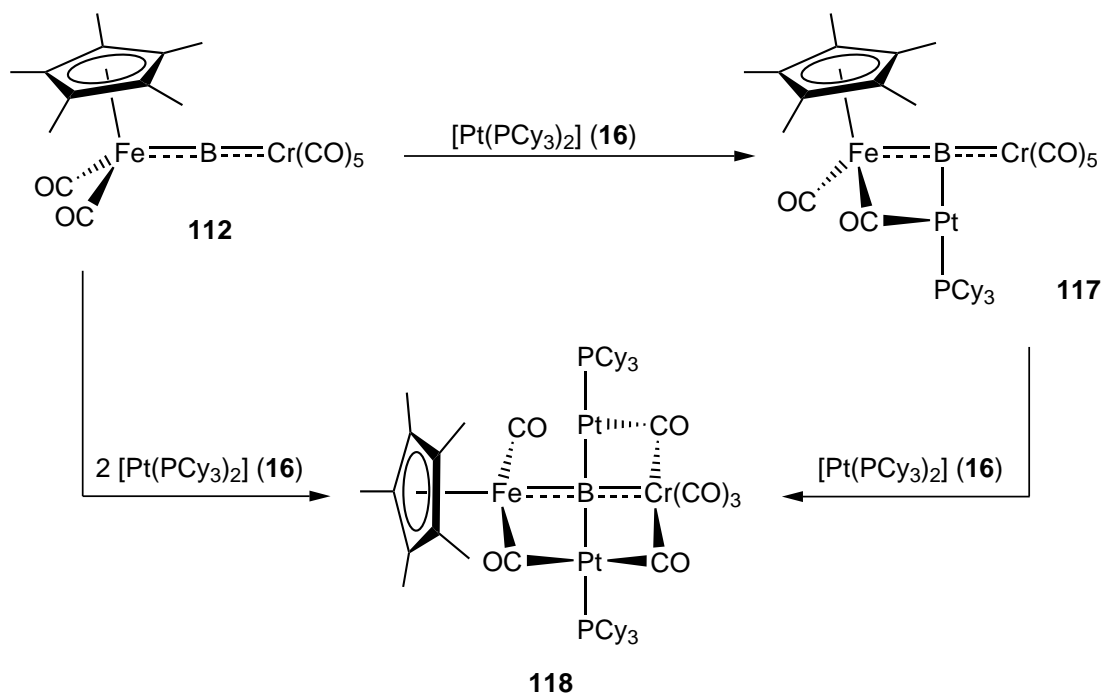


SCHEMA 24. Darstellung von geladenen Boridokomplexen aus homodinuklear verbrückten Manganborylenkomplexen. Oben: Durch Reduktion mit Lithiumpulver wird die anionische Verbindung **114** erhalten. Unten: Halogenidabstraktion ergibt den kationischen Komplex **116**.

Nicht nur bei den Darstellungsmöglichkeiten, sondern auch in ihren Reaktivitäten zeigen die Metallboridokomplexe große Ähnlichkeiten zu den Übergangmetallborylenkomplexen.^[42] $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\mu_2\text{-B}\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**112**) ist in der Lage, seine Metallaboryleneinheit auf weitere Übergangmetallkomplexe zu übertragen und macht so zahlreiche neue Metalloboride zugänglich. Analog zum intermetallischen Borylenttransfer ausgehend von Aminoborylenkomplexen wird dabei meist ein Carbonylligand des Übergangmetallkomplexes sowie die Pentacarbonyl-einheit von **112** abgespalten. Als Reaktionsprodukte werden neue verbrückte sowie terminale Metalloboride erhalten.^[169] Auch das Reaktionsverhalten von **112** gegenüber Alkinen ist analog zu den Aminoborylenkomplexen, d. h. es findet eine Übertragung der $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}\}$ -Einheit statt. Auf diese Weise können neue Ferroborene dargestellt werden.^[170]

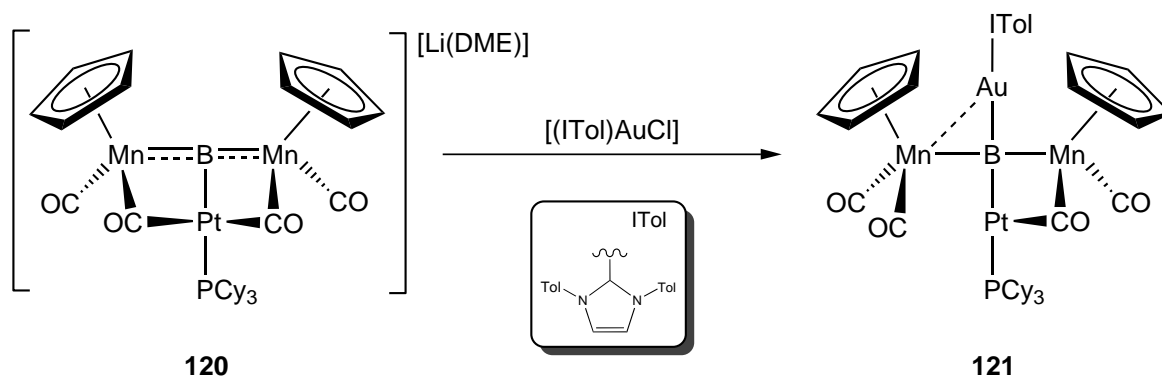
Ein weiteres Reaktivitätsmuster von **112** ist die Bildung einfach bzw. zweifach Basen-stabilsierter Verbindungen (**117**: ^{11}B : $\delta = 228$ ppm; Fe–B 1.870(3) Å, Cr–B 2.976(1) Å, Pt–B 2.052(3) Å; **118**: ^{11}B : $\delta = 230$ ppm; Fe–B 1.949(8) Å, Cr–B 2.162(8) Å, Pt1–B 2.130(8) Å, Pt2–B 2.038(8) Å) nach Umsetzung mit einem bzw. zwei Äquivalenten an $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**16**).^[171] Der doppelt Basen-stabilisierte Komplex **118** weist eine M_4B -Einheit mit einer äußerst ungewöhnlichen, planaren Koordination auf (SCHEMA 25).

[42, 172]



SCHEMA 25. Direkte (links) oder sukzessive (rechts) Umsetzung von **112** mit zwei Äquivalenten der Metallbase **16** liefert die Basen-stabilisierten Komplexe **117** bzw. **118**.

Ein zu **118** ähnliches System, ebenfalls mit einer nahezu planaren Geometrie um die M_4B -Einheit, kann ausgehend von den anionischen Dimetalloboridokomplexen $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2\{\mu_2\text{-B}\}][\text{Li}(\text{DME})_n]$ (**114**: $\text{R} = \text{Me}$, $n = 3$; **119**: $\text{R} = \text{H}$, $n = 1$) dargestellt werden.^[172] Diese bilden mit NHC- oder Phosphan-substituierten Metallchloriden neue $M\text{-B}$ -Bindungen ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$).^[173-174] Außerdem reagiert **119**, analog zu **112**, mit **16** zum entsprechenden Basenaddukt **120** (^{11}B : $\delta = 215$ ppm).^[171] Setzt man dieses mit $[(\text{ITol})\text{AuCl}]$ um, entsteht der planare Boridokomplex **121** (^{11}B : $\delta = 224$ ppm) (SCHEMA 26).



SCHEMA 26. Synthese von **121** aus dem Basenaddukt **120** mit $[(\text{ITol})\text{AuCl}]$. **121** weist eine annähernd planare Geometrie um das vierfach Metall-substituierte Boratom auf.

II ZIELSETZUNG

Die Transmetallierung der Aminoborylenkomplexe $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) ist längst als zuverlässige Syntheseroute für neutrale, verbrückte sowie terminale Übergangsmetallborylenkomplexe etabliert. Auch Metall-Borylen-Bindungen, die durch andere Methoden, wie beispielsweise Salzeliminierungsreaktionen, nicht zugänglich sind, können auf diese Weise realisiert werden.

Trotzdem bleibt die Anwendbarkeit dieser Reaktivität auf bestimmte Verbindungen beschränkt. Die Darstellung eines Aminoborylenkomplexes von frühen Übergangsmetallen oder von Gruppe-8-Metallen ist bislang noch nicht gelungen. Dabei ist insbesondere die Synthese eines Borylenkomplexes mit einem frühen Übergangsmetall von großem Interesse, da eine solche Verbindung eine völlig neue Bindungssituation (Schrock-artiger Borylenkomplex) aufweisen könnte. Aufgrund dessen soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, die Borylentransferreaktion auf ein frühes Übergangsmetall (Titan, Zirkonium, Hafnium) auszuweiten. Ein weiteres Ziel ist die Synthese und Analyse eines Aminoborylenkomplexes von Übergangsmetallen der Gruppe 8 (Eisen, Ruthenium, Osmium).

Ferner war es bisher nicht möglich, mehrere Boryleneinheiten an ein Metallzentrum zu koordinieren. Dies würde nicht nur eine neue Verbindungsklasse eröffnen, sondern die Untersuchung des Einflusses eines zweiten Borylenliganden auf die Bindungssituation erlauben. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit ein Bis(borylen)komplex dargestellt und auf seine Eigenschaften untersucht werden.

Das übergeordnete Forschungsziel dieser Dissertation ist die weiterführende Untersuchung der Ligandeneigenschaften von Borylenen, einerseits durch die Darstellung und Analyse von Aminoborylenkomplexen und ihrer Bindungssituationen, andererseits durch Variation des Borylenliganden oder durch die Synthese von Borylenkomplexen mit neuartigen und ungewöhnlichen Bindungsmodi.

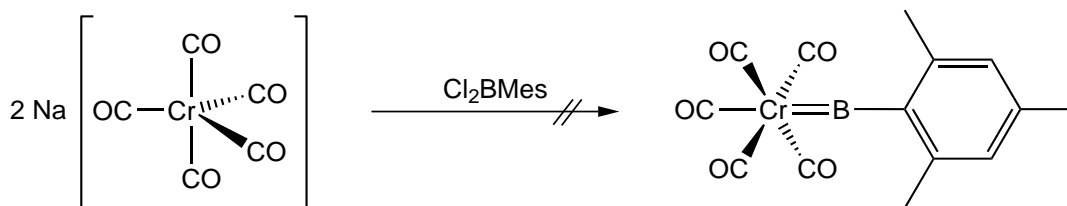
III ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Versuche zur Darstellung von Arylborylenkomplexen

Wie in Kapitel I erläutert, hat der Substituent am Boratom einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des jeweiligen Borylenkomplexes und demzufolge auf dessen Reaktivität. Des Weiteren war die Rutheniumverbindung $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(=\text{BMes})]$ (**93**) ($^{11}\text{B}\{\text{H}\}$: $\delta = 106$ ppm) bis vor kurzem das einzig strukturell charakterisierte Beispiel eines terminalen, neutralen Arylborylenkomplexes.^[152] Aus diesem Grund wurde versucht, den Bis(trimethylsilyl)aminorest durch verschiedene Arylsubstituenten (Mes, Dur) zu ersetzen.

3.1.1 Versuche zur Synthese von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BMes}]$

Analog zur Darstellung der Aminoborylenkomplexe **78–80** wurde durch Reduktion von $[(\text{OC})_5\text{CrNMe}_2]$ mit Natriumnaphthalid zunächst der dianionische Carbonylmetallatkomplex $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ dargestellt.^[139-140, 175] Das Chromdianion wurde, nachdem es mit Diethylether gewaschen und die Waschlösung abdekantiert worden war, im Hochvakuum getrocknet und in Toluol aufgeschlämmt. Die entstandene Suspension wurde auf -40 °C gekühlt und mit äquimolaren Mengen des Arylborans Cl_2BMes umgesetzt (SCHEMA 27).^[176-177] Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur verfärbte sich die Reaktionslösung von gelbbraun nach dunkelbraun.

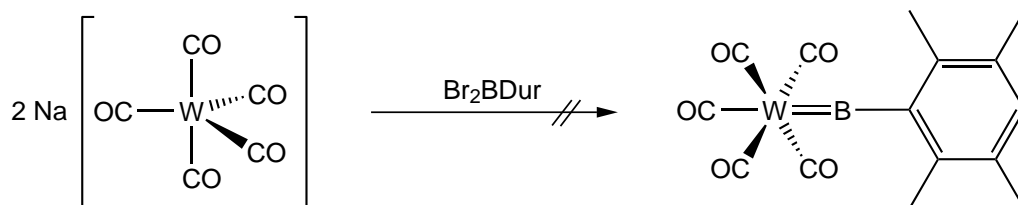


SCHEMA 27. Der Mesitylborylenkomplex $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BMes}]$ war nicht in einer Salzeliminierungsreaktion zwischen $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und Cl_2BMes darstellbar.

Die Bildung eines Niederschlags, der auf eine Salzeliminierung schließen lassen würde, konnte jedoch nicht beobachtet werden. Weiterhin wurden keine $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale in einem für terminale Borylenkomplexe zu erwartenden Bereich detektiert, sondern lediglich im Verschiebungsbereich $\delta \leq 30.0$ ppm. Diese mussten Zersetzungsprodukten zugeordnet werden.

3.1.2 Versuche zur Darstellung von $[(OC)_5W=BDur]$

Braunschweig *et al.* konnten 2012 zeigen, dass der sterisch anspruchsvolle Duryl-substituent gut geeignet ist, um einen terminalen Borylenkomplex zu stabilisieren. Die Verbindung *trans*- $[(Me_3P)(OC)_3Fe=BDur]$ (**122**) ($^{11}B\{^1H\}$: $\delta = 146$ ppm) wurde in einer Salzeliminierungsreaktion ausgehend von Br_2BDur dargestellt.^[178] Daher sollte versucht werden, einen Duryl-substituierten Borylenkomplex der Gruppe 6 darzustellen. Unter den in KAPITEL 3.1.1 näher beschriebenen Bedingungen wurde Dibromdurylboran mit dem Carbonylmetallatkomplex $Na_2[W(CO)_5]$ umgesetzt (SCHEMA 28). Aufgrund der besseren Kristallisationseigenschaften des höheren Homologons wurde bei dieser Reaktion anstelle des Chrom- das Wolframdianion verwendet.



SCHEMA 28. Die Salzeliminierungsreaktion zwischen $Na_2[W(CO)_5]$ und Br_2BDur führte nicht zur Zielverbindung, dem Durylborylenkomplex $[(OC)_5W=BDur]$.

Analog zur Umsetzung des Chromdianions mit Dichlormesitylboran trat eine Verfärbung der Reaktionslösung von gelborange zu rotbraun auf. Des Weiteren wurde in diesem Fall die Bildung eines feinpulvrigen, gelblichen Niederschlags beobachtet. Die $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Daten ($\delta = 51.7$ bzw. 30.6 ppm) ließen jedoch nicht auf die Entstehung des gewünschten Durylborylenkomplexes $[(OC)_5W=BDur]$ schließen.

3.2 Versuche zur Darstellung von Addukten der Aminoborylenkomplexe

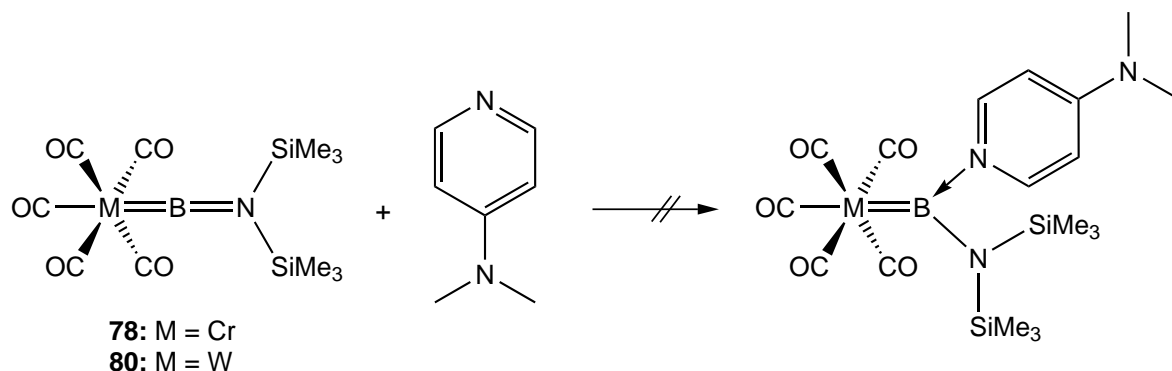
Nach dem Vorbild von Eisch *et al.*, die eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Trimesitylboriren und dessen Pyridin-Addukt beobachteten,^[179-180] gelang in der Arbeitsgruppe von Braunschweig die Darstellung von Addukten aus verschiedenen Boriren und Stickstoffbasen (Pyridin, DMAP) bzw. N-Heterocyclischen Carbenen (IMe, IMes).^[181] Auch für den Alkylborylenkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn=BtBu]$ (**87**) ist

bekannt, dass dieser Reaktionen mit unterschiedlichen Donoren wie z. B. Isonitrilen (CNMe^s, CN*t*Bu), Stickstoffbasen (3,5-Luthidin, DMAP) sowie NHCs (IMe, *It*Bu) eingeht.^[182-184] Weiterhin lassen sich durch die Umsetzungen von **87** bzw. $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2\{\mu_2\text{-B}\}[\text{Li}(\text{DME})]]$ (**119**) mit NHC- oder Phosphan-substituierten Goldchloriden neue Au–B-Bindungen realisieren.^[173-174, 185]

Im Gegensatz dazu sind von den Aminoborylenkomplexen **78–80** bislang lediglich die eingangs beschriebenen Addukte mit den Lewis-Basen $[\text{M}(\text{PCy}_3)_2]$ (**15**: M = Pd; **16**: M = Pt) publiziert.^[186-188] Daher wurde im Folgenden ihre Reaktivität gegenüber unterschiedlichen Donoren untersucht.

3.2.1 Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **80**: M = W) mit einer Stickstoffbase (DMAP)

Eine Lösung von DMAP in C₆D₆ wurde in einer Glovebox zu Lösungen des jeweiligen Aminoborylenkomplexes $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **80**: M = W) in C₆D₆ getropft (SCHEMA 29). Die Reaktionsgemische färbten sich in beiden Fällen sofort intensiv gelb.

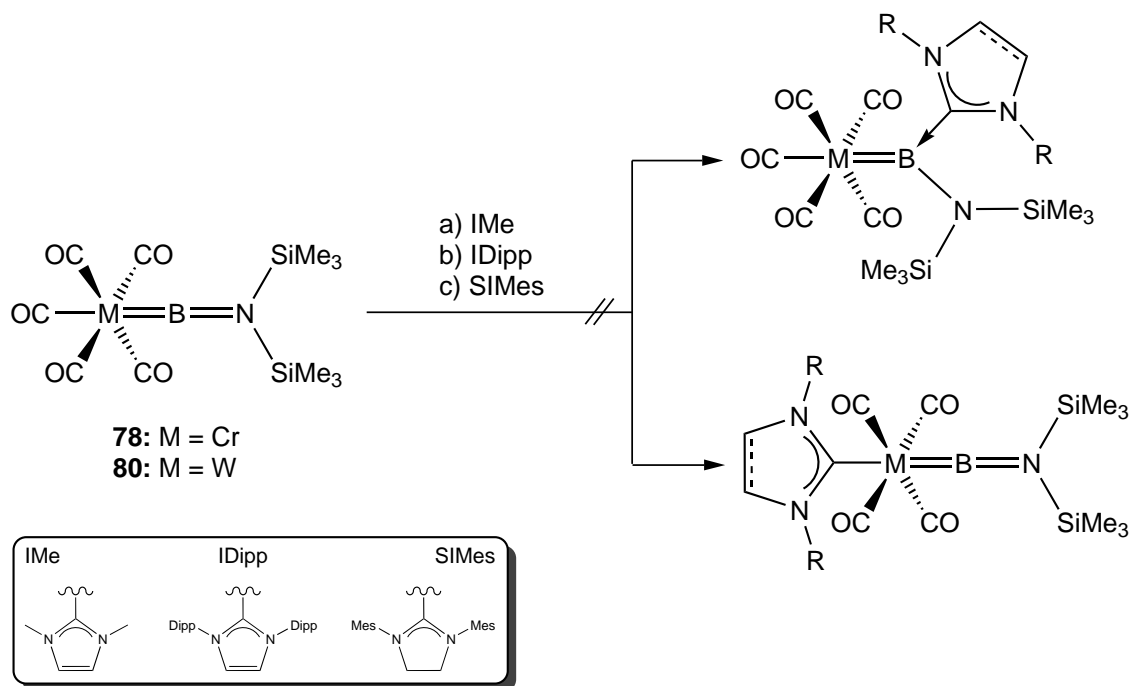


SCHEMA 29. Die Aminoborylenkomplexe **78** bzw. **80** bildeten mit DMAP kein Basen-Addukt.

¹¹B{¹H}- sowie ¹H-NMR-Messungen zeigten jedoch lediglich die jeweiligen Edukt-signale, Hinweise auf neue borhaltige Verbindungen wurden nicht beobachtet. Auch ein Überschuss an DMAP führte nicht zur Bildung des entsprechenden Basen-Addukts.

3.2.2 Reaktion von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **80**: M = W) mit verschiedenen NHCs (IMe, IDipp, SIMes)

Die Verbindungen **78** bzw. **80** wurden jeweils in C_6D_6 vorlegt und bei verschiedenen Temperaturen mit Lösungen von äquimolaren Mengen oder einem Überschuss der unterschiedlichen NHCs (IMe, IDipp, SIMes) umgesetzt (SCHEMA 30). Die NHCs wurden aufgrund ihrer verschiedenen elektronischen und sterischen Eigenschaften ausgewählt.



SCHEMA 30. Die jeweiligen Reaktionen von **78** und **80** mit verschiedenen NHCs lieferten weder die entsprechenden Basen-Addukte noch die Carbonyl-NHC-Substitutionsprodukte.

Bei der Reaktion mit IMe wechselten die Lösungen sofort ihre Farbe von hellgelb über rot zu grün. Bei den Umsetzungen mit den anderen NHCs schieden sich Öle aus den Reaktionsgemischen ab. Im Fall von IDipp entstand ein hellgelbes, bei SIMes ein dunkelrotes Öl. Zur Aufarbeitung der Reaktionsgemische wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert (IMe) bzw. die Öle von den Lösungen abgetrennt.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Untersuchungen ergaben für die Umsetzungen mit IMe jeweils zwei neue Signale bei $\delta = 81.3$ und -17.7 ppm (ausgehend von **78**) bzw. $\delta = 85.2$ und -18.1 ppm (mit **80** als Edukt). Die Signale bei $\delta = 81.3$ bzw. 85.2 ppm weisen die bei einer Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom zu erwartende Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den Edukten (**78**: $\delta = 92.3$ ppm; **80**: $\delta = 86.6$ ppm) auf.^[139-140, 183]

Allerdings konnten die Signale in den ^1H -NMR-Spektren keinen einheitlichen Produkten zugeordnet werden und Kristallisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen blieben ohne Ergebnis.

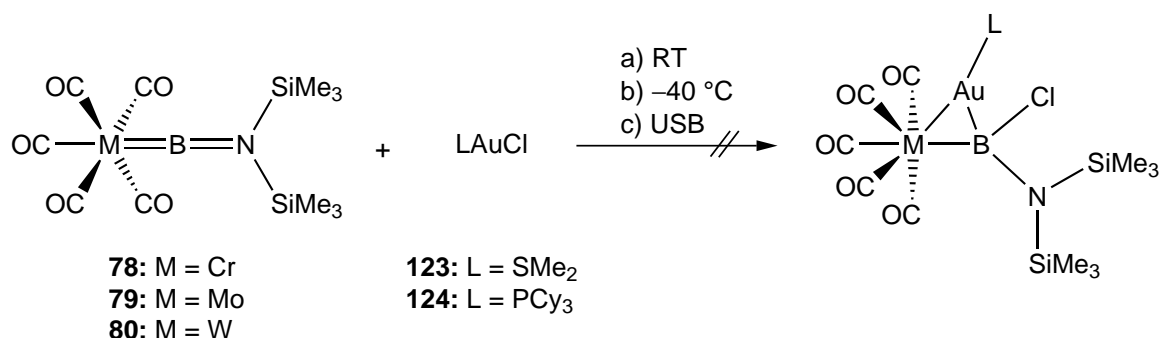
Für IDipp und SIMes wurden in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zunächst lediglich die charakteristischen Verschiebungen der Edukte beobachtet. Nach längeren Reaktionszeiten oder Aktivierungsversuchen, z. B. durch Bestrahlen, wurden Signale detektiert, die für eine Zersetzung der Aminoborylenkomplexe sprechen.

Ein weiterer denkbarer Reaktionsverlauf, anstelle der Koordination der NHCs an das Boratom, ist ein Austausch des *trans*-ständigen Carbonylliganden (SCHEMA 30, unten). Eine solche Substitutionsreaktion wurde bereits für die analogen Umsetzungen von **78–80** mit PCy_3 beobachtet. Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der dabei entstehenden Produkte *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ sind jedoch leicht zu tiefem Feld verschoben (M = Cr: $\delta = 93.7$ ppm; M = Mo: $\delta = 92.0$ ppm; M = W: $\delta = 90.0$ ppm).^[140] Dies steht nicht im Einklang mit den bei den Reaktionen mit NHCs gewonnenen Erkenntnissen.

3.2.3 Umsetzungen von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit den Goldchloridkomplexen $[\text{LAuCl}]$ (**123**: L = SMe_2 ; **124**: L = PCy_3)

Die Goldchloridverbindungen $[\text{LAuCl}]$ (**123**: L = SMe_2 ; **124**: L = PCy_3) wurden mit den Aminoborylenkomplexen **78–80** umgesetzt. Im Fall von $[\text{Me}_2\text{SAuCl}]$ **123** wurden jeweils Lösungen der Borylenverbindungen vorgelegt und eine Lösung des Goldkomplexes in THF langsam zugetropft (SCHEMA 31). Dabei wurde eine Gasentwicklung beobachtet, die Reaktionsgemische färbten sich sofort schwarz und es entstand ein Niederschlag, bei dem es sich vermutlich um kolloidales Gold handelte. Laut $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten lag das jeweilige Borylenedukt noch im Reaktionsgemisch vor. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass **123** sich unter Abspaltung des Dimethylsulfidliganden zersetzt hatte, bevor es zu einer Umsetzung mit den Aminoborylenkomplexen kommen konnte. Erneute Zugabe von **123** führte laut $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zur Zersetzung von **78–80**. Um die Reaktion besser kontrollieren zu können, wurde versucht, die Reaktionsgeschwindigkeit zu verringern. Dazu wurde die Umsetzung unter Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels (Pentan) und bei tiefen

Temperaturen ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) wiederholt. Die veränderte Reaktionsführung lieferte jedoch die gleichen Ergebnisse.



SCHEMA 31. Durch Umsetzung von **78–80** mit den Goldchloridkomplexen $[\text{LAuCl}]$ (**123:** L = SMe_2 ; **124:** L = PCy_3) sollten verbrückte Goldborylverbindungen dargestellt werden.

Daher wurde in weiteren Reaktionen die weniger reaktive Verbindung $[\text{Cy}_3\text{PAuCl}]$ (**124**) eingesetzt (SCHEMA 31). Hier waren zunächst weder eine Änderung der Farbe noch eine Gasentwicklung zu beobachten. Erst nach 1 h in einem Ultraschallbad (USB) und 15 h bei Raumtemperatur färbten sich die Reaktionsgemische dunkelbraun. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen ergaben ein neues Signal bei $\delta = 42.9\text{ ppm}$. Bei Aufarbeitungsversuchen wurde die Intensität dieses Signals jedoch stetig geringer, so dass die dazugehörige Verbindung letztendlich nicht isoliert werden konnte.

Die Gründe dafür, dass **78–80** gegenüber verschiedenen Lewis-Basen keine Reaktivität zeigen, die mit der von anderen niedervalenten Borverbindungen vergleichbar ist, gehen vermutlich auf die unterschiedlichen Bindungssituationen der Borylenkomplexe zurück. Neuere quantenchemische Ergebnisse vergleichen den sterisch anspruchsvollen Arylborylenkomplex $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BAr}]$ (**125:** Ar = 2,6-(2,4,6-*i*Pr $_3$ C $_6$ H $_2$) $_2$ C $_6$ H $_3$) mit $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BSiMe}_3]$ (**78**).^[189] Bei Betrachtung der jeweiligen LUMOs fallen die Unterschiede zwischen den beiden Chromborylenverbindungen auf. **125** besitzt ein nicht-bindendes LUMO, das nahezu vollständig am Borylenliganden zentriert ist und als effizienter Elektronenakzeptor dienen kann. Im Gegensatz dazu erstreckt sich das LUMO von **78** über das ganze Molekül. Dadurch wird eine Überlappung mit dem freien Elektronenpaar einer Lewis-Base erschwert. Weiterhin handelt es sich beim LUMO in **78** um ein anti-bindendes Orbital. Daher kann das Hinzufügen von Elektronen eine Cr–B-Bindungsspaltung, also die Zersetzung des Systems, auslösen.

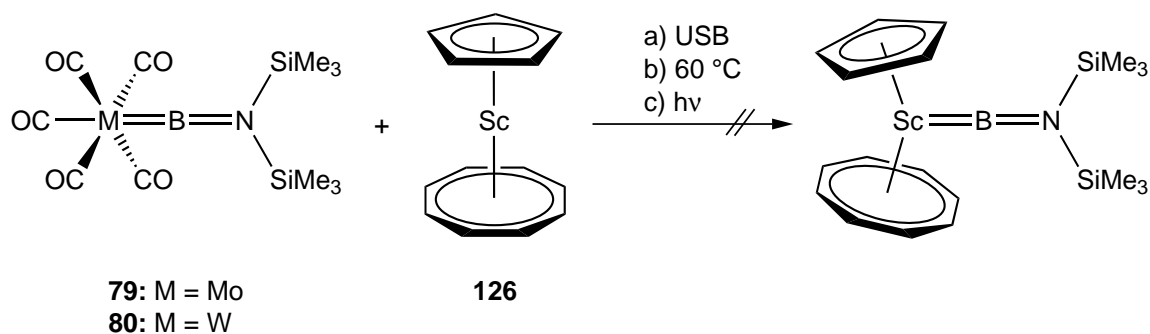
Diese Befunde wurden von Braunschweig *et al.* experimentell bestätigt. Während **78** unter reduktiven Bedingungen tatsächlich die Boryleneinheit $\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ abspaltet, kann **125** reduziert werden und geht eine Borylen-CO-Kupplungsreaktion ein.^[189]

3.3 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen der Gruppe 3 sowie der Lanthanoide und Actinoide

Im Gegensatz zu Boriden, Carbiden sowie Borhydriden der Seltenerdmetalle konnten die ersten Verbindungen mit klassischen Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen (2c2e) zwischen Bor und Metallen der Gruppe 3, wie zum Beispiel die Komplexe **53** bzw. **54** (SCHEMA 9), erst vor kurzem synthetisiert werden.^[106-107, 190-192] Borylenkomplexe der Gruppe 3 bzw. der Lanthanoide und Actinoide konnten bisher noch nicht dargestellt werden.

3.3.1 Untersuchung der Reaktivität von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**: M = Mo; **80**: M = W) gegenüber $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**126**)

Das Metalloaren $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**126**) weist eine 16-Valenzelektronenkonfiguration sowie einen Ring-Ring-Abstand von 363 pm auf. Aufgrund dieser Eigenschaften ist **126** in der Lage, einen zusätzlichen σ -Donor-Liganden an das Metallzentrum zu binden, z. B. wurde die Scandiumverbindung in THF mit IMe zur Reaktion gebracht.^[193]



SCHEMA 32. Die Umsetzung von **79** bzw. **80** mit $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**126**) führte nicht zur Bildung eines Scandiumborylenkomplexes.

Durch Umsetzung der Komplexe $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**: M = Mo; **80**: M = W) mit **126** in THF wurde überprüft, ob sich auf analoge Weise eine Verbindung darstellen lässt, in der die Aminoboryleneinheit als 2-Elektronendonator an das Scandiumzentrum koordiniert ist (SCHEMA 32). Die anfangs hellbraunen Reaktionslösungen färbten sich bei Raumtemperatur sehr langsam dunkler. In den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden allerdings lediglich die Signale der Edukte **79** bzw. **80** detektiert.

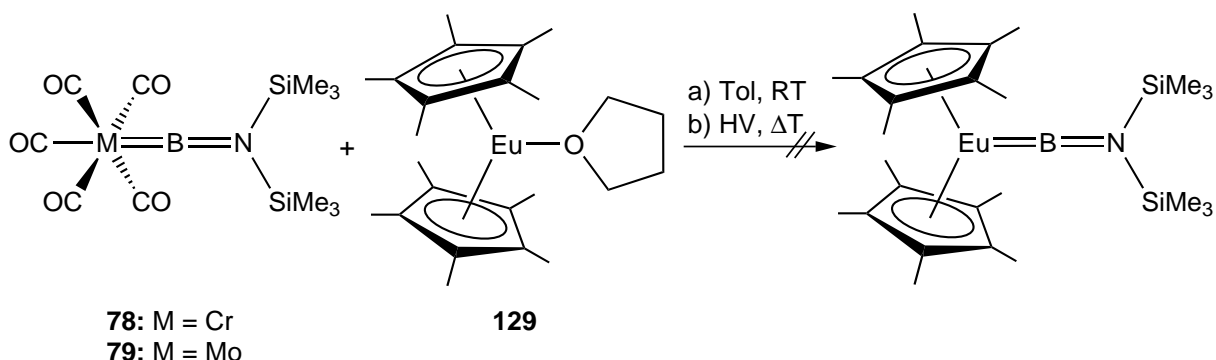
Versuche, die Reaktionen mittels Ultraschallbad (USB), Erwärmen auf 60 °C oder Bestrahlen zu aktivieren, resultierten laut $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Daten in der Zersetzung der Edukte.

3.3.2 Versuche zur Darstellung eines Aminoborylenkomplexes des Europiums aus $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) und $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Eu-THF]$ (**129**)

In den 1990ern wurden ungewöhnliche niedervalente Verbindungen der Gruppe 13, wie beispielsweise $[(\eta^5-C_5Me_5)Al]_4$ oder $[(\eta^5-C_5Me_5)Ga]_6$ entdeckt. Dies führte zur Verwendung der Monomere $[(\eta^5-C_5Me_5)E]$ (**127**: E = Al; **128**: E = Ga) als Liganden in der Organometallchemie.^[194-197] **127** und **128** werden als isolobal zu Carbonyl- bzw. Phosphanliganden betrachtet und erlaubten die Synthese neuer Komplexe, zunächst solche mit späten Übergangsmetallen, wie z. B. $[(OC)_4Fe\{Al(\eta^5-C_5Me_5)\}]$.^[198] Roesky *et al.* gelang schließlich die Darstellung von Verbindungen der Zusammensetzung $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Ln-\{Al(\eta^5-C_5Me_5)\}]$ (Ln = Eu, Yb) bzw. $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Eu-\{Ga(\eta^5-C_5Me_5)\}_2]$.^[199-200] In diesen Komplexen liegen Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen und 4f-Block-Metallen vor. Dargestellt wurden sie durch Umsetzung von **127** bzw. **128** mit den entsprechenden Metallocenen der Lanthanoide. Da auch die Ligandeigenschaften der Borylene denen von $[(\eta^5-C_5Me_5)E]$ (**127**: E = Al; **128**: E = Ga) ähneln, könnte diese Syntheseroute erstmals den Zugang zu einem Lanthanoidborylenkomplex ermöglichen.

In Anlehnung an die von Roesky gewählten Reaktionsbedingungen wurde zunächst eine Lösung von äquimolaren Mengen an $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**) und $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Eu-THF]$ (**129**) in Toluol bei Raumtemperatur gerührt (SCHEMA 33). Eine Verfolgung der Reaktion mittels NMR-Spektroskopie war wegen des Paramagnetismus der Europiumverbindung nicht möglich. Nach einem Tag wurden unlösliche Bestand-

teile abfiltriert und die Lösung eingengt, es konnten jedoch keine Kristalle einer neuen Verbindung erhalten werden.

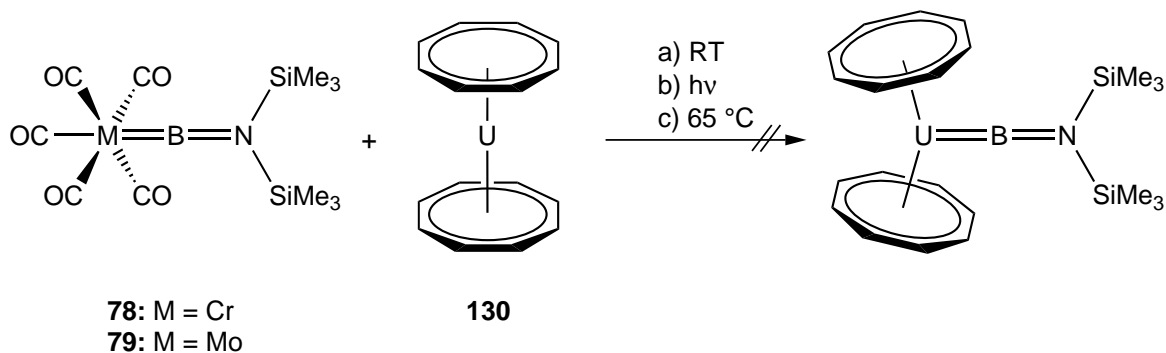


SCHEMA 33. Die Darstellung eines Europiumborylenkomplexes aus **78** bzw. **79** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu-THF}]$ (**129**) gelang nicht.

Eine weitere Möglichkeit, die Reaktion zu aktivieren, ist trockenes Erhitzen der beiden Ausgangsverbindungen. Dazu wurde eine Mischung von **78** und **129** in einem Schlenkgefäß unter leichtes Vakuum gesetzt und schrittweise auf Temperaturen zwischen 65 und 80 °C erwärmt. Da bei dieser Umsetzung eine langsame Verfärbung von orangerot zu rotbraun auftrat, wurde der Ansatz unter drastischeren Bedingungen und mit der reaktiveren Ausgangsverbindung $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**) wiederholt. **79** und **129** wurden in einer unter leichtem Unterdruck stehenden Ampulle eingeschmolzen und für eine Woche auf 120 °C erhitzt (SCHEMA 33). Neben einem rotbraunen Feststoff bildeten sich auch farblose, nadelförmige Kristalle, die sich in einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aber nicht als die Zielverbindung, sondern als **79** bzw. $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ herausstellten.

3.3.3 Versuche zur Synthese eines Aminoborylenkomplexes des Urans durch Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) und $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}]$ (**130**)

Die Verbindung $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}]$ (**130**), das sogenannte Uranocen, bildet bei Umsetzung mit $[\text{NR}_4]\text{CN}$ (R = Et, *n*Bu) die Komplexe $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U-CN}][\text{NR}_4]$ (R = Et, *n*Bu).^[201] Die Reaktivität von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) gegenüber THF-Lösungen von **130** wurde unter verschiedenen Bedingungen (RT, Bestrahlen, Erhitzen auf 65 °C) überprüft (SCHEMA 34). Die anfangs grünen Reaktionsgemische färbten sich dabei langsam braun.



SCHEMA 34. Die Umsetzung von **78** bzw. **79** mit $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}]$ (**130**) führte nicht zur Entstehung eines Uranborylenkomplexes.

Keine der Umsetzungen führte jedoch zur Bildung eines Uranborylenkomplexes, sondern laut $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie lediglich zur Zersetzung der Ausgangsverbindungen.

3.4 Untersuchungen zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Titans

Obwohl die Transmetallierung von Borylenverbindungen bereits seit über zehn Jahren zur Darstellung neuer Übergangsmetallborylenkomplexe genutzt wird, ist es bisher nicht gelungen, diese Methode auf frühe Übergangsmetalle anzuwenden. Verschiedene Versuche, einen Titan- oder Zirkoniumborylenkomplex zu synthetisieren, beispielsweise durch die Umsetzung von **78–80** mit der Dicarbonylverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ (R = H, Me) oder mit $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ wurden in der Vergangenheit unternommen.^[155] Diese Komplexe zeigen eine interessante Reaktivität gegenüber 2-Elektronendonoren: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ tauscht unter photolytischen Bedingungen seine Carbonyl- bereitwillig gegen Phosphanliganden aus.^[202] $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ist zu der in KAPITEL 3.3.1 beschriebenen Scandiumverbindung **126** isoelektronisch und in der Lage, einen zusätzlichen σ -Donor-/ π -Akzeptor-Liganden an das Metallzentrum zu koordinieren.^[203-204] Dennoch lässt sich die Aminoboryleneinheit auf keinen der beiden Komplexe übertragen. Damit bleibt Vanadium als Vertreter der Gruppe 5 das bislang früheste Metall, das im Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**94**) eine Bindung zu einem Borylenliganden ausbildet.^[141]

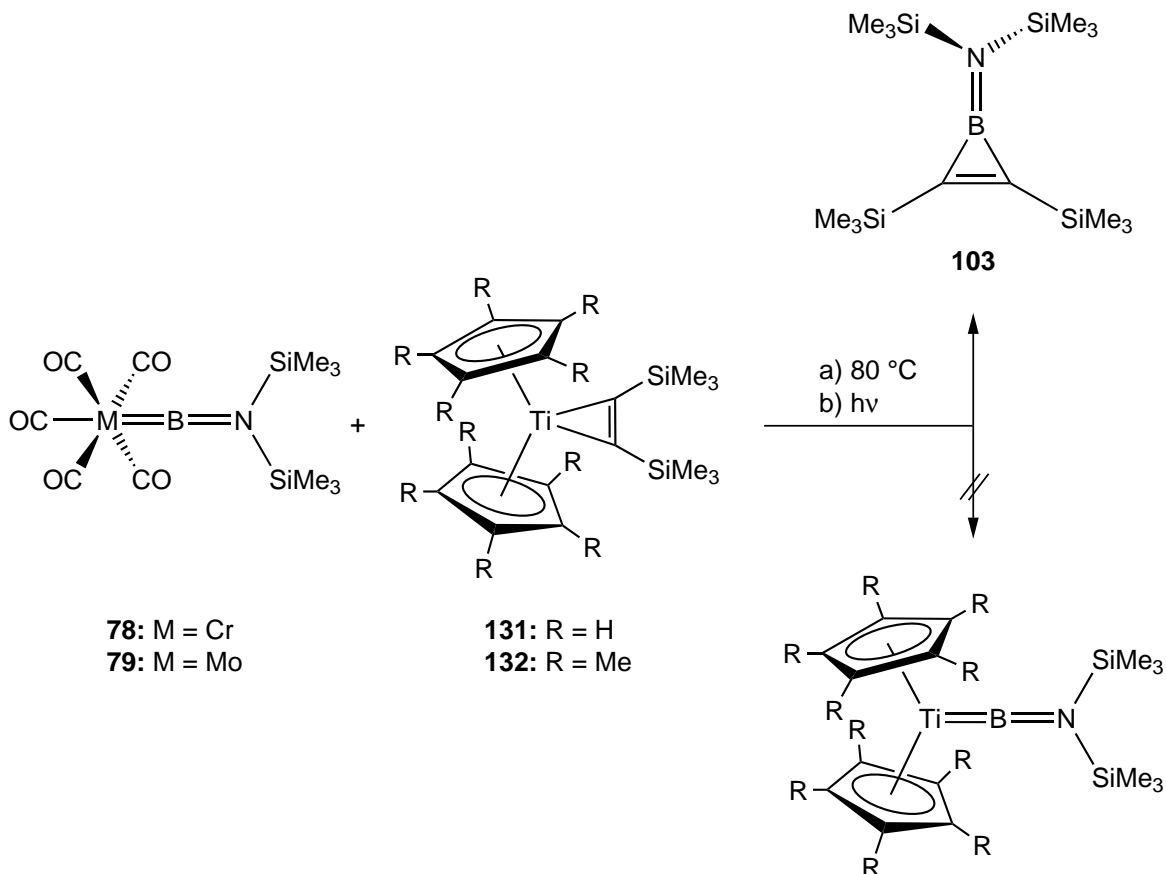
An solchen Verbindungen besteht jedoch ein besonderes Interesse, denn laut quantenchemischen Rechnungen sollte in einem Gruppe-4-Borylenkomplex eine Schrock-artige Bindungssituation vorliegen. Dies steht im Gegensatz zu allen bisher dargestellten Borylenkomplexen, die eine Fischer-artige Bindungssituation aufweisen (KAPITEL 1.2.3.1). Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit zahlreiche Versuche angestellt, **78–80** mit Metallkomplexen der Gruppe 4 (Ti, Zr, Hf) zur Reaktion zu bringen.

3.4.1 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**131**: R = H; **132**: R = Me)

Rosenthal *et al.* setzen bereits seit den 1990ern verschiedene Acetylenkomplexe von Metallocenen der Gruppe 4 erfolgreich zur Synthese der entsprechenden fünfgliedrigen Metallacyclen ein.^[205] Dabei macht man sich zunutze, dass zum Beispiel Bis(trimethylsilyl)acetylenkomplexe des Titanocens und Zirkonocens bzw. deren Decamethylanaloga die reaktiven Fragmente $\{(\eta^5-C_5R_5)_2M'\}$ (R = H, Me; M' = Ti, Zr) liefern. Unter thermischen Bedingungen wird der Bis(trimethylsilyl)acetylenligand abgespalten und so das jeweilige 14-Elektronenfragment gebildet, welches schließlich mit ungesättigten Kohlenstoffverbindungen zu den gewünschten Titana- bzw. Zirkonacyclen reagiert.^[205-208] Im Folgenden wurde untersucht, ob durch Übertragung der Boryleneinheit $\{BN(SiMe_3)_2\}$ auf die instabilen Fragmente $\{(\eta^5-C_5R_5)_2M'\}$ (R = H, Me; M' = Ti, Zr) die Bildung eines Aminoborylenkomplexes eines frühen Übergangsmetalls gelingt.

Dazu wurden zunächst die Verbindungen $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**) und $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) sowohl unter thermischen, als auch unter photolytischen Bedingungen mit je einem Äquivalent $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**131**) umgesetzt (SCHEMA 35). Nach Erhitzen auf 80 °C für jeweils 3 h wurden in den $^{11}B\{^1H\}$ - und 1H -NMR-Spektren Signale beobachtet, die auf eine teilweise (im Fall von **78**) bzw. vollständige (im Fall von **79**) Bildung des Borirens $[(Me_3SiC=CSiMe_3)(\mu-BN(SiMe_3)_2)]$ (**103**) ($^{11}B\{^1H\}$ δ = 33 ppm; 1H δ = 0.32, 0.30 ppm) hinwiesen.^[159] **103** konnte neben weiteren Borirenen bereits 2005 von Braunschweig *et al.* durch direkte Umsetzung von **78** bzw. **79** mit verschiedenen Alkinen $R'C_2R'$ ($R' = SiMe_3, Ph, Et$) synthetisiert werden. Bei der Verwendung von **78** waren selbst nach einer Woche Reaktionszeit noch Restsignale der Edukte zu beobachten. Weiterhin läuft die Reaktion bei photolytischer

Aktivierung langsamer ab, so dass für weitere Versuche **79** als Edukt und thermische Bedingungen gewählt wurden. Signale, die auf weitere borhaltige Verbindungen hinweisen, wurden in keinem Fall detektiert.



SCHEMA 35. Die Umsetzungen von **78** bzw. **79** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (**131**: $R = H$; **132**: $R = Me$) führten nicht zur Bildung von Titanborylenkomplexen, sondern ergaben das bereits bekannte Boriren **103**.

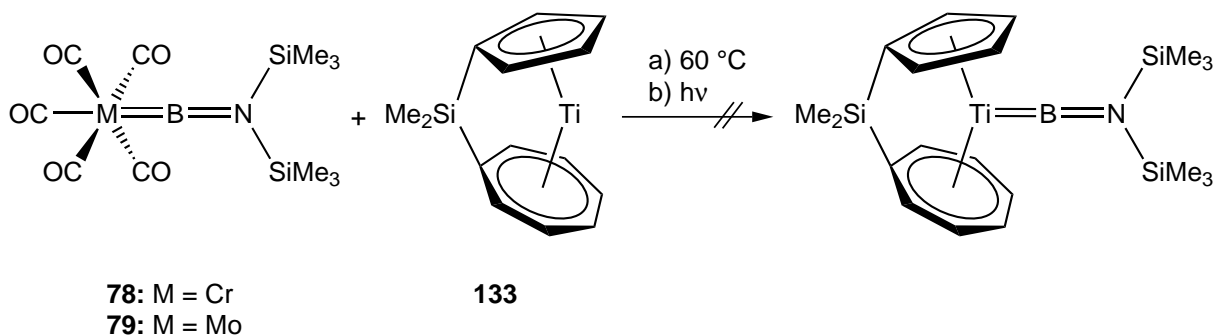
Die Ergebnisse sprechen dafür, dass die Boryleneinheit stets schneller mit dem freigesetzten Bis(trimethylsilyl)acetylenliganden zum Boriren **103** reagiert als eine Übertragung auf die Fragmente $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Ti}\}$ ($R = H, Me$) stattfinden kann. Deshalb wurden in weiteren Versuchen jeweils zwei Äquivalente $[(OC)_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (**131**: $R = H$; **132**: $R = Me$) zur Reaktion gebracht. Auf diese Weise wurde überprüft, ob das zweite Äquivalent für eine Transmetallierung der Titanfragmente zur Verfügung steht. In beiden Fällen wurden $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Daten erhalten, die auf **103** als Hauptprodukt hinweisen, für **131** wurde zusätzlich eine $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Verschiebung bei $\delta = 74.2$ ppm beobachtet. Eine Isolierung dieser neuen borhaltigen Verbindung gelang jedoch nicht (vgl. KAPITEL 3.4.5).

3.4.2 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Ti]$ (**133**)

$[n]$ Metalloarenophane und $[n]$ Metalloarenophane sind *ansa*-Sandwichkomplexe, die eine Verbrückung zwischen den beiden Ringliganden aufweisen. Dabei gibt n die Anzahl der Brückenatome an.^[209] Bei den π -gebundenen Liganden handelt es sich im Fall der Metalloarenophane um Cyclopentadienyl- und im Fall der Metalloarenophane um größere oder unterschiedliche Ringe. Aufgrund der Bindungen zum Brückenliganden kommt es in *ansa*-Verbindungen zu einer Auslenkung der aromatischen Ringe aus ihrer coplanaren Anordnung. Der Kippwinkel α gibt die Größe dieser Abweichung von der idealen Molekülgeometrie an.^[209] Durch die Verkippung wird das Zentralatom auf der zum Brückenliganden *trans*-ständigen Seite weniger sterisch abgeschirmt als in unverbrückten Metalloarenen und sollte dadurch leichter zugänglich für die Koordination eines weiteren Liganden sein.^[210]

Das $[1]$ Silatroticenophan $[Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Ti]$ (**133**) koordiniert bereitwillig zusätzliche σ -Donor-/ π -Akzeptor-Liganden (CO, Isocyanide) an das Titanzentrum.^[211-213] Seine Reaktivität gegenüber Aminoborylenkomplexen wurde durch die Umsetzung von jeweils äquimolaren Mengen an $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) unter thermischen sowie photolytischen Bedingungen überprüft (SCHEMA 36).

Die anfangs türkisblauen Lösungen färbten sich während der Reaktion dunkelgrün. $^{11}B\{^1H\}$ -Spektren zeigten zunächst keine Umsetzung und bei länger andauernder Bestrahlung bzw. Erhitzen die langsame Zersetzung der borhaltigen Ausgangsverbindungen.



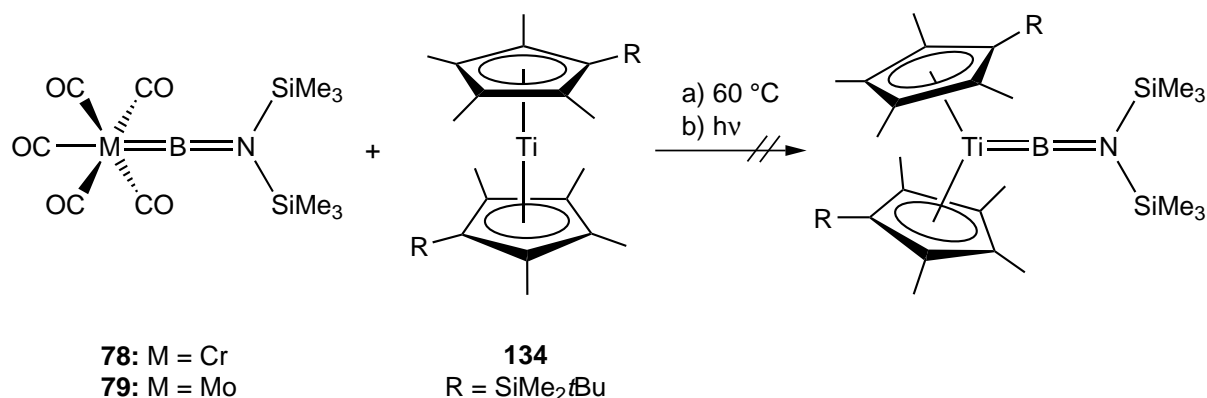
SCHEMA 36. $[Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Ti]$ (**133**) reagierte mit **78** bzw. **79** weder unter thermischen noch unter photolytischen Bedingungen zu einem Titanborylenkomplex.

3.4.3 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[\{\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2tBu)\}_2Ti]$ (**134**)

Mit der strukturellen Charakterisierung der Verbindung $[\{\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2tBu)\}_2Ti]$ (**134**) gelang Lawless *et al.* 1998 die Synthese des ersten „nackten“ Titanocens, also eines Titanocens, das abgesehen von den aromatischen Ringen keine weiteren Liganden trägt.^[214] Bis dahin waren zu Ferrocen analoge Titankomplexe mit der allgemeinen Formel $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti]$ lediglich als reaktive Zwischenstufen postuliert worden.^[215] $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti]$ weist eine 14-Valenzelektronenkonfiguration auf, die für die hohe Reaktivität bzw. Instabilität der Verbindung verantwortlich ist. In **134** konnte diese Elektronenkonfiguration erstmals durch sterisch sehr anspruchsvolle Liganden an den Cyclopentadienylringen stabilisiert werden. Bereits der Austausch einer Methylgruppe gegen eine Trimethylsilylgruppe an jedem Ring von Decamethyltitanocen erhöht die thermische Stabilität der Verbindung deutlich.^[216] In den folgenden Jahren konnten weitere Titanocenkomplexe des Typs $[(\eta^5-C_5Me_4R)_2Ti]$ (R = Alkyl, Aryl, Silyl) dargestellt und mit den Liganden N_2 bzw. CO zur Reaktion gebracht werden.^[217]

Zur Untersuchung der Reaktivität von **134** gegenüber den Aminoborylenkomplexen **78** und **79** wurden diese in C_6D_6 oder Hexan unter verschiedenen Bedingungen umgesetzt (SCHEMA 37).

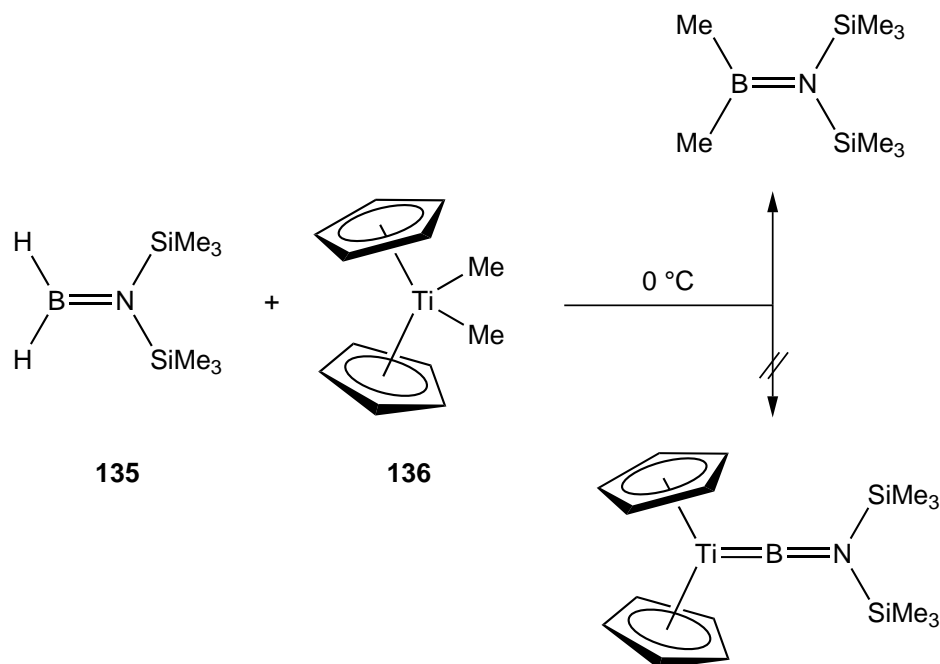
Die Reaktionen wurden mittels $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Messungen verfolgt, lieferten jedoch keine Hinweise auf die Entstehung eines Titanborylenkomplexes. Weitere Reaktivitätsstudien von Chirik *et al.* ergaben, dass **134** als einzige Verbindung aus der untersuchten Reihe der Komplexe $[(\eta^5-C_5Me_4R)_2Ti]$ (R = Alkyl, Aryl, Silyl) gegenüber N_2 -Liganden inert ist.^[218]



SCHEMA 37. Der 14-Valenzelektronenkomplex **134** reagierte auch nach photolytischer bzw. thermischer Aktivierung nicht mit den Borylenkomplexen **78** bzw. **79**.

3.4.4 Umsetzung von $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**135**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiMe}_2]$ (**136**)

Es wurde geprüft, ob die Zielverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ durch die Reaktion von $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**135**) ($\delta = 46.7$ ppm, t, $J_{\text{BH}} = 118$ Hz) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiMe}_2]$ (**136**) bei 0°C darstellbar ist.^[219-220] Dazu wurden die Ausgangsverbindungen in gekühltem Hexan gelöst und **135** (farblos) langsam zu **136** (gelborange) zugetropft (SCHEMA 38). Dabei nahm die Reaktionslösung sofort eine dunkelgrüne Farbe an.



SCHEMA 38. Aus der Reaktion von $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**135**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiMe}_2]$ (**136**) bildete sich nicht der erwünschte Titanborylenkomplex, sondern Dimethylbis(trimethylsilyl)aminoboran.

Nach der Aufarbeitung durch Entfernen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, Extrahieren mit Pentan und Filtern wurde in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektren ein neues Signal bei $\delta = 60.2$ ppm detektiert. Diese Verschiebung muss dem dimethylierten Aminoboran $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\delta = 59.5$ ppm) zugeordnet werden.^[221-222]

3.4.5 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: $M = Cr$; **79** $M = Mo$; **80**: $M = W$) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiPh_2]$ (**137**)

Diaryltitanocene, wie z. B. $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiPh_2]$ (**137**) werden als Ziegler-Natta-Katalysatoren bzw. als Vorstufen für diese verwendet.^[223-225] Weiterhin werden sie von Vol'pin *et al.* in der bemerkenswerten Darstellung von Aminen aus molekularem Stickstoff genutzt.^[226]

Wurde **137** mit **79** umgesetzt, zeigten $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren die Entstehung zweier neuer borhaltiger Verbindungen bei $\delta = 74.7$ ppm sowie $\delta = 35.5$ ppm. Von besonderem Interesse ist dabei Verbindung **138**, die ein Signal bei $\delta = 74.7$ ppm hervorruft, welches in einem Bereich liegt, der für einen möglichen Transfer der Boryleneinheit $\{BN(SiMe_3)_2\}$ auf das Titanzentrum spricht (ABBILDUNG 8). Im Vergleich zum Signal des Edukts (**79**: $\delta = 89.7$ ppm) ist es deutlich hochfeldverschoben und stellt einen Hinweis auf die Entstehung eines terminalen Borylenkomplexes dar.^[140] Auch durch die in KAPITEL 3.4.1 beschriebene Reaktion von **79** mit **131**, für die die Bildung der gleichen Produktverbindung erwartet wird, wurde bereits ein $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 74.2$ ppm beobachtet. Für diesen neuen Borylenkomplex sind zwei Strukturvorschläge denkbar: je nachdem, ob ein oder zwei Boryleneinheiten übertragen wurden, entsteht ein $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti-L]$ - bzw. $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti-L_2]$ -System. Ähnliche Systeme sind durch die Koordination von CO-, N_2 -, bzw. Phosphan-Liganden an Bis(cyclopentadienyl)titan bereits bekannt (ABBILDUNG 8).^[202, 217-218]

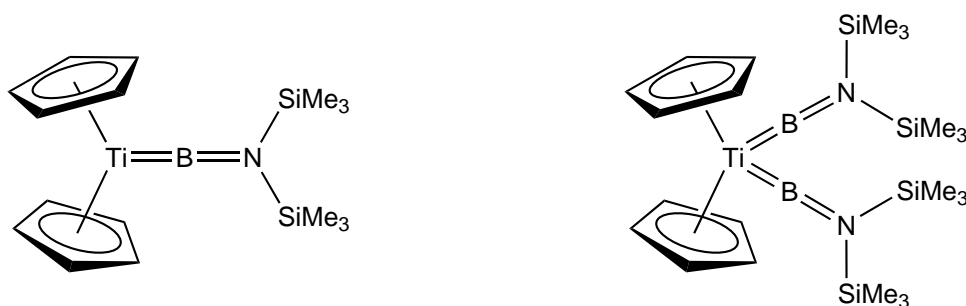
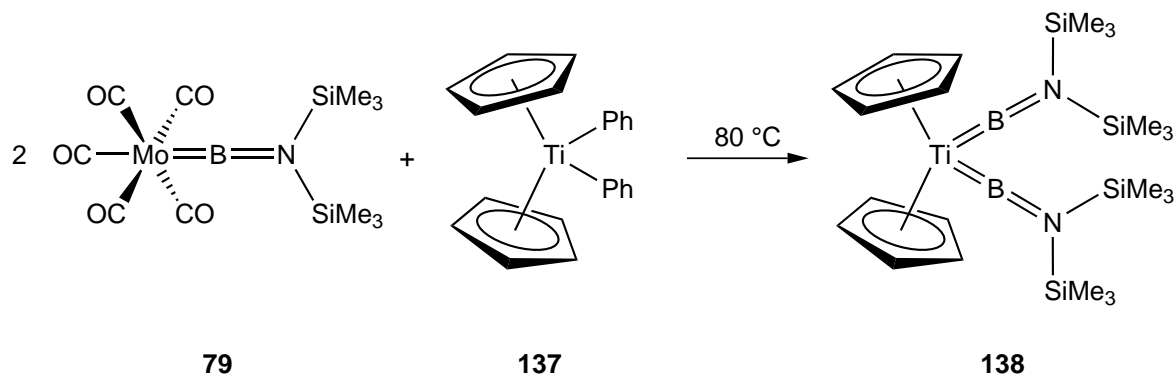


ABBILDUNG 8. Mögliche Produkte der Transmetallierung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) durch $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiPh_2]$ (**137**).

Nach verschiedenen Aufarbeitungsversuchen wurde **138** als einzige borhaltige Verbindung erhalten. Die zugehörigen 1H -NMR-Spektren zeigten Signale bei $\delta = 4.96$ und $\delta = 0.24$ ppm für die Protonen der Cyclopentadienyl- sowie der Bis(trimethylsilyl)-gruppen. Ihr relatives Intensitätsverhältnis von 3 H : 18 H ließ sich jedoch keinem der

beiden Strukturvorschläge $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (10 H : 18 H) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}=\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (10 H : 36 H) zuordnen. Das Verhältnis wurde wahrscheinlich durch Überlagerung weiterer Signale im Verschiebungsbereich der Trimethylsilylgruppen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verfälscht, da **138** zunächst nicht sauber isoliert werden konnte.

Im Folgenden wurden zahlreiche Versuche unternommen, die Darstellung und Aufarbeitung von **138** zu optimieren. Bei der Reaktionsführung wurden die eingesetzten Aminoborylenkomplexe **78–80**, die Stöchiometrie, verwendete Lösungsmittel (Hexan, Benzol, Toluol, Xylol, THF), Ansatzgröße, Reaktionszeit und Art der Aktivierung variiert. Dabei wurde neben milden thermischen Reaktionsbedingungen, wie Rühren bei Raumtemperatur in einer Glovebox oder Verwendung eines Ultraschallbads sowie drastischen Bedingungen, z. B. Erhitzen auf 200 °C mit Hilfe einer Mikrowellenapparatur, auch photolytische Anregung geprüft. Das beste Ergebnis, d. h. eine laut $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren selektive Umsetzung zu **138**, wurde beim Erhitzen einer Benzollösung von **79** und **137** im Verhältnis 1 : 1.2 auf 80 °C für 18 h erzielt (SCHEMA 39).



SCHEMA 39. Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiPh}_2]$ (**137**) unter thermischen Bedingungen.

Zur Aufarbeitung der dunkelbraunen Reaktionsgemische wurden zunächst alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert, Benzol und leichtflüchtige Verunreinigungen im Hochvakuum entfernt und das verbleibende braune Öl mit $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kaltem Hexan extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein zäher, brauner Feststoff erhalten. Weitere Extraktionen, Filtrationen, teilweise unter Verwendung von Celite oder Alox(V), Kristallisationsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen bei unterschiedlichen Temperaturen oder unter Verwendung

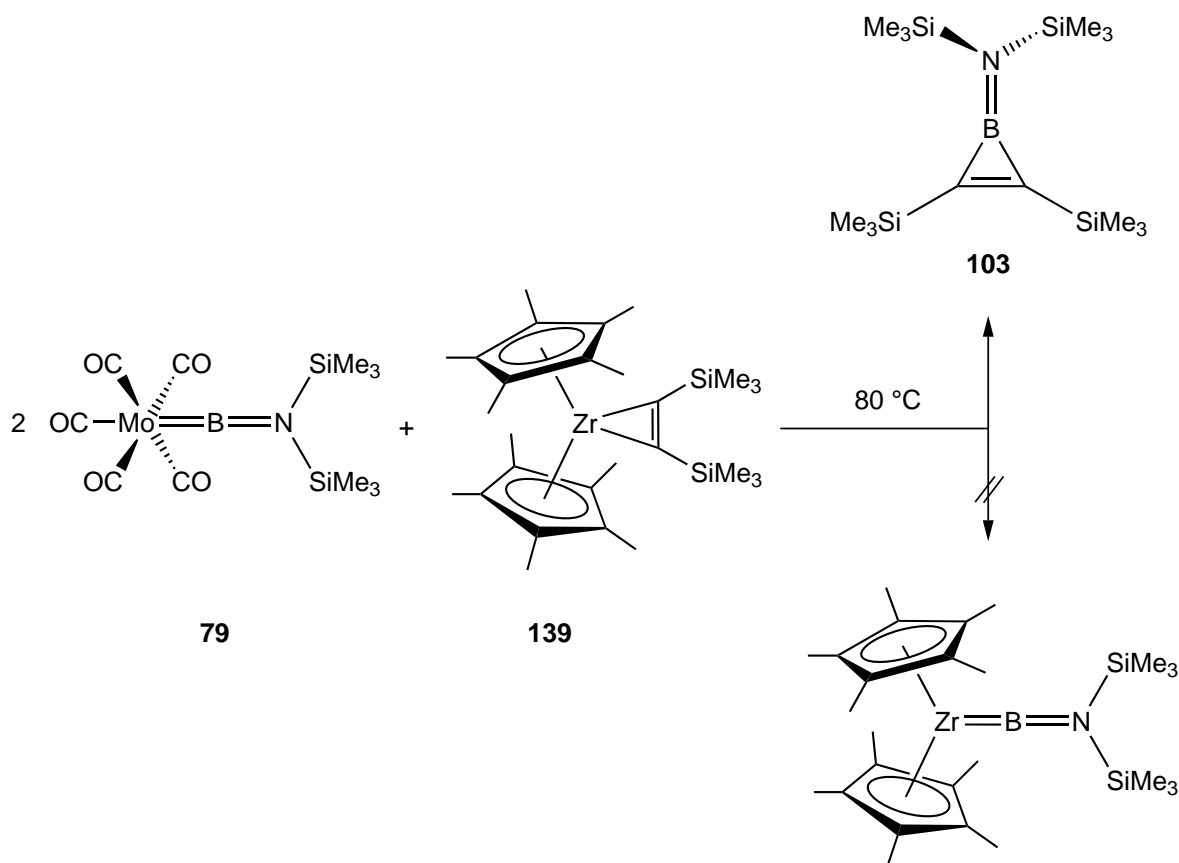
eines Diffusionpilzes sowie Sublimationsversuche brachten keine Verbesserung der Reinheit dieses Feststoffes. In manchen Fällen konnte ein braunes Pulver erhalten werden, aber auch für dieses ergaben die ^1H -NMR-Spektren ein Intensitätsverhältnis von 3 H : 18 H für die Protonen der Cyclopentadienyl- und der Trimethylsilylgruppen.

Erst durch Verwendung einer Sublimationsapparatur mit einer Ultrahochvakuumpumpe (UHV, $6 \cdot 10^{-6}$ mbar) sowie mit einem Kryostat zum Kühlen des Sublimationsrohrs auf -30 °C konnte der braune Feststoff gereinigt werden. Nach Erhitzen auf 75 °C für mehrere Stunden sublimierte **138** als gelborangefarbener, feinpulvriger Feststoff in 16 % Ausbeute ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ $\delta = 74.7$ ppm). Durch eine zweite Sublimation bei noch drastischeren Bedingungen ($6 \cdot 10^{-6}$ mbar, Erhitzen auf 90 °C, Kühlung auf -40 °C) konnte die Ausbeute auf insgesamt 34 % erhöht werden. Die Integration der ^1H -NMR-Signale $\delta = 4.96$ (s, 10 H, Cp), 0.24 (s, 36 H, SiMe_3) ppm deutete darauf hin, dass zwei Boryleneinheiten übertragen worden waren (SCHEMA 39). Dass die Umsetzung trotzdem zu besseren Ergebnissen führte, wenn das Titanocenedukt **137** im Überschuss eingesetzt wurde, könnte daran liegen, dass dieses sich unter den notwendigen Reaktionsbedingungen zum Teil zersetzt. Dies würde auch die bei der Reaktion anfallenden braunschwarzen Niederschläge erklären. Die chemischen Verschiebungen weisen eine gute Übereinstimmung mit den für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**94**) ermittelten Daten ($\delta = 4.66$ (s, 5 H, Cp), 0.21 (s, 18 H, SiMe_3) ppm) auf. Auch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale sind mit denen des Vanadiumborylenkomplexes vergleichbar (**138**: $\delta = 89.7$ (s, Cp), 2.8 (s, SiMe_3) ppm; **94**: $\delta = 91.0$ (s, Cp), 2.2 (s, SiMe_3) ppm).^[141] Des Weiteren wurde ein heteronukleares Korrelationsexperiment (HSQC) durchgeführt, das die Konnektivität von **138** bestätigt. Die spektroskopischen Daten weisen einheitlich auf die Entstehung eines Bis(borylen)komplexes des Titans, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**138**), hin. Für eine strukturelle Charakterisierung geeignete Einkristalle konnten trotz zahlreicher Versuche nicht erhalten werden.

3.5 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Zirkoniums

3.5.1 Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) mit $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Zr(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**139**)

Wie bereits in KAPITEL 3.4.1 beschrieben, setzen Bis(trimethylsilyl)acetylenkomplexe des Titanocens und Zirkonocens sowie deren Decamethylanaloga die reaktiven Fragmente $\{(\eta^5-C_5R_5)_2M'\}$ ($R = H, Me; M' = Ti, Zr$) frei.^[205-207, 227-229] Die aus den Reaktionen von $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**131**: $R = H$; **132**: $R = Me$) mit den Aminoborylenkomplexen **78** bzw. **79** gewonnenen Erkenntnisse wurden auf die Versuche mit $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Zr(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**139**) angewandt (SCHEMA 40).



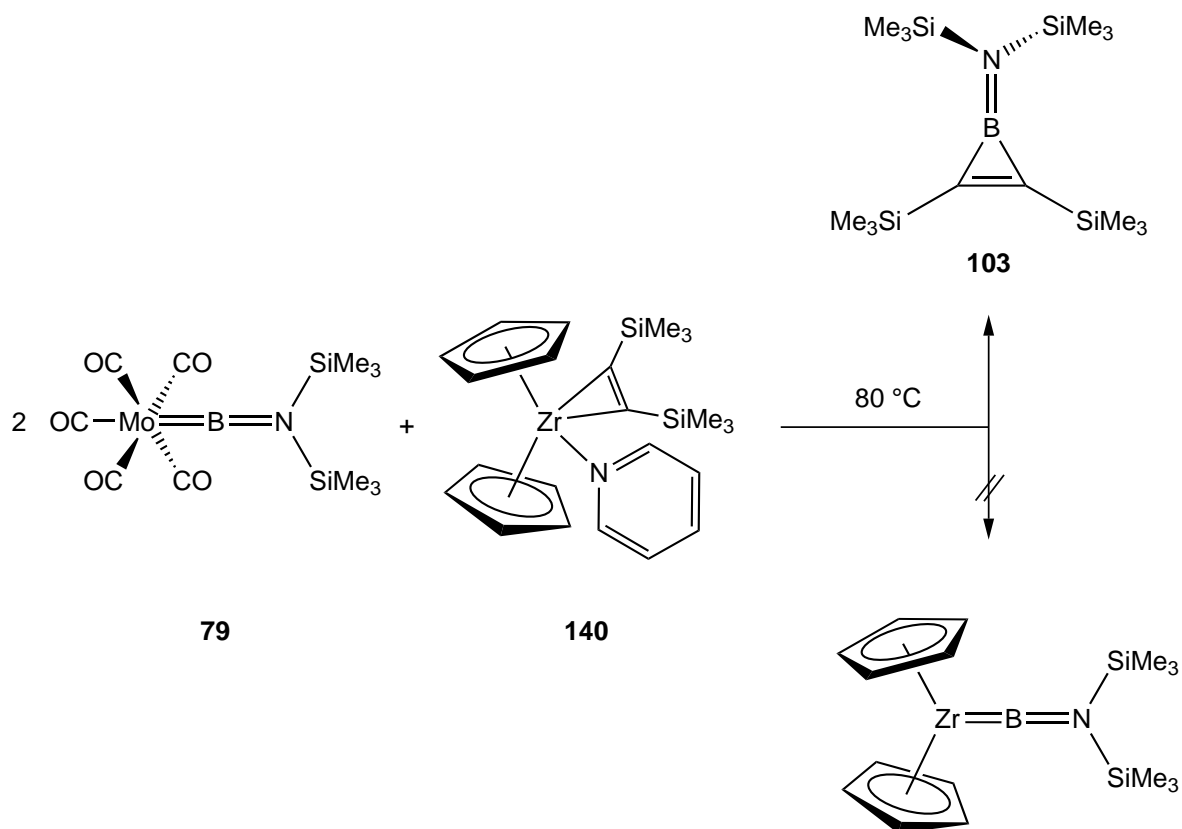
SCHEMA 40. In der Reaktion des Molybdänborylenkomplexes **79** mit dem Zirkonocenkomplex **139** entstand nicht die erzielte Zirkoniumborylenverbindung, sondern das Boriren **103**.

Anhand der erhaltenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Daten wurde die bereits literaturbekannte Aminoborirenverbindung $[(\text{Me}_3\text{SiC}=\text{CSiMe}_3)(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (**103**)

als Hauptprodukt identifiziert.^[159] Ein Signal, das für die Bildung eines Aminoborylenkomplexes des Zirkoniums spricht, wurde nicht detektiert.

3.5.2 Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(py)(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**140**)

Verbindung $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(py)(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**140**) trägt anders als die in KAPITEL 3.5.1 eingesetzte Zirkonocenverbindung **139** zusätzlich einen labilen Pyridinliganden. Dadurch liegt im Vergleich zu **139** eine elektronisch und sterisch leicht veränderte Situation am Zirkoniumzentralatom vor.^[207, 230]



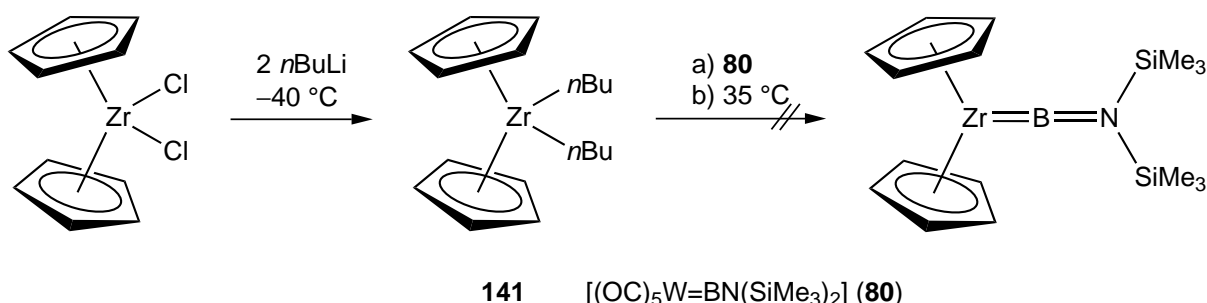
SCHEMA 41. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten des Aminoborylenkomplexes **79** mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(py)(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**140**) führte zur Bildung des Borirens **103** anstelle der erzielten Zirkoniumborylenverbindung.

Allerdings wurden auch bei der Reaktion von **140** mit zwei Äquivalenten $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) bei $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ keine spektroskopischen Hinweise auf die Bildung eines Zirkoniumborylenkomplexes beobachtet. Stattdessen wurden $^{11}B\{^1H\}$ - und 1H -NMR-Signale detektiert, die der Borirenverbindung **103** ($^{11}B\{^1H\} \delta = 33 \text{ ppm}$; $^1H \delta = 0.32, 0.30 \text{ ppm}$) zugeordnet wurden (SCHEMA 41).^[159]

3.5.3 Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**80**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(nBu)_2]$ (**141**)

Negishi *et al.* konnten schon 1986 zeigen, dass aus $[(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl_2]$ und $nBuLi$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ das Dibutylzirkonocen **141** gebildet wird. Erwärmt man dieses System auf $0\text{ }^\circ\text{C}$, wird durch Abspaltung der Butylliganden in Form von Butan und Buten intermediär das sehr reaktive, freie Zirkonocen $\{(\eta^5-C_5H_5)_2Zr\}$ erzeugt.^[231-232]

Das sogenannte Negishi System aus $[(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl_2]$ und zwei Äquivalenten $nBuLi$ wurde analog zu einer von Hill *et al.* beschriebenen Reaktion bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether vorgelegt, auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und mit äquimolaren Mengen des Wolframborylenkomplexes **80** umgesetzt (SCHEMA 42).^[233]



SCHEMA 42. Der Aminoborylenkomplex **80** reagierte nicht mit dem *in situ* gebildeten, freien Zirkonocen $\{(\eta^5-C_5H_5)_2Zr\}$.

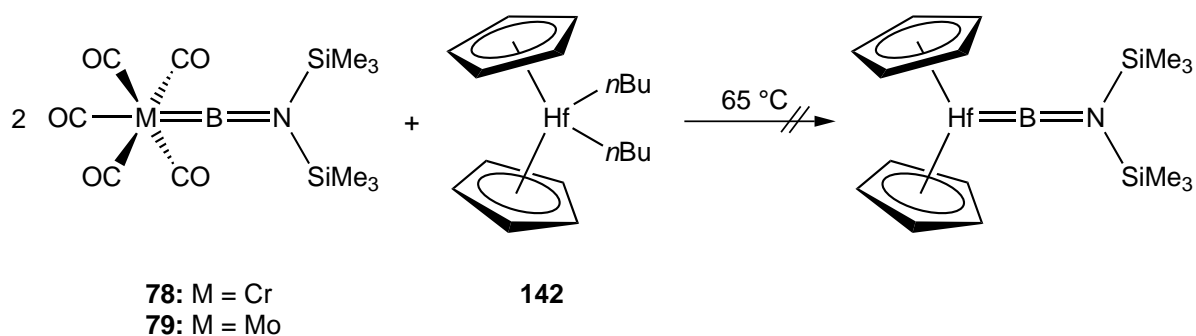
Nach drei Stunden bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Reaktionskontrolle mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung durchgeführt. Diese ergab das Vorliegen des Edukts **80** als einzige borhaltige Verbindung. Weiteres Erwärmen, zunächst auf Raumtemperatur, anschließend bis zum Refluxieren führte lediglich zur Zersetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**80**).

3.6 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Hafniums

3.6.1 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Hf(nBu)_2]$ (**142**)

Analog zu den in KAPITEL 3.4.1 bzw. 3.5.2 vorgestellten, Acetylen-substituierten Titanocenen und Zirkonocenen existieren auch von Hafnium Verbindungen vom Typ $[(\eta^5-C_5H_5)_2Hf(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ bzw. $[(\eta^5-C_5H_5)_2Hf(PMe_3)(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$.^[234]

Dabei liegt insbesondere in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ eine außergewöhnlich starke Wechselwirkung zwischen Metall und Bis(trimethylsilyl)acetylenligand vor. Diese bedingt eine veränderte Reaktivität dieser Hafnocene im Vergleich zu ihren leichteren Homologen, das heißt, die Freisetzung des Fragments $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Hf}\}$ (R = H, Me) ist auf diesem Weg nicht möglich. Einen alternativen Zugang zum freien Hafnocen bietet der Dibutylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}(n\text{Bu})_2]$ (**142**), der erstmals 2009 von Rosenthal *et al.* nach dem Vorbild des sogenannten Negishi Systems – bestehend aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$ und $n\text{BuLi}$ (vergleiche KAPITEL 3.5.3) – dargestellt und vollständig charakterisiert werden konnte.^[235-236] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}(n\text{Bu})_2]$ (**142**) spaltet durch Erhitzen auf 60 °C Butan und Buten ab und setzt so das reaktive Fragment $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}\}$ frei.

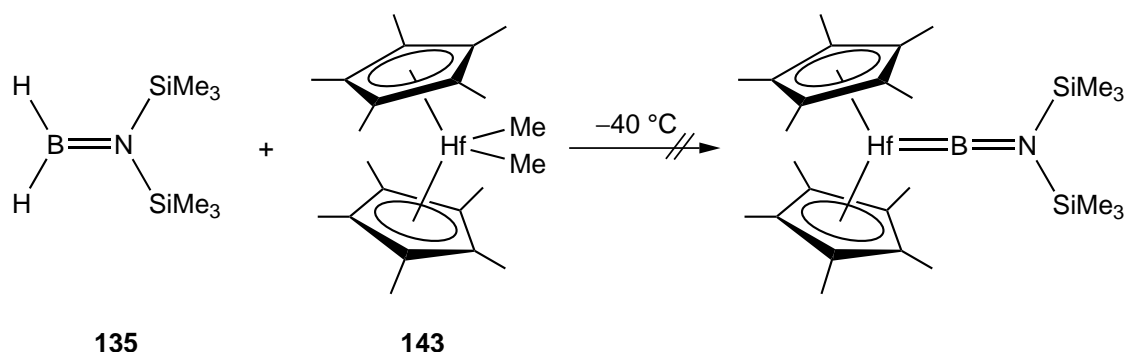


SCHEMA 43. Die Darstellung eines Hafniumborylenkomplexes aus **78** bzw. **79** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}(n\text{Bu})_2]$ **142** ist nicht gelungen.

Jeweils zwei Äquivalente $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) wurden mit **142** auf 65 °C erhitzt und die Reaktionen mittels NMR-Spektroskopie verfolgt (SCHEMA 43). Für die Umsetzung mit **78** konnten lediglich Eduktsignale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum sowie ^1H -NMR-Daten, die auf die Zersetzung von **142** hinweisen, detektiert werden. Wurde **79** als Edukt eingesetzt, wurden in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Signale zweier neuer borhaltiger Verbindungen beobachtet ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ $\delta = 75.9, 51.1$ ppm). Aufgrund der Ähnlichkeit der Verschiebung zu der von **138** war die Verbindung mit dem NMR-Signal bei $\delta = 75.9$ ppm von besonderem Interesse. Eine Isolierung dieser Verbindung gelang jedoch nicht (vgl. KAPITEL 3.4.5).

3.6.2 Umsetzung von $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{HfMe}_2]$ (**143**)

Analog zur in KAPITEL 3.4.4 dargestellten Reaktion von $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**135**) ($\delta = 46.7$ ppm, t, $J_{\text{BH}} = 118$ Hz) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiMe}_2]$ (**136**), sollte auch die Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvolleren $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{HfMe}_2]$ (**143**) durchgeführt werden.^[219-220] Um die Entstehung des dimethylierten Aminoborans $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\delta = 59.5$ ppm) zu verhindern, wurde **135** bei tieferen Temperaturen zu einer Lösung von **143** zugetropft (SCHEMA 44).



SCHEMA 44. Bei der Reaktion von **135** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{HfMe}_2]$ (**143**) entstand weder der gewünschte Hafniumborylenkomplex, noch das dimethylierte Aminoboran $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$.

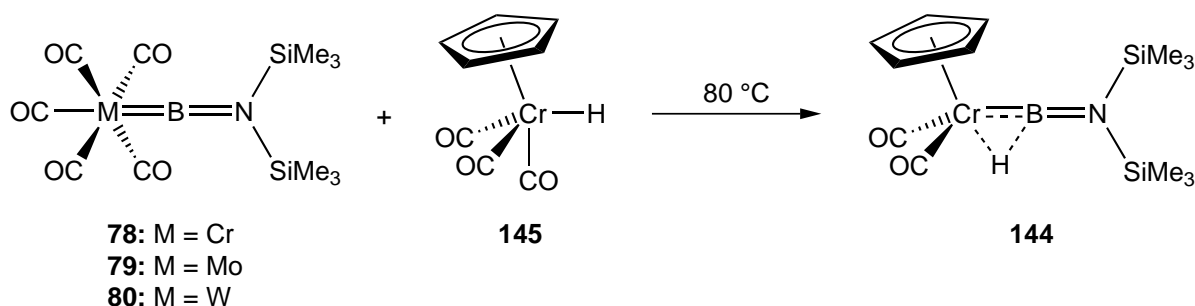
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lieferten weder Hinweise auf das Entstehen der Zielverbindung, noch auf die Bildung von $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$. Längere Reaktionszeiten und langsames Erwärmen führten lediglich zur Zersetzung der Edukte.

3.7 Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Chroms

3.7.1 Darstellung des Hydridoborylenkomplexes von Chrom $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Cr}(\mu\text{-H})\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**)

Trotz der zahlreichen Beispiele für neuartige Amino- und Metalloborylenkomplexe, die durch intermetallische Borylentransferreaktionen dargestellt werden können, ist es mit dieser Methode bisher nicht gelungen, einen Borylenliganden auf Übergangsmetalle mit einer höheren Oxidationszahl als +I zu übertragen. In der vorliegenden Arbeit konnten die Aminoborylenkomplexe $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) nun erfolgreich durch Umsetzung mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**145**)

transmetalliert werden (SCHEMA 45). Das Chromzentrum in **145** lag dabei in der formalen Oxidationsstufe +II vor.^[237-238]



SCHEMA 45. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Cr}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**) durch Transmetallierungsreaktionen von **78–80** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**145**).

Die Reaktionen lieferten in allen Fällen selektiv den Hydridoborylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Cr}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**). Die besten Ergebnisse wurden bei der Verwendung des Molybdänborylenkomplexes **79** als Edukt erzielt. **144** konnte als hellgrüner Feststoff in 24 % Ausbeute isoliert werden. Verbindung **79** zeigt auch in anderen Umsetzungen eine gegenüber dem Chrom- bzw. Wolframborylenkomplex **78** bzw. **80** erhöhte Reaktivität. Dies wird vermutlich durch eine leicht verringerte thermodynamische Stabilität von **79** hervorgerufen. Außerdem konnten die Umsetzungen sowohl durch Bestrahlen, als auch durch Erhitzen aktiviert werden. Aufgrund der photochemisch induzierten Dimerisierung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**145**) wurden aber nach ersten Vorversuchen ausschließlich thermische Reaktionsbedingungen gewählt.^[238]

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Cr}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**) weist mit $\delta = 70.7$ ppm gegenüber den Edukten (**78**: $\delta = 92.3$ ppm; **79**: $\delta = 89.7$ ppm; **80**: $\delta = 86.6$ ppm) eine Hochfeldverschiebung auf.^[139-140] Auch das breite ^1H -NMR-Signal des Hydridoliganden bei $\delta = -13.4$ ppm ist im Vergleich zu dem der Ausgangsverbindung (**145**: $\delta = -5.62$ ppm (br, 1H)) zu kleineren Frequenzen verschoben und liegt deutlich im hydridischen Bereich. Für die Cyclopentadienyl- bzw. Bis(trimethylsilyl)gruppen des Hydridoborylenkomplexes **144** werden Singulets bei $\delta = 4.44$ bzw. 0.23 ppm beobachtet, die sich zu 5 bzw. 18 Protonen integrieren lassen (**145**: $\delta = 4.24$ ppm (s, 5H, Cp); **79**: $\delta = 0.15$ ppm (s, 18H, SiMe₃)).^[140, 237-240] Weiterhin konnten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (**144**: $\delta = 239.2$ (s, CO), 85.5 (s, Cp), 2.7 ppm (s, SiMe₃)) erhalten werden. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen des Chromborylenedukts (**78**: $\delta = 218.0$ (s, CO)_{ax}, 217.6 (s, CO)_{eq}, 2.6

(s, SiMe₃) ppm) sowie mit denen des Cyclopentadienyl-substituierten Vanadiumborylenkomplexes (**94**: $\delta = 91.0$ (s, Cp), 2.2 (s, SiMe₃) ppm).^[139, 141] Die Multikern-NMR-Messungen liefern eindeutige Hinweise auf die Bildung eines terminalen, Hydrido-verbrückten Aminoborylenkomplexes.

IR-Daten für die Carbonylliganden (**144**: $\nu(\text{CO}) = 1955$ (s), 1868 cm⁻¹ (s)) wurden im Festkörper gemessen. Die Wellenzahlen liegen im für terminale Carbonylliganden erwarteten Bereich von 1850–2120 cm⁻¹.^[15] Im Vergleich zu den Schwingungsfrequenzen der Eduktverbindung (**145**: $\nu(\text{CO}) = 2018, 1934, 1908, 1888$ cm⁻¹) sind jene von **144** zu kleineren Werten verschoben.^[239] Wie einleitend erläutert, lassen sich Carbonylliganden als Sonde für die elektronische Umgebung am Metallzentrum nutzen.^[109-110] Durch die Abnahme der Wellenzahlen zeigen CO-Liganden die Veränderung am Zentralatom an, die durch den Austausch eines Carbonyl- gegen einen Borylenliganden, d. h. gegen einen besseren σ -Donor, eingetreten ist.

Aufgrund der geringen Stabilität der Verbindung **144** gelang trotz zahlreicher Versuche weder eine strukturelle noch eine elementaranalytische Charakterisierung. Auch die Eduktverbindung **145** zeigt eine gegenüber den schwereren Homologen (Mo, W) verringerte Stabilität und ist sowohl für thermisch- als auch lichtinduzierte Zersetzungsprozesse anfällig. Da aber alle spektroskopischen Analysemethoden übereinstimmend auf die Bildung von **144** hinwiesen und besonders durch den Vergleich der NMR-Daten mit denen der analogen Hydridoborylenkomplexe von Molybdän und Wolfram (siehe KAPITEL 3.8.1 bzw. 3.9.1), kann von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen werden.

Zusätzlich wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Jürgen Bauer DFT-Analysen angefertigt, die einen genaueren Einblick in die Bindungseigenschaften der {CrBH}-Einheit erlauben. Die Wiberg-Bindungsindices (WBI) ergeben Werte von 0.59 bzw. 0.29 für die B–H- bzw. Cr–H-Bindung.^[238] Damit ist die Borylen–Hydrido-Wechselwirkung deutlich größer als die Metall–Hydrido-Wechselwirkung. Der Wert von 0.29 ist sogar kleiner als man für terminale M–H-Bindungen erwarten würde.^[152]

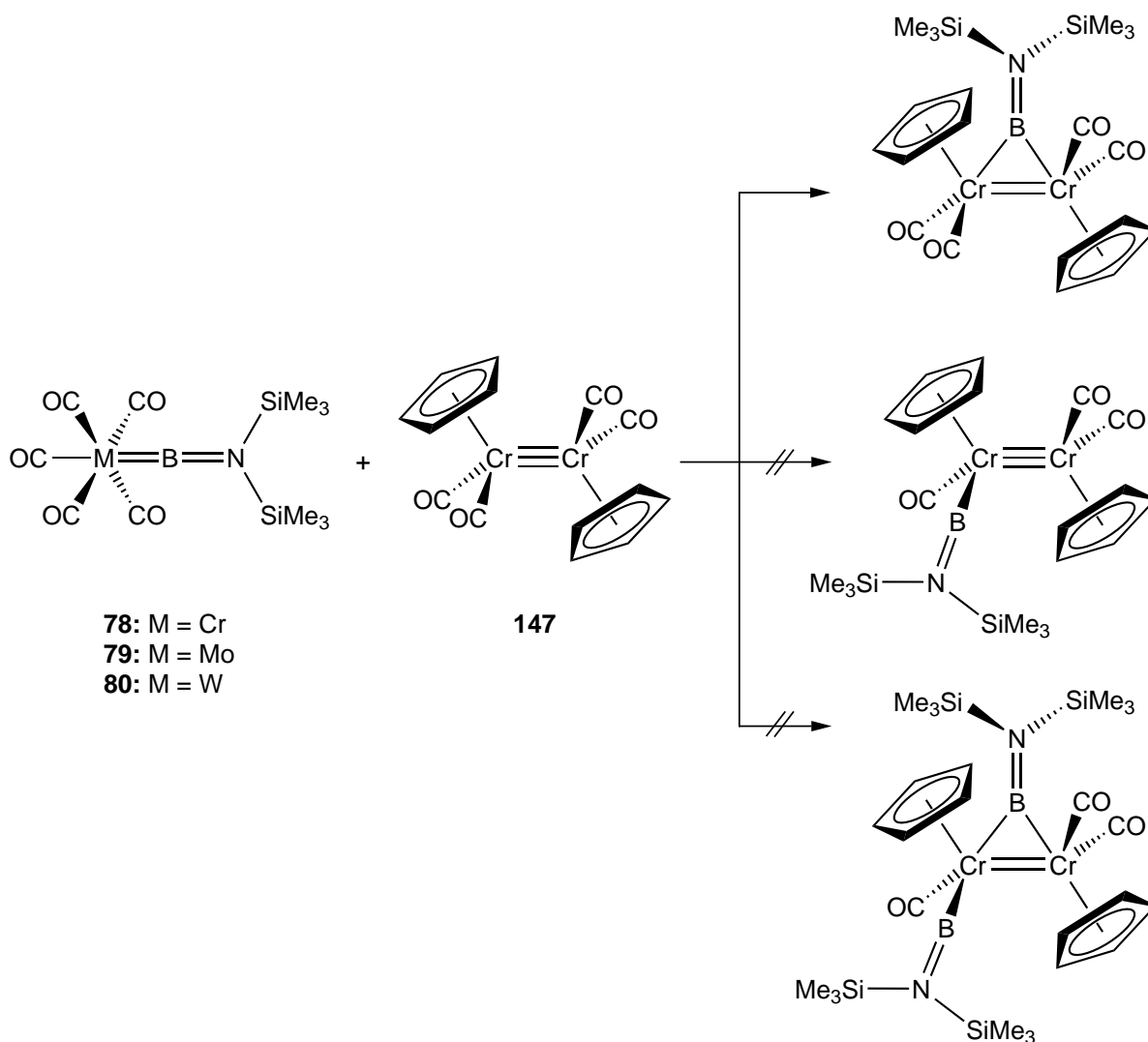
3.7.2 Untersuchung der Reaktivität von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) gegenüber $[\{(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_3\}_2]$ (**146**) bzw. $[\{(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2\}_2]$ (**147**)

Bei dem Dichromhexacarbonylkomplex $[\{(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_3\}_2]$ (**146**) handelt es sich um eine sehr reaktive Verbindung, die bereitwillig Spaltungsreaktionen der Cr–Cr-Bindung oder Reaktionen unter Austausch des Carbonylliganden eingeht. Beispielsweise entsteht durch die Umsetzung mit Triphenylphosphan schon unter milden Bedingungen selektiv die Verbindung $[\{(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2PPh_3\}_2]$.^[241] Erhitzen oder Photolysieren von **146** liefert den Dichromtetracarbonylkomplex $[\{(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2\}_2]$ (**147**).^[242] In dieser Verbindung liegt eine Cr≡Cr-Dreifachbindung vor. Auch ausgehend von **147** sind interessante Folgereaktionen möglich, zum Beispiel sind durch die Umsetzung mit Alkinen, Ph_2E_2 (E = S, Te) oder elementarem Arsen mehrfach verbrückte Komplexe zugänglich.^[242-244] Bei diesen Verbindungen ist die Metall–Metall-Mehrfachbindung entscheidend für die Reaktivität. Aber auch eine Substitution der verbleibenden Carbonylliganden ist weiterhin denkbar.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Chemoselektivität von thermischen sowie photolytischen Umsetzungen von **147** mit $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) überprüft (SCHEMA 46). Dabei war sowohl eine Reaktion unter Beteiligung der Metall–Metall-Mehrfachbindung, analog zur Synthese von Borirenverbindungen aus verschiedenen Kohlenstoff-Mehrfachbindungssystemen (KAPITEL 1.2.3.3), als auch der Austausch eines Carbonyl- gegen einen Borylenliganden vorstellbar. Am interessantesten wäre sicherlich der Fall, in dem die Boryleneinheit zu beiden reaktiven Zentren von **147** neue Bindungen ausbildet. Dies würde die Synthese eines Bis(borylen)komplexes erlauben, in dem zwei Aminoborylenliganden auf unterschiedliche Weise an ein Chromzentrum koordiniert sind.

Reaktionskontrollen mittels $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie ergaben für die Umsetzung von **79** mit **147** zwei neue Signale bei $\delta = 112$ ppm sowie 70.9 ppm. Dabei liegt das erste in einem für verbrückte Aminoborylenkomplexe typischen Verschiebungsbereich, wie der Vergleich mit bereits bekannten Verbindungen zeigt ($[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Co\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$ (**82**) ($^{11}B\{^1H\}$: $\delta = 103$ ppm; $[\{(\eta^5-C_5H_5)(OC)Co\}_2\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}]$ (**84**) ($^{11}B\{^1H\}$: $\delta = 106$ ppm)).^[142] Im Gegensatz dazu wurde das zweite Signal in einem für terminale Aminoborylenverbindungen zu

erwartenden Bereich detektiert (vgl. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**97**: R = H, M = Rh; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 75.0$ ppm; **98**: R = Me, M = Ir; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 67.0$ ppm)).^[156, 158]



SCHEMA 46. Durch Umsetzung von **78–80** mit **147** wurde überprüft, ob auf diese Weise neue Borylenkomplexe bzw. ein Bis(borylen)komplex synthetisierbar sind.

Weiterhin wurden in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsgemische die jeweiligen Eduktsignale (**78–80**) detektiert. Längere Reaktionszeiten führten nicht zu einer vollständigen Umsetzung, sondern zur stetigen Verringerung der Intensität des Signals bei $\delta = 112$ ppm.

Durch die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren konnte gezeigt werden, dass es sich bei der zweiten borhaltigen Verbindung ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 70.9$ ppm) um den bereits auf direktem Wege aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**145**) und **78–80** dargestellten Hydridoborylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Cr}(\mu\text{-H})\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**) (^1H : $\delta = 4.44$ (s, 5 H, Cp), 0.23

(s, 18 H, SiMe₃), -13.4 (s, 1 H) ppm) handelte. [238] Neben den chemischen Verschiebungen belegte auch ein ¹¹B-entkoppeltes ¹H-NMR-Experiment diesen Befund. Es wurde eine Verschmälerung des breiten hydridischen Signals beobachtet. Dies ist ein Hinweis für eine Bor–Wasserstoff-Wechselwirkung.

Das ¹¹B{¹H}-NMR-Signal bei $\delta = 112$ ppm wurde dem verbrückten Chromborylenkomplex [$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Cr}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$] zugeordnet (SCHEMA 46, oben). Diese postulierte Verbindung konnte trotz zahlreicher Aufarbeitungsversuche nicht aus den Reaktionsgemischen isoliert werden. Aufgrund dessen wurden in Kooperation mit Dr. Krzysztof Radacki quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Diese Untersuchungen ergaben, dass für die berechnete Geometrie der verbrückten Spezies [$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Cr}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$] ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche vorliegt (ABBILDUNG 9).

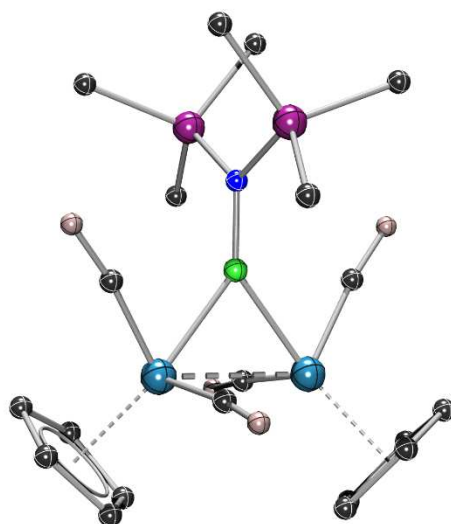


ABBILDUNG 9. Optimierte Struktur des verbrückten, homodinuklearen Chromborylenkomplexes [$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Cr}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$].

Die berechnete ¹¹B{¹H}-NMR-Verschiebung ist abhängig von den verwendeten Basissätzen und beträgt $\delta_{\text{cal}} = 115$ ppm bzw. $\delta_{\text{cal}} = 104$ ppm (für den Basissatz 6-311G(d,p) und Wachters+f bzw. für den Basissatz Def2-SVP). Dabei weist besonders der Wert bei $\delta_{\text{cal}} = 115$ ppm eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell erhaltenen Signal $\delta_{\text{exp}} = 112$ ppm auf. Die Rechnungen stützen also die Vermutung, dass [$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Cr}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$] entsteht. Allerdings sollte eine Interpretation solcher Daten stets vorsichtig erfolgen. In Komplexen mit Übergangsmetallen können berechnete und experimentelle Ergebnisse für ¹¹B{¹H}-NMR-Verschiebungen um bis zu

10 ppm voneinander abweichen, wie bereits veröffentlichte Beispiele belegen ($[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**), $\delta_{exp} = 92.3$ ppm, $\delta_{cal} = 85.4$ ppm).^[140]

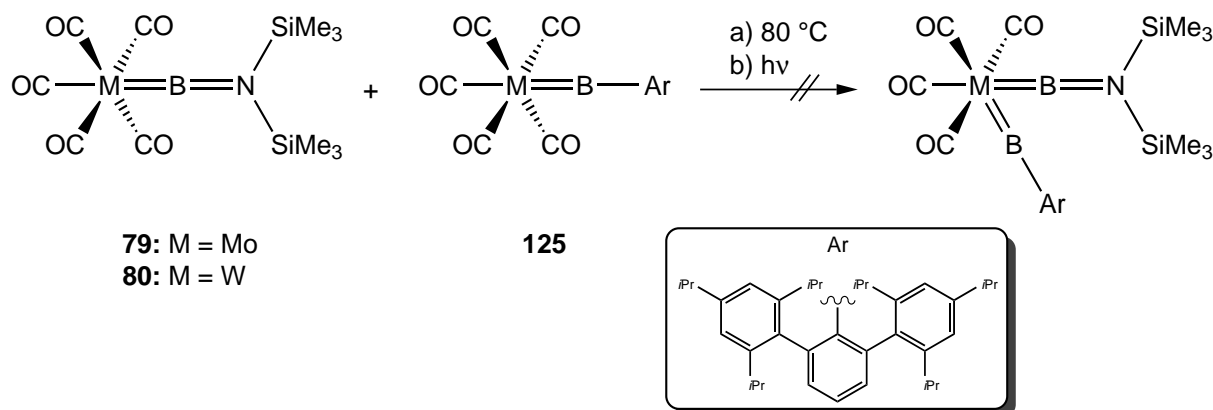
Ferner ergab die Bestimmung der Kohn-Sham-Orbitale (siehe ANHANG), dass das bindende HOMO maßgeblich an der Cr–B–Cr-Wechselwirkung beteiligt ist. Auch das HOMO–2 zeigt eine π -artige Wechselwirkung für den Cr–B–Cr-Dreiring. Eine NBO-Analyse (NBO = natürliches Bindungsorbital) ergab, dass die Cr–B-Bindung aus einem sp^2 -Orbital des Bors (15 %) und einem d-Orbital des Chroms (85 %) aufgebaut ist. Zwischen den beiden Chromatomen liegt eine ausgeglichene Bindung vor (je 50 %). Die WBI-Werte betragen 0.54 für Cr–B sowie 0.60 für Cr–Cr.

Des Weiteren wurde die Reaktivität von **79** gegenüber dem Dichromhexacarbonylkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$ (**146**) untersucht (nicht abgebildet). Einerseits sollte durch Erhitzen bzw. Bestrahlen von Lösungen des Aminoborylenkomplexes und **146** überprüft werden, ob ein Carbonyl-Borylen-Austausch möglich ist. Andererseits sollte dadurch die Verbindung $[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2]_2$ (**147**) *in situ* erzeugt und direkt mit einem Überschuss an **79** umgesetzt werden, um auf diese Weise eventuell die Reaktion zu beschleunigen. Bei beiden Umsetzungen konnte jedoch in den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren keine Reaktion beobachtet werden.

3.7.3 Versuche zur Darstellung eines Bis(borylen)komplexes aus $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**: M = Mo; **80**: M = W) und $[(OC)_5Cr=BAr]$ (**125**: Ar = 2,6-(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃)

An Bis(borylen)komplexen besteht ein großes Forschungsinteresse, da man sich von diesen neue Erkenntnisse über die M–B-Bindungssituation sowie über eventuelle Wechselwirkungen zwischen zwei Boryleneinheiten, die an dasselbe Metallzentrum gebunden sind, erhofft. Daher wurde versucht, die Borylentransferreaktion auf Substrate anzuwenden, die bereits einen Borylenliganden tragen.

Bei $[(OC)_5Cr=BAr]$ (**125**: Ar = 2,6-(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃) handelt es sich um einen sterisch sehr anspruchsvollen Arylborylenkomplex. Durch Umsetzung mit **79** bzw. **80** sollte einer der Carbonylliganden von **125** durch die Aminoboryleneinheit substituiert und auf diese Weise die Verbindung $[(OC)_4Cr\{=BAr\}\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ synthetisiert werden (SCHEMA 47).



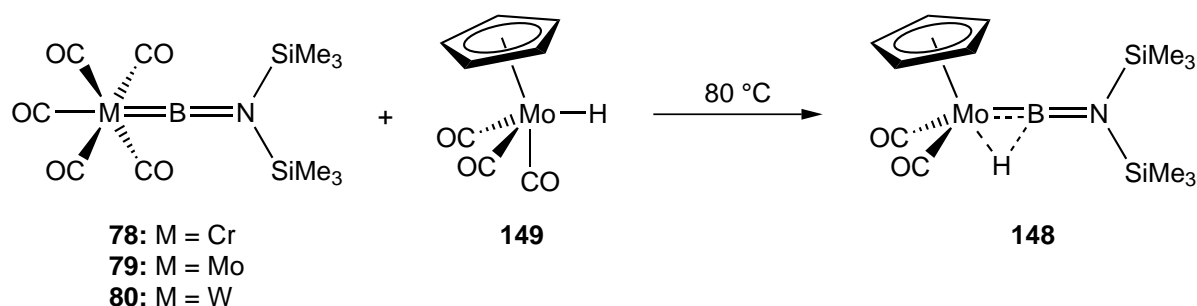
SCHEMA 47. Durch Umsetzung von **79** bzw. **80** mit **125** entstand nicht der gewünschte Bis(borylen)komplex $[(OC)_4Cr\{=BAr\}\{=BN(SiMe_3)_2\}]$.

Weder photolytische noch thermische Reaktionsbedingungen führten jedoch zur Bildung des erzielten Bis(borylen)komplexes. In den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden ausschließlich die Signale der Eduktverbindungen (**79**: $\delta = 89.7$ ppm; **80**: $\delta = 86.6$ ppm; **125**: $\delta = 150$ ppm;) detektiert.^[139-140, 245]

3.8 Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Molybdäns

3.8.1 Darstellung des Hydridoborylenkomplexes von Molybdän $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mo(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**148**)

Analog zu dem in KAPITEL 3.7.1 dargestellten Hydridoborylenkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Cr(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**144**) sollte die Synthese und Charakterisierung von $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mo(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**148**) erfolgen. Dazu wurden jeweils äquimolare Mengen von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) und $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(H)(CO)_3]$ (**149**) in C_6D_6 oder Toluol gelöst und erhitzt, wobei die Lösungen sich tiefrot verfärbten (SCHEMA 48).^[237] Der Molybdänborylenkomplex **79** erwies sich auch in diesem Fall als die am besten geeignete Ausgangsverbindung. Nach Aufarbeitung durch Filtration und Extraktion wurde **148** als gelber, kristalliner Feststoff in 52 % Ausbeute erhalten und wurde durch Multikern-NMR-Spektroskopie, IR-Daten und eine Elementaranalyse charakterisiert.^[238]



SCHEMA 48. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**) durch Transmetallierungsreaktionen von **78–80** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**149**).

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**) wird bei $\delta = 74.4$ ppm detektiert, liegt also im Vergleich zu den Edukten (**78**: $\delta = 92.3$ ppm; **79**: $\delta = 89.7$ ppm; **80**: $\delta = 86.6$ ppm) bei niedrigeren Frequenzen.^[139-140] Die ^1H -NMR-Verschiebungen (**148**: $\delta = 4.96$ (s, 5H, C_5H_5), 0.23 (s, 18H, SiMe_3), -10.3 ppm (br, 1H, MoHB)) weisen sowohl zu denen der Edukte (**149**: $\delta = 4.54$ (s, 5H, C_5H_5), -5.48 ppm (br, 1H); **79**: $\delta = 0.15$ ppm (s, 18H, SiMe_3)), besonders aber zu den für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Cr}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**) erhaltenen NMR-Daten eine große Ähnlichkeit auf.^[237-238, 246] Die IR-Schwingungen der Carbonylliganden von **148** wurden im Festkörper aufgenommen und werden bei $\nu = 1928$ (s, CO) und 1841 (s, CO) cm^{-1} beobachtet. Der Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen der Eduktverbindung (**149**: $\nu(\text{CO}) = 2027, 2020, 1940, 1904$ cm^{-1}) zeigt, dass die Wellenzahlen nach der Substitution eines Carbonyl- durch einen Borylenliganden zu kleineren Werten verschoben sind.^[239] Dies lässt den Schluss zu, dass in **148** im Vergleich zu **149** eine erhöhte Elektronendichte am Molybdänzentrum vorliegt.

Des Weiteren konnten durch Umkristallisieren aus Pentan bei -30 °C geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (ABBILDUNG 10, TABELLE 1). Verbindung **148** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.

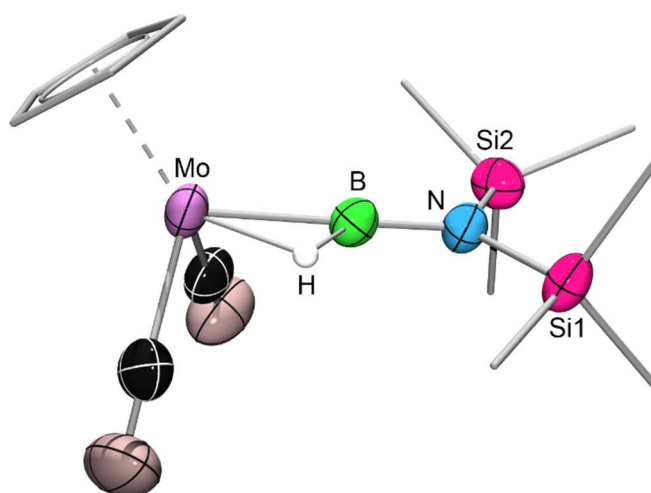


ABBILDUNG 10. Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht-hydridische Wasserstoffatome nicht und Cyclopentadienyl- sowie Bis(trimethylsilyl)gruppen vereinfacht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 1 aufgeführt.

Basierend auf den vorliegenden Röntgenstrukturdaten war es möglich, den Hydridoliganden frei zu verfeinern und eindeutig als verbrückend koordiniert zu bestimmen. Anhand der B–H-Bindungslänge (1.33(3) Å) kann eine deutliche Wechselwirkung des Hydrido- mit dem Borylenliganden festgestellt werden. Demzufolge kann die hydridoverbrückte Boryleneinheit als {HBR}-Ligand (R = N(SiMe₃)₂) aufgefasst werden. Weitere Systeme mit {HBR}-Einheiten wie etwa ein von Esteruelas *et al.* veröffentlichter Boriniumkomplex oder Sabo-Etiennes unsymmetrische σ -(Bis)borankomplexe weisen ähnliche B–H-Distanzen auf (Boriniumkomplex: 1.32(5) Å; σ -Borankomplex: 1.17(2) Å, 1.22(6) Å).^[247-248]

Bemerkenswerterweise ist der Mo–B-Abstand im Vergleich zu den M–B-Abständen der Aminoborylenedukte um etwa 7 % verkürzt (**148**: 2.020(3) Å; **79**: 2.152(2) Å; **80**: 2.151(7) Å). Des Weiteren wirkt die Hydridobrücke sich nicht auf die für terminale Aminoborylenkomplexe typische Linearität der Mo–B–N-Bindung aus (**148**: 177.0(2)^o^[238]; **78**: Cr–B–N 177.4(4)^o^[140]; **98**: Ir–B–N 175.9(3)^o^[156]). Diese Befunde sind angesichts des verringerten Borylencharakters des Liganden und der erhöhten Koordinationszahl am Bor erstaunlich. Die Linearität der {HBR}-Einheit findet sich in den Boriniumkomplexen von Esteruelas *et al.* wieder.^[247] Die übrigen strukturellen Parameter von **148** zeigten keine Auffälligkeiten.

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°), WBI-Werte, Elementaranalyse und IR-Schwingungen (im Festkörper) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**).^[238]

		148
Bindungslängen [Å] und -winkel [°]	Mo–B	2.020(3)
	Mo–H	1.71(3)
	B–H	1.33(3)
	B–N	1.377(3)
	Mo–B–N	177.0(2)
	B–Mo–H	41.0(1)
WBI	Mo–H	0.33
	B–H	0.54
Elementar- analyse [%]	ber.	C 40.11 H 6.21 N 3.60
	exp.	C 39.32 H 6.29 N 3.36
IR- Daten [cm ⁻¹]	ν (CO)	1928, 1841

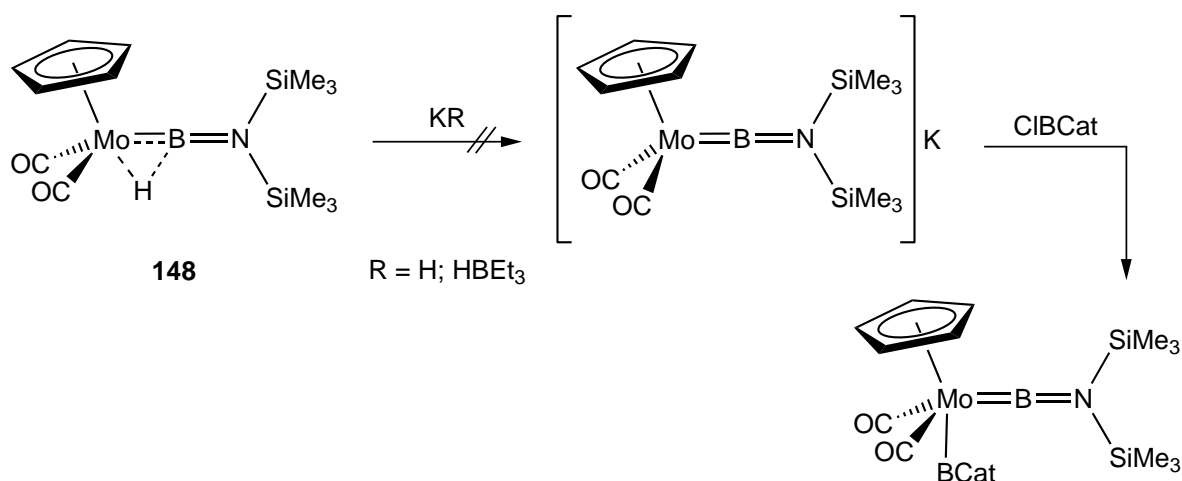
Zusätzlich zu den spektroskopischen und strukturellen Untersuchungen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, die die Wechselwirkungen innerhalb des {MoBH}-Fragments genauer erklären sollten (TABELLE 1). Die Ergebnisse für die WBI belegen eine deutlich stärkere B–H- als Mo–H-Wechselwirkung. Damit ähneln die WBI-Werte innerhalb des {MoBH}-Dreiecks denen von dinuklearen Komplexen mit verbrückenden σ -(Halo)borylliganden (vgl. Mn–H 0.26–0.28 und B–H 0.58–0.62).^[249] Darüber hinaus ist der WBI-Wert für die Molybdän–Hydrido-Bindung kleiner als für terminale Hydridliganden erwartet.^[152]

3.8.2 Untersuchungen zur Reaktivität des Hydridoborylenkomplexes von Molybdän $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**)

Bereits 1955 stellten Fischer *et al.* fest, dass die Hydridokomplexe der Gruppe 6 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**145**: M = Cr; **149**: M = Mo; **153**: M = W) erstaunlicherweise sauer reagieren. In wässrig-alkalischen Lösungsmitteln, z. B. in Natronlauge, bildet sich

aus **145** die anionische Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$.^[250] Braunschweig *et al.* gelang 2010 die strukturelle Charakterisierung des Molybdänvertreter $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ nach Umsetzung von **149** mit Kaliumhydrid.^[251] Der anionische Komplex reagiert mit dem Dihalogenidboran(4) $\text{Br}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ weiter zum Molybdänborylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Br}\}]$.^[252] Borylkomplexe des Molybdäns sind extrem selten, in der Literatur findet sich nur ein weiteres Beispiel.^[253]

Analog dazu wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**) zum einen mit Kaliumhydrid, zum anderen nach einer allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von Carbonylmetallaten mit Superhydrid (KET_3BH) umgesetzt (SCHEMA 49).^[254] Auf diese Weise sollte der anionische Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]^-$ synthetisiert werden. Dieser sollte schließlich in einer Salzeliminierungsreaktion mit Chlorcatecholoboran ClBCat einen Komplex bilden, in dem sowohl ein Borylen-, als auch ein Borylligand an das Molybdänzentrum gebunden ist.



SCHEMA 49. Die Darstellung eines Anions aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**) sowie die anschließende Umsetzung mit ClBCat war nicht möglich.

Laut $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen fand keine Reaktion zwischen **148** und KH statt. Die Umsetzungen mit KET_3BH wurden in verschiedenen Lösungsmitteln (THF, Hexan, Benzol) und bei verschiedenen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$, RT) durchgeführt, in allen Fällen konnte lediglich die Zersetzung von **148** festgestellt werden.

Des Weiteren wurde versucht, die elektronischen Eigenschaften von **148** durch den Austausch eines Carbonyl- gegen einen Phosphanliganden zu verändern. Dazu wurde

Auch die erhaltenen ^1H -NMR-Daten konnten dem in KAPITEL 3.8.1 dargestellten Hydridoborylenkomplex **148** ($\delta = 4.96$ (s, 5H, C_5H_5), 0.23 (s, 18H, SiMe_3), -10.3 ppm (br, 1H, MoHB)) zugeordnet werden.^[238]

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten weiterer Produkte (analog zu SCHEMA 46), genauer Signale, die für den verbrückten Molybdänborylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mo}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ sprechen, wurden nur bei manchen Reaktionskontrollen erhalten. Ein Signal mit geringer Intensität bei $\delta_{\text{exp}} = 105$ ppm wurde beobachtet, bei längeren Reaktionszeiten konnte dieses jedoch nicht mehr detektiert werden.

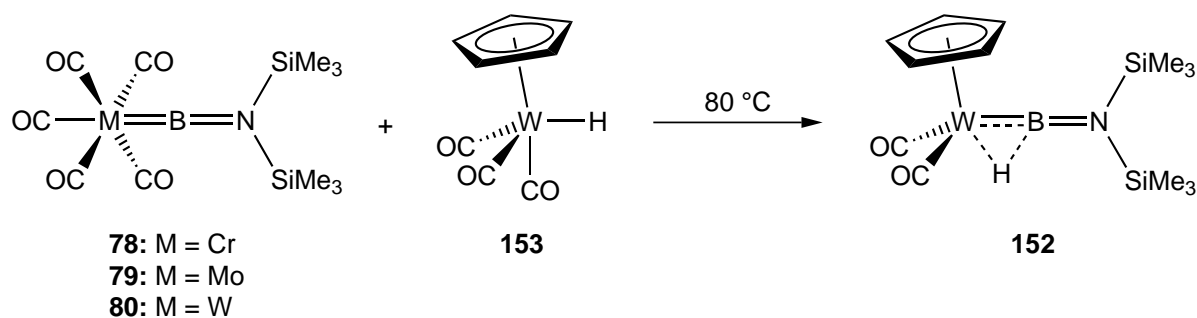
Quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/Def2-SVP Niveau, wie sie auch schon für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mo}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ durchgeführt worden waren, sagen eine chemische Verschiebung von $\delta_{\text{cal}} = 101$ ppm voraus. Die Analyse der lokalisierten 2c2e-Orbitale auf Basis der NBO-Theorie zeigte, dass die Mo–B-Wechselwirkung als eine Kombination aus einem Bor-zentrierten sp^2 -Hybridorbital (35 %) und einem d-Orbital von Molybdän (65 %) zu beschreiben ist. Außerdem konnten WBI-Werte von 0.61 für die Mo–B- und 0.63 für Mo–Mo-Wechselwirkung erhalten werden. Diese Ergebnisse sprechen für stärkere Interaktionen im berechneten Mo–B–Mo-Dreiring als in dem des analogen Chromvertreterers.

3.9 Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Wolframs

3.9.1 Darstellung des Hydridoborylenkomplexes von Wolfram $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**)

Nach erfolgreicher Synthese des Chrom- bzw. Molybdänvertreterers der Hydridoborylenkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Cr}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**) sollten auch Versuche zur Darstellung des Wolframalogons $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**) unternommen werden. Lösungen von äquimolaren Mengen des entsprechenden Aminoborylenkomplexes $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**153**) in Benzol zeigten nach ca. 4 h Erhitzen die schon bei der Synthese von **148** festgestellte dunkelrote Verfärbung (SCHEMA 51).^[237] Die Reaktionsgemische wurden durch Filtrieren und Extrahieren aufgearbeitet und ergaben **152** als farblosen, kristallinen Feststoff in 41 % Ausbeute. Multikern-NMR-spektro-

skopische Daten, IR-Messungen und eine Elementaranalyse bestätigten das Vorliegen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**).^[238]



SCHEMA 51. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**) durch Transmetallierung von **78–80** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**153**).

Die für **152** ermittelten ^1H -NMR-Verschiebungen bei $\delta = 4.90$ (s, 5H, C_5H_5), 0.25 (s, 18H, SiMe_3) und -10.8 ppm (br, 1H, WHB) zeigen eine sehr große Ähnlichkeit mit denen der leichteren Homologen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**: M = Cr; **148**: M = Mo). Die bei den bereits vorgestellten Hydridoborylenkomplexen beobachtete Hochfeldverschiebung des jeweiligen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals dagegen ist im Fall des Wolframvertreterers nicht so deutlich ausgeprägt. Der Wert von **152** bei $\delta = 81.6$ ppm ist eher mit der Verschiebung des Wolframborylenedukts (**80**: $\delta = 86.6$ ppm; **144**: $\delta = 70.7$ ppm; **148**: $\delta = 74.4$ ppm) vergleichbar. In einem ^{11}B -entkoppelten ^1H -NMR-Experiment konnte eine deutliche Verschmälerung des Signals für den Hydridliganden beobachtet werden, wodurch die Wechselwirkung zwischen Bor und Wasserstoff belegt werden konnte.

Die in Hexan aufgenommenen IR-Schwingungen von **152** bei $\nu = 1957$ (s, CO) bzw. 1878 (s, CO) cm^{-1} liegen im für terminale Carbonylliganden typischen Wellenzahlenbereich von 1850–2120 cm^{-1} und im Vergleich zum Edukt **153** bei kleineren Werten.^[15, 239] Auch dieser Befund zeigt die veränderte elektronische Situation nach erfolgter Borylentrametallierung an.

Des Weiteren konnten nach Umkristallisation aus -30 °C kaltem Pentan für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Verbindung **152** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Auch in diesem Fall konnte der Hydridoligand frei verfeinert werden. Die erhaltenen Strukturdaten bestätigten den zu **148** isostrukturellen Aufbau des Hydridoborylenkomplexes von Wolfram (ABBILDUNG 11, TABELLE 2).

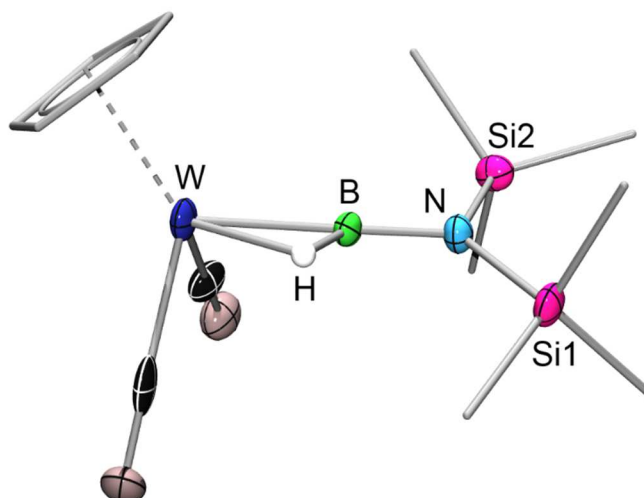


ABBILDUNG 11. Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht-hydridische Wasserstoffatome nicht und Cyclopentadienyl- sowie Bis(trimethylsilyl)gruppen vereinfacht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 2 aufgeführt.

Das Ergebnis der Strukturanalyse bestätigt den bereits für **148** erhaltenen Befund, insbesondere in Bezug auf die Interaktion des Hydrido- mit dem Borylenliganden. Auch in Komplex **152** liegen signifikante Wechselwirkungen vor, die eine Betrachtung der beiden Liganden als {HBR}-Einheit zulassen. So liegt die B–H-Bindungslänge mit 1.29(9) Å in derselben Größenordnung wie die der in KAPITEL 3.8.2 beschriebenen {HBR}-Systeme (Boriniumkomplex: 1.32(5) Å; σ -Borankomplex: 1.17(2) Å, 1.22(6) Å; **148**: (1.33(3) Å)).^[238, 247-248] Außerdem lässt sich auch in diesem Fall trotz verringertem Borylenligandencharakter und erhöhter Koordinationszahl des Boratoms keine Abwinklung der W–B–N-Achse feststellen (**152**: 177.3(8)^o^[238]; **78**: Cr–B–N 177.4(4)^o^[140]; **98**: Ir–B–N 175.9(3)^o^[156]). Und schließlich zeigt die W–B-Bindungslänge des Hydridoborylenkomplexes mit 2.025(9) Å die schon für **148** erfasste Verkürzung um ca. 7 % gegenüber den M–B-Abständen der Aminoborylenkomplexe (**79**: 2.152(2) Å; **80**: 2.151(7) Å).^[139-140]

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°), WBI-Werte Elementaranalyse und IR-Schwingungen (in Hexan) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**).^[238]

152		
Bindungslängen [Å] und -winkel [°]	W–B	2.025(9)
	W–H	1.76(9)
	B–H	1.29(9)
	B–N	1.391(11)
	W–B–N	177.3(8)
	B–W–H	39.0(3)
WBI	W–H	0.36
	B–H	0.51
Elementar- analyse [%]	ber.	C 32.72 H 5.07 N 2.94
	exp.	C 32.81 H 5.32 N 2.67
IR- Daten [cm ⁻¹]	ν (CO)	1957, 1878

Auch für **152** wurden DFT-Rechnungen angefertigt, um die Eigenschaften der {WBH}-Einheit im Detail zu klären (TABELLE 2). Die erhaltenen WBI-Werte bestätigen die anhand der strukturellen Daten getroffenen Aussagen bezüglich der B–H- bzw. W–H-Bindungen. Die Borylen–Hydrido-Wechselwirkungen sind größer als die zwischen Metall und Hydridoligand. Analog zu **148** sind auch die WBI-Werte innerhalb des {WBH}-Dreiecks in der gleichen Größenordnung wie die von dinuklearen Komplexen mit verbrückenden σ -(Halo)borylliganden (vgl. Mn–H 0.26–0.28 und B–H 0.58–0.62).^[249]

3.9.2 Untersuchungen zur Reaktivität des Hydridoborylenkomplexes von Wolfram $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**)

In KAPITEL 3.8.2 wurden das Verhalten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**) gegenüber verschiedener Reagenzien untersucht, in diesem Kapitel sollte überprüft werden, ob das schwerere Wolframalogon **152** eine andere Reaktivität aufweist.

Dazu wurde zunächst aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**153**) und PCy_3 der elektronenreichere Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{H})(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$ synthetisiert.^[257] Eine anschließende Umsetzung unter thermischen Bedingungen mit **79** lieferte keine $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale einer neuen borhaltigen Verbindung.

Die Darstellung der zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**: $\text{M} = \text{Cr}$; **148**: $\text{M} = \text{Mo}$; **152**: $\text{M} = \text{W}$) analogen Boridoverbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})(\mu_2\text{-B})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) erfolgt ebenfalls ausgehend von den Gruppe-6-Hydridokomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**149**: $\text{M} = \text{Mo}$; **153**: $\text{M} = \text{W}$) sowie $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\mu_2\text{-B}\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**112**). $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})(\mu_2\text{-B})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) bilden durch die Reaktion mit einem bzw. zwei Äquivalenten an $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**16**) neuartige tri- bzw. tetranukleare Boridokomplexe. Dabei wird die jeweilige B–H-Bindung gespalten und der Hydridoligand ist verbrückend zwischen zwei Metallzentren ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ sowie Pt) koordiniert.^[238]

Auf gleiche Weise wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**) mit einem Äquivalent bzw. einem Überschuss an **16** umgesetzt. Die Bildung einer neuen Verbindung konnte in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - sowie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nicht beobachtet werden.

3.9.3 Untersuchung der Reaktivität von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: $\text{M} = \text{Cr}$; **79**: $\text{M} = \text{Mo}$; **80**: $\text{M} = \text{W}$) gegenüber $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\}_2]$ (**154**) bzw. $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2\}_2]$ (**155**)

Wie bereits für die Chrom- bzw. Molybdänanaloga beschrieben (KAPITEL 3.7.2 bzw. 3.8.3) sollten auch die Wolframdimere $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\}_2]$ (**154**) bzw. $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2\}_2]$ (**155**) mit den Aminoborylenkomplexen **78–80** umgesetzt werden.

dissoziationsenergien in M–C-Verbindungen für die schwereren Homologen einer Nebengruppe.^[258] Interessanterweise wurde auch in dieser Veröffentlichung beobachtet, dass die Werte für Molybdän- und Wolframkomplexe zwar auf stärkere Bindungen hinweisen als die für die entsprechenden Chromkomplexe. Trotzdem erwiesen sich die Chromkomplexe als thermisch stabiler. Unter Berücksichtigung dieser Resultate könnte man insgesamt folgern, dass die theoretischen Ergebnisse eine zunehmende Wechselwirkung für $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{M}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ($\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$) vorhersagen. Unter den experimentellen Bedingungen sind diese Verbindungen jedoch nicht thermisch stabil.

3.10 Versuche zur Darstellung eines Bis(borylen)komplexes des Mangans

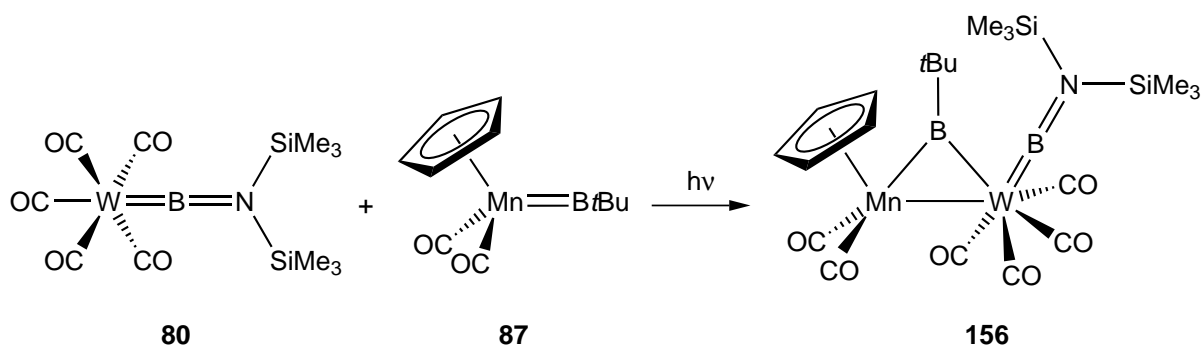
3.10.1 Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{BtBu}]$ (**87**)

Ähnlich zu den in KAPITEL 3.7.3 beschriebenen Umsetzungen wurden Versuche zur Synthese eines Bis(borylen)komplexes ausgehend von der Manganborylenverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{BtBu}]$ (**87**) ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 144$ ppm) durchgeführt. **87** trägt bereits einen Alkyborylenliganden, zusätzlich sollte eines der Carbonyle durch einen Aminoborylenliganden ausgetauscht werden.

Die zweite Reaktion, die bei der Umsetzung mit $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) auftreten könnte, ist die Übertragung des Alkyborylenmanganfragments unter Bildung eines heterodinuklear verbrückten Bis(borylen)komplexes. Bereits 2007 konnte gezeigt werden, dass **87** mit Cymantren $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3\}]$ unter Abspaltung eines Carbonylliganden den homodinuklear verbrückten Manganborylenkomplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BtBu})]$ (**85**: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 170$ ppm) bildet.^[259] Vor kurzem wurde diese Reaktivität zur Synthese neuer heterodinuklear verbrückter Alkyborylenkomplexe genutzt, indem **87** mit $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{CO})_2]$ (R = H, Me) umgesetzt wurde.^[184, 260] Zunächst wurden Lösungen von äquimolaren Mengen an **87** sowie des jeweiligen Aminoborylenedukts **78–80** in C_6D_6 bestrahlt. Bei den Umsetzungen mit **78** bzw. **79**

kam es laut NMR-Spektroskopie nicht zur Entstehung neuer Verbindungen. Es konnten ausschließlich die Signale der Edukte detektiert werden.

Im Fall des Wolframborylenkomplexes **80** wurden nach Photolyse für 3 h neue Signale in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR- ($\delta = 166$ ppm, 88.2 ppm) und ^1H -NMR-Spektren ($\delta = 4.31$ (s, 5H, C_5H_5), 1.50 (s, 9H, *t*Bu), 0.26 (s, 18H, SiMe_3) beobachtet. Nach Vergleich dieser Signale mit denen von bereits vollständig charakterisierten, heterodinuklear verbrückten Alkylborylenkomplexen, wie z. B. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2](\mu\text{-BtBu})\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\}$ ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 173$ ppm; ^1H : $\delta = 4.78$ (s, 6H, C_6H_6), 4.40 (s, 5H, C_5H_5), 1.42 (s, 9H, *t*Bu)), wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2](\mu\text{-BtBu})\{(\text{OC})_4\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**156**) als Produkt dieser Umsetzung postuliert (SCHEMA 53).^[260] Sowohl die chemischen Verschiebungen, als auch die relativen Intensitäten der erhaltenen Signale weisen auf die Entstehung einer derartigen, neuen Bis(borylen)verbindung hin.



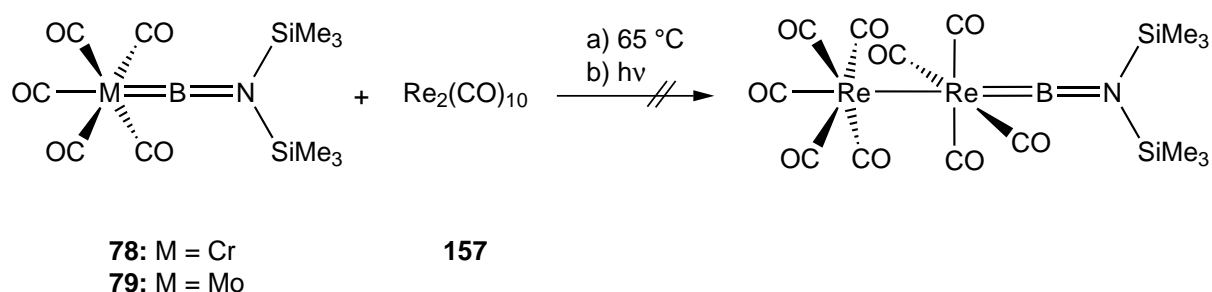
SCHEMA 53. Für die Reaktion von **80** und **87** wird der Bis(borylen)komplex **156**, der einen verbrückenden Alkyl- sowie einen terminalen Aminoborylenliganden trägt, als Produkt postuliert.

Die spektroskopischen Messungen ergaben aber auch, dass beide Edukte weiterhin in den Reaktionsgemischen vorlagen (**80**: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 86.6$ ppm; ^1H : $\delta = 0.13$ (s, 18H, SiMe_3); **87**: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 144$ ppm; ^1H : $\delta = 4.26$ (s, 5H, C_5H_5), 0.96 (s, 9H, *t*Bu)).^[139, 143] Eine Verlängerung der Reaktionszeiten bewirkte nicht die Bildung von **156** als Hauptprodukt, sondern die Entstehung von größeren Mengen an Cymantren (^1H : $\delta = 3.87$ (s, 5H, C_5H_5)).^[261] Aufgrund dessen wurde **87** in weiteren Umsetzungen im Überschuss eingesetzt, doch auch diese veränderte Reaktionsführung konnte die Reaktion zu **156** nicht vervollständigen. Aufgrund des sehr ähnlichen Löslichkeitsverhaltens der Edukt- und Produktverbindungen konnte **156** nicht durch Extraktionen und Filtrationen aus den Gemischen isoliert werden. Auch Sublimations- sowie fraktionierende Kristallisationsversuche blieben ohne Erfolg.

3.11 Versuche zur Darstellung eines Aminoborylenkomplexes des Rheniums

3.11.1 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[Re_2(CO)_{10}]$ (**157**)

Durch Umsetzung der Aminoborylenkomplexe **78** bzw. **79** mit sehr carbonylreichen Übergangsmetallverbindungen, wie beispielsweise $[Re_2(CO)_{10}]$ (**157**), sollte überprüft werden, ob diese für die Übertragung einer oder mehrerer Borylenliganden geeignet sind.



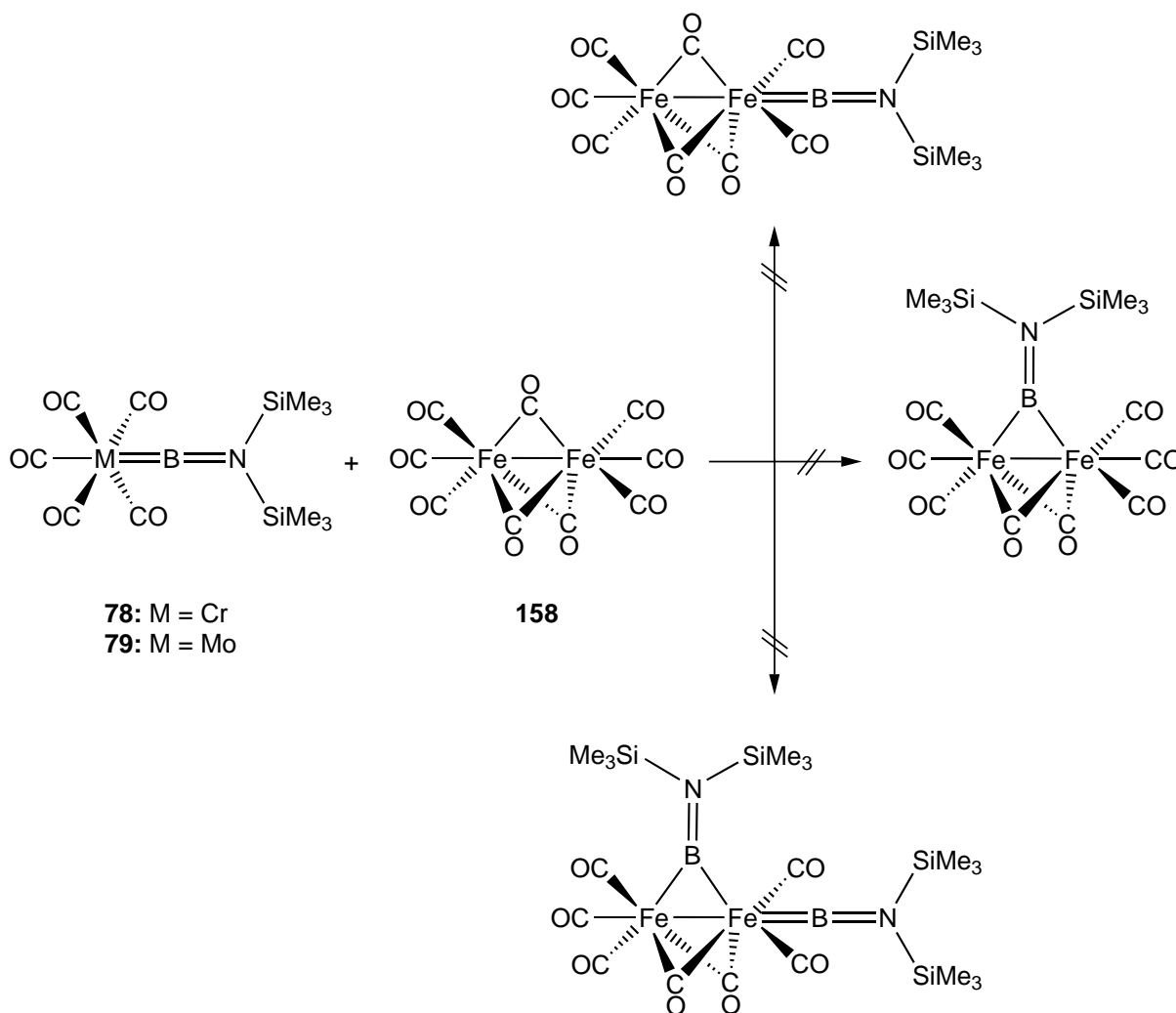
SCHEMA 54. Die Darstellung eines Rheniumborylenkomplexes aus **78** bzw. **79** mit $[Re_2(CO)_{10}]$ (**157**) ist weder unter thermischen noch unter photolytischen Bedingungen gelungen.

Dazu wurden Lösungen von **157** in C_6D_6 mit äquimolaren Mengen an **78** bzw. **79** auf $65\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt oder bestrahlt (SCHEMA 54). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsgemische ergaben keine neuen borhaltigen Verbindungen. In den ^1H -NMR-Spektren wurde neben den Eduktsignalen (**78**: $\delta = 0.14$ (s, 18H, SiMe_3); **79**: $\delta = 0.15$ ppm (s, 18H, SiMe_3)) auch ein neues Singulett im Verschiebungsbereich der Trimethylsilylgruppen bei $\delta = 0.12$ ppm detektiert.^[139-140] Nach Aufarbeitungsversuchen durch Extraktion und Filtration sowie Kristallisationsversuchen konnte keine neuartige Verbindung isoliert werden.

3.12 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Eisens

3.12.1 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[Fe_2(CO)_9]$ (**158**)

In $[Fe_2(CO)_9]$ (**158**) ist jedes Eisenatom mit drei terminalen Carbonylliganden koordiniert. Zusätzlich werden die beiden Metallzentren von drei weiteren Carbonylliganden verbrückt.^[15] Damit hat **158** das Potenzial, durch Transmetallierung der Aminoborylenkomplexe **78** bzw. **79** einen terminalen oder verbrückten Eisenborylenkomplex zu bilden. Außerdem ist die Entstehung eines Bis(borylen)-komplexes des Eisens – eventuell sogar mit zwei unterschiedlich gebundenen Aminoboryleneinheiten – denkbar.



SCHEMA 55. Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Eisens, ausgehend von **78** bzw. **79** und $[Fe_2(CO)_9]$ **158** waren nicht erfolgreich.

Die in Benzol nur teilweise lösliche Verbindung **158** wurde mit Hilfe eines Ultraschallbads möglichst fein suspendiert und bei Raumtemperatur mit äquimolaren Mengen von **78** bzw. **79** umgesetzt (SCHEMA 55). Eine Aktivierung durch Erhitzen bzw. Bestrahlen sowie der Einsatz polarer Lösungsmittel wurde vermieden, da **158** sich ab 60 °C bzw. unter Einfluss von THF oder Chlorwasserstoffen zersetzt. Bestrahlen könnte die Bildung der Clusterverbindung $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ begünstigen.^[2]

Die Untersuchung der Reaktionsgemische mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ergab drei neue borhaltige Verbindungen mit Signalen bei $\delta = 114$, 99.3 und 24.7 ppm. Dabei wurden die Verschiebungen bei $\delta = 114$ und 99.3 ppm im Vergleich zu den Edukten bei höheren Frequenzen beobachtet. Sie liegen in einem für verbrückte Aminoborylenkomplexe (vgl. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (**82**) ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 103$ ppm); $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**84**) ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 106$ ppm)) typischen Bereich.^[142]

Das Signal bei $\delta = 24.7$ ppm ist dem des 2007 veröffentlichten Eisenkomplexes $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}_2\text{O}_2(\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2)\}_2(\text{CO})_6]$ ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 27.3$ ppm; ^1H : $\delta = 0.23$ (s, 18H, SiMe₃), $\delta = 0.25$ ppm (s, 18H, SiMe₃)) ähnlich.^[140] Allerdings wurde in den zugehörigen ^1H -NMR-Spektren neben den jeweiligen Eduktsignalen (**78**: $\delta = 0.14$ (s, 18H, SiMe₃); **79**: $\delta = 0.15$ ppm (s, 18H, SiMe₃)) nur ein einziges neues Singulett im Verschiebungsbereich der Trimethylsilylgruppen bei $\delta = 0.27$ ppm detektiert.^[139-140] Längere Reaktionszeiten sowie Aufarbeitungsversuche durch Extraktion, Filtration und Kristallisation erlaubten nicht die Isolierung eines einheitlichen Produkts.

3.12.2 Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**) mit $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\}_2]$ (**159**)

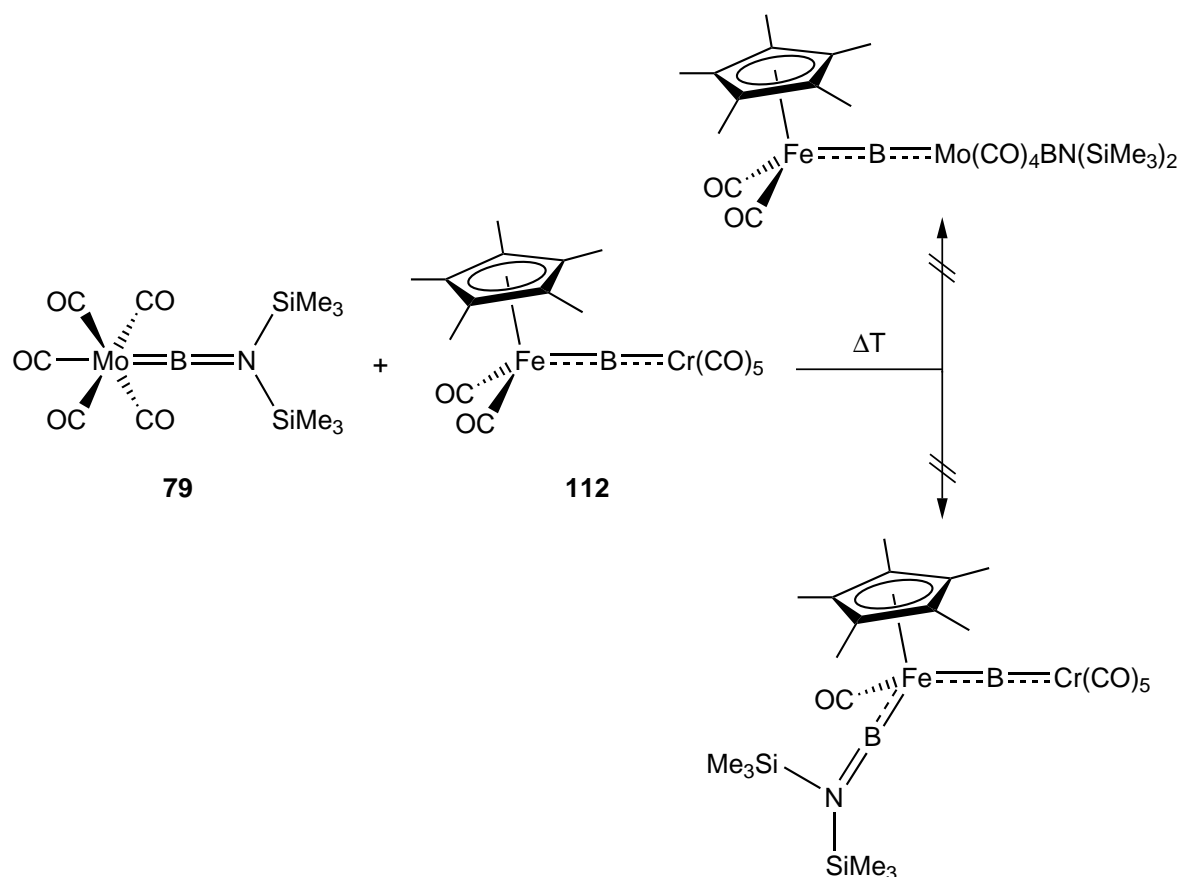
Bei $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\}_2]$ (**159**) handelt es sich um einen dimeren Eisenkomplex, ähnlich zu der in KAPITEL 3.12.1 eingesetzten Verbindung $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (**158**).^[262] Auch in **159** liegen sowohl terminal, als auch verbrückend koordinierte Carbonylliganden vor. Die elektronische Umgebung der Eisenzentren ist jedoch eine andere: formal wurden fünf Carbonylliganden von **158** gegen zwei Cyclopentadienylliganden ersetzt.

Durch Umsetzung einer THF-Lösung von **78** mit **159** unter photolytischen Bedingungen wurde überprüft, ob der Cyclopentadienyl-substituierte Komplex besser zur Transmetallierung des Borylens geeignet ist. Nach 2 h Bestrahlung wurde in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lediglich das Signal von **78** ($\delta = 92.3$ ppm) detektiert.^[139]

Längere Photolyse führte laut Reaktionskontrollen mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zur Zersetzung des Aminoborylenkomplexes.

3.12.3 Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**) mit dem Boridokomplex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\mu_2\text{-B}\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**112**)

In den KAPITELN 3.7.3 und 3.10.1 wurden die Versuche, ausgehend von Aryl- bzw. Alkylborylenkomplexen durch Reaktion mit den Aminoborylenkomplexen **78–80** eine Bis(borylen)verbindung darzustellen, beschrieben. Analog zu diesen Umsetzungen sollte die Reaktivität des in der Einleitung vorgestellten Boridokomplexes $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\mu_2\text{-B}\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**112**) gegenüber **79** untersucht werden. Von besonderem Interesse war dabei die Frage, ob es im Fall einer Reaktion zur Übertragung der Borido- oder der Boryleneinheit kommen würde.

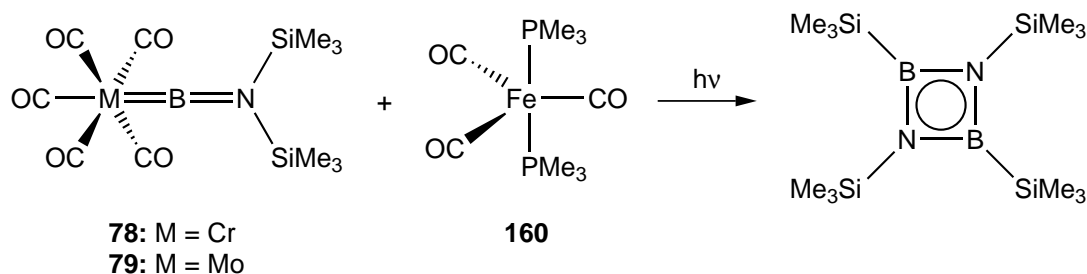


SCHEMA 56. Aus der Reaktion von **79** und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\mu_2\text{-B}\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**112**) konnte keine der Zielverbindungen erhalten werden.

Äquimolare Lösungen von **79** und **112** in C₆D₆ bzw. in Xylol wurden auf 80 °C bzw. 120 °C erhitzt (SCHEMA 56). Reaktionskontrollen durch ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie ergaben zwei neue Signale bei δ = 194 und 86.1 ppm. Diese Werte lassen sich einem Borido- bzw. einem terminalen Borylenliganden zuweisen. Allerdings lag die neue borhaltige Verbindung laut Intensität der Signale nur in sehr geringen Mengen vor. Des Weiteren wurden die charakteristischen Eduktsignale (**79**: δ = 89.7 ppm; **112**: δ = 205 ppm) detektiert.^[140, 166] Durch längere Reaktionszeiten konnten die neuen borhaltigen Verbindungen jedoch nicht als Hauptprodukt erhalten werden, es kam stattdessen zur Zersetzung der Edukte.

3.12.4 Umsetzung von [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit [(OC)₃Fe(PMe₃)₂] (**160**)

Ein weiterer Versuch zur Darstellung eines Aminoborylenkomplexes des Eisens wurde ausgehend von [(OC)₃Fe(PMe₃)₂] (**160**) unternommen.^[263] Lösungen von äquimolaren Mengen an **78–80** wurden jeweils mit **160** unter photolytischen Bedingungen umgesetzt (SCHEMA 57).



SCHEMA 57. Durch Umsetzung von [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit [(OC)₃Fe(PMe₃)₂] (**160**) ist nicht der erzielte Eisenborylenkomplex entstanden.

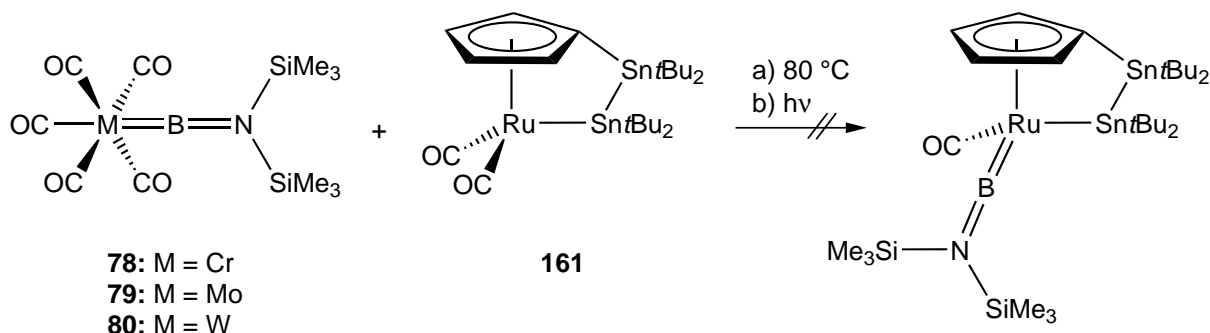
Im Fall des Wolframborylens **80** wurde in den ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren lediglich das Eduktsignal δ = 86.6 ppm detektiert.^[139] Bei den Reaktionen mit **78** bzw. **79** wurde zusätzlich zu denen des Edukts ein ¹¹B{¹H}-NMR-Signal bei δ = 49.9 bzw. 50.7 ppm und ¹H-NMR-Signale (¹H(C₆D₆): δ = 0.31, 0.19 ppm) beobachtet. Diese Verschiebungen wurden dem bereits bekannten Diazaboretidin *cyclo*-B₂N₂(SiMe₃)₄ (¹¹B{¹H}: δ = 48.0 ppm; ¹H(d₈-THF): δ = 0.06, -0.03 ppm) zugeordnet.^[245, 264] Die Verbindung *cyclo*-B₂N₂(SiMe₃)₄ wird häufig als Nebenprodukt von photolytischen Reaktionen der Aminoborylenkomplexe postuliert.

3.13 Darstellung und Untersuchung von Aminoborylenkomplexen des Rutheniums

3.13.1 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit $[\{Sn(tBu)_2\}_2(\eta^5-C_5H_4)\}Ru(CO)_2]$ (**161**)

Der *ansa*-Halbsandwichkomplex $[\{Sn(tBu)_2\}_2(\eta^5-C_5H_4)\}Ru(CO)_2]$ (**161**) stellt den ersten Rutheniumvertreter dieser Verbindungsklasse dar. **161** konnte 2012 von Braunschweig *et al.* vollständig charakterisiert werden.^[265] Aufgrund des hochgespannten Vierrings geht **161** mit Chalkogenen (E = O, S, Se) sowie der Verbindung $[Pd(CNtBu)_2]$ Insertionsreaktionen in die Distannabrücke ein.^[266] Im Folgenden wurde überprüft, ob einer der Carbonylliganden von **161** gegen einen Aminoborylenliganden ausgetauscht werden kann, um die elektronische Situation im Komplex zu verändern.

Zu diesem Zweck wurden jeweils äquimolare Lösungen der Aminoborylenkomplexe **78–80** mit **161** auf 80 °C erhitzt bzw. bestrahlt (SCHEMA 58).



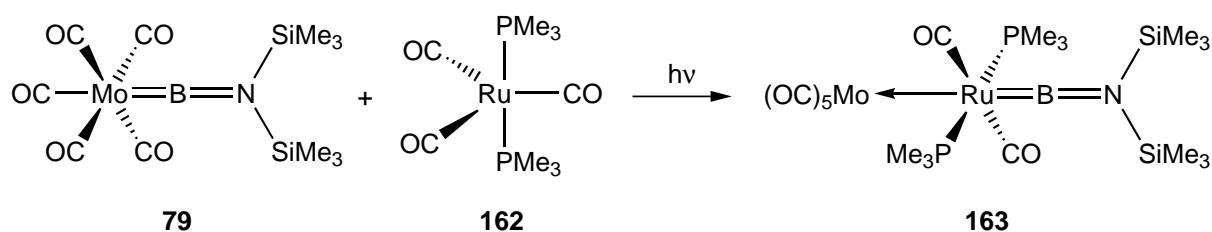
SCHEMA 58. Die Umsetzung mit $[\{Sn(tBu)_2\}_2(\eta^5-C_5H_4)\}Ru(CO)_2]$ **161** führte weder unter thermischen noch photolytischen Reaktionsbedingungen zur Transmetallierung von **78–80**.

Bei allen Reaktionen konnten keine neuen borhaltigen Verbindungen, sondern nur die charakteristischen Eduktsignale (**78**: $\delta = 92.3$ ppm; **79**: $\delta = 89.7$ ppm; **80**: $\delta = 86.6$ ppm) in den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren detektiert werden.^[139-140]

3.13.2 Synthese, Struktur und Eigenschaften der Rutheniumborylenkomplexe $[(OC)_5M\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**164**: M = Cr; **163**: M = Mo; **165**: M = W)

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der Transmetallierung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) um eine etablierte Methode zur Synthese von Übergangsmetallborylenkomplexen mit unterschiedlichen Bindungsmodi. Allerdings blieben bislang alle Versuche, die Borylenttransferreaktion auf die Metalle Ruthenium und Osmium anzuwenden, ohne Erfolg. Die aus der Literatur bekannten Beispiele für Rutheniumborylenkomplexe beschränken sich auf wenige Exemplare und wurden in Wasserstoffabspaltungs-, Salzeliminierungs- bzw. Halogenidabstraktionsreaktionen gebildet. Auf diese Weise konnten Verbindungen mit terminalen,^[152-153] verbrückenden^[267-268] sowie kationischen^[148] Borylenliganden dargestellt werden.

Von Braunschweig *et al.* durchgeführte Vorarbeiten belegten 2011 erstmals die erfolgreiche Übertragung des Aminoborylenfragments $\{BN(SiMe_3)_2\}$ auf den Diphosphanrutheniumkomplex $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**162**) durch UV-Bestrahlung einer Hexanlösung von **162** und $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) (SCHEMA 59).^[269]



SCHEMA 59. Durch Photolyse von **79** und $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**162**) wurde der Rutheniumborylenkomplex $[(OC)_5Mo\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**163**) dargestellt.

Dabei wurde eine ungewöhnliche Konnektivität für die neue Spezies, den Rutheniumborylenkomplex $[(OC)_5Mo\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**163**) (ABBILDUNG 12, TABELLE 3), festgestellt. Mit Ausnahme der Röntgenstrukturanalyse lagen zu dieser Reaktion keine Daten vor. Aus diesem Grund sollte in der vorliegenden Arbeit neben einer näheren Untersuchung der Struktur von **163** auch die vollständige Charakterisierung dieser Verbindung durchgeführt sowie der Versuch, das neue Strukturmotiv auf den Chrom- bzw. Wolframvertreter auszuweiten, unternommen werden.

Der dazu benötigte Diphosphanrutheniumkomplex **162** wurde auf einer von Braunschweig *et al.* optimierten Syntheseroute in einem Druckautoklaven dargestellt.^[269-273]

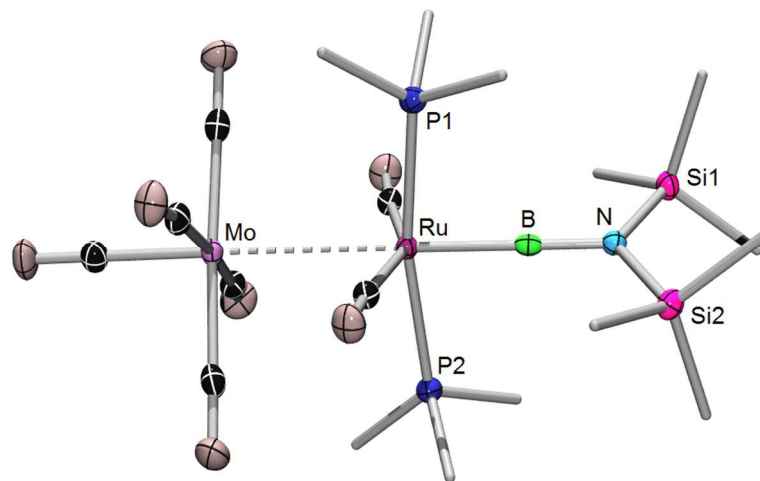
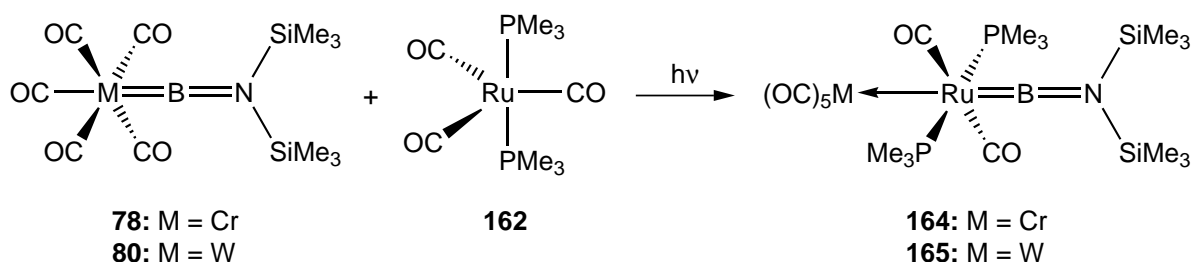


ABBILDUNG 12. Molekülstruktur von $[(OC)_5Mo\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**163**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, cokrystallisiertes Lösungsmittel Hexan sowie die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 3 angegeben.^[269]

$[(OC)_5Mo\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**163**) kristallisierte als gelbe Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Besonders auffällig am Aufbau von **163** ist das Verbleiben des Pentacarbonylmetallfragments $\{(OC)_5Mo\}$ im Molekül sowie die Wechselwirkungen, die zwischen Molybdän und Ruthenium beobachtet werden. Zwar gilt es – wie einleitend gezeigt – als gesichert, dass heterodinukleare, verbrückte Borylenkomplexe die Zwischenstufen im Mechanismus der Transmetallierung darstellen.^[142, 155, 158] Bisher wurde jedoch für solche Verbindungen immer beobachtet, dass das ursprüngliche Metallzentrum (Cr, Mo oder W) nach einer vollständigen Abspaltung des Boratoms nicht mehr für die Ausbildung weiterer Bindungen zur Verfügung steht. Im Fall von **163** hingegen liegen die $\{BN(SiMe_3)_2\}$ - und $\{(OC)_5Mo\}$ -Fragmente vollständig voneinander getrennt, jedoch weiterhin gemeinsam im Komplex gebunden vor. Formal kann das Strukturmotiv von **163** als Produkt der Insertion von Ruthenium in die Molybdän–Borylenbindung unter Ausbildung einer dativen Ruthenium→Molybdänwechselwirkung betrachtet werden. Damit wäre **163** das erste Beispiel für ein rein metallisches Lewis-Paar (Metal Only Lewis Pair, MOLP), das einen

Borylenliganden trägt. Um diese Theorie zu stützen, wurden im nächsten Schritt Versuche zur vollständigen Charakterisierung angestellt.

Dazu wurden Multikern-NMR-Messungen von **163** in C₆D₆ durchgeführt, bei denen allerdings lediglich die Signale der Eduktverbindungen **79** bzw. **162** beobachtet werden konnten. Um eine mögliche thermische Zersetzung auszuschließen, wurde der Rutheniumborylenkomplex **163** im Folgenden in -30 °C kaltem Toluol-D₈ gelöst, die Probe mit flüssigem Stickstoff eingefroren und sofort NMR-spektroskopisch untersucht. Auch auf diese Weise konnten lediglich die charakteristischen Verschiebungen (¹H: δ = 1.21 (vt, 18 H, PMe₃), 0.13 ppm (s, 18 H, SiMe₃); ¹¹B{¹H}: δ = 92.1 ppm; ³¹P{¹H}: δ = 1.68 ppm) der Edukte detektiert werden.^[140, 273] Beim Auflösen von **163** trat also selbst bei tiefen Temperaturen eine ungewöhnliche Reaktivität – die Rückreaktion zu den Edukten – auf. Eine Reversibilität der Borylentrammetallierung war vorher noch in keinem Fall beobachtet worden. Aus diesem Grund sollte die NMR-spektroskopische Charakterisierung in Zusammenarbeit mit Dr. Rüdiger Bertermann im Festkörper erfolgen, was aber durch die relativ geringe Ausbeute von **163** (21 %) erschwert wurde. Die Synthese der analogen Chrom- bzw. Wolframverbindungen [(OC)₅M←Ru(CO)₂(PMe₃)₂{=BN(SiMe₃)₂}] (**164**: M = Cr; **165**: M = W) gelang durch UV-Bestrahlung der entsprechenden Hexanlösungen von äquimolaren Mengen an [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (**78**: M = Cr; **80**: M = W) und [(OC)₃Ru(PMe₃)₂] (**162**) in teilweise deutlich höheren Ausbeuten (**164**: 42 %; **165**: 23 %) (SCHEMA 60).^[274-275]



SCHEMA 60. Durch Photolyse von **78** bzw. **80** und [(OC)₃Ru(PMe₃)₂] (**162**) wurden die Rutheniumborylenkomplexe [(OC)₅M←Ru(CO)₂(PMe₃)₂{=BN(SiMe₃)₂}] (**164**: M = Cr; **165**: M = W) dargestellt.

Aufgrund dessen erwies die Cr←Ru-Verbindung **164** sich als idealer Kandidat für die Untersuchung anhand von Multikern-MAS-NMR-Spektroskopie (¹¹B, ¹³C, ¹⁵N, ²⁹Si und ³¹P). Die Festkörper-NMR-Spektren lieferten keinerlei Hinweise auf das Vorhandensein

der Edukte oder $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, was darauf schließen lässt, dass unter diesen Bedingungen weder die Rückreaktion noch Zersetzungsprozesse ablaufen. Die experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen wiesen eine große Übereinstimmung mit den berechneten Werten auf (^{11}B : $\delta_{\text{exp}} = 84.6$ ppm; $\delta_{\text{DFT}} = 80.3$ ppm; ^{15}N : $\delta_{\text{exp}} = -251.0$ ppm; $\delta_{\text{DFT}} = -256.8$ ppm). Diese Daten wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Ashwini Phukan und Dr. Alfredo Vargas unter Verwendung von DFT-Methoden bestimmt.

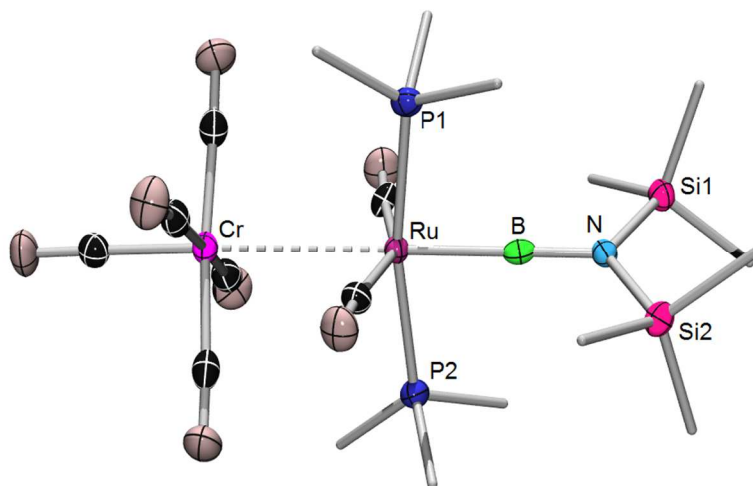


ABBILDUNG 13. Molekülstruktur von $[(\text{OC})_5\text{Cr}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**164**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, cokrystallisiertes Lösungsmittel Hexan sowie die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 3 angegeben.

Zusätzlich konnten sowohl die Molekülstrukturen von **164**, als auch **165** mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmt werden und zeigten einen zu **163** isostrukturellen Aufbau dieser Verbindungen. **164** bzw. **165** kristallisierten als gelbe Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (ABBILDUNG 13, ABBILDUNG 14, TABELLE 3). Der Vergleich der beiden Untersuchungen zeigt, dass alle spektralen Parameter (δ_{iso} , J , C_{Quad} , η_{Quad}) der MAS-NMR-Messung gut mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse übereinstimmen. Die Anzahl der jeweiligen isotropen chemischen Verschiebungen pro Kern spiegelt die C_1 -Symmetrie der Molekülstruktur und des cokrystallisierten Lösungsmittelmoleküls wider. Weiterhin lässt sich für die Linienform des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums ein MAS-Quadrupolpulvermuster zweiter Ordnung feststellen. Daraus abgeleitete Größen wie die Quadrupolkopplungskonstante ($C_{\text{Quad}} = 4.07$ MHz) oder der quadrupolare Asymmetrieparameter ($\eta_{\text{Quad}} = 0.21$) lassen Rückschlüsse auf einen großen elektrischen Feldgradienten (EFG) zu. Dieser geht auf

die Linearität der Ru–B–N-Bindung von **164** sowie auf die nur geringfügige Abweichung der Molekülstruktur von einer axialen Symmetrie zurück. Auch in Hinblick auf die benachbarten, *trans*-ständigen bzw. bezogen auf die Ru–B–N-Achse beinahe senkrecht angeordneten SiMe₃-, CO- bzw. PMe₃-Gruppen entspricht der Befund den Erwartungen.

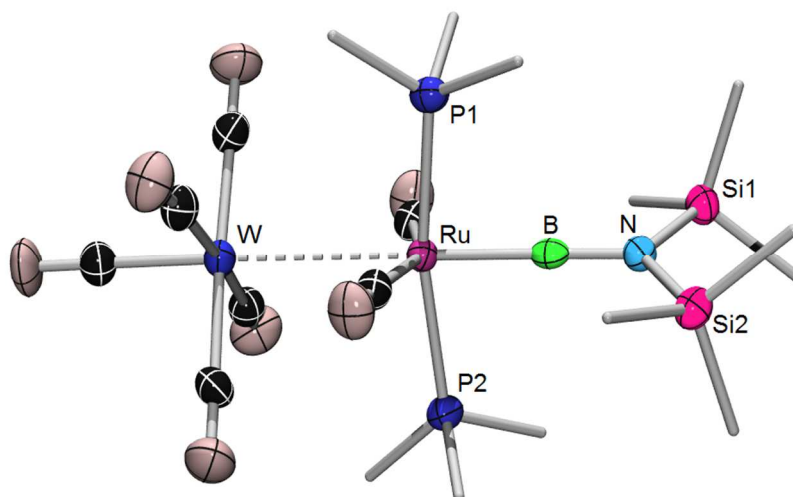


ABBILDUNG 14. Molekülstruktur von $[(OC)_5W \leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**165**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, kokristallisiertes Lösungsmittel Hexan sowie die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 3 angegeben.

Eine nähere Betrachtung der isostrukturellen Molekülstrukturen von **163–165** ergibt eine oktaedrische Koordination für das Gruppe-6- (Cr, Mo, W) bzw. eine verzerrt oktaedrische Koordination für das Gruppe-8-Metall (Ru). Dabei zeigen die an das Rutheniumzentrum gebundenen CO-Liganden relativ stark zum jeweiligen Gruppe-6-Metall hin (M–Ru–C-Bindungswinkel zwischen $75.1(1)^\circ$ und $79.1(1)^\circ$). Die Trimethylphosphanliganden sind dagegen nur leicht vom Pentacarbonylmetallfragment weg- und damit aus der orthogonalen Position herausgedreht (M–Ru–P-Winkel zwischen $95.4(1)$ und $95.7(1)^\circ$). Weiterhin weisen alle Verbindungen die für terminale Übergangsmetallborylenkomplexe typische, lineare M–B–R-Achse auf (M = Ru, R = N(SiMe₃)₂; **164**: $179.8(4)^\circ$; **163**: $179.7(2)^\circ$; **165**: $179.3(5)^\circ$), die man auch für den von Sabo-Etienne *et al.* 2008 veröffentlichten Rutheniumborylenkomplex $[(Cy_3P)_2Ru(H)(Cl)(=BMes)]$ (**93**) (M = Ru, R = Mes; **93**: $178.1(3)^\circ$) sowie für die von Braunschweig *et al.* 2011 synthetisierte Rutheniumborylenverbindung $[(OC)_3Ru(PMe_3)(SiMe_3)(Br)(=BDur)]$ (**166**) (M = Ru, R = Dur, **166**: $177.1(4)^\circ$) beobachtet.^[152, 270, 274]

Bei **93** bzw. **166** handelt es sich um die bislang einzigen Vertreter von Rutheniumverbindungen, in denen ein neutraler Borylenligand terminal koordiniert ist. Die Ru–B-Abstände der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten, neuartigen Rutheniumborylenkomplexe (**164**: 1.949(5) Å; **163**: 1.941(3) Å; **165**: 1.949(7) Å) liegen alle im Bereich einer M=B-Doppelbindung (**78**: Cr–B 1.996(6) Å), übersteigen allerdings deutlich die von **166** (1.855(6) Å) bzw. von **93**, der mit 1.780(4) Å zu den kürzesten jemals gemessenen Metall–Bor-Distanzen zählt.^[139, 152, 270, 274-275] Diese Abweichung um ca. 9 % geht zum einen auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Reste R zurück, denn der Aminsubstituent übt im Gegensatz zu den Arylsubstituenten eine π -Stabilisierung auf das Boratom aus. Den Mangel an Stabilisierung gleichen die Mesityl- bzw. Duryl-substituierte Boryleneinheiten in **93** bzw. **166** durch eine stärkere M–B π -Rückbindung aus, mit der eine Verkürzung des Bindungsabstands einhergeht (vgl. [(OC)₅Cr=BR] R = N(SiMe₃)₂, Si(SiMe₃)₃^[140]).

Zum anderen liegen in **163–165** Ruthenium→Metall-Bindungen vor (**164**: 3.068(1) Å; **163**: 3.142(1) Å; **165**: 3.141(1) Å), die man analog zu den Osmium→Metall-Bindungen in den Komplexen von Pomeroy *et al.* als dative Wechselwirkungen beschreiben kann.^[276-281] Dabei geht man davon aus, dass ein Elektronenpaar des Ruthenium- bzw. Osmiumatoms als Donor für Gruppe-6-Metalle fungiert, was in einer Anzahl von 18 Valenzelektronen für beide Metalle resultiert. Dies bedeutet aber auch, dass die Borylenliganden in **163–165** mit den Lewis-sauren {M(CO)₅}-Fragmenten in Konkurrenz um die Elektronendichte am Rutheniumzentrum stehen, was sich auf die Ru–B-Abstände auswirkt. Anzumerken ist hierbei außerdem, dass die absoluten Ru–M-Abstände von **163** und **165** zwar deutlich größer sind als der von **164**, dies jedoch mit den unterschiedlichen Kovalenzradien der Gruppe-6-Metalle korreliert. Bei Betrachtung der relativen Bindungsabstände (d_{rel} , siehe unten) liegen in **163** und **165** sogar im Vergleich mit **164** leicht verkürzte Ru–M-Bindungen vor.

Ein dritter Grund für die im Vergleich zu [(Cy₃P)₂Ru(H)(Cl)(=BMes)] (**93**) verlängerten Ru–B-Distanzen geht schließlich auf die niedrigeren Oxidations- und höheren Koordinationszahlen der Rutheniumatome in **163–165** zurück.

TABELLE 3. Kovalenzradien (Å), d_{rel} -Werte, ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°), Elementaranalysen und IR-Schwingungen (im Festkörper) von $[(\text{OC})_5\text{M}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**164**: M = Cr; **163**: M = Mo; **165**: M = W).

		164 ^[274]	163 ^[275]	165 ^[275]
Kovalenzradien [Å]	M–Ru	2.85	3.00	3.08
d_{rel} -Werte	M–Ru	1.08	1.05	1.02
Bindungslängen [Å] und -winkel [°]	M–Ru	3.068(1)	3.142(1)	3.141(1)
	Ru–B	1.949(5)	1.941(3)	1.949(7)
	B–N	1.345(6)	1.362(3)	1.357(8)
	Ru–P1	2.371(1)	2.362(1)	2.378(2)
	Ru–P2	2.383(1)	2.369(1)	2.364(2)
	M–Ru–B	179.1(1)	179.4(1)	179.6(2)
	Ru–B–N	179.8(4)	179.7(2)	179.3(5)
	M–Ru–C1	79.1(1)	77.3(1)	77.5(2)
	M–Ru–C2	76.4(1)	75.1(1)	76.0(2)
	M–Ru–P1	95.4(3)	95.4(1)	95.5(1)
M–Ru–P2	95.7(1)	95.7(1)	95.6(1)	
Elementar-analysen [%]	ber.	C 33.93 H 5.40 N 2.08	C 31.85 H 5.06 N 1.96	C 28.37 H 4.51 N 1.74
	exp.	C 33.90 H 5.08 N 1.98	C 32.23 H 5.28 N 1.79	C 29.04 H 4.49 N 1.49
IR-Daten [cm ⁻¹]	ν (CO)	1999, 1922, 1880, 1841	2034, 1922, 1901, 1851	2032, 1918, 1882, 1837

Weiterhin haben nicht nur die dativen Ru→M-Bindungen einen merklichen Effekt auf die Bindungssituation der Rutheniumborylenkomplexe, umgekehrt wirken sich auch die Boryleneinheiten bzw. deren *trans*-Effekt auf die Länge der Ru→M-Bindungen aus. Insbesondere im Vergleich mit den Phosphan- bzw. CO-Liganden in den von Pomeroy *et al.* untersuchten, neutralen Gruppe-8→Gruppe-6-MOLPs ist der *trans*-Effekt der Borylenliganden deutlich ausgeprägter. Daher übersteigen die Ru→M-Bindungen die aufgrund der Summen der Kovalenzradien zu erwartenden Abstände (**164**: 2.85 Å; **163**: 3.00 Å; **165**: 3.08 Å).^[282] Folglich ergeben sich auch etwas größere d_{rel} -Werte (Quotient

der Bindungslänge und Summe der Kovalenzradien; **164**: 1.08; **163**: 1.05; **165**: 1.02) als die von Pomeroy erfassten d_{rel} -Werte im Bereich von 1.00–1.07.^[275, 283]

Die σ -Donoreigenschaften des Rutheniumatoms wirken sich auch auf die M–CO-Bindungslängen *trans* zu den dativen Ru→M-Bindungen aus. Diese sind im Vergleich zu denen der Edukte deutlich (um ca. **164**: 6 pm; **163**: 10 pm; **165**: 8 pm) verkürzt, was sich mit einer erhöhten Elektronendichte am jeweiligen Gruppe-6-Metall und einer dementsprechend verstärkten M–CO-Rückbindung erklären lässt.^[140] Infolgedessen beobachtet man für die *trans*-C–O-Abstände eine leichte Vergrößerung (um ca. 2 pm in allen Fällen).

Zusätzlich zu Festkörper-NMR- und röntgenspektroskopischen Untersuchungen wurden von den Verbindungen **163**–**165** IR-Messungen im Festkörper sowie Elementaranalysen angefertigt (TABELLE 3). Beide Analysen stehen im Einklang mit den ermittelten Strukturen: Alle detektierten Wellenzahlen liegen im charakteristischen Bereich für terminale Carbonylliganden von 1850–2120 cm^{-1} und der Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten CHN-Daten bestätigt die Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{BMNO}_7\text{P}_2\text{RuSi}_2$ (M = Cr, Mo, W).^[15]

Wie oben bereits erwähnt, belegen die Reaktionen der Komplexe **163**–**165** erstmals die Reversibilität der Borylentrametallierung. Nach Lösen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen lassen sich die charakteristischen ^{31}P -, ^{11}B - bzw. ^1H -NMR-Signale der Eduktverbindungen $[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2]$ (**162**) und des entsprechenden Aminoborylenkomplexes $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) detektieren. Diese Rückreaktion wurde sowohl unter Argon als auch unter CO-Atmosphäre durchgeführt. In Abwesenheit von CO handelt es sich vermutlich um eine Umverteilungsreaktion, bei der die $\{\text{M}(\text{CO})_5\}$ -Einheiten den für die Bildung von **162** benötigten CO-Liganden liefern. Allerdings läuft diese Disproportionierungsreaktion nicht für alle drei Ruthenium→M-Verbindungen gleichermaßen selektiv ab. Während **164** sogar bei tiefen Temperaturen sofort und quantitativ (abgesehen von einem Signal sehr geringer Intensität bei $\delta = 7.4$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum) zu den Edukten zurückreagiert, werden für **163** Spuren bzw. für **165** signifikante Mengen an weiteren Zerfallsprodukten mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie beobachtet. Man kann also einen abnehmenden Selektivitätstrend von der Chrom- über die Molybdän- zur Wolframverbindung feststellen. Vermutlich geht

dies mit einer leicht ansteigenden Stärke der M–Ru-Wechselwirkungen in der Reihenfolge Cr < Mo < W einher. Ähnliche Beobachtungen wurden von Skinner *et al.* gemacht. Sie berichteten über zunehmende Bindungsdissoziationsenergien von M–C-Verbindungen für die schwereren Homologen einer Nebengruppe.^[258] Dieser Trend wird aufgehoben, wenn **163–165** in CO-gesättigten Lösungsmitteln und unter CO-Atmosphäre gelöst werden. Unter diesen Bedingungen wird für alle drei Verbindungen eine schnelle und vollständige Rückreaktion zu den Edukten beobachtet.^[275]

Zur näheren Untersuchung der Gruppe-8→Gruppe-6-Metallbindungen und zum besseren Verständnis des Mechanismus der Rückreaktion, wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Ashwini Phukan und Dr. Alfredo Vargas DFT-Rechnungen von $[(OC)_5M\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**164**: M = Cr; **163**: M = Mo; **165**: M = W) unter Verwendung des gradientenkorrigierten PBE1PBE-Funktional in Verbindung mit dem Def2-SVP-Basissatz durchgeführt (siehe KAPITEL 8.2 Anhang zu quantenchemischen Berechnungen).^[274] Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung der optimierten Strukturparameter mit den experimentell beobachteten gefunden. Lediglich der berechnete Cr–Ru-Abstand ist im Vergleich zum experimentellen Wert um ca. 0.05 Å größer. Um zu überprüfen, ob tatsächlich eine dative Ruthenium→M-Bindung vorliegt, wurden NBO-Berechnungen (NBO = natürliches Bindungorbital) an den isolierten Fragmenten $\{M(CO)_5\}$ und $\{Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}\}$ unter Berücksichtigung der Geometrie, in der sie in den isolierten Komplexen vorliegen, durchgeführt. Für die Ladung am Rutheniumatom wird im mononuklearen Fragment ein stärker negativer Wert (–2.1) als in den dinuklearen Verbindungen **163–165** (–1.9 bis –2.0) gefunden. Gleichzeitig sind die Ladungen der Gruppe-6-Metalle in den Fragmenten weniger negativ als in den MOLPs. Dieser Befund deutet auf eine Übertragung von Elektronendichte von Ruthenium auf die Gruppe-6-Metalle bei Kombination der Fragmente und damit auf eine Ru→M-Bindung hin. Weiterhin ergab die NBO-Analyse, dass die Metall–Metall-Bindung in **164** schwächer ist als die in **163** und **165**, was eine mögliche Erklärung für unterschiedlich schnell und damit auch unterschiedlich selektiv ablaufende Rückreaktionen darstellt. Bei dem in ABBILDUNG 15 gezeigten HOMO handelt es sich um das für diese Wechselwirkung entscheidende Molekülorbital.

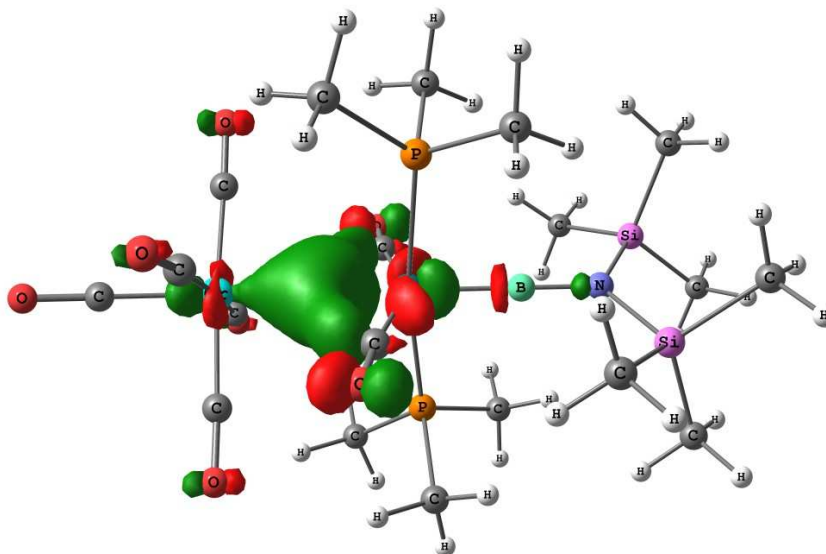


ABBILDUNG 15. Molekülorbital (HOMO), das die Ru→Cr-Bindung in **164** wiedergibt.^[274]

Anstelle der experimentell beobachteten Reaktivität wäre unter CO-Atmosphäre auch die Bildung des Rutheniumborylenkomplexes $[(OC)_2Ru(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**167**) sowie des entsprechenden Hexacarbonyls $[M(CO)_6]$ denkbar (Pfad A, ABBILDUNG 16). Die quantenchemischen Berechnungen ergaben in Übereinstimmung mit den Beobachtungen allerdings eine thermodynamische Bevorzugung des Angriffs von CO am Rutheniumzentrum. Damit geht die Spaltung der Ru–M-Bindung sowie die Wanderung der Boryleneinheit $\{BN(SiMe_3)_2\}$ von Ruthenium auf das entsprechende Gruppe-6-Metall und schließlich die Bildung der Edukte (Pfad B, ABBILDUNG 16) einher. Pfad B ist für **163** (M = Mo) um $6.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für **164** bzw. **165** (M = Cr bzw. W) um ca. $9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger.

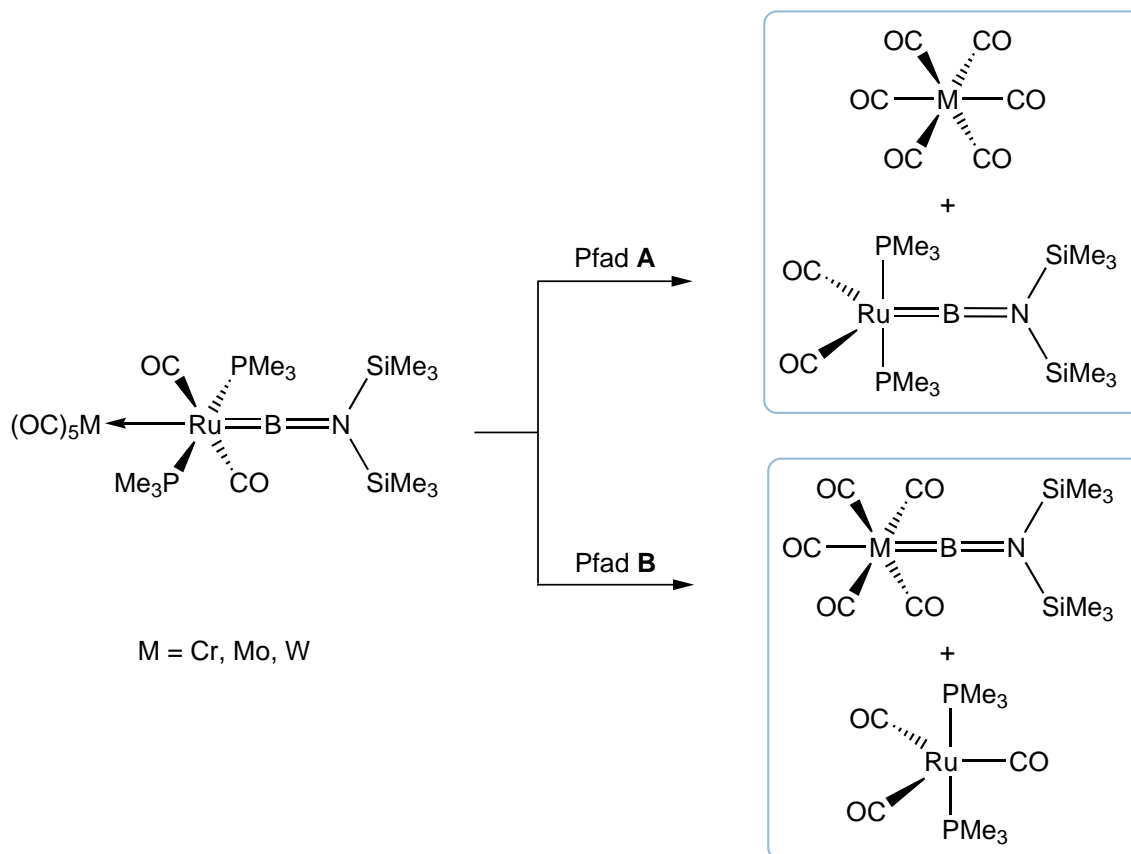


ABBILDUNG 16. Berechnete Fragmentierungspfade beim Lösen von $[(OC)_5M \leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**164**: M = Cr; **163**: M = Mo; **165**: M = W).

In der Annahme, dass für Pfad B der in ABBILDUNG 17 gezeigte Reaktionsverlauf vorliegt, wurde die Energetik dieses Prozesses untersucht. In einem ersten Schritt kommt es dabei zur *trans-cis*-Isomerisierung von **163**–**165**. Dabei tauschen ein Trimethylphosphan- und der Bis(trimethylsilyl)borylenligand unter Bildung von **163_{iso}**–**165_{iso}** ihre Koordinationsstellen. Der Austausch der Boryleneinheit mit ihrem starken *trans*-Einfluss gegen das Phosphan mit einem deutlich schwächeren *trans*-Einfluss bringt die erwarteten Auswirkungen auf die *trans*-M–Ru-Bindung mit sich: Die Ru–M-Abstände in **163_{iso}**–**165_{iso}** sind um 5.5–8.2 pm kleiner als die in **163**–**165**. Weiterhin konnten die Intermediate **163_{int}**–**165_{int}** gefunden werden, die die beginnende Bildung von M–B-Bindungen zeigen. Gleichzeitig verlängern sich die Ru–B-Bindungen beim Übergang von **163**–**165** zu **163_{int}**–**165_{int}** um 6.1–8.8 pm. Dabei haben die unterschiedlichen Gruppe-6-Metalle keinen nennenswerten Einfluss auf die Ru–B- oder B–N-Bindungslängen. Die relativen Energieunterschiede für den gesamten Umlagerungsprozess betragen weniger als 4.0 kcal·mol⁻¹, was auf eine recht flache Energiehyperfläche schließen lässt. Diese geringe Energiedifferenz stellt eine gute

Erklärung für die schnelle Reaktionsgeschwindigkeit des Borylentfers von Ruthenium auf die Gruppe-6-Metalle beim Lösen der MOLPs in CO-gesättigten Lösungsmitteln dar.

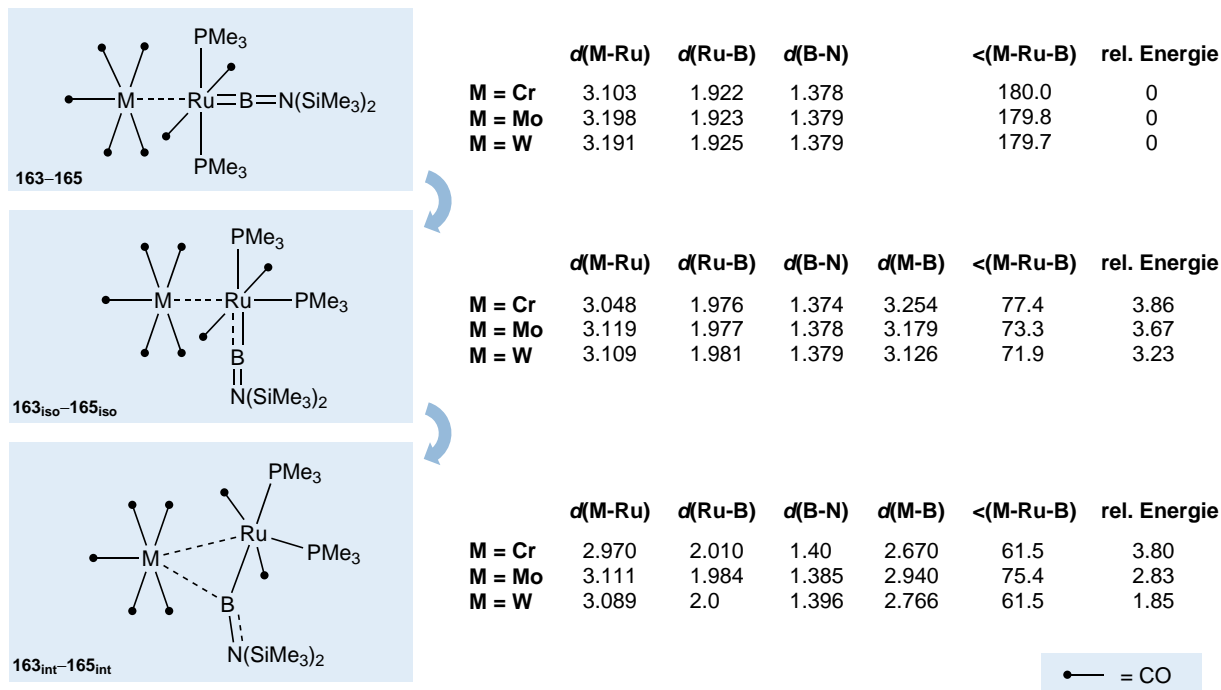


ABBILDUNG 17. Berechneter Reaktionsverlauf für den Transfer des Borylenfragments von Ruthenium auf das jeweilige Gruppe-6-Metall mit ausgewählten Strukturparametern (Bindungslängen in Å und -winkel in °) sowie relativen Energien der Moleküle (in kcal·mol⁻¹).^[274]

Vermutlich geht das Vorliegen der dimetallischen Spezies **164** anstatt der ursprünglich erwarteten, mononuklearen Verbindung [(OC)₂Ru(PMe₃)₂{=BN(SiMe₃)₂}] (**167**) auf einen synergistischen Effekt zurück. Das bedeutet, dass die Ru–B-Bindung in Gegenwart eines zum Borylenliganden *trans*-ständigen Chromzentrums etwas stabiler sein müsste. Dies ist besonders bemerkenswert, da die stark ausgeprägte Neigung von Borylenliganden zur verbrückenden Koordination, sobald mehr als ein Metallzentrum zur Verfügung steht, allgemein bekannt ist. Im Fall von **163-165** handelt es sich um die ersten Beispiele für multinukleare Übergangsmetallborylenkomplexe, in denen nicht alle Metalle mit dem Borylenliganden direkt wechselwirken. Dies lässt darauf schließen, dass die beobachteten Ru→M-Bindungen für die Verbindungen energetisch sehr vorteilhaft sein müssen. Tatsächlich wurde ein leicht verkürzter Ru–B-Abstand in der optimierten Geometrie von **164** gegenüber der im hypothetischen Komplex **167** gefunden – trotz der niedrigeren Koordinationszahl des Rutheniumatoms in Letzterem.

Andererseits wird die Ru–B-Bindung in **164** offensichtlich sehr leicht gespalten. Dies steht im Einklang mit der Zerlegung der Wechselwirkungsenergie $E_{\text{int}} = -74.50 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ von **164** in $E_{\text{orb}} = -141.24 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{\text{elstat}} = -256.97 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ sowie $E_{\text{Pauli}} = 323.70 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das heißt, die Pauli-Abstoßung liefert den betragsmäßig größten Beitrag zur Bindungsenergie. Die destabilisierenden Wechselwirkungen zwischen den besetzten Orbitalen verringern die Gesamtenergie zwischen den $\{(\text{OC})_5\text{CrRu}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\}$ - sowie $\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ -Fragmenten recht stark und schwächen dadurch wiederum die Ru–B-Bindung. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Ru–B-Bindung in **164** zwar stabiler ist als in **167**, aufgrund der ausgeprägten Pauli-Abstoßung durch die Wechselwirkung besetzter Orbitale erscheint sie aber in gewisser Weise „metastabil“, was die Reversibilität der Reaktion erklären würde.

Um herauszufinden, ob stabile Aminoborylenkomplexe des Rutheniums auch ohne Koordination an Pentacarbonylmetallfragmente synthetisiert und isoliert werden können, wurde im Folgenden der Versuch unternommen, die Trimethylphosphanliganden durch andere Substituenten zu variieren. Auf diese Weise sollte eine dative Ru→M-Bindung in der Zielverbindung verhindert und ein terminaler Rutheniumborylenkomplex $[(\text{OC})_2\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**169**), analog zur berechneten Struktur von **167**, erzeugt werden. Zur Veränderung des sterischen Anspruchs sollten Tricyclohexyl- und zur Untersuchung des elektronischen Einflusses Triphenylphosphanliganden zum Einsatz kommen. Dazu wurden zunächst die zu $[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2]$ (**162**) analoge Rutheniumverbindung $[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2]$ (**168**) dargestellt und im Folgenden unter photolytischen Reaktionsbedingungen mit äquimolaren Mengen an $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) umgesetzt.^[284]

Die UV-Bestrahlung einer Hexanlösung von **168** und **78** für bis zu 48 h lieferte jedoch keine Hinweise auf die Entstehung von **169**. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten lediglich das charakteristische Signal der Eduktverbindung **78**. Weiterhin konnte auch nach Verringern des Lösungsmittelvolumens keine beginnende Kristallbildung wie im Fall von **163–165** festgestellt werden. Verwendete man stattdessen **79** bzw. **80** als Aminoborylenquelle bei ansonsten gleichbleibenden Reaktionsbedingungen, wurde in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nach 10 h ein neues Signal bei $\delta = 110 \text{ ppm}$ bzw. $\delta = 112 \text{ ppm}$ detektiert. Diese Verschiebung unterscheidet sich deutlich vom für **164** beobachteten ^{11}B -MAS-NMR-Signal ($\delta = 84.6 \text{ ppm}$). Es kann

also davon ausgegangen werden, dass die zu **163** bzw. **165** analogen Verbindungen $[(OC)_5M\leftarrow Ru(CO)_2(PCy_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (Mo, W) nicht entstehen. Stattdessen ist das Signal eher mit den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Daten der arylsubstituierten Rutheniumborylenkomplexe (**93**: $\delta = 106$ ppm; **166**: $\delta = 131$ ppm) vergleichbar. Trotz der Ähnlichkeit der Signale handelt es sich vermutlich aber nicht um die terminal koordinierte Zielverbindung **169**, sondern um die heterodinuklearen, verbrückten Borylenkomplexe $[(Cy_3P)_2(OC)_2Ru\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}M(CO)_5]$ (M = Mo, W), da der hochfeldverschiebende Einfluss des Aminosubstituenten berücksichtigt werden muss. Eine Isolierung dieser Verbindungen gelang auch nach verschiedenen Aufarbeitungs- und Kristallisationsversuchen nicht.

3.13.3 Untersuchung der Reaktivität der Aminoborylenkomplexe des Rutheniums $[(OC)_5M\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**164**: M = Cr; **163**: M = Mo; **165**: M = W)

Neben den in KAPITEL 3.13.2 untersuchten Rückreaktionen, sollte auch die weitergehende Reaktivität von **163–165** aufgeklärt werden. Dazu wurden Versuche angestellt, die den Austausch des Pentacarbonylmetallfragments gegen eine andere Lewis-Säure zum Ziel hatten. Zunächst wurden äquimolare Mengen von **164** und $AlCl_3$ als Feststoffe gemischt und in verschiedenen, auf -30 °C gekühlten Solventien (Hexan, Toluol) suspendiert. Eine Variation der Reaktionsführung war das Herstellen einer gesättigten Lösung von $AlCl_3$ in THF als erster Schritt, Kühlen dieser Lösung auf -30 °C und anschließende Zugabe zu **164**. Jedoch lief die Rückreaktion stets schneller ab, so dass in den aufgenommenen NMR-Spektren der Reaktionsgemische lediglich die Eduktsignale von **78** ($^{11}B\{^1H\}$: $\delta = 92.3$ ppm) sowie **162** ($^{31}P\{^1H\}$: $\delta = 1.68$ ppm) beobachtet werden konnten.^[139, 273]

3.14 Darstellung und Untersuchung von Aminoborylenkomplexen des Osmiums

Die Zahl der Beispiele für Rutheniumborylenverbindungen ist wie bereits beschrieben sehr gering, die für Osmiumborylenverbindungen beschränkt sich sogar nur auf die von Roper *et al.* vor etwa einem Jahrzehnt veröffentlichten Basen-stabilisierten Vertreter.^[285-286] Das heißt, ein Osmiumkomplex mit einem neutralen, terminalen Borylenliganden konnte bislang noch überhaupt nicht synthetisiert werden. Aus diesem Grund wurde im Folgenden die Reaktivität von **78–80** gegenüber verschiedenen Osmiumverbindungen untersucht.

3.14.1 Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) mit $[Os_3(CO)_{12}]$ (**170**)

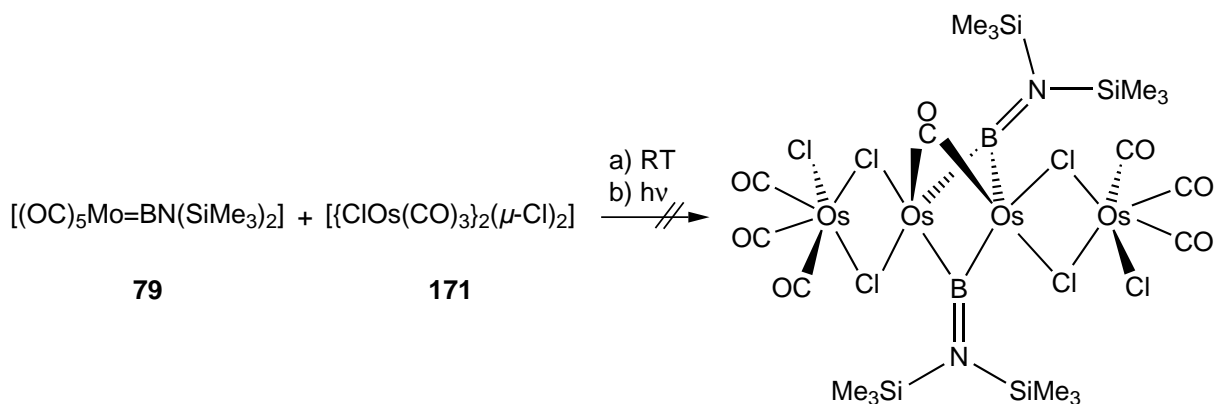
In $[Os_3(CO)_{12}]$ (**170**) sind die drei Osmiumatome als gleichseitiges Dreieck angeordnet. Jedes Osmiumzentrum trägt zwei axiale sowie zwei äquatoriale Carbonylliganden.^[287] Dies bietet ähnlich wie bei dem in KAPITEL 3.12.1 eingesetzten $[Fe_2(CO)_9]$ (**158**) die Möglichkeit, eine oder mehrere Boryleneinheiten $\{BN(SiMe_3)_2\}$ zu übertragen und einen terminalen, verbrückten oder einen Bis(borylen)komplex darzustellen (vgl. SCHEMA 55). Des Weiteren sind für **170** Carbonyl-Phosphan-Austauschreaktionen unter Spaltung der Osmium–Osmium-Bindung bekannt. Dazu wird **170** unter erhöhtem Druck mit PMe_3 bei 98 °C zur Reaktion gebracht.^[288]

Analog zu diesen Synthesen wurden **79** und **170** in Benzol suspendiert und bei 0.6 bar in einem Druckautoklaven für 15 h auf 100 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei von hell- nach dunkelbraun. Allerdings zeigten Reaktionskontrollen mittels $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie nicht die Bildung einer neuen borhaltigen Spezies, sondern die Zersetzung von **79**.

3.14.2 Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) mit $[\{ClOs(CO)_3\}_2(\mu-Cl)_2]$ (**171**)

Der dinukleare Osmiumkomplex $[\{ClOs(CO)_3\}_2(\mu-Cl)_2]$ (**171**) ist über zwei Chloroliganden verbrückt und weist damit eine zu $[\{Rh(CO)_2\}_2(\mu-Cl)_2]$ sehr ähnliche Struktur auf.^[289] Die Rhodiumverbindung wurde von Braunschweig *et al.* zur Synthese des tetranuklearen, doppelt verbrückten Bis(borylen)komplexes $[Rh_4\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}_2(\mu-Cl)_4(\mu-CO)(CO)_4]$ (**172**) genutzt.^[290]

Nach dem Vorbild dieser Reaktion wurde ein fünffacher Überschuss an **79** mit **171** zunächst bei Raumtemperatur und anschließend in einer Photolyse umgesetzt (SCHEMA 61).

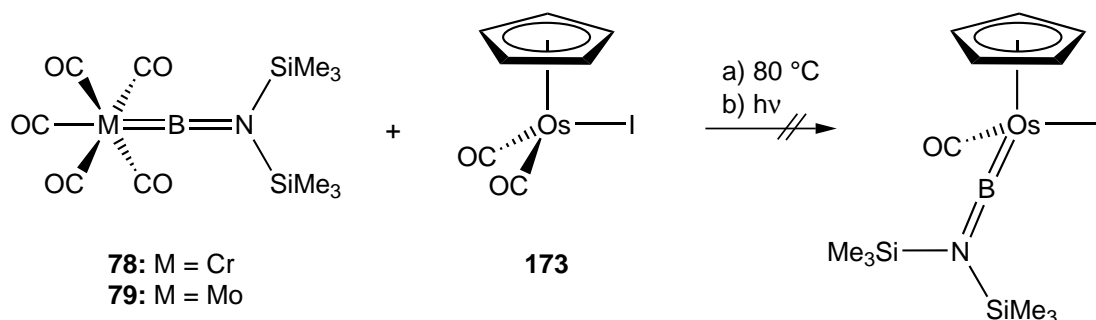


SCHEMA 61. Ein zu $[Rh_4\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}_2(\mu-Cl)_4(\mu-CO)(CO)_4]$ (**172**) analoger Osmiumborylenkomplex sollte aus **79** und $[\{ClOs(CO)_3\}_2(\mu-Cl)_2]$ (**171**) dargestellt werden.

Wie bei der Entstehung von **172** wurde die anfangs orangefarbene Reaktionslösung dunkelbraun. Laut den erhaltenen $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Daten bildete sich jedoch keine neue borhaltige Verbindung.

3.14.3 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Os(CO)_2I]$ (**173**)

Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Osmiumcarbonylen weisen Halbsandwichkomplexe des Osmiums veränderte sterische und elektronische Eigenschaften sowie ein anderes Löslichkeitsverhalten auf. Aus diesem Grund wurde $[(\eta^5-C_5H_5)Os(CO)_2I]$ (**173**) als Ausgangsmaterial für eine Transmetallierung der Borylenverbindungen $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) verwendet (SCHEMA 62).^[291]



SCHEMA 62. Weder unter photolytischen noch unter thermischen Reaktionsbedingungen konnte aus **78** bzw. **79** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**173**) ein Halbsandwichborylenkomplex des Osmiums dargestellt werden.

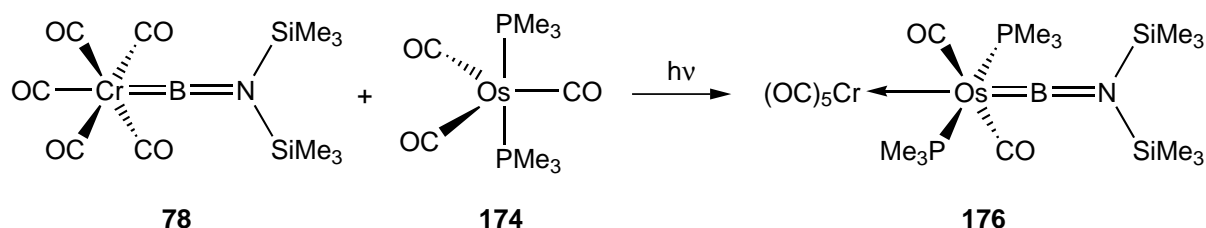
Unter photolytischen (mit **78**) bzw. thermischen Bedingungen (mit **79**) wurden in den Reaktionsgemischen durch ^1H -NMR-Messungen zwei neue Signale im Verschiebungsbereich der Trimethylsilylgruppen detektiert ($\delta = 0.46, 0.26$ ppm). Dazugehörige Signale für die Cyclopentadienylliganden oder $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten, die auf die Entstehung eines Halbsandwichborylenkomplexes des Osmiums schließen lassen, wurden jedoch nicht beobachtet.

3.14.4 Synthese, Struktur und Reaktivität des Aminoborylenkomplexes von Osmium $[(\text{OC})_5\text{Cr}\leftarrow\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**176**)

Bis zur Darstellung der in KAPITEL 3.13.2 gezeigten Ruthenium-MOLP-Verbindungen blieben alle Versuche, den Borylenttransfer auf die Metalle Ruthenium und Osmium anzuwenden, ohne Erfolg. Aufgrund dessen war der Versuch, die Osmiumanaloge der Rutheniumkomplexe $[(\text{OC})_5\text{M}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**164**: M = Cr; **163**: M = Mo; **165**: M = W) zu synthetisieren, von besonderem Interesse.

Die **162** entsprechende Osmiumverbindung $[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)_2]$ (**174**) wurde in Anlehnung an bereits veröffentlichte Ergebnisse aus der photolytischen Umsetzung der einfach Phosphan-substituierten Vorstufe $[(\text{OC})_4\text{OsPMe}_3]$ (**175**) mit einem weiteren Äquivalent Trimethylphosphan erhalten. **175** wurde zuvor aus $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ und PMe_3 unter ca. 70 bar CO-Gas in einem Druckautoklaven synthetisiert.^[271, 288, 292] Anschließend wurden jeweils äquimolare Mengen der verschiedenen Aminoborylenkomplexe $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) und der Diphosphanosmiumverbindung $[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)_2]$ (**174**) in verschiedenen Lösungsmitteln (Hexan, C_6D_6 , Toluol) bestrahlt. Lediglich bei der Umsetzung von **78**

mit **174** in C_6D_6 wurde nach photolytischer Aktivierung für 2 h eine neue Verbindung in Form von gelben, nadelförmigen Kristallen erhalten, nach 15 h war die Reaktion vollständig (SCHEMA 63). Alle anderen Kombinationen blieben auch nach verlängerten Reaktionszeiten oder Verringern der Lösungsmittelvolumina ohne Ergebnis. Multikern-NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten lediglich die charakteristischen Verschiebungen der Edukte.



SCHEMA 63. Durch Photolyse von **78** und $[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)_2]$ (**174**) wurde der Osmiumborylenkomplex $[(\text{OC})_5\text{Cr} \leftarrow \text{Os}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**176**) dargestellt.

Verbindung **176** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Charakterisierung der gelben Nadeln mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab einen zu **163–165** isostrukturellen Aufbau für die MOLP-Osmiumborylenverbindung $[(\text{OC})_5\text{Cr} \leftarrow \text{Os}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**176**) (ABBILDUNG 18, TABELLE 4). Das heißt, auch der Osmiumvertreter weist die ungewöhnliche, zweikernige Struktur, bei der das Pentacarbonylfragment $\{(\text{OC})_5\text{Cr}\}$ nach Transfer des Borylenliganden auf das Gruppe-8-Metall im Komplex erhalten bleibt, auf.^[274]

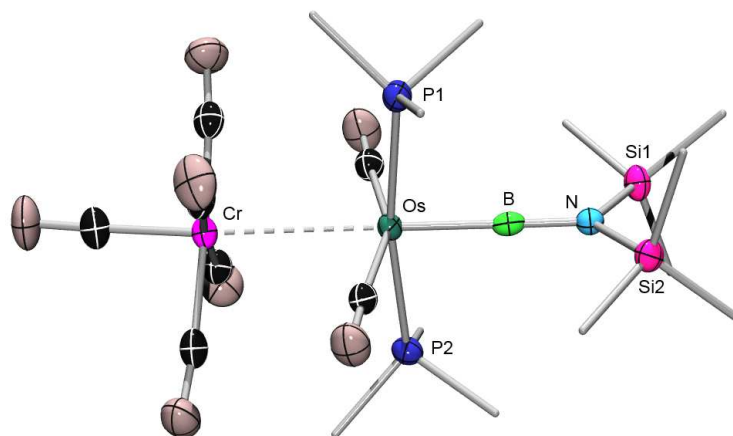


ABBILDUNG 18. Molekülstruktur von $[(OC)_5Cr \leftarrow Os(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**176**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, kokristallisiertes Lösungsmittel Hexan sowie die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 4 angegeben.

Ein Vergleich der dativen Metall–Metall-Bindung (Gruppe-8→Gruppe-6) in $[(OC)_5Cr \leftarrow Os(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**176**) (Cr–Os: 3.086(1) Å) mit ähnlichen Systemen ergibt, dass diese leicht länger als die von **164** (Cr–Ru: 3.068(1) Å) bzw. deutlich vergrößert in Bezug auf die Cr–Os-Abstände (2.966–3.029 Å) der Verbindungen von Pomeroy *et al.* ist. Die Unterschiede zu Letzteren kommen vermutlich durch die verschiedenen Liganden am Osmium-Zentrum zu Stande. Die Komplexe von Pomeroy sind Phosphan- bzw. CO-substituiert, damit erfährt das jeweilige Cr-Atom einen deutlich geringeren *trans*-Einfluss als jenes im Borylen-substituierten MOLP **176**.^[276–281] Bezieht man in die Betrachtung der Cr–M-Bindungen (M = Ru, Os) die jeweiligen Kovalenzradien (**164**: Cr–Ru 2.85 Å; **176**: Cr–Os 2.83 Å) ein, erhält man höhere d_{rel} -Werte (experimentelle Bindungslänge geteilt durch die Summe der Kovalenzradien; **164**: Cr–Ru 1.08; **176**: Cr–Os 1.09) als die von Pomeroy *et al.* beobachteten (1.00–1.07).^[282] Der d_{rel} -Wert von **176** liegt damit auch deutlich über dem Durchschnittswert für neutrale MOLPs. Weiterhin findet sich in einem von Braunschweig *et al.* veröffentlichten Übersichtsartikel über MOLPs verschiedener Metalle nur ein einziger noch höherer Wert (1.10 für einen ungewöhnlichen, trikationischen Pd→Ag-Komplex).^[283, 293] Weitere strukturelle Parameter von **176**, wie zum Beispiel die Linearität der Cr–Os–B- und Os–B–N-Achsen oder die Winkel der Carbonyl- bzw.

Phosphanliganden am Osmiumzentrum, stehen in sehr gutem Einklang mit den für **163–165** gemachten Beobachtungen (ABBILDUNG 18, TABELLE 4).

TABELLE 4. Kovalenzradius (Å), d_{rel} -Wert, ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°), Elementaranalyse und IR-Schwingungen (im Festkörper) von $[(\text{OC})_5\text{Cr}\leftarrow\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**176**).

176 ^[274]		
Kovalenzradius [Å]	Cr–Os	2.83
d_{rel} -Wert	Cr–Os	1.09
Bindungslängen [Å] und -winkel [°]	Cr–Os	3.086(1)
	Os–B	1.967(6)
	B–N	1.345(8)
	Os–P1	2.378(1)
	Os–P2	2.383(2)
	Cr–Os–B	178.8(2)
	Os–B–N	178.8(5)
	Cr–Os–C1	77.4(2)
	Cr–Os–C2	79.1(2)
	Cr–Os–P1	94.8(1)
	Cr–Os–P2	95.1(1)
Elementar-analyse [%]	ber.	C 29.96 H 4.76 N 1.84
	exp.	C 30.88 H 4.77 N 2.26
IR-Daten [cm ⁻¹]	ν (CO)	1911, 1880, 1855, 1837

Auch im Fall von **176** findet nach Auflösen in C₆D₆ die Rückreaktion zu den Edukten **78** bzw. **174** statt, wie anhand der charakteristischen NMR-Verschiebungen festgestellt werden konnte (¹H: δ = 1.37 (vt, 18 H, PMe₃), 0.13 (s, 18 H, SiMe₃) ppm; ¹¹B{¹H}: δ = 92.3 ppm; ³¹P{¹H}: δ = –49.7 ppm).^[274] Daher erfolgte die weitere Charakterisierung von **176** anhand von IR-Spektroskopie im Festkörper und Elementaranalyse (TABELLE 4).

Zur Veränderung der sterischen und elektronischen Umgebung des Osmiumzentrums sollte einer der beiden PMe_3 -Liganden von **174** im Folgenden durch verschiedene Phosphanliganden PR_3 ($\text{R} = \text{Et}, \text{Cy}, \text{Ph}$) ersetzt werden. Auf diese Weise sollte überprüft werden, ob es möglich ist, einen terminalen Osmiumborylenkomplex ohne Koordination des Pentacarbonylfragments darzustellen. Dazu wurde zunächst die Vorstufe $[(\text{OC})_4\text{OsPMe}_3]$ (**175**) unter photolytischen Bedingungen mit einem Äquivalent der entsprechenden Phosphane zur Reaktion gebracht.

Aus den Photolysen der auf diese Weise dargestellten Verbindungen $[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)(\text{PR}_3)]$ (**177**: $\text{R} = \text{Et}$; **178**: $\text{R} = \text{Cy}$; **179**: $\text{R} = \text{Ph}$) mit $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**) wurden bei Verwendung von **178** gelbe, nadelförmige Kristalle erhalten. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab, dass es sich nicht um eine neuartige Osmiumborylenverbindung, sondern um das Edukt $[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)(\text{PCy}_3)]$ (**178**) handelte. Die spektroskopischen sowie strukturellen Daten von **178** sind bislang nicht literaturbekannt. Verbindung **178** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (ABBILDUNG 19, TABELLE 5).

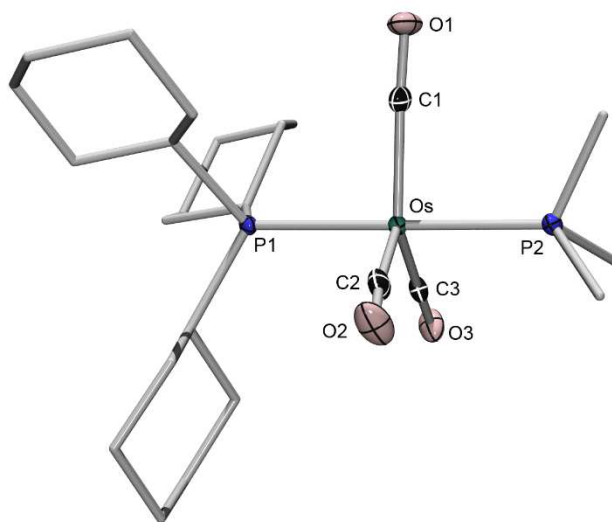


ABBILDUNG 19. Molekülstruktur von $[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)(\text{PCy}_3)]$ (**178**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und die thermischen Ellipsoide der Methyl- bzw. Cyclohexylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 5 angegeben.

Bei der Molekülstruktur von **178** handelt es sich um eine leicht verzerrte, trigonale Bipyramide, bei der die beiden Phosphanliganden die jeweils axialen und die Carbonylliganden die äquatorialen Positionen besetzen. Der Winkel P1–Os–P2 ist mit 175.2(1)° nahezu linear, die Winkel zwischen den Carbonylliganden zeigen annäherungsweise die erwarteten 120°. Die Osmium–Kohlenstoff-Bindungslängen liegen mit 1.904(2) und 1.916(2) Å im für Carbonylliganden typischen Bereich. Der Os–PCy₃-Abstand (2.398(1) Å) ist gegenüber dem Os–PMe₃-Abstand (2.352(1) Å) deutlich verlängert, was auf den höheren sterischen Anspruch des Tricyclohexylphosphanliganden zurückzuführen ist.

TABELLE 5. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(OC)₃Os(PMe₃)(Cy₃)] (**178**) im Festkörper.

178		
Bindungslängen [Å] und -winkel [°]	Os–P1	2.398(1)
	Os–P2	2.352(1)
	Os–C1	1.916(2)
	Os–C2	1.909(2)
	Os–C3	1.904(2)
	P1–Os–P2	175.2(1)
	C1–Os–C2	118.0(1)
	C1–Os–C3	120.9(1)
	C2–Os–C3	121.0(1)

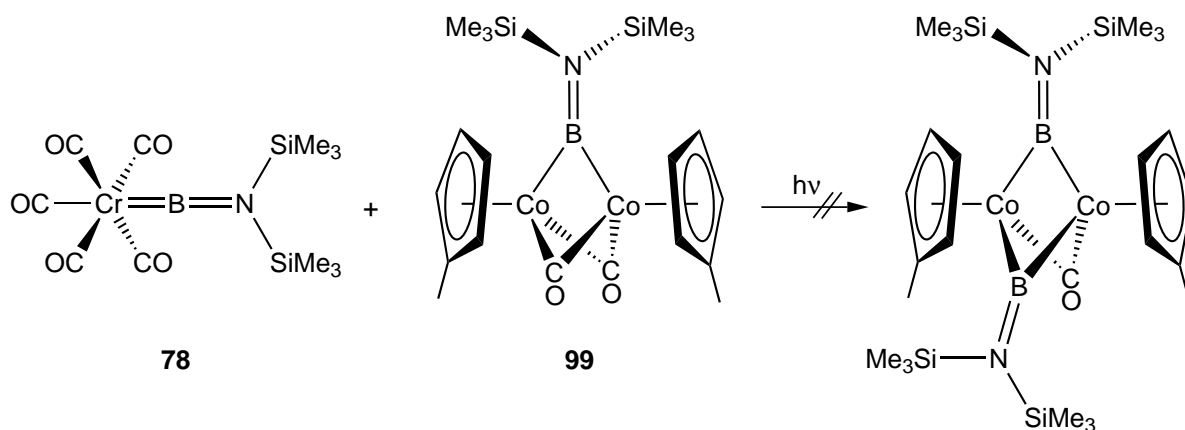
Die ³¹P{¹H}-NMR-Signale von **178** wurden bei δ = 26.93 ppm (d, PCy₃) und –47.64 ppm (d, PMe₃) detektiert und wiesen eine ²J(P,P)-Kopplungskonstante von 151 Hz auf. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung [(OC)₄OsPMe₃] (**175**) (δ = –54.49 ppm) bzw. zu dem ähnlichen Komplex [(OC)₃Os(PMe₃)₂] (**174**) (δ = –49.28 ppm) liegt für den Trimethylphosphanliganden in **178** also eine leichte Tieffeldverschiebung vor.^[288] Die zugehörigen ¹H-NMR-Daten wurden bei δ = 2.20–2.17 (m, 6 H, PCy₃), 2.08–1.99 (m, 3 H, PCy₃), 1.75–1.70 (m, 6 H, PCy₃), 1.64–1.49 (m, 10 H, PCy₃), 1.45 (dd, 9 H, PMe₃), 1.25–1.19 (m, 8 H, PCy₃) ppm beobachtet.

3.15 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Cobalts

3.15.1 Versuche zur Darstellung eines verbrückten Bis(borylen)komplexes des Cobalts aus $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**) und $[{\{(\eta^5-C_5H_4Me)Co\}_2\{\mu-CO\}_2\{BN(SiMe_3)_2\}}]$ (**99**)

2009 berichteten Braunschweig *et al.* über die Synthese des verbrückten Cobaltborylenkomplexes $[{\{(\eta^5-C_5H_4Me)Co\}_2\{\mu-CO\}_2\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}}]$ (**99**).^[157]

In der vorliegenden Arbeit wurde dieser unter photolytischen Reaktionsbedingungen mit **78** umgesetzt, um zu prüfen, ob einer der verbrückenden Carbonylliganden in **99** durch eine weitere Boryleneinheit ersetzt und auf diese Weise der Bis(borylen)komplex $[{\{(\eta^5-C_5H_4Me)Co\}_2\{\mu-CO\}\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}_2}]$ dargestellt werden kann (SCHEMA 64).



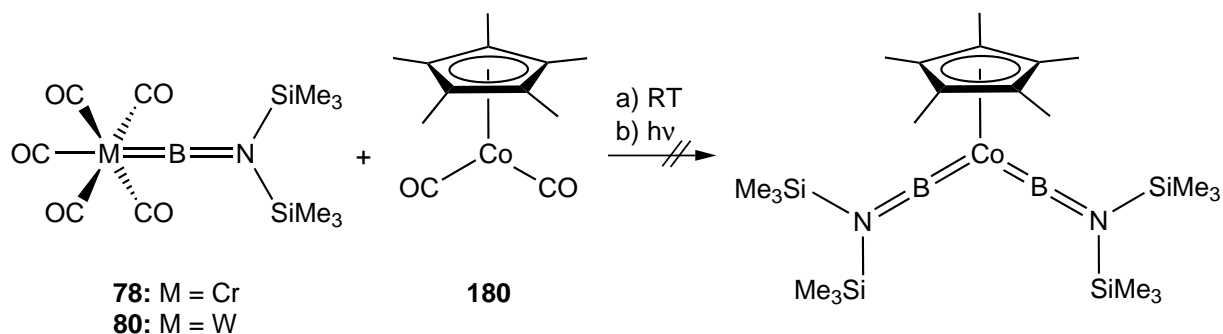
SCHEMA 64. Durch die Photolyse von **78** und **99** war der verbrückte Bis(borylen)komplex des Cobalts $[{\{(\eta^5-C_5H_4Me)Co\}_2\{\mu-CO\}\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}_2}]$ nicht zugänglich.

Die $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren zeigten neben den charakteristischen Verschiebungen der Edukte (**78**: $\delta = 92.3$ ppm; **99**: $\delta = 104$ ppm) nur Signale, die auf eine Zersetzung der Ausgangsmaterialien hinwiesen.

3.15.2 Versuche zur Darstellung eines terminalen Bis(borylen)komplexes des Cobalts aus $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **80**: M = W) und $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$ (**180**)

Wie einleitend erwähnt, konnten von Braunschweig *et al.* in den letzten Jahren verschiedene Borylenkomplexe des Cobalts realisiert werden.^[142, 157]

Durch die Umsetzung von **78** bzw. **80** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**180**) unter photolytischen Bedingungen sollte geprüft werden, ob beide Carbonylliganden des Cobaltkomplexes sich durch Boryleneinheiten ersetzen lassen (SCHEMA 65). Der Pentamethylcyclopentadienylrest sollte die Kristallisationseigenschaften der gebildeten Produkte gegenüber denen aus Umsetzungen mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**81**) verbessern.



SCHEMA 65. Durch die Photolyse von **78** bzw. **80** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**180**) konnte der gewünschte terminale Bis(borylen)komplex des Cobalts nicht erhalten werden.

Reaktionskontrollen mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - sowie ^1H -NMR-Spektroskopie lieferten keine Hinweise auf die Bildung der gewünschten Bis(borylen)spezies.

3.15.3 Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (**181**)

Ähnlich wie $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (**158**) bzw. $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (**170**) (KAPITEL 3.12.1 bzw. 3.14.1) bietet auch die carbonylreiche Cobaltverbindung $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (**181**) die Möglichkeit, in einer Transmetallierungsreaktion einen terminalen, verbrückten oder einen Bis(borylen)komplex zu bilden (vgl. SCHEMA 55).

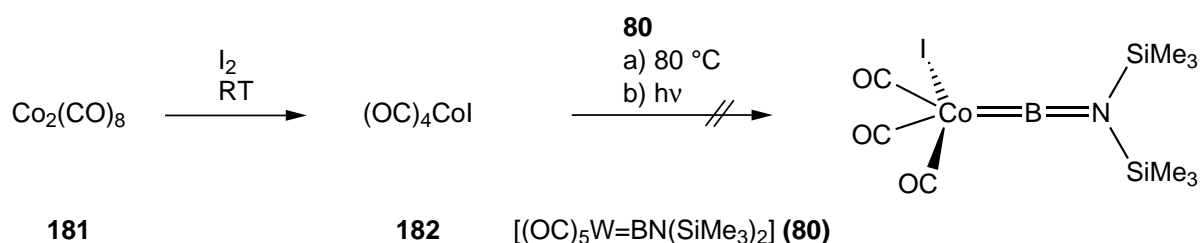
181 liegt in Lösung in einem Gleichgewicht aus zwei Isomeren vor. Die Struktur des überwiegenden Isomers ähnelt der von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (**158**), ist jedoch über zwei anstelle von drei Carbonylliganden verbrückt. Das zweite Isomer weist keine verbrückenden Carbonylliganden, sondern eine Cobalt–Cobalt-Bindung sowie vier terminale CO-Liganden pro Cobaltzentrum auf.^[294]

Frisch sublimiertes **181** wurde mit Lösungen von **78–80** auf bis zu 80 °C erhitzt oder bestrahlt. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnten lediglich die charakteristischen Signale der Edukte detektiert werden. Die erhaltenen ^1H -NMR-Daten weisen dagegen ein neues Singulett geringer Intensität im Verschiebungsbereich der Trimethylsilyl-

gruppen bei $\delta = 0.22$ ppm auf. Längere Reaktionszeiten sollten die Umsetzung vervollständigen, führten jedoch zur teilweisen Zersetzung der Ausgangsmaterialien. Durch Aufarbeitungsversuche wie Extraktion, Filtration und Kristallisation konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.

3.15.4 Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**80**) mit $[Co(CO)_4I]$ (**182**)

In einer Reaktion aus $[Co_2(CO)_8]$ (**181**) und I_2 entsteht in THF unter Lichtausschluss der Iodocobaltkomplex $[Co(CO)_4I]$ (**182**).^[295]



SCHEMA 66. Die Iodocobaltverbindung $[Co(CO)_4I]$ (**182**) ging mit **80** keine Transmetallierungsreaktion ein.

182 wurde dargestellt und in situ mit äquimolaren Mengen an **80** umgesetzt (SCHEMA 66). Nach 20 h bei RT wurde in einem $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung das charakteristische Signale von **80** ($\delta = 86.6$ ppm) sowie das einer neuen borhaltigen Verbindung bei $\delta = 77.4$ ppm detektiert. Die Isolierung dieser Verbindung aus dem Reaktionsgemisch war nicht möglich. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bewirkte genauso wie Erhitzen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. Bestrahlen lediglich die Zersetzung des Wolframedukts.

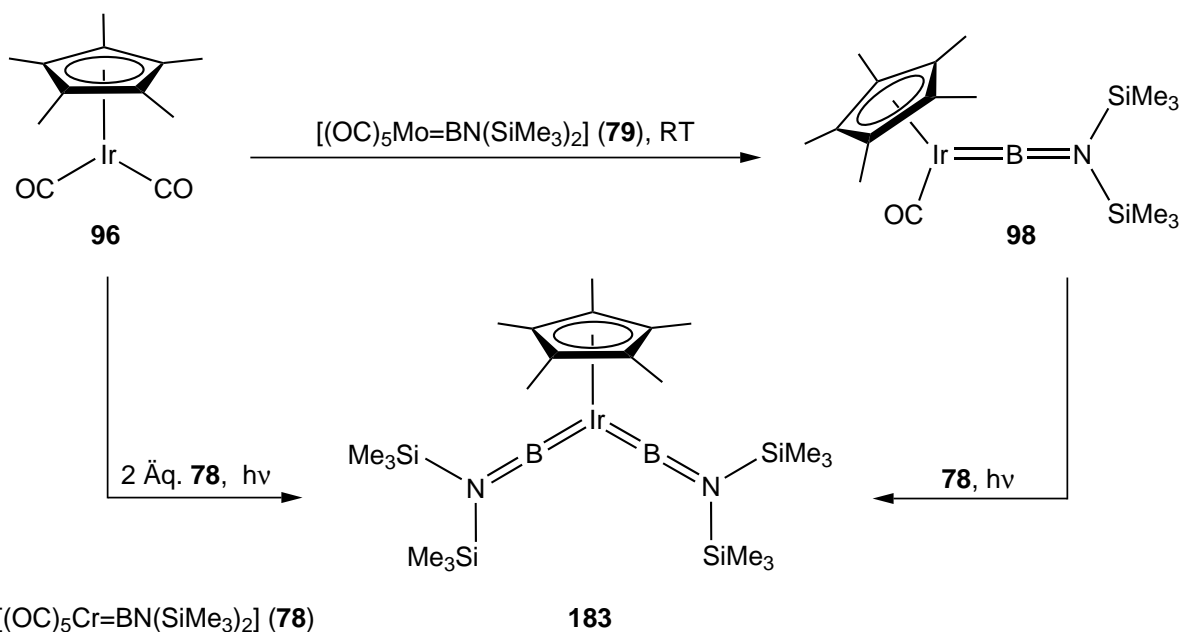
3.16 Darstellung eines Bis(borylen)komplexes des Iridiums

3.16.1 Synthese eines Bis(borylen)komplexes von Iridium aus $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**) und $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ (**96**) sowie Untersuchungen zum Einfluss des Borylenliganden

Braunschweig *et al.* gelang 2008 die strukturelle Charakterisierung des Iridiumborylenkomplexes $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Ir=BN(SiMe_3)_2]$ (**98**) als zweiten Vertreter der Klasse der neutralen, terminalen Halbsandwichkomplexe von Aminoborylenen nach $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3V=BN(SiMe_3)_2]$ (**94**).^[141, 156] Die Metall–Bor-Bindung in **98** ist sehr stabil und hält unter Schutzgasatmosphäre Reaktionsbedingungen wie Erhitzen auf 80 °C oder Bestrahlung sogar über mehrere Stunden stand. Daher stellt **98** eine gut geeignete Ausgangsverbindung für den Versuch, einen zweiten Borylenliganden an das Iridiumzentrum zu koordinieren, dar. In Vorarbeiten von Braunschweig *et al.* konnten erste spektroskopische Hinweise auf die Bildung eines Bis(borylen)komplexes erhalten werden.^[296]

Zunächst wurde **98** bei Raumtemperatur aus einem Äquivalent des Molybdänborylenkomplexes **79** und $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ (**96**) gebildet.^[156] Für den Iridiumdicarbonylkomplex **96** war bereits seit 1982 bekannt, dass dieser in der Lage ist, Carbonylliganden abzuspalten. Beispielweise reagiert **96** mit CMe_4 unter photolytischen Bedingungen in einer C–H-Insertionsreaktion.^[297]

Im Folgenden wurden äquimolare Mengen von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**) und $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Ir=BN(SiMe_3)_2]$ (**98**) in einer Hexanlösung bei Raumtemperatur bestrahlt. Im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde eine dem Signal der Verbindung **98** ($\delta = 67.6$ ppm) sehr ähnliche Verschiebung bei $\delta = 69.1$ ppm detektiert, die im erwarteten Bereich für terminal koordinierte Borylenliganden liegt. Die dazugehörigen 1H -NMR-Spektren zeigten zwei neue, im Vergleich zu **98** ($\delta = 2.12, 0.26$ ppm) tieffeldverschobene Singulettts bei $\delta = 2.34$ bzw. 0.37 ppm für die Protonen der Pentamethylcyclopentadienyl- bzw. Trimethylsilylgruppen. Die Integration dieser Signale ergab ein relatives Verhältnis von 36:15 und deutete auf die Bildung von $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir\{=BN(SiMe_3)_2\}_2]$ (**183**) hin. Allerdings war **183** zwar das Haupt-, nicht aber das einzige Produkt der Reaktion und lag als Gemisch mit dem heterodinuklearen Komplex $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Ir\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}Cr(CO)_5]$ (**184**) sowie dem Edukt **98** vor. Die Integration der erhaltenen 1H -NMR-Signale ergab ein Produktverhältnis von ca. 9:6:1.



SCHEMA 67. Mögliche Syntheserouten für den terminalen Bis(borylen)komplex **183**, ausgehend von $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ (**96**) und den Aminoborylenkomplexen **78** bzw. **79**.^[298]

Alternativ ließ sich der Iridiumbis(borylen)komplex **183** auch direkt durch Bestrahlung einer Hexanlösung von $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ (**96**) und zwei Äquivalenten $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**) synthetisieren (SCHEMA 67).^[299] Diese Reaktionsroute stellt einen deutlich schnelleren und selektiveren Zugang zu **183** dar und bietet den Vorteil höherer Ausbeuten (64 %). Neben den bereits genannten $^{11}B\{^1H\}$ - und 1H -NMR-Daten belegten $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten ($\delta = 94.6$ (s, C_5Me_5), 11.9 (s, C_5Me_5), 3.3 ppm (s, $SiMe_3$)), eine Elementaranalyse und eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eindeutig das Vorliegen von **183**. Bei **183** handelt es sich um den ersten strukturell charakterisierten, terminalen, mononuklearen Bis(borylen)komplex.^[298] Im Gegensatz zu der Bis(borylen)spezies $[Rh_4\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}_2(\mu-Cl)_4(\mu-CO)(CO)_4]$ (**172**), in der zwei Rhodiumatome von zwei Boryleneinheiten verbrückt werden, liegt in **183** erstmals die Koordination von zwei Borylenliganden an ein Metallzentrum vor.

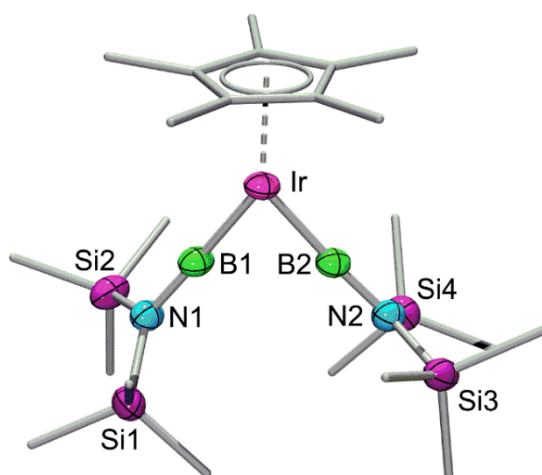


ABBILDUNG 20. Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**183**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome sowie thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 6 angegeben.^[298]

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**183**) kristallisierte aus einer Hexanlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (ABBILDUNG 20, TABELLE 6). **183** nimmt – wie für Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{ML}_2]$ üblich – eine „zweibeinige Pianostuhl“-Struktur ein. Die Achsen Ir–B1–N1 bzw. Ir–B2–N2 sind mit Winkeln von $176.5(2)^\circ$ bzw. $178.6(2)^\circ$ nahezu linear, was einen für terminale Aminoborylenkomplexe typischen Befund darstellt (**78**: Cr–B–N $177.4(4)^\circ$; **98**: Ir–B–N $175.9(3)^\circ$).^[140, 156] Allgemein ähnelt die Struktur von **183** stark der des bereits bekannten Iridiumborylenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**98**), beide Verbindungen können in Übereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen als typische terminale Aminoborylenkomplexe betrachtet werden.^[300-301] Jedoch lassen sich bei näherer Betrachtung Unterschiede im Aufbau der Ir=B=N-Einheit feststellen. Die Iridium–Bor–Abstände von **183** sind mit $1.864(3)\text{ \AA}$ (Ir–B1) und $1.863(3)\text{ \AA}$ (Ir–B2) im Vergleich zu **98** ($1.892(3)\text{ \AA}$) leicht verkürzt. Für die Bor–Stickstoff-Bindungen wird eine geringfügige Aufweitung von $1.365(4)\text{ \AA}$ auf $1.398(3)\text{ \AA}$ (B1–N1) bzw. $1.393(3)\text{ \AA}$ (B2–N2) beobachtet. Eine ähnliche Tendenz wird bei Betrachtung der C–O-Abstände in den Carbonylkomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**96**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**98**) deutlich (TABELLE 6). Der Ir–C-Abstand in **98** ($1.824(3)\text{ \AA}$) ist etwa 2 pm kleiner als die Abstände in **96** (Ir–C1 $1.841(5)\text{ \AA}$; Ir–C2 $1.847(6)\text{ \AA}$)^[299]. Gleichzeitig ist die C–O-Bindung in **98** ($1.170(3)\text{ \AA}$) gegenüber denen in **96** (C1–O1 $1.157(7)\text{ \AA}$; C1–O2 $1.147(7)\text{ \AA}$)

leicht verlängert. Beide Trends deuten in dieselbe Richtung: sie sprechen für stärkere Ir–E- (E = C, B) und schwächere E–X-Bindungen (X = O, N) mit zunehmender Anzahl an Borylenliganden im jeweiligen Komplex. Da die beobachteten Unterschiede in den strukturellen Daten jedoch recht klein sind, wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Krzysztof Radacki quantenchemische Rechnungen an den vereinfachten Modellverbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**96`**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiH}_3)_2]$ (**98`**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiH}_3)_2\}_2]$ (**183`**) durchgeführt, um den Einfluss der sukzessive eingeführten Boryleneinheiten genauer zu untersuchen.

TABELLE 6. Vergleich ausgewählter Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sowie quantenchemisch berechneter BDE- ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und WBI-Werte von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**96**: R = Me; **96`**: R = H), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiR}_3)_2]$ (**98**: R = Me; **98`**: R = H) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiR}_3)_2\}_2]$ (**183**: R = Me; **183`**: R = H).

		96 ^[299]	98 ^[156]	183 ^[298]
Bindungslängen [Å] und -winkel [°]	Ir–C1	1.841(5)	1.824(3)	–
	Ir–C2	1.847(6)	–	–
	C1–O1	1.157(7)	1.170(3)	–
	C2–O2	1.147(7)	–	–
	Ir–B1	–	1.892(3)	1.864(3)
	Ir–B2	–	–	1.863(3)
	B1–N1	–	1.365(4)	1.398(3)
	B2–N2	–	–	1.393(3)
	Ir–C1–O1	178.6(5)	–	–
	Ir–C2–O2	179.1(5)	–	–
	Ir–B1–N1	–	175.9(3)	176.5(2)
	Ir–B2–N2	–	–	178.6(2)
BDE [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]		96`	98`	183`
	Ir–C	293	316	–
	Ir–B	–	456	470
WBI	Ir–C	1.08	1.12	–
	Ir–B	–	1.25	1.25
	C–O	2.06	2.01	–
	B–N	–	1.05	1.01

Die optimierten Strukturen weisen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf. Die bekanntermaßen starken Iridium–Bor-Bindungen spiegeln sich in Bindungsdissoziationsenergien (BDE) für **98** bzw. **183** wider, die die der Iridium–Kohlenstoff-Bindungen in **96** bzw. **98** deutlich übersteigen. Interessanter sind allerdings die veränderten BDE-Werte für die Ir–E-Bindungen (E = C, B) nach Austausch eines Carbonyl- gegen einen Borylenliganden (z. B. BDE (Ir–C): **96** 293 kJ·mol⁻¹, **98** 316 kJ·mol⁻¹; BDE (Ir–B): **98** 456 kJ·mol⁻¹, **183** 470 kJ·mol⁻¹). Es werden jeweils nach Koordination einer weiteren Boryleneinheit an das Iridiumzentrum deutlich stärkere Ir–E-Wechselwirkungen festgestellt. Stärkere Ir–E-Wechselwirkungen bei gleichzeitig schwächer werdenden E–X-Bindungen in der Reihe **96** → **98** → **183** können auch aus den entsprechenden Wiberg-Bindungsindices (WBI) abgelesen werden, was die aufgrund der strukturellen Daten gemachten Annahmen weiter unterstützt. Das heißt, sowohl experimentelle als auch quantenchemische Ergebnisse weisen auf einen beobachtbaren Einfluss von Borylenliganden auf ihre Coliganden in „Pianostuhl“-Komplexen hin. Borylene scheinen aufgrund ihrer stärkeren σ -Donoreigenschaften die Elektronendichte am Metall zu erhöhen, was wiederum die Rückbindung zu den anderen Liganden stärkt. Bemerkenswert ist, dass bisherige Untersuchungen zu den Ligandeigenschaften der Borylene auf ihren Effekt auf *trans*-stehende Liganden in oktaedrischen Komplexen beschränkt waren.^[140]

3.16.2 Untersuchungen zur Reaktivität des Bis(borylen)iridiumkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**183**)

Zur Untersuchung der Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**183**) wurde versucht, bereits bekannte Umsetzungen von Systeme mit ähnlichen Eigenschaften auf **183** anzuwenden.

Iridium–Bor-Bindungen weisen hohe Bindungsdissoziationsenergien auf. Durch die gegenseitige Stabilisierung der Boryleneinheiten im Bis(borylen)iridiumkomplex **183** sind die Ir–B-Wechselwirkungen in dieser Verbindung besonders groß. Aufgründessen sollte in Umsetzungen mit verschiedenen Nukleophilen getestet werden, ob eine Substitution des Bis(trimethylsilyl)substituenten unter Erhalt der Ir–B-Bindung möglich ist. Eine solche Reaktivität konnte bisher nur für homodinuklear verbrückte Manganborylenverbindungen $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BR})]$ (**61**: R = NMe₂; **63**: R = Cl) beobachtet werden (vgl. SCHEMA 11).^[135-136]

Analog dazu wurde **183** mit verschiedenen Substraten ROH bzw. R`NH₂ (R = Me, *i*Pr, F₃C₂O; R` = *i*Pr) sowie BCl₃ umgesetzt. Mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie konnte in allen Fällen jedoch lediglich die Zersetzung von **183** festgestellt werden.

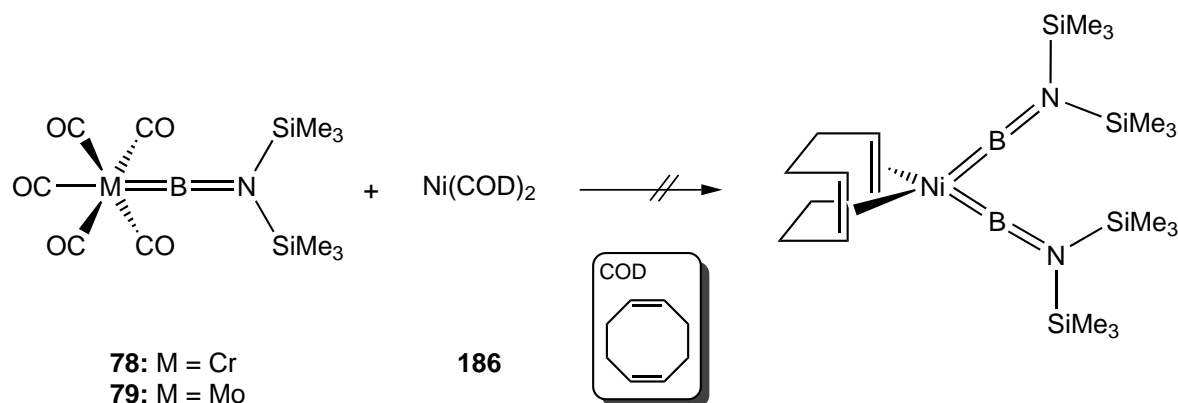
In den letzten Jahren konnten weitere Bis- und sogar ein Tetra(borylen)komplex dargestellt werden.^[302] Insbesondere der Bis(borylen)komplex des Eisens [(OC)₃Fe{=BDur}{=BN(SiMe₃)₂}] (**185**) weist eine äußerst interessante Reaktivität auf.^[302-304] Unter anderem bildet er mit Pt(PCy₃)₂ (**16**) den ersten heterodinuklearen Bis(borylen)komplex.^[305] Analog dazu wurde **183** ebenfalls mit **16** umgesetzt. Die erhaltenen ¹¹B{¹H}- und ¹H-NMR-Daten lieferten keine Hinweise auf eine erfolgte Reaktion. Der Grund dafür liegt vermutlich in der unterschiedlichen Bindungssituation der beiden Bis(borylen)komplexe. Der B–B-Abstand der Eisenbis(borylen)verbindung ist deutlich kleiner als der des Iridiumbis(borylen)komplexes (**185**: 1.982(3) Å ; **183**: 2.36 Å). Des Weiteren ist er mit dem Bindungsabstand vergleichbar, der für ein Übergangsmetall-gebundenes Difluorodiboren anhand quantenchemischer Berechnungen vorhergesagt wurde (1.91 Å).^[306] Dieser Befund sowie die ungewöhnliche Hochfeldverschiebung der ¹¹B{¹H}-Signale der Borylenliganden in **185** sind Hinweise darauf, dass die {BDur}- und {BN(SiMe₃)₂}-Einheit einen side-on an das Eisenzentrum gebundenen Diborenligenanden {DurB=BN(SiMe₃)₂} bilden.^[302] Im Gegensatz dazu konnten für **183** weder anhand der strukturellen noch der spektroskopischen Daten B–B-Wechselwirkungen festgestellt werden.

3.17 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Nickels

3.17.1 Umsetzung von [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) und [Ni(COD)₂] (**186**)

Der erste Aminoborylenkomplex des Nickels [$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\}_2\{\mu\text{-CO}\}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$] (**100**) (¹¹B: δ = 92.0 ppm; Ni1–B 1.921(14) Å, Ni2–B 1.937(14) Å) wurde 2009 von Braunschweig *et al.* dargestellt. Die Bindungssituation von **100** wurde mit den eingangs beschriebenen QTAIM- und ELF-Methoden untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass keine direkte Nickel–Nickel-Bindung vorliegt.^[157]

In der vorliegenden Arbeit wurde geprüft, ob es möglich ist, ausgehend von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (**186**) (COD = Cyclooctadien) einen terminalen Borylen- bzw. Bis(borylen)komplex des Nickels darzustellen.^[307-308] Dabei sollten einer der Cyclooctadienylliganden des Nickelkomplexes gegen die Boryleneinheiten $\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ ausgetauscht werden. Eine derartige Reaktivität ist für **186** bereits gegenüber Phosphanen und Isocyaniden bekannt.^[309-310]



SCHEMA 68. Aus $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (**186**) und $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) konnten keine neuartigen Nickelborylenkomplexe synthetisiert werden.

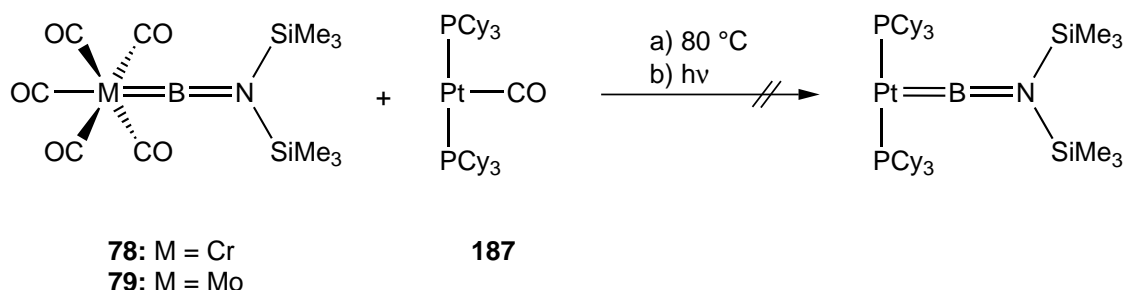
Äquimolare Mengen von **186** sowie **78** bzw. **79** wurden in C_6D_6 gelöst (SCHEMA 68). Unmittelbar nach Zugabe nahmen die Reaktionsgemische eine dunkelbraune Farbe an. Reaktionskontrollen mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektroskopie lieferten keine Hinweise auf die Bildung eines einheitlichen Produkts. In einigen Fällen konnte ein metallisch glänzender, silberfarbener Überzug, bei dem es sich vermutlich um einen Nickelspiegel handelte, an der Reaktionsgefäßwand beobachtet werden. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektren wurden hierbei noch die charakteristischen Eduktsignale von **78** bzw. **79** detektiert. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass es zu einer Abspaltung beider COD-Liganden und Bildung von elementarem Nickel gekommen war, bevor eine Reaktion mit den Aminoborylenkomplexen stattfinden konnte.

3.18 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Platins

3.18.1 Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) und $[(Cy_3P)_2Pt(CO)]$ (**187**)

2011 berichteten Braunschweig *et al.* über die erste strukturelle Charakterisierung eines Monocarbonylkomplexes von Platin(o) $[(Cy_3P)_2Pt(CO)]$ (**187**).^[311] Außerdem wurde in der gleichen Veröffentlichung der entsprechende Dicarbonylkomplex $[(Cy_3P)_2Pt(CO)_2]$ (**188**) vorgestellt. Die strukturelle Charakterisierung von **188** ist eine seltene Ausnahme für diese Klasse von Verbindungen und nicht trivial, da **188** sowohl in Lösung als auch im Festkörper ausschließlich bei Temperaturen unter -20 °C stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur spaltet **188** nicht – wie man es durch Vergleich mit anderen Phosphan-substituierten Carbonylkomplexen erwarten könnte – einen Carbonylliganden ab und bildet dabei die Verbindung **187**. Stattdessen belegen ^{31}P -NMR-Daten sowie Röntgenstrukturanalysen die Entstehung der trinuklearen Clusterverbindungen $[(Cy_3P)_4Pt_3(CO)_3]$ und $[(Cy_3P)_3Pt_3(CO)_3]$.

Die Koordination einer Aminoboryleneinheit anstelle eines oder zusätzlich zu einem Carbonylliganden könnte durch die stärkeren σ -Donoreigenschaften des Borylenliganden in der Bildung eines stabileren Platinkomplexes resultieren. Außerdem könnte auf diese Weise ein seltener Platinborylenkomplex synthetisiert werden.^[312-313] Daher wurde $[(Cy_3P)_2Pt(CO)]$ (**187**) jeweils mit äquimolaren Mengen an $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) sowohl unter photolytischen, als auch unter thermischen Reaktionsbedingungen umgesetzt (SCHEMA 69).



SCHEMA 69. In der Umsetzung von $[(Cy_3P)_2Pt(CO)]$ (**187**) und **78** bzw. **79** wurde der gewünschte Platinborylenkomplex nicht gebildet.

Die detektierten $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale deuteten allerdings nicht auf die Bildung eines terminalen Platinborylenkomplexes hin. Anstelle der gewünschten Transmetallierung von **187** wurde unter den gewählten Bedingungen die Freisetzung eines Phosphanliganden PCy_3 und dessen Reaktion mit **78** zu *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 64.7$ ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 96$ ppm) bzw. mit **79** zu *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 51.2$ ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 92$ ppm) beobachtet.^[140] Bei Verwendung von **79** wurden nach Erhitzen für 2 h auf ca. 80 °C weitere $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ($\delta = 71.1, 47.6$ ppm) aufgenommen, die der halbverbrückten Spezies $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Mo}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Pt}(\text{PCy}_3)]$ ($\delta = 70.6, 49.9$ ppm) zugeordnet wurden.^[188]

IV ZUSAMMENFASSUNG

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag auf der Untersuchung der Reaktivität der Aminoborylenkomplexe $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) gegenüber unterschiedlichen Übergangsmetallverbindungen mit dem Ziel, neuartige Borylenkomplexe zu synthetisieren und charakterisieren. Des Weiteren wurden Versuche zur Bildung von Addukten von **78–80** sowie zum Austausch des Bis(trimethylsilyl)aminosubstituenten gegen einen Arylrest unternommen.

Es wurde keine Adduktbildung nach Umsetzung von **78–80** mit der Stickstoffbase DMAP, verschiedenen N-Heterocyclischen Carbenen (IMe, IDipp, SIMes) oder den Goldchloridkomplexen $[LAuCl]$ (**123**: L = SMe_2 ; **124**: L = PCy_3) beobachtet. Die Darstellung der Arylborylenkomplexe $[(OC)_5Cr=BMes]$ bzw. $[(OC)_5W=BDur]$ ist ebenfalls nicht gelungen. Aus den Reaktionen von **78–80** mit folgenden Übergangsmetallverbindungen war keine Isolierung neuer Borylenkomplexe möglich:

Lanthanoide: $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Eu-THF]$ (**129**)

Actinoide: $[(\eta^8-C_8H_8)_2U]$ (**130**)

Gruppe 3: $[Sc(\eta^5-C_5H_5)(\eta^8-C_8H_8)]$ (**126**)

Gruppe 4: $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**131**: R = H; **132**: R = Me),
 $[Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Ti]$ (**133**), $[\{\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2tBu)\}_2Ti]$ (**134**),
 $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Zr(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**139**), $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(py)(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$
(140), $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(nBu)_2]$ (**141**), $[(\eta^5-C_5H_5)_2Hf(nBu)_2]$ (**142**)

Gruppe 6: $[\{(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_3\}_2]$ (**146**: M = Cr; **150**: M = Mo; **154**: M = W),
 $[\{(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2\}_2]$ (**147**: M = Cr; **151**: M = Mo; **155**: M = W), $[(OC)_5Cr=BAR]$
(125): Ar = 2,6-(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃)

Gruppe 7: $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn=BtBu]$ (**87**), $[Re_2(CO)_{10}]$ (**157**)

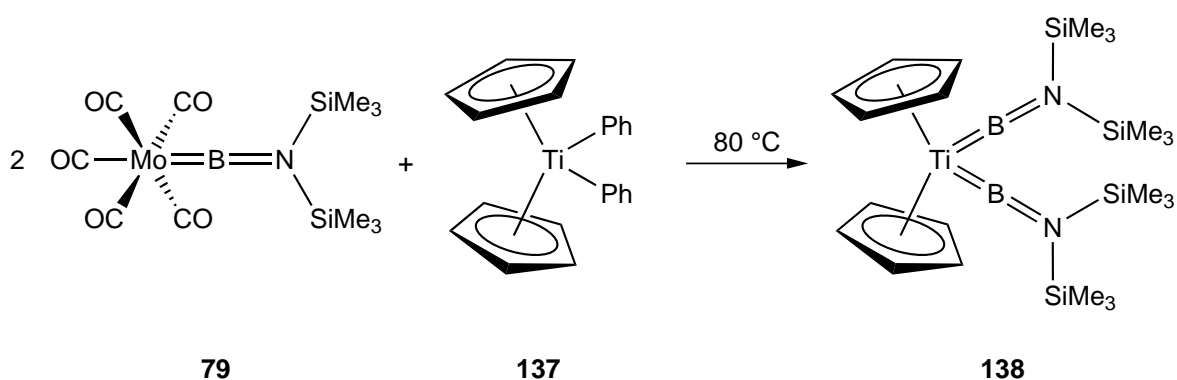
Gruppe 8: $[Fe_2(CO)_9]$ (**158**), $[\{(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(\mu-CO)\}_2]$ (**159**),
 $[\{(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2\}\{\mu_2-B\}\{Cr(CO)_5\}]$ (**112**), $[(OC)_3Fe(PMe_3)_2]$ (**160**),
 $[\{SntBu_2\}_2(\eta^5-C_5H_4)\}Ru(CO)_2]$ (**161**), $[(OC)_3Ru(PCy_3)_2]$ (**168**), $[Os_3(CO)_{12}]$ (**170**),
 $[\{ClOs(CO)_3\}_2(\mu-Cl)_2]$ (**171**), $[(\eta^5-C_5H_5)Os(CO)_2I]$ (**173**), $[(OC)_3Os(PMe_3)(PR_3)]$
(177): R = Et; **178**: R = Cy; **179**: R = Ph)

Gruppe 9: $[\{(\eta^5-C_5H_4Me)Co\}_2\{\mu-CO\}_2\{BN(SiMe_3)_2\}]$ (**99**), $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$
(180), $[Co_2(CO)_8]$ (**181**), $[Co(CO)_4I]$ (**182**)

Gruppe 10: $[Ni(COD)_2]$ (**186**), $[(Cy_3P)_2Pt(CO)]$ (**187**).

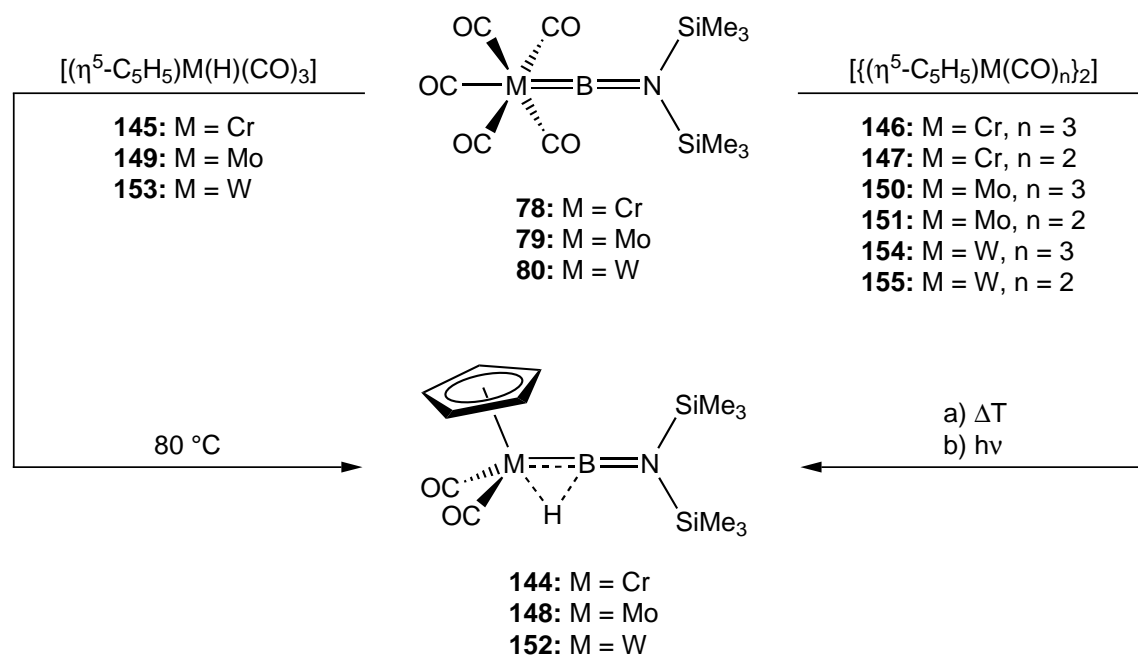
Im Gegensatz dazu konnten Transmetallierungsreaktionen der Aminoborylenverbindungen $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit Übergangsmetallkomplexen der Gruppen 4, 6, 8 und 9 erfolgreich durchgeführt werden. Auf diese Weise gelang die Synthese von Borylenkomplexen mit ungewöhnlichen, bislang nicht bekannten Koordinationsmodi. So konnten erstmals ein Borylenkomplex eines frühen Übergangsmetalls, Verbindungen mit einer Hydrido-verbrückten Metall–Boryleneinheit, neuartige Borylen-substituierte MOLP-Komplexe sowie eine mononukleare Bis(borylen)verbindung dargestellt werden. Die spektroskopischen und strukturellen Daten dieser Verbindungen erlaubten zusammen mit quantenchemischen Untersuchungen einen tieferen Einblick in die Eigenschaften der Metall–Borylenbindung und den Einfluss der Boryleneinheit $\{BN(SiMe_3)_2\}$ auf benachbarte Liganden.

Das erste Beispiel für die Koordination eines Borylenliganden an ein frühes Übergangsmetall konnte durch die Reaktion von **79** und $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiPh_2]$ (**137**) dargestellt werden. Dabei wurde nach mehreren Aufarbeitungsschritten ein gelborangefarbener, feinpulvriger Feststoff erhalten. Multikern- (^{13}C , $^{11}B\{^1H\}$, 1H) und 2D- (HSQC) NMR-spektroskopische Daten weisen einheitlich auf die Isolierung eines Bis(borylen)komplexes des Titans, $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti\{=BN(SiMe_3)_2\}_2]$ (**138**), hin (SCHEMA 70). Eine strukturelle Charakterisierung war jedoch trotz zahlreicher Versuche nicht möglich.



SCHEMA 70. Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiPh_2]$ (**137**) unter thermischen Bedingungen.

Des Weiteren konnten durch Transmetallierung von **78–80** mit den entsprechenden Hydridokomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**145**: M = Cr; **149**: M = Mo; **153**: M = W) unter thermischen Reaktionsbedingungen die Hydridoborylenkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**: M = Cr; **148**: M = Mo; **152**: M = W) synthetisiert werden (SCHEMA 71).^[238]

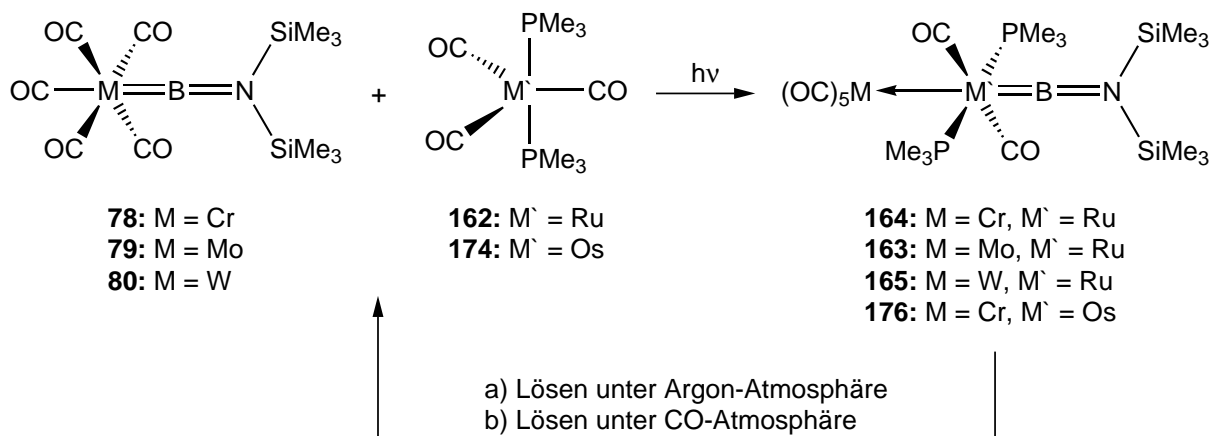


SCHEMA 71. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**: M = Cr; **148**: M = Mo; **152**: M = W) durch Transmetallierung der Aminoborylenkomplexe **78–80** mit den entsprechenden Hydridokomplexen **145**, **149** bzw. **153** oder den jeweiligen, dimeren Verbindungen **146**, **147**, **150**, **151**, **154** bzw. **155**.

Spektroskopische und strukturelle Untersuchungen von **144**, **148** sowie **152** ergaben, dass die terminalen Metall–Borbindungen trotz der Verbrückung durch den Hydridoliganden weiterhin einen stark Borylen-artigen Charakter aufweisen. Zusätzliche quantenchemische Analysen zeigten, dass die Wechselwirkungen im M–H–B-Dreiring als Koordination eines $\{\text{HBN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ -Liganden an ein Übergangsmetall aufgefasst werden können. Überraschenderweise werden die Metall–Borwechselwirkungen durch die zusätzlichen Interaktionen mit der Hydridbrücke nicht geschwächt, sondern gestärkt.

Aus den Umsetzungen von **78–80** mit den Dimeren $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_n]_2$ (**146**: M = Cr, n = 3; **147**: M = Cr, n = 2; **150**: M = Mo, n = 3; **151**: M = Mo, n = 2; **154**: M = W, n = 3; **155**: M = W, n = 2) wurden laut $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Daten ebenfalls die jeweiligen Hydridoborylenkomplexe **144**, **148** bzw. **152** erhalten (SCHEMA 71).^[238]

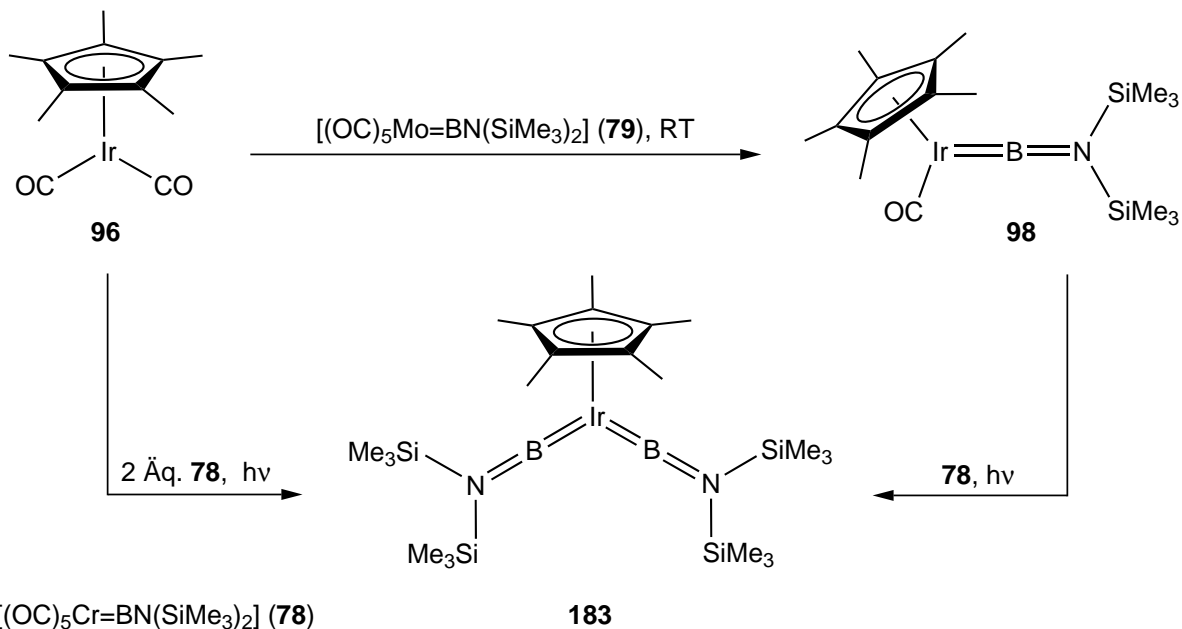
Für Ruthenium- bzw. Osmiumborylenverbindungen gab es bisher nur sehr wenige bzw. keine strukturell charakterisierten Vertreter. Durch Umsetzung der Aminoborylenkomplexe **78–80** mit $[(OC)_3M'(PMe_3)_2]$ (**162**: $M' = Ru$; **174**: $M' = Os$) konnten die Verbindungen $[(OC)_5M \leftarrow M'(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**164**: $M = Cr$, $M' = Ru$; **163**: $M = Mo$, $M' = Ru$; **165**: $M = W$, $M' = Ru$; **176**: $M = Cr$, $M' = Os$) synthetisiert werden (SCHEMA 72).^[274-275]



SCHEMA 72. Durch Photolyse von **78–80** mit $[(OC)_3M'(PMe_3)_2]$ (**162**: $M' = Ru$; **174**: $M' = Os$) wurden die Rutheniumborylenkomplexe **163**, **164** und **165** sowie der Osmiumborylenkomplex **176** dargestellt. Beim Lösen wird die Rückreaktion zu den Edukten beobachtet.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **163–165** sowie **176** ergaben eine ungewöhnliche zweikernige Konstitution. Es handelt sich bei diesen Komplexen um die ersten Beispiele für rein metallische Lewis-Paare (Metal Only Lewis Pair, MOLPs), die mit einem Borylenliganden substituiert sind. Sie zeichnen sich durch dative Gruppe-8→Gruppe-6-Metallbindungen aus. Bemerkenswerterweise wechselwirken die $\{BN(SiMe_3)_2\}$ -Fragmente trotz ihrer starken Neigung zur Verbrückung ausschließlich mit den Gruppe-8-Metallen ($M' = Ru, Os$). Ein solches Verhalten wurde ebenso wie die Reversibilität der Borylenttransferreaktion für andere Aminoborylenkomplexe noch nie beobachtet. Die Rückreaktion wurde sowohl experimentell, d. h. in verschiedenen Lösungsmitteln und unter Argon- bzw. CO-Atmosphäre, als auch quantenchemisch in Hinblick auf einen wahrscheinlichen Mechanismus und ihre Energetik untersucht. In Abwesenheit von CO findet vermutlich eine Disproportionierungsreaktion statt, bei der die $\{M(CO)_5\}$ -Einheiten den für die Bildung von $[(OC)_3M'(PMe_3)_2]$ (**162**: $M' = Ru$; **174**: $M' = Os$) benötigten CO-Liganden liefern (SCHEMA 72).

Außerdem konnte in dieser Arbeit mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**183**) erstmals ein terminaler, mononuklearer Bis(borylen)komplex synthetisiert und strukturell charakterisiert werden (SCHEMA 73).^[298]



SCHEMA 73. Die Synthese des terminalen Bis(borylen)komplexes **183** ist sowohl direkt aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**96**) und **78**, als auch über $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**98**) möglich.

Mit der Darstellung von **183** konnte eine Reihe von Iridiumverbindungen, in denen sukzessive ein Carbonyl- gegen einen Borylenliganden ausgetauscht wurde, erhalten werden. Durch Vergleich von strukturellen und quantenchemischen Daten dieser Verbindungsreihe **96**→**98**→**183** konnten Rückschlüsse auf den Einfluss, den der Aminoborylenligand auf die Bindungssituation am Zentralatom sowie auf seine Coliganden ausübt, gezogen werden. Jeweils nach der Koordination einer Boryleneinheit an das Iridiumzentrum wurden deutlich stärkere Ir–E-Wechselwirkungen (E = C, B) bei gleichzeitig schwächer werdenden E–X-Interaktionen (X = O, N) beobachtet. Das liegt daran, dass Borylenliganden aufgrund ihrer größeren σ -Donoreigenschaften in der Lage sind, die Elektronendichte am Metall zu erhöhen, womit eine Verstärkung der π -Rückbindungen zu den Coliganden einhergeht.

V SUMMARY

The focus of the thesis at hand was on investigating the reactivity of the aminoborylene complexes $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) towards a variety of transition metal compounds, as well as the synthesis and characterization of novel borylene complexes. In addition, attempts were made to form adducts of **78–80** and to replace the bis(trimethylsilyl)amino substituent with an aryl group.

No adduct formation was observed upon treatment of **78–80** with the nitrogen base DMAP, different N-heterocyclic carbenes (IMe, IDipp, SIMes) or gold chloride compounds $[LAuCl]$ (**123**: L = SMe_2 ; **124**: L = PCy_3). The attempted synthesis of the arylborylene complexes $[(OC)_5Cr=BMes]$ and $[(OC)_5W=BDur]$ was also unsuccessful. Furthermore, the isolation of novel borylene complexes from the reactions of **78–80** with the following transition metal compounds was not possible:

lanthanides: $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Eu-THF]$ (**129**)

actinides: $[(\eta^8-C_8H_8)_2U]$ (**130**)

group 3: $[Sc(\eta^5-C_5H_5)(\eta^8-C_8H_8)]$ (**126**)

group 4: $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**131**: R = H; **132**: R = Me), $[Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Ti]$ (**133**), $[\{\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2tBu)\}_2Ti]$ (**134**), $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Zr(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**139**), $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(py)(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**140**), $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(nBu)_2]$ (**141**), $[(\eta^5-C_5H_5)_2Hf(nBu)_2]$ (**142**)

group 6: $[\{(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_3\}_2]$ (**146**: M = Cr; **150**: M = Mo; **154**: M = W), $[\{(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2\}_2]$ (**147**: M = Cr; **151**: M = Mo; **155**: M = W), $[(OC)_5Cr=BAr]$ (**125**: Ar = 2,6-(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃)

group 7: $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn=BtBu]$ (**87**), $[Re_2(CO)_{10}]$ (**157**)

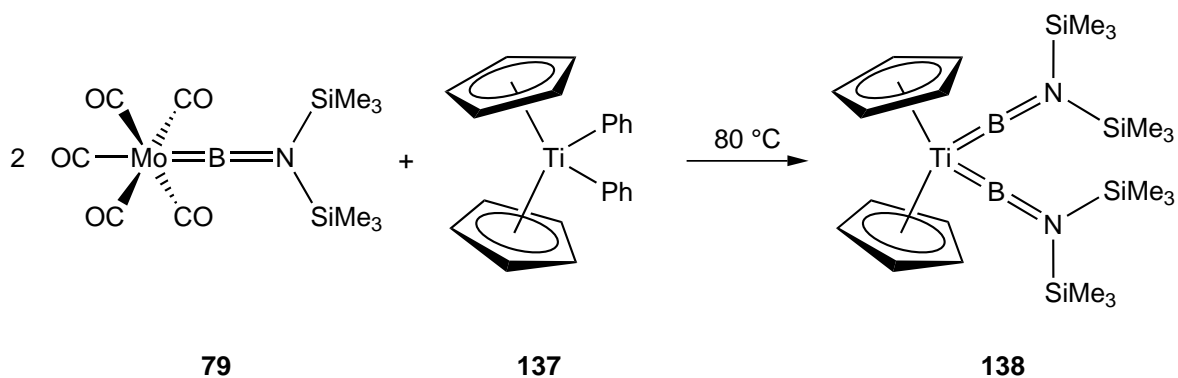
group 8: $[Fe_2(CO)_9]$ (**158**), $[\{(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(\mu-CO)\}_2]$ (**159**), $[\{(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2\}\{\mu_2-B\}\{Cr(CO)_5\}]$ (**112**), $[(OC)_3Fe(PMe_3)_2]$ (**160**), $[\{SntBu_2\}_2(\eta^5-C_5H_4)\}Ru(CO)_2]$ (**161**), $[(OC)_3Ru(PCy_3)_2]$ (**168**), $[Os_3(CO)_{12}]$ (**170**), $[\{ClOs(CO)_3\}_2(\mu-Cl)_2]$ (**171**), $[(\eta^5-C_5H_5)Os(CO)_2I]$ (**173**), $[(OC)_3Os(PMe_3)(PR_3)]$ (**177**: R = Et; **178**: R = Cy; **179**: R = Ph)

group 9: $[\{(\eta^5-C_5H_4Me)Co\}_2\{\mu-CO\}_2\{BN(SiMe_3)_2\}]$ (**99**), $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$ (**180**), $[Co_2(CO)_8]$ (**181**), $[Co(CO)_4I]$ (**182**)

group 10: $[Ni(COD)_2]$ (**186**), $[(Cy_3P)_2Pt(CO)]$ (**187**).

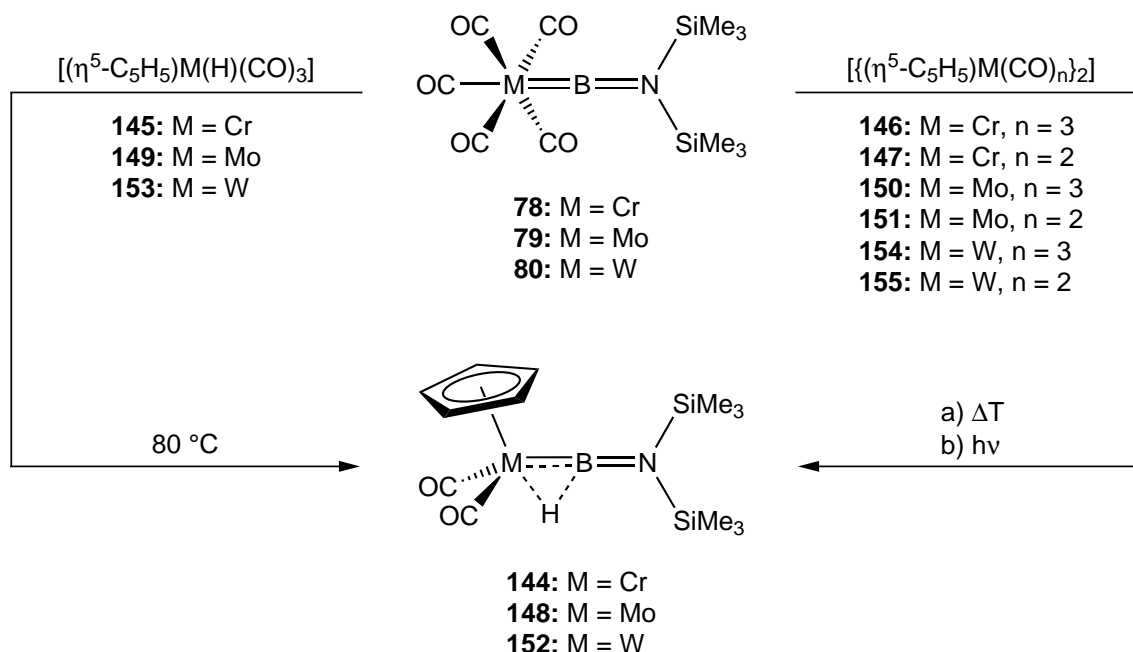
In contrast to these results, transmetallation reactions of the aminoborylene compounds $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) with transition metal complexes of the groups 4, 6, 8 and 9 could be conducted successfully. Thereby, the synthesis of borylene complexes exhibiting hitherto unknown coordination modes could be achieved. Thus a borylene complex of an early transition metal, compounds with a metal–borylene moiety bridged by a hydrido ligand, novel MOLP complexes substituted with borylene ligands and a mononuclear bis(borylene) compound could be obtained for the first time. Spectroscopic and structural data, as well as quantum chemical analyses of these compounds allowed for deeper insight into the properties of the metal–borylene bond and the effects of the borylene moiety $\{BN(SiMe_3)_2\}$ on adjacent ligands.

The first example of the coordination of a borylene ligand to an early transition metal could be synthesized by treating **79** with $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiPh_2]$ (**137**). After purification, a fine, yellow orange powder was obtained. Multicore (^{13}C , $^{11}B\{^1H\}$, 1H) and 2D (HSQC) NMR data conclusively indicate the isolation of a bis(borylene) compound of titanium, $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti\{=BN(SiMe_3)_2\}_2]$ (**138**) (SCHEME 74). However, despite numerous attempts, structural characterization was unsuccessful.



SCHEME 74. Treatment of $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) with $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiPh_2]$ (**137**) under thermal conditions.

Furthermore, the hydrido borylene complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**: M = Cr; **148**: M = Mo; **152**: M = W) could be synthesized *via* transmetallation reactions of **78–80** and the corresponding hydrido complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**145**: M = Cr; **149**: M = Mo; **153**: M = W) under thermal conditions (SCHEME 75).^[238]

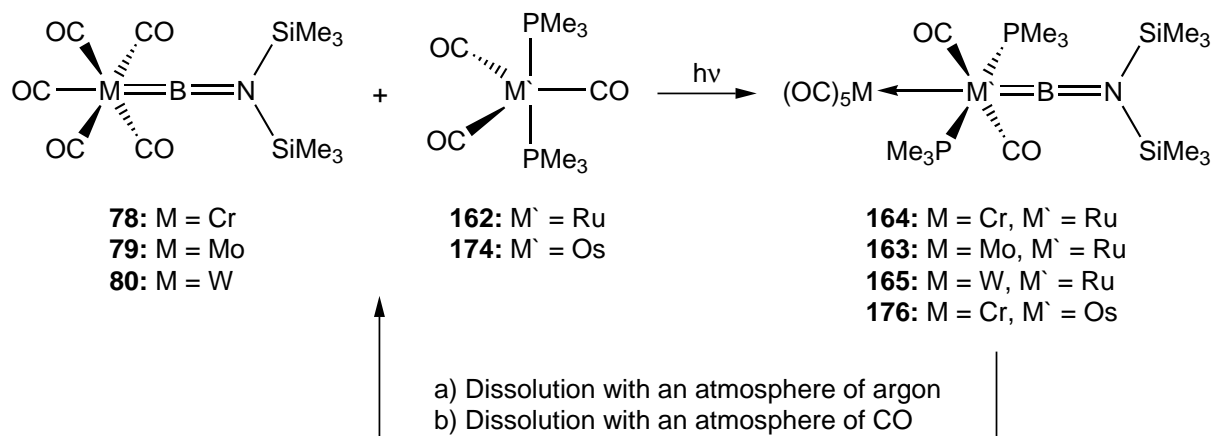


SCHEME 75. Synthesis of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**: M = Cr; **148**: M = Mo; **152**: M = W) *via* transmetallation of the aminoborylene complexes **78–80** with either the hydrido complexes **145**, **149**, or **153**, or the respective dimeric compounds **146**, **147**, **150**, **151**, **154** or **155**.

Spectroscopic and structural analyses of **144**, **148** and **152** revealed the terminal metal–boron bonds to exhibit a significantly borylene-like nature, in spite of being bridged by the hydrido ligand. Additional quantum chemical investigations indicated that the interactions in the M–H–B triangle can be interpreted as a $\{\text{HBN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ ligand coordinated to a transition metal. Surprisingly, the metal–boron interactions appear to be strengthened, rather than weakened by the additional interactions with the bridging hydrido ligand.

According to $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ and ^1H NMR data, the hydrido borylene complexes **144**, **148** and **152** could also be obtained from the treatment of **78–80** with the respective dimers $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_n]_2\}$ (**146**: M = Cr, n = 3; **147**: M = Cr, n = 2; **150**: M = Mo, n = 3; **151**: M = Mo, n = 2; **154**: M = W, n = 3; **155**: M = W, n = 2), (SCHEME 75).^[238]

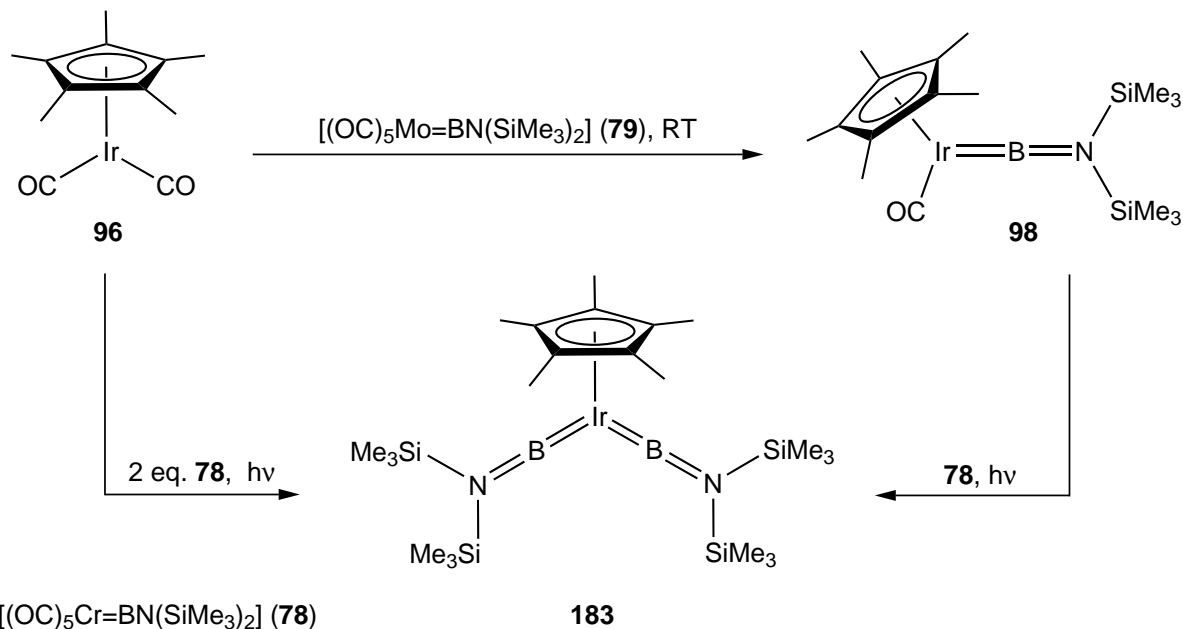
To date, there are very few or no structurally characterized examples of terminal ruthenium and osmium borylene compounds, respectively. By reacting the aminoborylene complexes **78–80** with $[(OC)_3M'(PMe_3)_2]$ (**162**: $M' = Ru$; **174**: $M' = Os$), the compounds $[(OC)_5M \leftarrow M'(CO)_2(PMe_3)_2 \{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**164**: $M = Cr$, $M' = Ru$; **163**: $M = Mo$, $M' = Ru$; **165**: $M = W$, $M' = Ru$; **176**: $M = Cr$, $M' = Os$) could be synthesized (SCHEME 76).^[274-275]



SCHEME 76. By photolysis of **78–80** and $[(OC)_3M'(PMe_3)_2]$ (**162**: $M' = Ru$; **174**: $M' = Os$), the ruthenium borylene complexes **163**, **164** and **165**, as well as the osmium borylene complex **176** were obtained. Upon dissolution, the reverse reaction to the starting materials is observed.

Single-crystal X-ray diffraction of **163–165** and **176** revealed an unusual binuclear constitution. These complexes represent the first examples of Metal-Only Lewis Pairs (MOLPs) containing a borylene ligand. They display characteristic group 8→group 6 dative metal bonds. Remarkably, the $\{BN(SiMe_3)_2\}$ fragments interact exclusively with the group 8 metals (Ru, Os), despite their strong tendency for forming bridging bonds. This behavior, as well as the reversibility of the borylene transfer reaction, have never been observed for any other aminoborylene complexes. The reverse reaction has been investigated experimentally, i.e. using different solvents and in the presence of an argon or CO atmosphere, as well as quantum chemically with regard to a probable mechanism and its energetics. In the absence of CO, presumably a disproportionation reaction takes place, where the $\{M(CO)_5\}$ moieties provide the CO ligand needed for the formation of $[(OC)_3M'(PMe_3)_2]$ (**162**: $M' = Ru$; **174**: $M' = Os$).

In this thesis, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**183**), the first terminal, mononuclear bis(borylene) complex, could be synthesized and structurally characterized (SCHEME 77).^[298]



SCHEME 77. The synthesis of the terminal bis(borylene) complex **183** is possible both from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**96**) with **78** directly and *via* $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**98**).

The synthesis of **183** completed a series of iridium compounds, in which a carbonyl ligand is successively substituted for a borylene ligand. Comparing structural and quantum chemical data of this series of compounds **96**→**98**→**183** led to new conclusions about the influence of the borylene ligand on the bonding situation at the central atom, as well as on its coligands. After each coordination of a borylene moiety to the iridium center, significantly strengthened Ir–E (E = C, B) interactions and simultaneously weakened E–X (X = O, N) interactions are observed. This implies that borylene ligands have the ability to increase the metal's electron density as a result of their superior σ donor qualities, which in turn strengthens the π backbonding to the coligands.

VI EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Allgemeine Verfahren

6.1.1 Arbeitstechniken

Falls nicht anders angegeben, wurden alle Experimente aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der verwendeten Verbindungen unter einer inerten Argonatmosphäre und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurden übliche Schlenk- und Kanülentechniken angewandt oder in MBraun Glove-Boxen gearbeitet.

Alle Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren absolutiert: Aceton (Molekularsieb 3 Å), Benzol (Kalium), Dichlormethan (Phosphorpentoxid), Diethylether (Natrium-Kalium-Legierung), DME (Natrium), Hexan (Natrium-Kalium-Legierung), THF (Natrium-Kalium-Legierung), Toluol (Natrium), Pentan (Natrium-Kalium-Legierung). Nach Entgasen wurden die Lösungsmittel über Molekularsieb (4 Å; bei Aceton 3 Å) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel (C_6D_6 , D_8 -Toluol, $CDCl_3$) wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und durch Lagerung über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Reaktionen unter thermischen Bedingungen wurden unter Verwendung eines VLM Metallblock-Thermostats oder einer CEM Labormikrowelle Discover S-Klasse Plus (SP), Umsetzungen unter photolytischen Bedingungen mit einer Hg/Xe-Lampe Thermo Oriol 66900 (550 W) als Strahlungsquelle durchgeführt.

6.1.2 Analytik

NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen und Charakterisierungen wurden mit verschiedenen Bruker Spektrometern durchgeführt: Avance AV 200 (1H : 200.1 MHz, ^{11}B : 64.3 MHz, ^{31}P : 81.0 MHz), Avance AV 400 (1H : 400.1 MHz, ^{11}B : 128.4 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz) oder Avance AV 500 (1H : 500.1 MHz, ^{11}B : 160.5 MHz, ^{13}C : 125.8 MHz, ^{31}P : 202.5 MHz). Falls nicht anders angegeben, wurden alle NMR-Experimente in Lösung, bei Raumtemperatur und unter 1H -Breitbandentkopplung durchgeführt. Chemische Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und wurden durch das Restprotonensignal des Lösungsmittels (1H -NMR) oder das Lösungsmittel selbst (^{31}C -NMR) auf $SiMe_4$ (1H , ^{13}C , ^{29}Si), $BF_3 \cdot OEt_2$ (^{11}B), CH_3NO_2 (^{15}N) oder 85 % H_3PO_4 (^{31}P) als externen Standard bezogen.

Die NMR-Spektren (^{11}B HPDec/MAS, ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si VACP/MAS und ^{31}P HPDec/MAS) zur Charakterisierung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**164**) im Festkörper wurden bei Raumtemperatur an einem Bruker DSX 400 Spektrometer (^{11}B : 128.4 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{15}N : 40.6 MHz, ^{29}Si : 79.5 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz) aufgenommen. Es wurde ein Bottom-Layer Rotor aus ZrO_2 (4 mm Durchmesser), der ca. 50 mg der Probe enthielt, verwendet. Alle NMR-Verschiebungen wurden mit einem externen Standard referenziert, indem das magnetische Feld B_0 so einjustiert wurde, dass das ^{13}C -NMR-Tieffeldsignal von Adamantan bei $\delta = 38.48$ detektiert wurde. Zusätzlich wurde die ^{15}N -NMR-Verschiebung auf Glycine (^{15}N : $\delta = -342.0$) bezogen, so dass die ^{15}N -NMR-Verschiebungen auf CH_3NO_2 (^{15}N : $\delta = 0$) kalibriert waren. Die MAS Drehfrequenzen betragen 8 kHz (^{15}N), 10 kHz (^{13}C), and 15 kHz (^{11}B , ^{29}Si , ^{31}P). Die Kontaktzeiten für die VACP/MAS-Experimente waren 5 ms (^{13}C , ^{15}N) oder 2 ms (^{29}Si), die 90° ^1H Transmitter Pulslänge war $2.8 \mu\text{s}$ und die Wiederholungszeit war 5–6 s. Chemische Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von **164** wurde mit selektiver Anregung gemessen, um ausschließlich den Hauptübergang des Quadrupol-Pulvermusters zweiter Ordnung zu detektieren. Nach einer Grundlinienkorrektur wurde die Hauptresonanz unter Verwendung des Moduls zur Analyse von Feststoff-Linienformen im TOPSPINTM 3.2 Softwarepaket von Bruker Biospin GmbH gefittet. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von **164** wurde unter Verwendung der Software WINDAISY 4.05 von Bruker-Franzen Analytik GmbH gefittet.

IR-Spektren in Lösung wurden an einem Bruker FT/IR-Vektor 22 Spektrometer aufgenommen. IR-Spektren im Festkörper wurden mit Hilfe eines Jasco FT/IR-6200 Spektrometers, ausgestattet mit einem Pike HWG Detektor, der über einen Lichtleiter mit einem Pike ATR-Kopf in einer MBraun Glovebox verbunden ist, gemessen.

CHN-Messungen wurden an einem vario MICRO cube Elementaranalysator (Elementar Analysensysteme GmbH) oder einem CHNS-932 (Leco) durchgeführt.

6.1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden in Anlehnung an bekannte Literaturvorschriften synthetisiert: $[(OC)_5MoNMe_2]$,^[314-315] $Cl_2BN(SiMe_3)_2$,^[316-317] $NaC_{10}H_8$,^[318] $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**),^[139] $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**),^[140] $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**80**),^[139] Cl_2BMes ,^[176] $[Me_2SAuCl]$ (**123**),^[319] $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiMe_2]$ (**136**),^[320] $PhLi$,^[321] $[(\eta^5-C_5H_5)_2TiPh_2]$ (**137**),^[322] $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(nBu)_2]$ (**141**),^[233] $[(\eta^5-C_5Me_5)_2HfMe_2]$ (**143**),^[323] $[(\eta^5-C_5H_5)Cr(H)(CO)_3]$ (**145**),^[237] $[\{(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_3\}_2]$ (**146**),^[324-325] $[\{(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2\}_2]$ (**147**),^[326] $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(H)(CO)_2PCy_3]$,^[327] $[\{(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3\}_2]$ (**150**),^[324-325] $[\{(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2\}_2]$ (**151**),^[326] $[(\eta^5-C_5H_5)W(H)(CO)_2PCy_3]$,^[327] $[\{(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3\}_2]$ (**154**),^[324-325] $[\{(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_2\}_2]$ (**155**),^[326] $[(OC)_3Fe(PMe_3)_2]$ (**160**),^[328] $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**162**),^[273] $[(OC)_3Os(PMe_3)_2]$ (**174**),^[288] $[\{(\eta^5-C_5H_4Me)Co\}_2\{\mu-CO\}_2\{BN(SiMe_3)_2\}]$ (**99**).^[157] PMe_3 und tBu_2PH wurden nach einer von Dr. Justin Wolf erarbeiteten Vorschrift dargestellt.

Die Metallocene der Gruppe 4 $[(\eta^5-C_5R_5)_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**131**: R = H; **132**: R = Me), $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Zr(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**139**), $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(py)(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ (**140**), $[(\eta^5-C_5H_5)_2Hf(nBu)_2]$ (**142**) wurden von Rosenthal *et al.* zur Verfügung gestellt und gegebenenfalls nach veröffentlichten Methoden gereinigt.^[230]

Der Europiumkomplex $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Eu-THF]$ (**129**) wurde von Roesky *et al.* zur Verwendung überlassen.

Folgende Ausgangsmaterialien wurden von Mitgliedern des Arbeitskreises Braunschweig zur Verfügung gestellt: $[(OC)_5CrNMe_2]$, $[(OC)_5WNMe_2]$, $Cl_2BN(SiMe_3)_2$, Br_2BDur , Ime , $IDipp$, $SIMes$, $[Cy_3PAuCl]$ (**124**), $[Sc(\eta^5-C_5H_5)(\eta^8-C_8H_8)]$ (**126**), $[(\eta^8-C_8H_8)_2U]$ (**130**), $[Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)(\eta^7-C_7H_6)Ti]$ (**133**), $[\{\eta^5-C_5Me_4(SiMe_2tBu)\}_2Ti]$ (**134**), $H_2BN(SiMe_3)_2$ (**135**), $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(H)(CO)_3]$ (**149**), $[(\eta^5-C_5H_5)W(H)(CO)_3]$ (**153**), $[\{(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(\mu-CO)\}_2]$ (**159**), $[\{SntBu_2\}_2(\eta^5-C_5H_4)]Ru(CO)_2]$ (**161**), $[\{ClOs(CO)_3\}_2(\mu-Cl)_2]$ (**171**), $[(\eta^5-C_5H_5)Os(CO)_2I]$ (**173**), $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(CO)_2]$ (**180**), $[Co(CO)_4I]$ (**182**), $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ (**96**).

Die Synthese der Edukte $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**162**) und $[(OC)_4OsPMe_3]$ (**175**) in einem Druckautoklaven sowie die Experimente zur Rückreaktion beim Lösen von $[(OC)_5M\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**163**: M = Mo; **165**: M = W) unter

CO-Atmosphäre wurden in Zusammenarbeit mit M. Sc. Benedikt Wennemann durchgeführt.

Die Umsetzungen von **78–80** mit den folgenden Verbindungen wurden in Zusammenarbeit mit Arbeitskreismitgliedern durchgeführt: Dr. Christopher Tate [(OC)₅Cr=BAr] (**125**: Ar = 2,6-(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃), Dr. Eva Siedler [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂Mn=BtBu] (**87**), Dipl.-Chem. Katharina Ferkinghoff [{(η⁵-C₅Me₅)Fe(CO)₂}{μ₂-B}{Cr(CO)₅}] (**112**), Dr. Katrin Grub [(Cy₃P)₂Pt(CO)] (**187**).

Die übrigen Edukte wurden käuflich erworben und gegebenenfalls vor Verwendung nach veröffentlichten Methoden gereinigt: DMAP, KEt₃BH, ClBCat, [Re₂(CO)₁₀] (**157**), [Fe₂(CO)₉] (**158**), [Os₃(CO)₁₂] (**170**), [Co₂(CO)₈] (**181**), [Ni(COD)₂] (**186**).

6.2 Synthesen und Charakterisierungen

Hinweis: Die jeweils besten Resultate wurden in den Umsetzungen, die unter Angabe der Einwaagen beschrieben sind, erzielt. Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen sind zusätzlich als „Variation der Reaktion“ aufgeführt.

6.2.1. Versuche zur Darstellung von Arylborylenkomplexen

Versuche zur Synthese von [(OC)₅Cr=BMes]

Eine Lösung von NaC₁₀H₈ (17.5 mL, 3.50 mmol, 0.20 mol·L⁻¹) in THF wurde langsam zu einer -40 °C kalten Lösung von [(OC)₅CrNMe₂] (400 mg, 1.59 mmol) in THF (2.0 mL) getropft. Nach vollständiger Zugabe wurde der entstandene gelbbraune Feststoff Na₂[Cr(CO)₅] abfiltriert, bei -20 °C mit Et₂O (2 x 5.0 mL) gewaschen und im Hochvakuum (1·10⁻³ mbar) getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff in Toluol (7.5 mL) aufgeschlämmt, auf -40 °C gekühlt und mit Cl₂BMes (320 mg, 1.59 mmol, 0.19 mL) umgesetzt.

Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde eine Verfärbung der Reaktionslösung von gelbbraun nach dunkelbraun beobachtet. Die detektierten ¹¹B{¹H}-NMR-Signale im Verschiebungsbereich δ ≤ 30.0 ppm ließen lediglich auf die Zersetzung von Cl₂BMes schließen.

Versuche zur Darstellung von [(OC)₅W=BDur]

Analog zur im letzten Abschnitt beschriebenen Darstellung von Na₂[Cr(CO)₅] wurde das Wolframalogon Na₂[W(CO)₅] synthetisiert, gereinigt, in Toluol (3.0 mL) aufgeschlämmt und mit Br₂BDur (145 mg, 480 μmol) umgesetzt.

Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde eine Verfärbung der Reaktionslösung von gelborange nach rotbraun sowie die Bildung eines feinpulvrigen, gelblichen Niederschlags beobachtet. Die detektierten ¹¹B{¹H}-NMR-Signale bei δ = 51.7 bzw. 30.6 ppm ließen jedoch nicht auf die Entstehung des gewünschten Durylborylenkomplexes [(OC)₅W=BDur] schließen.

6.2.2 Versuche zur Darstellung von Addukten der Aminoborylenkomplexe**Umsetzung von [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr; 80: M = W) mit DMAP**

Lösungen von DMAP (8.4 mg, 68.8 μmol bzw. 7.4 mg, 60.6 μmol) in C₆D₆ (je 0.3 mL) wurden in einer Glovebox zu Lösungen des jeweiligen Aminoborylenkomplexes [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr, 25.0 mg, 68.8 μmol; 80: M = W, 30.0 mg, 60.6 μmol) in C₆D₆ (je 0.3 mL) getropft.

Bei beiden Umsetzungen wurde eine schnelle Verfärbung der Reaktionslösungen von hellbraun zu intensiv gelb beobachtet. Es wurden ausschließlich die charakteristischen ¹¹B{¹H}- sowie ¹H-NMR-Signale der Edukte detektiert, Hinweise auf neue borhaltige Verbindungen wurden nicht beobachtet.

Variation der Reaktion: DMAP wurde im Überschuss eingesetzt.

Umsetzung von [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr; 80: M = W) mit IMe

Lösungen der Aminoborylenverbindungen [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr, 25.0 mg, 68.8 μmol; 80: M = W, 30.0 mg, 60.6 μmol) in C₆D₆ (je 0.5 mL) wurden mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren. IMe (6.6 mg, 68.8 μmol bzw. 5.8 mg, 60.6 μmol) wurde als Lösung in Toluol (0.19 mL bzw. 0.17 mL) zugetropft.

Beim langsamen Erwärmen auf RT wurde eine Verfärbung der Reaktionslösungen von gelb über Rottöne zu grün beobachtet. Zur Aufarbeitung der Reaktionsgemische wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Toluol (1.5 mL) extrahiert. In den ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren wurden zwei neue Signale bei δ = 81.3 und -17.7 ppm (ausgehend von 78) bzw. δ = 85.2 und -18.1 ppm (ausgehend von 80) detektiert. Die

^1H -NMR-Signale konnten keinen einheitlichen Produkten zugeordnet werden und Kristallisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen waren nicht erfolgreich.

Variation der Reaktion: IMe wurde im Überschuss eingesetzt.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **80**: M = W) mit IDipp

$[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 30.0 mg, 82.6 μmol ; **80**: M = W, 30.0 mg, 60.6 μmol) und IDipp (32.1 mg, 82.6 μmol bzw. 23.5 mg, 60.6 μmol) wurden in einer Glovebox in C_6D_6 (je 0.6 mL) gelöst und für 1 h bei RT gelagert.

Aus den Reaktionsgemischen schied sich ein hellgelbes Öl ab, welches von der überstehenden Lösung getrennt wurde. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Öls und der Lösung wurden zunächst lediglich die charakteristischen Verschiebungen der Edukte beobachtet. Nach längeren Reaktionszeiten oder Aktivierung durch Bestrahlen, wurden Signale detektiert, die für eine Zersetzung von **78** bzw. **80** sprechen.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **80**: M = W) mit SIMes

$[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 30.0 mg, 82.6 μmol ; **80**: M = W, 30.0 mg, 60.6 μmol) und SIMes (25.3 mg, 82.6 μmol bzw. 18.5 mg, 60.6 μmol) wurden in einer Glovebox in C_6D_6 (je 0.6 mL) gelöst und für 3 h bei RT gelagert.

Aus den Reaktionsgemischen schied sich ein dunkelrotes Öl ab, welches von der überstehenden Lösung getrennt wurde. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Öls und der Lösung wurden zunächst lediglich die charakteristischen Verschiebungen der Edukte beobachtet. Nach längeren Reaktionszeiten oder Aktivierung durch Bestrahlen, wurden Signale detektiert, die für eine Zersetzung von **78** bzw. **80** sprechen.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit $[\text{Me}_2\text{SAuCl}]$ (**123**)

Zu Lösungen des jeweiligen Aminoborylenkomplexes $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 25.0 mg, 68.8 μmol ; **79**: M = Mo, 25.0 mg, 61.4 μmol ; **80**: M = W, 30.0 mg, 60.6 μmol) in THF (je 0.3 mL) wurden in einer Glovebox Lösungen von $[\text{Me}_2\text{SAuCl}]$ (**123**) (18.1 mg, 68.8 μmol bzw. 16.1 mg, 61.4 μmol bzw. 15.9 mg, 60.6 μmol) in THF (je 0.3 mL) langsam zugetropft.

Bei allen Umsetzungen wurde eine sofortige Verfärbung der Reaktionslösungen von hellbraun zu schwarz sowie eine Gasentwicklung beobachtet. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden die charakteristischen Verschiebungen der Edukte detektiert.

Variation der Reaktion: Die Umsetzungen wurden in Pentan und bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wiederholt.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**) mit $[\text{Cy}_3\text{PAuCl}]$ (**124**)

Zu einer Lösung von **79** (20.0 mg, $49.1\text{ }\mu\text{mol}$) in C_6D_6 (0.3 mL) wurde in einer Glovebox eine Lösung von $[\text{Cy}_3\text{PAuCl}]$ (**124**) (25.2 mg, $49.1\text{ }\mu\text{mol}$) in C_6D_6 (je 0.3 mL) getropft. Nach 1 h in einem Ultraschallbad und 15 bei RT färbte das Reaktionsgemisch sich dunkelbraun. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde ein neues Signal bei $\delta = 42.9\text{ ppm}$ detektiert. Die Isolierung der zugehörigen Verbindung gelang nicht.

6.2.3 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen der Gruppe 3 sowie der Lanthanoide und Actinoide

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**: M = Mo; **80**: M = W) mit $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**126**)

Zu Lösungen des jeweiligen Aminoborylenkomplexes $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**: M = Mo, 20.0 mg, $49.1\text{ }\mu\text{mol}$; **80**: M = W, 30.0 mg, $60.6\text{ }\mu\text{mol}$) in THF (je 0.3 mL) wurden in einer Glovebox Lösungen von $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**126**) (10.5 mg, $49.1\text{ }\mu\text{mol}$ bzw. 13.0 mg, $60.6\text{ }\mu\text{mol}$) in THF (je 0.3 mL) getropft.

Die anfangs hellbraunen Reaktionslösungen färbten sich bei Raumtemperatur sehr langsam dunkler. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden lediglich die charakteristischen Signale der Edukte **79** bzw. **80** detektiert. Aktivierung mittels Ultraschallbad (USB), Erwärmen auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder Bestrahlen resultierte laut $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten in der Zersetzung der Edukte.

Umsetzungen von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu-THF}]$ (**129**)

78 (15.0 mg, $41.3\text{ }\mu\text{mol}$) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu-THF}]$ (**129**) (20.3 mg, $41.3\text{ }\mu\text{mol}$) wurden in Toluol (0.5 mL) gelöst und bei RT für 24 h gerührt.

Eine Verfolgung der Reaktion mittels NMR-Spektroskopie war aufgrund des Paramagnetismus der Europiumverbindung nicht möglich. Nach Aufarbeitung durch Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile und Einengen des Lösungsmittelvolumens war keine neue borhaltige Verbindung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektierbar.

Variation der Reaktion: **78** und **129** wurden trocken erhitzt, d. h. in einem Schlenkgefäß unter leichtem Vakuum schrittweise auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt.

79 (41.5 mg, 102 μmol) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu-THF}]$ (**129**) (50.0 mg, 102 μmol) wurden in einer unter leichtem Unterdruck stehenden Ampulle eingeschmolzen und für 7 d auf 120 °C erhitzt. Neben einem rotbraunen Feststoff bildeten sich auch farblose, nadelförmige Kristalle, die mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als **79** und $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ bestimmt wurden. Nach Aufarbeitung des rotbraunen Feststoffs durch Extraktion mit Hexan (2.0 mL) und langsames Eindampfen in einer Glovebox war keine neue borhaltige Verbindung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektierbar.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}]$ (**130**)

$[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 30.0 mg, 82.6 μmol ; **79**: M = Mo, 30.0 mg, 73.7 μmol) und $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}]$ (**130**) (36.9 mg, 82.6 μmol bzw. 32.9 mg, 73.7 μmol) wurden in einer Glovebox in THF (je 0.6 mL) gelöst und für 15 h bei RT gelagert.

Der Ansatz mit **78** wurde durch Bestrahlung, der mit **79** durch Erhitzen auf 65 °C aktiviert. In beiden Fällen verfärbten die Reaktionsgemische sich langsam von grün nach braun. Die beobachteten $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale im Verschiebungsbereich $\delta \leq 30.0$ ppm ließen auf eine langsame Zersetzung der Ausgangsverbindungen schließen.

6.2.4 Untersuchungen zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Titans

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (**131**)

$[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 50.0 mg, 138 μmol ; **79**: M = Mo, 50.0 mg, 123 μmol) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (**131**) (47.9 mg, 138 μmol bzw. 42.7 mg, 123 μmol) wurden in einer Glovebox in Hexan (je 0.7 mL) gelöst und für 21 h bestrahlt bzw. für 3 h auf 80 °C erhitzt.

Die Umsetzung von **78** und **131** unter photolytischen Bedingungen wurde nach 3 d Bestrahlen abgebrochen. Eine Wiederholung der Reaktion unter Erwärmen auf 80 °C lieferte $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - sowie ^1H -NMR-Signale, die auf eine teilweise Bildung von $[(\text{Me}_3\text{SiC}=\text{CSiMe}_3)(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (**103**) hinwiesen.

Die Reaktion von **79** und **131** unter thermischen Bedingungen wurde durch Filtration und Extraktion aufgearbeitet. Multikern-NMR-Spektren in C₆D₆ zeigten Signale, die durch Vergleich mit bereits veröffentlichten Daten **103** zugeordnet werden konnten.^[159]

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.32 (s, 18H, SiMe₃), 0.30 (s, 18H, SiMe₃);
¹¹B{¹H}-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 33.4; ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 199 (br s, =CSiMe₃), 3.7 (s, SiMe₃), 0.6 (s, SiMe₃).

Variation der Reaktion: Die thermischen Umsetzungen wurden mit jeweils zwei Äquivalenten an **78** bzw. **79** wiederholt. Es wurden die charakteristischen ¹¹B{¹H}-NMR-Verschiebungen der Edukte und **103** sowie ein Signal geringer Intensität bei δ = 74.2 ppm detektiert.

Umsetzung von [(OC)₅Mo=BN(SiMe₃)₂] (79) mit [(η⁵-C₅Me₅)₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)] (132)

79 (50.0 mg, 123 μmol) und [(η⁵-C₅Me₅)₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)] (**132**) (30.0 mg, 61.4 μmol) wurden in einer Glovebox in C₆D₆ (0.6 mL) gelöst und für 15 h bei RT gelagert.

Nach Erhitzen auf 80 °C für 20 h verfärbte die Reaktionslösung sich von goldgelb nach dunkelbraun. In den ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren wurde ein Signal bei δ = 33.4 ppm detektiert, das auf eine teilweise Bildung von [(Me₃SiC=CSiMe₃)(μ-BN(SiMe₃)₂)] (**103**) hindeutete.

Umsetzung von [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr; 79: M = Mo) mit [Me₂Si(η⁵-C₅H₄)(η⁷-C₇H₆)Ti] (133)

[(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (**78**: M = Cr, 23.0 mg, 63.3 μmol; **79**: M = Mo, 13.0 mg, 31.9 μmol) und [Me₂Si(η⁵-C₅H₄)(η⁷-C₇H₆)Ti] (**133**) (16.5 mg, 63.3 μmol bzw. 8.3 mg, 31.9 μmol) wurden in einer Glovebox in C₆D₆ (je 0.6 mL) gelöst und für 15 h bei RT gelagert.

In den ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren konnten zunächst keine Hinweise auf eine Umsetzung beobachtet werden. Nach Photolyse bzw. Erhitzen auf 80 °C färbten die anfangs türkisblauen Reaktionslösungen sich langsam dunkelgrün. Es wurden ¹¹B{¹H}-NMR-Signale detektiert, die auf eine Zersetzung der borhaltigen Ausgangsverbindungen hindeuteten.

Umsetzung von [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr; 79: M = Mo) mit [{ η^5 -C₅Me₄(SiMe₂tBu)]₂Ti] (134)

[(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr, 20.0 mg, 55.1 μ mol; 79: M = Mo, 18.0 mg, 44.2 μ mol) und [{ η^5 -C₅Me₄(SiMe₂tBu)]₂Ti] (134) (28.6 mg, 55.1 μ mol bzw. 18.3 mg, 35.3 μ mol) wurden in einer Glovebox in Hexan bzw. C₆D₆ (je 0.6 mL) suspendiert und für 15 h bei RT gelagert.

Reaktionskontrollen mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Messungen lieferten auch nach Bestrahlen oder Erhitzen auf 60 °C keine Hinweise auf die Entstehung eines Titanborylenkomplexes.

Umsetzung von H₂BN(SiMe₃)₂ (135) mit [(η^5 -C₅H₅)₂TiMe₂] (136)

H₂BN(SiMe₃)₂ (135) (125 mg, 722 μ mol) wurde in Hexan (1.5 mL) gelöst und unter Rühren zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von [(η^5 -C₅H₅)₂TiMe₂] (136) (150 mg, 722 μ mol) in Hexan (5.0 mL) getropft.

Bei langsamer Zugabe der farblosen Boranlösung zu der gelborangefarbenen Lösung von 136, nahm die Reaktionslösung sofort eine dunkelgrüne Farbe an. Nach Aufarbeitung durch Entfernen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, Extrahieren mit Pentan und Filtern wurde in den ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren ein neues Signal bei $\delta = 60.2$ ppm detektiert. Diese Verschiebung wurde nach Vergleich mit Literaturdaten dem dimethylierten Aminoboran Me₂BN(SiMe₃)₂ ($\delta = 59.5$ ppm) zugeordnet.^[221-222]

Umsetzung von [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr; 79: M = Mo; 80: M = W) mit [(η^5 -C₅H₅)₂TiPh₂] (137)

79 (40.0 mg, 98.2 μ mol) und [(η^5 -C₅H₅)₂TiPh₂] (137) (39.2 mg, 118 μ mol) wurden in Benzol (0.7 mL) gelöst und für 18 h auf 80 °C erhitzt.

Es wurde eine Verfärbung des Reaktionsgemisches von rotbraun nach dunkelbraun sowie die Entstehung eines dunkelbraunen Niederschlags beobachtet. Reaktionskontrollen mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie ergaben die Entstehung einer neuen borhaltigen Verbindung mit einem Signal bei $\delta = 74.7$ ppm. Da die Umsetzung in größerem Maßstab nicht selektiv verläuft, wurde die Reaktion fünfmal parallel durchgeführt und die Ansätze vor der Aufarbeitung vereinigt.

Zur Aufarbeitung der Reaktionsgemische wurden zunächst alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert, Benzol und leichtflüchtige Verunreinigungen im Hochvakuum entfernt und das verbleibende braune Öl mit -30 °C kaltem Hexan extrahiert. Nach

erneutem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein zäher, brauner Feststoff erhalten. Dieser wurde mit Hilfe einer Sublimationsapparatur mit einer Ultrahochvakuumpumpe (UHV, $6 \cdot 10^{-6}$ mbar) sowie mit einem Kryostat zum Kühlen des Sublimationsrohrs auf -30 °C gereinigt. Nach Erhitzen auf 75 °C für mehrere Stunden sublimierte ein gelborangefarbener, feinpulvriger Feststoff. Nach einer zweiten Sublimation bei drastischeren Bedingungen ($6 \cdot 10^{-6}$ mbar, Erhitzen auf 90 °C, Kühlung auf -40 °C) konnte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**138**) (37.9 mg, 84.5 μmol) in insgesamt 34 % Ausbeute erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.96$ (s, 10 H, Cp), 0.24 (s, 36 H, SiMe_3);
 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 74.7$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 89.7$ (s, Cp), 2.8 (s, SiMe_3).

Variation der Reaktion: Die Reaktionsführung wurde in Bezug auf die eingesetzte Aminoborylenverbindung **78–80**, die Stöchiometrie der Edukte, verwendete Lösungsmittel (Hexan, Benzol, Toluol, Xylol, THF), Ansatzgröße, Reaktionszeiten sowie Art der Aktivierung optimiert. Dabei wurden sowohl milde thermische Reaktionsbedingungen, wie Rühren bei Raumtemperatur in einer Glovebox oder Verwendung eines Ultraschallbads sowie drastische Bedingungen, z. B. Erhitzen auf 200 °C mit Hilfe einer Mikrowellenapparatur, als auch photolytische Anregung geprüft. Zur Aufarbeitung des zähen, braunen Feststoffs wurden weitere Extraktionen, Filtrationen, teilweise unter Verwendung von Celite oder Alox(V), Kristallisationsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen bei unterschiedlichen Temperaturen oder unter Verwendung eines Diffusionpilzes sowie Sublimationsversuche durchgeführt. Lediglich im Ultrahochvakuum war die Sublimation erfolgreich.

6.2.5 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Zirkoniums

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (**139**)

79 (50.0 mg, 123 μmol) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (**139**) (32.7 mg, 61.4 μmol) wurden in einer Glovebox in C_6D_6 (0.7 mL) gelöst und für 15 h bei RT gelagert.

Die grüne Lösung wurde bei RT leicht dunkler. Neben den charakteristischen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen des Edukts **79** wurde auch das Signal einer neuen borhaltigen Verbindung bei $\delta = 33.4$ ppm detektiert. Nach Erhitzen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 h wurden die Signale mit der höchsten Intensität in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - sowie ^1H -NMR-Spektren der Borirenverbindung $[(\text{Me}_3\text{SiC}=\text{CSiMe}_3)(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (**103**) zugeordnet.^[159]

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.33$ (s, 18H, SiMe_3), 0.30 (s, 18H, SiMe_3);

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.4$.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (79**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (**140**)**

79 (50.0 mg, $123\text{ }\mu\text{mol}$) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (**140**) (28.9 mg, $61.4\text{ }\mu\text{mol}$) wurden in einer Glovebox in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und für 15 h bei RT gelagert.

Es wurden lediglich $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Signale detektiert, die den Ausgangsverbindungen sowie der Borirenverbindung **103** ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ $\delta = 33.4$ ppm; ^1H $\delta = 0.32$, 0.30 ppm) zugeordnet werden mussten. Spektroskopische Hinweise auf die Bildung eines Zirkoniumborylenkomplexes wurden auch nach Erhitzen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ nicht beobachtet.^[159]

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (80**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(n\text{Bu})_2]$ (**141**)**
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(n\text{Bu})_2]$ (**141**) wurde *in situ* erzeugt. Dazu wurden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$ (149 mg, $505\text{ }\mu\text{mol}$) und $n\text{BuLi}$ (0.62 mL, 1.05 mmol, $1.69\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und mit **80** (250 mg, $505\text{ }\mu\text{mol}$) umgesetzt.

Nach drei Stunden bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ergab eine Reaktionskontrolle mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie das Vorliegen des Edukts **80** als einzige borhaltige Verbindung. Weiteres Erwärmen, zunächst auf RT, anschließend bis zum Refluxieren führte lediglich zur Zersetzung von **80**.

6.2.6 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Hafniums

Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Hf(nBu)_2]$ (**142**)

$[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 46.0 mg, 127 μ mol; **79**: M = Mo, 50.0 mg, 123 μ mol) wurden in einer Glovebox jeweils zu Lösungen von $[(\eta^5-C_5H_5)_2Hf(nBu)_2]$ (**142**) (26.8 mg, 63.3 μ mol bzw. 26.0 mg, 61.4 μ mol) in C_6D_6 gegeben und für 26 h auf 65 °C erhitzt.

Bei der Umsetzung mit **78** konnten lediglich Eduktsignale im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sowie 1H -NMR-Daten, die auf die Zersetzung von **142** hinwiesen, detektiert werden. Wurde **79** als Edukt eingesetzt, wurden in den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren die Signale zweier neuer borhaltiger Verbindungen beobachtet ($^{11}B\{^1H\}$ δ = 75.9, 51.1 ppm). Eine Isolierung dieser Verbindungen gelang nicht.

Umsetzung von $H_2BN(SiMe_3)_2$ mit $[(\eta^5-C_5Me_5)_2HfMe_2]$ (**143**)

$H_2BN(SiMe_3)_2$ (**135**) (10.8 mg, 62.4 μ mol) wurde in C_6D_6 (0.3 mL) gelöst und zu einer mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefrorenen Lösung von $[(\eta^5-C_5Me_5)_2HfMe_2]$ (**143**) (30.0 mg, 62.4 μ mol) in C_6D_6 (0.3 mL) zugetropft.

Beim langsamen Erwärmen wurde keine Farbänderung beobachtet. $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren lieferten weder Hinweise auf das Entstehen der Zielverbindung, noch auf die Bildung von $Me_2BN(SiMe_3)_2$. Längere Reaktionszeiten und langsames Erwärmen auf bis zu 60 °C führten lediglich zur Zersetzung der Edukte.

6.2.7 Untersuchungen zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Chroms

Darstellung des Hydridoborylenkomplexes von Chrom $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Cr(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**144**)

Eine Lösung von **79** (40.0 mg, 98.2 μ mol) und $[(\eta^5-C_5H_5)Cr(H)(CO)_3]$ (**145**) (19.8 mg, 98.2 μ mol) in C_6D_6 (0.7 mL) wurde für 4 h auf 80 °C erhitzt.

Die dunkelgrüne Reaktionslösung wurde filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit -30 °C kaltem Pentan (2.0 mL) extrahiert, gefiltert und das Lösungsmittelvolumen verringert. $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Cr(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$

(144) (8.2 mg, 23.7 μmol , 24 %) wurde nach Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ als hellgrüner, amorpher Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.44$ (s, 5 H, Cp), 0.23 (s, 18 H, SiMe_3), -13.4 (br, 1H, CrHB); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 70.7$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 239$ (CO), 85.5 (s, Cp), 2.7 (s, SiMe_3); **IR** (im Festkörper): $\nu = 1955$ (s, CO), 1868 (s, CO) cm^{-1} .

Trotz zahlreicher Versuche konnten für **144** weder eine zufriedenstellende Elementar-, noch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt werden.

Variation der Reaktion: **78** bzw. **80** konnten ebenfalls als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, benötigten aber längere Reaktionszeiten. Die Umsetzung konnte unter Refluxieren in Toluol oder unter photolytischen Bedingungen durchgeführt werden. Letzteres führte jedoch zu geringeren Ausbeuten, da **145** unter Bestrahlung eine Dimerisierungsreaktion eingeht.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (79**) mit $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2]$ (**146**)**

79 (150 mg, 368 μmol) und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2]$ (**146**) (66.9 mg, 184 μmol) wurden in Benzol (3.0 mL) gelöst und für insgesamt 24 h refluxiert.

In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektren wurde lediglich das charakteristische Signal von **79** detektiert.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\}_2]$ (**147**)**

$[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 21.0 mg, 57.8 μmol ; **79**: M = Mo, 23.5 mg, 57.8 μmol ; **80**: M = W, 28.6 mg, 57.8 μmol) wurden jeweils mit $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\}_2]$ (**147**) (20.0 mg, 57.8 μmol) in C_6D_6 (je 0.6 mL) gelöst und für 3 h bei RT gelagert.

Laut $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektren fand bei RT keine Umsetzung statt. Das Reaktionsgemisch aus **79** und **147** wurde für 10 h auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Reaktionskontrollen mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektroskopie ergaben zwei neue Signale bei $\delta = 112$ sowie 70.9 ppm. Weiterhin wurde auch das Eduktsignal von **79** noch detektiert. Längere Reaktionszeiten führten nicht zu einer Vervollständigung der Umsetzung, sondern zur Verringerung der Intensität des Signals bei $\delta = 112$ ppm. Die Aufnahme zusätzlicher $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

erlaubte die Zuordnung des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals bei $\delta = 70.9$ ppm zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Cr}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.44$ (s, 5 H, Cp), 0.23 (s, 18 H, SiMe_3), -13.4 (br, 1H, CrHB); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 70.9$.

Variation der Reaktion: Das Reaktionsgemisch aus **78** und **147** wurde für 8 h bestrahlt, das aus **80** und **147** für 8 h auf 80 °C erhitzt.

Die Umsetzungen wurden mit zwei Äquivalenten an **79** bzw. **80** sowie vier Äquivalenten an **78** unter Erwärmen auf 130 °C mit Hilfe einer Mikrowellenapparatur wiederholt.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**: M = Mo; **80**: M = W) mit $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BAr}]$ (**125**: Ar = 2,6-(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃)

$[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**: M = Mo, 12.0 mg, 29.5 μmol ; **80**: M = W, 11.0 mg, 22.2 μmol) und $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BAr}]$ (**125**: Ar = 2,6-(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃) (20.2 mg, 29.5 μmol bzw. 15.2 mg, 22.2 μmol) wurden in einer Glovebox in C_6D_6 (je 0.6 mL) gelöst. Nach Lagerung bei RT für 15 h wurden in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lediglich die charakteristischen Signale der Edukte **79** bzw. **80** detektiert. Auch durch Erwärmen auf bis zu 80 °C oder Bestrahlen trat laut $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten keine Reaktion ein.

6.2.8 Darstellung und Reaktivität von Aminoborylenkomplexen des Molybdäns

Darstellung des Hydridoborylenkomplexes von Molybdän $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**)

Eine Lösung von **79** (40.0 mg, 98.2 μmol) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**149**) (24.2 mg, 98.2 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) wurde für 4 h auf 80 °C erhitzt.

Die dunkelrote Reaktionslösung wurde filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit -30 °C kaltem Pentan (2.0 mL) extrahiert, gefiltert und das Lösungsmittelvolumen verringert. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**) (19.8 mg, 50.9 μmol , 52 %) wurde nach Lagerung bei -30 °C als gelber, kristalliner Feststoff erhalten. Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus einer konzentrierten Pentanlösung bei -30 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.96$ (s, 5 H, Cp), 0.23 (s, 18 H, SiMe_3), -10.3 (br, 1H, MoHB); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 74.4$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 231$ (CO), 89.7 (s, Cp), 2.9 (s, SiMe_3); **IR** (im Festkörper): $\nu = 1928$ (s, CO), 1841 (s, CO) cm^{-1} ; **Elementaranalyse** [%] ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{BMoNO}_2\text{Si}_2$: C 40.11, H 6.21, N 3.60; gef.: C 39.32, H 6.29, N 3.36.

Variation der Reaktion: **78** bzw. **80** konnten ebenfalls als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, benötigten aber längere Reaktionszeiten. Die Umsetzung konnte unter Refluxieren in Toluol durchgeführt werden.

Untersuchungen zur Reaktivität des Hydridoborylenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**)

Umsetzungen von **148** mit verschiedenen Hydriden KR ($R = \text{H}, \text{HBEt}_3$)

148 (25.0 mg, 64.2 μmol) und Kaliumhydrid KH (2.6 mg, 64.2 μmol) wurden in THF (1.0 mL) suspendiert und für 45 min bei RT gerührt.

Die Farbe der Reaktionslösung wechselte dabei von orangefarben nach braunorange. Etwa die Hälfte des Lösungsmittels wurde im Hochvakuum entfernt, das Gemisch auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und ClBCat (9.9 mg, 64.2 μmol) in Toluol (0.5 mL) wurde langsam zugetropft. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektren wurde weiterhin das Eduktsignal von **148** beobachtet.

Zu einer Lösung von **148** (13.0 mg, 33.4 μmol) in C_6D_6 (0.6 mL) wurde Superhydrid KEt_3BH (4.6 mg, 33.4 μmol) zugetropft.

Bei Zugabe waren sofort eine Trübung der Lösung und die Bildung eines roten Niederschlags zu beobachten. Der Niederschlag wurde abfiltriert, Filtrat und Filtrerrückstand im Hochvakuum getrocknet und jeweils in THF (0.6 mL) aufgenommen. Es wurden $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Daten erhalten, die für eine Zersetzung von **148** sprechen.

Variation der Reaktion: Die Umsetzung wurde in verschiedenen Lösungsmitteln (THF, Hexan) und bei verschiedenen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$, RT) durchgeführt. Es trat jedoch laut $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen in allen Fällen lediglich die Zersetzung von **148** ein.

Umsetzung von 148 mit PCy₃

148 (20.0 mg, 51.4 μmol) und PCy₃ (14.4 mg, 51.4 μmol) wurden in C₆D₆ (0.6 mL) gelöst und für 15 h bei RT gelagert.

In den NMR-Spektren wurden die charakteristischen Eduktsignale beobachtet. Die Reaktionslösung wurde für 3 h auf 80 °C erhitzt. Eine Reaktionskontrolle mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie ergab eine langsame Zersetzung von **148**.

Umsetzung von [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (79: M = Mo; 80: M = W) mit [(η^5 -C₅H₅)Mo(H)(CO)₂PCy₃]

[(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (**79**: M = Mo, 32.7 mg, 80.3 μmol ; **80**: M = W, 30.0 mg, 60.6 μmol) und [(η^5 -C₅H₅)Mo(H)(CO)₂PCy₃] (40.0 mg, 80.3 μmol bzw. 36.3 mg, 60.6 μmol) wurden in C₆D₆ (je 0.6 mL) gelöst und für 15 h bei RT gelagert.

Es konnten lediglich die NMR-Signale der jeweiligen Edukte detektiert werden. Bestrahlung für insgesamt 8 h bzw. Erhitzen auf 80 °C für 20 h führte laut ¹¹B{¹H}-NMR-Daten zu einer langsamen Zersetzung der Ausgangsverbindungen.

Umsetzung von [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr; 79: M = Mo; 80: M = W) mit [{(η^5 -C₅H₅)Mo(CO)₃}₂] (150)

[(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (**78**: M = Cr, 18.5 mg, 51.0 μmol ; **79**: M = Mo, 20.8 mg, 51.0 μmol ; **80**: M = W, 25.3 mg, 51.0 μmol) wurden jeweils mit [{(η^5 -C₅H₅)Mo(CO)₃}₂] (**150**) (25.0 mg, 51.0 μmol) in C₆D₆ (je 0.6 mL) gelöst und für 15 h bei RT gelagert.

Laut ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren fand bei RT keine Umsetzung statt, daraufhin wurden die dunkelroten Lösungen auf 80 °C erhitzt bzw. bestrahlt. Reaktionskontrollen mittels ¹¹B{¹H}- und ¹H-NMR-Spektroskopie ergaben die Signale des entsprechenden Edukts sowie die von [(η^5 -C₅H₅)(OC)₂Mo(μ -H){=BN(SiMe₃)₂}] (**148**).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): 4.96 (s, 5 H, Cp), 0.23 (s, 18 H, SiMe₃), -10.3 (br, 1H, MoHB); ¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = 74.6.

Variation der Reaktion: Die Umsetzungen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln (Hexan, Toluol) und bei unterschiedlichen Temperaturen (RT, 60 °C, 110 °C), unter Bestrahlung sowie mit einem konstanten Argonstrom wiederholt.

In manchen ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren wurde ein Signal mit geringer Intensität bei δ = 105 ppm beobachtet, bei längeren Reaktionszeiten konnte dieses jedoch nicht mehr detektiert werden.

Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit $[\{(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2\}_2]$ (**151**)**

Drei Äquivalente an **79** (33.8 mg, 83.0 μ mol) wurden mit $[\{(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2\}_2]$ (**151**) (12.0 mg, 27.7 μ mol) in $CDCl_3$ (1.0 mL) gelöst und für insgesamt 5 d bei RT gerührt.

In den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurde lediglich das charakteristische Signal von **79** detektiert.

6.2.9 Darstellung und Reaktivität von Aminoborylenkomplexen des Wolframs**Darstellung des Hydridoborylenkomplexes von Wolfram $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2W(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**152**)**

Eine Lösung von **79** (40.0 mg, 98.2 μ mol) und $[(\eta^5-C_5H_5)W(H)(CO)_3]$ (**153**) (32.8 mg, 98.2 μ mol) in C_6D_6 (0.7 mL) wurde für 4 h auf 80 °C erhitzt.

Die dunkelrote Reaktionslösung wurde filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit -30 °C kaltem Pentan (2.0 mL) extrahiert, gefiltert und das Lösungsmittelvolumen verringert. $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mo(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**148**) (19.3 mg, 40.4 μ mol, 41 %) wurde nach Lagerung bei -30 °C als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus einer konzentrierten Pentanlösung bei -30 °C erhalten.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 4.90 (s, 5 H, Cp), 0.25 (s, 18 H, $SiMe_3$), -10.8 (br, 1H, WHB); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 81.6; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 222 (CO), 88.2 (s, Cp), 2.9 (s, $SiMe_3$); IR (in Hexan): ν = 1957 (s, CO), 1878 (s, CO) cm^{-1} ; **Elementaranalyse** [%] ber. für $C_{13}H_{24}BNO_2Si_2W$: C 32.72, H 5.07, N 2.94; gef.: C 32.81, H 5.32, N 2.67.

Variation der Reaktion: **78** bzw. **80** konnten ebenfalls als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, benötigten aber längere Reaktionszeiten. Die Umsetzung konnte unter Refluxieren in Toluol durchgeführt werden.

Untersuchung zur Reaktivität des Hydridoborylenkomplexes von Wolfram
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (152**)**

Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**) mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**16**)

Zu einer Lösung von **152** (10.0 mg, 21.0 μmol) wurden äquimolare Mengen an $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**16**) (15.8 mg, 21.0 μmol) gegeben und die Reaktionsmischung für 48 h bei RT gelagert.

In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - sowie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden lediglich die Signale der Edukte detektiert. Auch nach Zugabe eines weiteren Äquivalents **16** wurden keine NMR-spektroskopischen Hinweise auf die Bildung einer neuen Verbindung beobachtet.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (79**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{H})(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$**

79 (13.9 mg, 34.1 μmol) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{H})(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$ (20.0 mg, 34.1 μmol) wurden in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und für 15 h bei RT gelagert.

Es konnten lediglich die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der jeweiligen Edukte detektiert werden. Auch Erhitzen auf 80 °C lieferte keine NMR-Signale einer neuen borhaltigen Verbindung.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\}_2]$ (**154**)**

$[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 10.9 mg, 30.0 μmol ; **79**: M = Mo, 12.2 mg, 30.0 μmol ; **80**: M = W, 14.9 mg, 30.0 μmol) wurden jeweils mit $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\}_2]$ (**154**) (20.0 mg, 30.0 μmol) in C_6D_6 (je 0.6 mL) gelöst.

Reaktionskontrollen mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektroskopie ergaben die Signale der entsprechenden Edukte sowie die von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**).

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 4.90 (s, 5 H, Cp), 0.25 (s, 18 H, SiMe_3), -10.8 (br, 1H, WHB); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 81.7.

Variation der Reaktion: Die Umsetzungen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, THF), unter unterschiedlichen Bedingungen (60 °C, 80 °C, Photolyse) oder mit einem konstanten Argonstrom wiederholt. Die Reaktionen von **78–80** und **154** zu **152** waren unter photolytischen Bedingungen vollständig, d. h. es wurden keine $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale mehr beobachtet, die für ein Vorliegen der Edukte sprechen würden.

Wenn THF als Lösungsmittel eingesetzt wurde, konnten ausschließlich Zersetzungsprodukte in den Spektren detektiert werden.

Umsetzung von [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr; 79: M = Mo; 80: M = W) mit [{(η⁵-C₅H₅)W(CO)₂]₂] (155)

[(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr, 11.9 mg, 32.8 μmol; 79: M = Mo, 10.0 mg, 24.6 μmol; 80: M = W, 16.2 mg, 32.8 μmol) wurden jeweils mit [{(η⁵-C₅H₅)W(CO)₂]₂] (155) (20.0 mg, 32.8 μmol bzw. 15.0 mg, 24.6 μmol bzw. 20.0 mg, 32.8 μmol) in C₆D₆ (je 0.6 mL) gelöst.

Beim Erhitzen des Reaktionsgemischs mit 79 auf 60 °C sowie bei den Umsetzungen mit 78 bzw. 80 unter photolytischen Bedingungen wurden Signale detektiert, die [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂W(μ-H){=BN(SiMe₃)₂}] (152) zugeordnet wurden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 4.90 (s, 5 H, Cp), 0.25 (s, 18 H, SiMe₃), -10.8 (br, 1H, WHB); ¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = 81.5.

6.2.10 Versuche zur Darstellung eines Bis(borylen)komplexes des Mangans

Umsetzung von [(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr; 79: M = Mo; 80: M = W) mit [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂Mn=BtBu] (87)

[(OC)₅M=BN(SiMe₃)₂] (78: M = Cr, 10.4 mg, 28.7 μmol; 79: M = Mo, 11.0 mg, 27.0 μmol; 80: M = W, 14.2 mg, 28.7 μmol) wurden mit [(η⁵-C₅H₅)(OC)₂Mn=BtBu] (87) (7.0 mg, 28.7 μmol bzw. 9.9 mg, 40.5 μmol bzw. 7.0 mg, 28.7 μmol) in C₆D₆ (je 0.6 mL) gelöst.

Unter photolytischen Bedingungen wurde ein Farbwechsel der Reaktionsgemische von hellrosa nach rotbraun beobachtet. Reaktionskontrollen mittels ¹¹B{¹H}- und ¹H-NMR-Spektroskopie ergaben für die Umsetzungen mit 78 bzw. 79 ausschließlich die Signale der Edukte bzw. langsame Zersetzung von 87.

Bei der Reaktion von 80 mit 87 wurden nach Bestrahlung für 3 h zusätzlich Signale einer neuen Verbindung in den ¹¹B{¹H}-NMR- und ¹H-NMR-Spektren beobachtet. Aufgrund der chemischen Verschiebungen sowie der relativen Intensitäten der erhaltenen Signale wurde [{(η⁵-C₅H₅)Mn(CO)₂}(μ-BtBu){(OC)₄W=BN(SiMe₃)₂}] (156) als Produkt dieser Umsetzungen postuliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.31$ (s, 5H, C_5H_5), 1.50 (s, 9H, *t*Bu), 0.26 (s, 18H, SiMe_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 166, 88.2$.

Variation der Reaktion: Eine Verlängerung der Reaktionszeiten bewirkte nicht die Bildung von **156** als Hauptprodukt, sondern die Entstehung von größeren Mengen an Cymantren (^1H : $\delta = 3.87$ (s, 5H, C_5H_5)). Auch die Verwendung eines Überschusses an **87** führte nicht zu vollständigeren Umsetzungen. Aufgrund des sehr ähnlichen Löslichkeitsverhaltens der Edukt- und Produktverbindungen konnte **156** nicht durch Extraktionen und Filtrationen aus den Reaktionsgemischen isoliert werden. Auch Sublimations- sowie fraktionierende Kristallisationsversuche blieben ohne Erfolg.

6.2.11 Versuche zur Darstellung eines Aminoborylenkomplexes des Rheniums

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ (**157**)

$[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 19.5 mg, 53.6 μmol ; **79**: M = Mo, 21.8 mg, 53.6 μmol) wurden jeweils mit $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ (**157**) (35.0 mg, 53.6 μmol) in C_6D_6 (je 0.6 mL) gelöst.

Reaktionskontrollen mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ - und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ließen nicht auf eine Umsetzung bei RT schließen. Nach Erhitzen auf 65 °C oder Bestrahlung wurde in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektren kein neues Signal beobachtet, in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde neben den Eduktsignalen auch ein neues Singulett im Verschiebungsbereich der Trimethylsilylgruppen bei $\delta = 0.12$ ppm detektiert. Laut relativem Intensitätenverhältnis lieferte die Umsetzung von **78** und **157** unter photolytischen Bedingungen die zu diesem Signal gehörende Verbindung als Hauptprodukt der Reaktion. Nach Aufarbeitungsversuchen durch Extraktion und Filtration sowie Kristallisationsversuchen konnte jedoch keine neue Verbindung isoliert werden.

6.2.12 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Eisens

Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[Fe_2(CO)_9]$ (**158**)

$[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 35.0 mg, 96.4 μ mol; **79**: M = Mo, 45.0 mg, 111 μ mol) wurden jeweils mit $[Fe_2(CO)_9]$ (**158**) (35.0 mg, 96.4 μ mol bzw. 40.2 mg, 111 μ mol) in C_6D_6 (je 0.6 mL) mit Hilfe eines Ultraschallbads möglichst fein suspendiert.

Nach 15 min bei RT färbten die Reaktionsgemische sich leicht grünlich. Untersuchung mittels $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie ergab drei neue borhaltige Verbindungen mit Signalen bei $\delta = 114, 99.3$ und 24.7 ppm. Dabei werden die Verschiebungen bei $\delta = 114$ und 99.3 ppm im Vergleich zu den Edukten bei höheren Frequenzen, in einem für verbrückte Aminoborylenkomplexe typischen Bereich, beobachtet. Das Signal bei $\delta = 24.7$ ppm ist dem von $[Fe_2\{\mu-C_2O_2(BN(SiMe_3)_2)\}_2(CO)_6]$ ($^{11}B\{^1H\}$: $\delta = 27.3$; 1H : $\delta = 0.23$ (s, 18H, SiMe₃), $\delta = 0.25$ (s, 18H, SiMe₃)) ähnlich. Allerdings wurde in den zugehörigen 1H -NMR-Spektren neben den jeweiligen Eduktsignalen nur ein einziges neues Singulett im Verschiebungsbereich der Trimethylsilylgruppen bei $\delta = 0.27$ ppm detektiert. Längere Reaktionszeiten sowie Aufarbeitungsversuche durch Extraktion, Filtration und Kristallisation erlaubten nicht die Isolierung eines einheitlichen Produkts.

Variation der Reaktion: Eine Aktivierung durch Erhitzen bzw. Bestrahlen sowie der Einsatz polarer Lösungsmittel war nicht möglich, da **158** sich ab 60 °C bzw. unter Einfluss von THF oder Chlorwasserstoffen zersetzt und Bestrahlung die Bildung der Clusterverbindung $[Fe_3(CO)_{12}]$ begünstigt.^[2]

Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**) mit $[{\eta^5-C_5H_5}Fe(CO)(\mu-CO)]_2$ (**159**)

Eine THF-Lösung (0.7 mL) von **78** (20.0 mg, 55.1 μ mol) mit $[{\eta^5-C_5H_5}Fe(CO)(\mu-CO)]_2$ (**159**) (19.5 mg, 55.1 μ mol) wurde für 2 h bei RT bestrahlt. In den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurde lediglich das Signal von **78** detektiert, längere Photolyse führte zur Zersetzung des Aminoborylenkomplexes.

Umsetzung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) mit dem Boridokomplex $[{\eta^5-C_5Me_5}Fe(CO)_2]\{\mu_2-B\}\{Cr(CO)_5\}$ (**112**)

Äquimolare Lösungen von **79** (18.1 mg, 44.4 μ mol) und **112** (20.0 mg, 44.4 μ mol) in C_6D_6 (0.6 mL) bzw. in Xylol (0.6 mL) wurden auf 80 °C bzw. 120 °C erhitzt.

Reaktionskontrollen durch $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ergaben zwei neue Signale sehr geringer Intensität bei $\delta = 194$ und 86.1 ppm. Durch längere Reaktionszeiten konnten die neuen borhaltigen Verbindungen nicht als Hauptprodukt erhalten werden, stattdessen wurde die Zersetzung der Edukte beobachtet.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2]$ (**160**)**

$[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 18.7 mg, 51.4 μmol ; **79**: M = Mo, 13.9 mg, 34.2 μmol ; **80**: M = W, 25.4 mg, 51.4 μmol) wurden mit $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2]$ (**160**) (15.0 mg, 51.4 μmol bzw. 10.0 mg, 34.2 μmol bzw. 15.0 mg, 51.2 μmol) in C_6D_6 (je 0.6 mL) gelöst und bei RT für 15 h bestrahlt.

Bei der Umsetzung mit **80** wurde in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lediglich das Eduktsignal detektiert. Bei den Reaktionen mit **78** bzw. **79** wurde zusätzlich zu denen des Edukts ein $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 49.9$ bzw. 50.7 ppm und ^1H -NMR-Signale in C_6D_6 bei $\delta = 0.31$ und 0.19 ppm beobachtet. Diese Verschiebungen wurden dem bereits bekannten Diazaboretidin *cyclo*- $\text{B}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_4$ ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 48.0$ ppm; $^1\text{H}(\text{d}_8\text{-THF})$: $\delta = 0.06, -0.03$ ppm) zugeordnet.^[245, 264]

Variation der Reaktion: Als Lösungsmittel wurden Hexan, Toluol oder THF verwendet.

6.2.13 Darstellung und Reaktivität von Aminoborylenkomplexen des Rutheniums

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit $[\{\text{SntBu}_2\}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2]$ (**161**)**

Äquimolare Lösungen von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 15.0 mg, 41.3 μmol ; **79**: M = Mo, 30.0 mg, 73.7 μmol ; **80**: M = W, 40.0 mg, 80.8 μmol) und $[\{\text{SntBu}_2\}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2]$ (**161**) (28.4 mg, 41.3 μmol bzw. 50.6 mg, 73.7 μmol bzw. 40.0 mg, 80.0 μmol) in C_6D_6 (je 0.6 mL) wurden unter thermischen (80 °C) oder photolytischen Bedingungen umgesetzt.

Bei allen Reaktionen konnten keine neuen borhaltigen Verbindungen, sondern nur die charakteristischen Eduktsignale in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren detektiert werden.

Darstellung der Aminoborylenkomplexe des Rutheniums
 **$[(OC)_5M\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (164: $M = Cr$; 163: $M = Mo$;
 165: $M = W$)**

Darstellung von $[(OC)_5Cr\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (164)

$[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**162**) (20.0 mg, 59.5 μ mol) und **78** (21.5 mg, 59.5 μ mol) wurden in Hexan (0.6 mL) gelöst und in einem Quartz-NMR-Rohr bestrahlt.

Nach 1 h wurde die Bildung von gelben Nadeln beobachtet. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde die Photolyse für weitere 14 h fortgesetzt. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und die zurückbleibenden Nadeln mit Hexan (2 x 1.0 mL) gewaschen. $[(OC)_5Cr\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**164**) (16.8 mg, 25.7 μ mol, 42 %) wurde in Form von gelben, kristallinen Nadeln erhalten, von denen eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.4 MHz, im Festkörper): $\delta = 84.6$ ($C_{Quad} = 4.07$ MHz, $\eta_{Quad} = 0.21$); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, im Festkörper): $\delta = 235.6$ (CO), 231.2 (CO), 230.6 (CO), 228.5 (CO), 223.0 (CO), 222.1 (CO), 221.3 (CO), 34.3 ($CH_3CH_2CH_2$, kokristallisiertes Hexan), 25.1 (d, $^1J(^{31}P,^{13}C) = 20.5$ Hz, PMe_3), 24.7 (CH_3CH_2 , kokristallisiertes Hexan), 24.4 (d, $^1J(^{31}P,^{13}C) = 20.5$ Hz, PMe_3), 15.2 (CH_3 , kokristallisiertes Hexan), 4.2 ($SiMe_3$), 3.3 ($SiMe_3$); ^{15}N -NMR (40.6 MHz, im Festkörper): $\delta = -251.0$; ^{29}Si -NMR (79.5 MHz, im Festkörper): $\delta = 9.9$ ($SiMe_3$), 7.3 ($SiMe_3$); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, im Festkörper): annähernd gefittetes AB Spinsystem, $\delta_A = -12.9$ und $\delta_B = -12.2$ ppm, $^2J_{trans}(^{31}P_A-Ru-^{31}P_B) \approx 180$ Hz; IR (im Festkörper): $\nu = 1999$ (s, CO), 1922 (s, CO) cm^{-1} ; 1880 (s, CO) cm^{-1} ; 1841 (s, CO) cm^{-1} ; **Elementaranalyse** [%] ber. für $C_{19}H_{36}BCrNO_7P_2RuSi_2$: C 33.93, H 5.40, N 2.08, gef.: C 33.90, H 5.08, N 1.98.

Darstellung von $[(OC)_5Mo\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (163)

$[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**162**) (20.0 mg, 59.5 μ mol) und **79** (24.2 mg, 59.5 μ mol) wurden in Hexan (0.6 mL) gelöst und in einem Quartz-NMR-Rohr bestrahlt.

Nach 1 h wurde die Bildung von gelben Nadeln beobachtet. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde die Photolyse für weitere 14 h fortgesetzt. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und die zurückbleibenden Nadeln mit Hexan (2 x 1.0 mL) gewaschen. $[(OC)_5Mo\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**163**) (8.8 mg, 12.3 μ mol, 21 %) wurde in Form von gelben, kristallinen Nadeln erhalten, von denen eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

IR (im Festkörper): $\nu = 2034$ (s, CO), 1922 (s, CO) cm^{-1} ; 1901 (s, CO) cm^{-1} ; 1851 (s, CO) cm^{-1} ; **Elementaranalyse** [%] ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{BMoNO}_7\text{P}_2\text{RuSi}_2$: 31.85, H 5.06, N 1.96, gef.: C 32.23, H 5.28, N 1.79.

Darstellung von $[(\text{OC})_5\text{W}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (165**)**

$[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2]$ (**162**) (20.0 mg, $59.5 \mu\text{mol}$) und **80** (29.5 mg, $59.5 \mu\text{mol}$) wurden in Hexan (0.6 mL) gelöst und in einem Quartz-NMR-Rohr bestrahlt.

Nach 2 h wurde die Bildung von gelben Nadeln beobachtet. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde die Photolyse für weitere 13 h fortgesetzt. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und die zurückbleibenden Nadeln mit Hexan (2 x 1.0 mL) gewaschen. $[(\text{OC})_5\text{W}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**165**) (11.2 mg, $13.9 \mu\text{mol}$, 23 %) wurde in Form von gelben, kristallinen Nadeln erhalten, von denen eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

IR (im Festkörper): $\nu = 2032$ (s, CO), 1918 (s, CO) cm^{-1} ; 1882 (s, CO) cm^{-1} ; 1837 (s, CO) cm^{-1} ; **Elementaranalyse** [%] ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{BNO}_7\text{P}_2\text{RuSi}_2\text{W}$: 28.37, H 4.51, N 1.74, gef.: C 29.04, H 4.49, N 1.49.

Untersuchungen zur Reaktivität der Aminoborylenkomplexe des Rutheniums $[(\text{OC})_5\text{M}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (164**: $M = \text{Cr}$; **163**: $M = \text{Mo}$; **165**: $M = \text{W}$)**

Reaktivität von $[(\text{OC})_5\text{Cr}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (164**) unter Argonatmosphäre**

164 (8.0 mg, $12.3 \mu\text{mol}$) wurde in C_6D_6 (0.5 mL) bei RT unter einer Argonatmosphäre gelöst. Multikern-NMR-Spektren zeigten, dass eine schnelle Rückreaktion zu den Edukten $[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2]$ (**162**) und $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**) stattgefunden hatte. Zusätzlich wurde ein Signal sehr geringer Intensität bei $\delta = 7.4$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.21$ (vt, 18 H, PMe_3), 0.13 (s, 18 H, SiMe_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 92.1$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.68$.

Variation der Reaktion: Als Lösungsmittel wurden Toluol, Et_2O oder THF eingesetzt. Des Weiteren wurde **164** bei -30 °C in D_8 -Toluol gelöst. In allen Fällen wurde die sofortige Rückreaktion beobachtet. In Hexan und Pentan ist **164** unlöslich.

Reaktivität von $[(OC)_5Cr\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (164**) unter CO-Atmosphäre**

164 (8.0 mg, 12.3 μ mol) wurde in C_6D_6 (0.5 mL) bei RT unter einer CO-Atmosphäre gelöst. Dazu wurde **164** als Feststoff in einem J-Young NMR-Rohr mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt. In einem zweiten J-Young NMR-Rohr wurde C_6D_6 (0.5 mL) eingefroren. Beide Rohre wurden über eine Glasbrücke, die an eine Schlenklinie sowie an eine CO-Gasflasche angeschlossen war, verbunden. Die Argonatmosphäre in den Rohren wurde durch drei Evakuier-Flut-Zyklen mit CO ausgetauscht, C_6D_6 wurde auf die feste Verbindung **164** aufkondensiert und langsam auf RT erwärmen lassen. Multikern-NMR-Spektren zeigten, dass die Rückreaktion zu den Edukten $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**162**) und $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**) stattgefunden hatte. Laut ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten lief die Umkehrreaktion unter diesen Bedingungen quantitativ ab.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.21$ (vt, 18 H, PMe_3), 0.13 (s, 18 H, $SiMe_3$); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 92.4$; $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.66$.

Reaktivität von $[(OC)_5Cr\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (164**) gegenüber $AlCl_3$**

164 (20.0 mg, 30.7 μ mol) und fünf Äquivalente an $AlCl_3$ (20.4 mg, 153.3 μ mol) wurden in -30 °C kaltem Toluol (0.7 mL) suspendiert.

Das Reaktionsgemisch verfärbte sich bräunlich. ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigten, dass die Rückreaktion zu den Edukten $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**162**) und $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**) stattgefunden hatte.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 92.5$; $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.67$.

Variation der Reaktion: Als alternatives Lösungsmittel wurde Hexan verwendet. Außerdem wurde zunächst eine gesättigte Lösung von $AlCl_3$ in THF hergestellt, diese auf -30 °C gekühlt und anschließend rasch zu **164** zugegeben. Laut NMR-Daten lief die Rückreaktion zu **162** und **78** jedoch immer schneller ab als eine Umsetzung mit $AlCl_3$.

Reaktivität von $[(OC)_5Mo\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (163**) unter Argonatmosphäre**

163 (10.0 mg, 14.0 μ mol) wurde in C_6D_6 (0.5 mL) bei RT unter einer Argonatmosphäre gelöst. Multikern-NMR-Spektren zeigten, dass die Rückreaktion zu den Edukten $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**162**) und $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) stattgefunden hatte. Zusätzlich wurden geringe Mengen weiterer Zerfallsprodukte mittels ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.21$ (vt, 18 H, PMe_3), 0.13 (s, 18 H, $SiMe_3$); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 92.1$; $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.66$.

Variation der Reaktion: Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet. In Hexan und Pentan ist **163** unlöslich.

Reaktivität von $[(OC)_5Mo\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (163**) unter CO-Atmosphäre**

163 (10.0 mg, 14.0 μ mol) wurde in C_6D_6 (0.5 mL) bei RT nach der für **164** beschriebenen Vorgehensweise unter einer CO-Atmosphäre gelöst. Multikern-NMR-Spektren zeigten, dass die Rückreaktion zu den Edukten $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**162**) und $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**79**) stattgefunden hatte. Laut ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten lief die Umkehrreaktion unter diesen Bedingungen quantitativ ab.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.21$ (vt, 18 H, PMe_3), 0.13 (s, 18 H, $SiMe_3$); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 92.1$; $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.66$.

Reaktivität von $[(OC)_5W\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (165**) unter Argonatmosphäre**

165 (10.0 mg, 12.4 μ mol) wurde in C_6D_6 (0.5 mL) bei RT unter einer Argonatmosphäre gelöst. Multikern-NMR-Spektren zeigten, dass die Rückreaktion zu den Edukten $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**162**) und $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**80**) stattgefunden hatte. Zusätzlich wurden signifikante Mengen weiterer Zerfallsprodukte mittels ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.21$ (vt, 18 H, PMe_3), 0.14 (s, 18 H, SiMe_3);
 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 86.6$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6):
 $\delta = 1.68$.

Variation der Reaktion: Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet. In Hexan und Pentan ist **165** unlöslich.

Reaktivität von $[(\text{OC})_5\text{W}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**165**) unter CO-Atmosphäre

165 (10.0 mg, 12.4 μmol) wurde in C_6D_6 (0.5 mL) bei RT nach der für **164** beschriebenen Vorgehensweise unter einer CO-Atmosphäre gelöst. Multikern-NMR-Spektren zeigten, dass die Rückreaktion zu den Edukten $[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2]$ (**162**) und $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**80**) stattgefunden hatte. Laut ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten lief die Umkehrreaktion unter diesen Bedingungen quantitativ ab.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.21$ (vt, 18 H, PMe_3), 0.13 (s, 18 H, SiMe_3);
 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 87.8$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.67$.

6.2.14 Darstellung und Reaktivität von Aminoborylenkomplexen des Osmiums

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (**170**)

79 (15.0 mg, 36.8 μmol) und $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ **170** (33.4 mg, 36.8 μmol) wurden in Benzol (1.5 mL) suspendiert und bei 0.6 bar in einem Druckautoklaven für 15 h auf 100 °C erhitzt.

Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei von hell- nach dunkelbraun. Reaktionskontrollen mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektroskopie ergaben nicht die Bildung einer neuen borhaltigen Spezies, sondern die Zersetzung von **79**.

Variation der Reaktion: **170** wurde mit **79** unter Atmosphärendruck auf 75 °C erhitzt. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektren wurde ein Signal geringer Intensität bei $\delta = 75.4$ ppm beobachtet. Längere Reaktionszeiten führten zu Zersetzung. Bei der photolytischen Umsetzung von **170** mit **78** wurde lediglich das charakteristische Eduktsignal von **78** detektiert.

Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[{ClOs(CO)_3}_2(\mu-Cl)_2]$ (**171**)**

Ein fünffacher Überschuss an **79** (29.5 mg, 72.4 μ mol) wurde mit $[{ClOs(CO)_3}_2(\mu-Cl)_2]$ (**171**) (10.0 mg, 14.5 μ mol) in THF (0.7 mL) gelöst und zunächst bei Raumtemperatur sowie anschließend in einer Photolyse umgesetzt.

Die orangefarbene Reaktionslösung färbte sich dunkelbraun. Laut den erhaltenen $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Daten bildete sich keine neue borhaltige Verbindung.

Variation der Reaktion: Äquimolare Mengen an **78** und **171** wurden mit Hilfe eines Ultraschallbads bzw. in einer Photolyse, jeweils für 3 h, umgesetzt. In den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden lediglich das Eduktsignal von **78** bzw. ein Signal bei $\delta = 14.2$ ppm detektiert, das einem Zersetzungsprodukt zugeordnet werden muss.

Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (78**: M = Cr; **79**: M = Mo) mit $[(\eta^5-C_5H_5)Os(CO)_2I]$ (**173**)**

Eine äquimolare Lösung von **78** (25.0 mg, 68.8 μ mol) und $[(\eta^5-C_5H_5)Os(CO)_2I]$ (**173**) (30.2 mg, 68.8 μ mol) in C_6D_6 (0.6 mL) wurde unter photolytischen Bedingungen umgesetzt.

In den 1H -NMR-Spektren der Reaktionsgemische wurden zwei neue Singulets im Verschiebungsbereich der Trimethylsilylgruppen detektiert ($\delta = 0.46, 0.26$ ppm). Dazugehörige Signale für die Cyclopentadienylliganden oder $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Daten, die auf die Entstehung eines Halbsandwichborylenkomplexes des Osmiums schließen ließen, wurden nicht beobachtet.

Variation der Reaktion: **173** wurde mit einem Überschuss an **78** bzw. **79** unter photolytischen bzw. thermischen Bedingungen (Erwärmen auf 80 °C) umgesetzt. Bei der Reaktion mit **79** wurden sehr ähnliche 1H -NMR-Signale bei $\delta = 0.47, 0.22$ ppm detektiert.

Darstellung des Aminoborylenkomplexes von Osmium $[(OC)_5Cr\leftarrow Os(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (176**)**

$[(OC)_3Os(PMe_3)_2]$ (**174**) (20.0 mg, 46.9 μ mol) und **78** (17.0 mg, 46.9 μ mol) wurden in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst und in einem Quartz-NMR-Rohr bestrahlt.

Nach 3 h wurde die Bildung von gelben Nadeln beobachtet. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde die Photolyse für weitere 14 h fortgesetzt. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und die zurückbleibenden Nadeln mit Hexan (2 x 1.0 mL)

gewaschen. $[(OC)_5Cr←Os(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**176**) (10.4 mg, 13.7 μ mol, 29 %) wurde in Form von gelben, kristallinen Nadeln erhalten, von denen eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde.

IR (im Festkörper): $\nu = 1911$ (br, CO), 1880 (s, CO) cm^{-1} ; 1855 (s, CO) cm^{-1} ; 1837 (s, CO) cm^{-1} ; **Elementaranalyse** [%] ber. für $C_{19}H_{36}BCrNO_7P_2OsSi_2$: C 29.96, H 4.76, N 1.84, gef.: C 30.88, H 4.77, N 2.26.

Reaktivität von $[(OC)_5Cr←Os(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (176**) unter Argonatmosphäre**

176 (8.0 mg, 10.5 μ mol) wurde in C_6D_6 (0.5 mL) bei RT unter einer Argonatmosphäre gelöst. Multikern-NMR-Spektren zeigten, dass die Rückreaktion zu den Edukten $[(OC)_3Os(PMe_3)_2]$ (**174**) und $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**) stattgefunden hatte.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.37$ (vt, 18 H, PMe_3), 0.13 (s, 18 H, $SiMe_3$); **$^{11}B\{^1H\}$ -NMR** (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 92.3$; **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -49.7$.

Variation der Reaktion: Als Lösungsmittel wurde Toluol eingesetzt. Des Weiteren wurde **176** bei -30 °C in D_8 -Toluol gelöst. In allen Fällen wurde die sofortige Rückreaktion beobachtet. In Hexan und Pentan ist **176** unlöslich.

Darstellung des Osmiumkomplexes $[(OC)_3Os(PMe_3)(PCy_3)]$ (178**)**

Eine Lösung von $[(OC)_4OsPMe_3]$ (**175**) (25.0 mg, 66.0 μ mol) und PCy_3 (18.5 mg, 66.0 μ mol) in C_6D_6 (0.5 mL) wurde für 15 h bei RT bestrahlt.

Die Lösung färbte sich während der Photolyse dunkelgelb. In den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden neue Signale bei $\delta = 26.93$ und -47.63 ppm detektiert. Das Lösungsmittel und alle leichtflüchtigen Verunreinigungen wurden im Hochvakuum entfernt und der verbleibende gelbe Feststoff mit Hexan (2 x 1.0 mL) extrahiert. Nach Trocknen *in vacuo* wurde $[(OC)_3Os(PMe_3)(PCy_3)]$ (**178**) (30.4 mg, 48.2 μ mol, 73 %) als gelbes Pulver erhalten. Durch langsames Eindampfen einer gesättigten Benzollösung wurden Einkristalle von **178** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.20\text{--}2.17$ (m, 6 H, PCy_3), $2.08\text{--}1.99$ (m, 3 H, PCy_3), $1.75\text{--}1.70$ (m, 6 H, PCy_3), $1.64\text{--}1.49$ (m, 10 H, PCy_3) 1.45 (dd, 9 H, PMe_3), $1.25\text{--}1.19$ (m, 8 H, PCy_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 200$ (CO), $38.7\text{--}30.6$ (m, PCy_3), 27.8 (d, PMe_3), $26.7\text{--}21.8$ (m, PCy_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.93$ (d, $^2J(^{31}\text{P},^{31}\text{P}) = 151$ Hz, PCy_3), -47.64 (d, $^2J(^{31}\text{P},^{31}\text{P}) = 151$ Hz, PMe_3).

6.2.15 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Cobalts

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (78) mit $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-CO}\}_2\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (99)

Ein leichter Überschuss an **78** (17.0 mg, 46.8 μmol) wurde mit $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-CO}\}_2\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**99**) (20.5 mg, 40.8 μmol) in Hexan (0.6 mL) gelöst und bei RT für insgesamt 24 h bestrahlt.

Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektren zeigten neben den charakteristischen Verschiebungen der Edukte nur Signale, die auf eine Zersetzung der Ausgangsmaterialien hinwiesen.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (78: M = Cr; 80: M = W) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (180)

Jeweils zwei Äquivalente an $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 100 mg, 275 μmol ; **80**: M = W, 139 mg, 281 μmol) wurden mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**180**) (34.4 mg, 138 μmol bzw. 35.1 mg, 140 μmol) in C_6D_6 (je 0.7 mL) gelöst und für 15 h bestrahlt.

Reaktionskontrollen mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-}$ sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie lieferten keine Hinweise auf die Bildung der gewünschten Bis(borylen)spezies.

Variation der Reaktion: Als Lösungsmittel wurde Hexan eingesetzt. Die Reaktion wurde mit dem weniger sterisch gehinderten Cobaltkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ als Edukt wiederholt.

Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (78: M = Cr; 79: M = Mo; 80: M = W) mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (181)

$[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 40.0 mg, 110 μmol ; **79**: M = Mo, 40.0 mg, 98.2 μmol ; **80**: M = W, 40.0 mg, 80.8 μmol) und frisch sublimiertes $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (**181**) (37.7 mg, 110 μmol bzw. 33.6 mg, 98.2 μmol bzw. 27.6 mg, 80.8 μmol) in C_6D_6 (je 0.7 mL) wurden unter thermischen (80 °C) oder photolytischen Bedingungen umgesetzt.

In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektren wurden lediglich die Eduktsignale beobachtet, die erhaltenen $\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Daten weisen dagegen ein neues Singulett geringer Intensität im

Verschiebungsbereich der Trimethylsilylgruppen bei $\delta = 0.22$ ppm auf. Durch längere Reaktionszeiten wurde versucht, eine vollständige Umsetzung zu erreichen, dies führte jedoch zur teilweisen Zersetzung der Ausgangsmaterialien. Durch Aufarbeitungsversuche (Extraktion, Filtration, Kristallisation) konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.

Umsetzung von $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**80**) mit $[Co(CO)_4I]$ (**182**)

$[Co(CO)_4I]$ (**182**) (21.3 mg, 70.7 μ mol) wurde aus $[Co_2(CO)_8]$ (**181**) und I_2 in THF unter Lichtausschluss dargestellt und *in situ* mit **80** (35.0 mg, 110 μ mol) umgesetzt.

Nach 20 h bei RT wurde in einem $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung das Signal einer neuen borhaltigen Verbindung bei $\delta = 77.4$ ppm detektiert. Die Isolierung dieser Verbindung aus dem Reaktionsgemisch gelang nicht. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bewirkte genauso wie Erhitzen auf 80 °C bzw. Bestrahlen lediglich die Zersetzung des Wolframedukts.

6.2.16 Darstellung und Reaktivität eines Bis(borylen)komplexes des Iridiums

Darstellung des Bis(borylen)komplexes von Iridium $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir\{=BN(SiMe_3)_2\}_2]$ (**183**)

Eine Lösung von $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ (**96**) (23.6 mg, 61.5 μ mol) und $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**) (50.0 mg, 138 μ mol) in Hexan (0.7 mL) wurde bei RT für 20 h bestrahlt. Nach einer Filtration wurden das Lösungsmittel und alle leichtflüchtigen Verunreinigungen im Hochvakuum entfernt und der entstehende gelbe Feststoff in Hexan (2.0 mL) aufgenommen. Kristallisation bei -30 °C für 7 d ergab farblose Kristalle des Nebenprodukts $[Cr(CO)_6]$, die durch Filtration entfernt wurden. Nach Verringerung des Lösungsmittelvolumens auf 0.5 mL und Lagerung bei -30 °C für weitere 10 d wurden farblose Kristalle von $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir\{=BN(SiMe_3)_2\}_2]$ (**183**) erhalten (26.2 mg, 39.1 μ mol, 64 %), die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.34$ (s, 15 H, C_5Me_5), 0.37 (s, 36 H, $SiMe_3$); $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 69.1$; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 94.6$ (s, C_5Me_5), 11.9 (s, C_5Me_5), 3.3 (s, $SiMe_3$); Elementaranalyse [%] ber. für $C_{22}H_{51}B_2IrN_2Si_4$: C 39.34, H 7.67, N 4.18; gef.: C 39.23, H 7.47, N 3.40.

Variation der Reaktion: Alternativ konnte **183** durch die Bestrahlung von **78** (14.0 mg, 38.6 μmol) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**98**) (20.0 mg, 38.0 μmol) in C_6D_6 bei RT für 21 h dargestellt werden. Nach einer Filtration wurden das Lösungsmittel und alle leichtflüchtigen Verunreinigungen im Hochvakuum entfernt und der entstehende gelbe Feststoff in Hexan (2.0 mL) aufgenommen. Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 d lieferte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**183**) als farblose Kristalle. Bei dieser Syntheseroute wurden jedoch geringere Ausbeuten erzielt, da neben **183** auch der heterodinukleare Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**184**) kristallisierte.

Untersuchungen zur Reaktivität des Bis(borylen)komplexes von Iridium $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**183**)

Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**183**) gegenüber Nukleophilen ROH bzw. $\text{R}'\text{NH}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}, \text{F}_3\text{C}_2\text{O}$; $\text{R}' = i\text{Pr}$) sowie BCl_3

183 (15.0 mg, 22.4 μmol) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) bei RT mit MeOH (1.4 mg, 55.0 μmol) versetzt.

Auf analoge Weise wurden die folgenden Umsetzungen durchgeführt:

183	Lösungsmittel	Nukleophil	Einwaage
30.0 mg, 44.8 μmol	C_6D_6	$i\text{PrOH}$ (4 Äq.)	10.8 mg, 179 μmol
95.0 mg, 142 μmol	Et_2O	$\text{F}_3\text{C}_2\text{OOH}$	16.2 mg, 142 μmol
30.0 mg, 44.8 μmol	C_6D_6	$i\text{PrNH}_2$	2.6 mg, 44.8 μmol
15 mg, 22.4 μmol	C_6D_6	BCl_3 (2 Äq.)	5.2 mg, 44.8 μmol

Mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurde bei allen Reaktionen die Zersetzung von **183** festgestellt.

Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**183**) gegenüber $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**16**)

183 (12.0 mg, 17.9 μmol) wurde mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**16**) (13.5 mg, 17.9 μmol) bei RT in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Daten lieferten keine Hinweise auf die Entstehung des gewünschten Produkts.

6.2.17 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Nickels**Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) und $[Ni(COD)_2]$ (**186**)**

Äquimolare Mengen von $[Ni(COD)_2]$ (**186**) (13.5 mg, 49.1 μ mol) und $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 17.8 mg, 49.1 μ mol; **79**: M = Mo, 20.0 mg, 49.1 μ mol) wurden bei RT in C_6D_6 (je 0.6 mL) gelöst.

Die Reaktionsgemische nahmen sofort eine dunkelbraune Farbe an. Reaktionskontrollen mittels $^{11}B\{^1H\}$ - und 1H -NMR-Spektroskopie lieferten keine Hinweise auf die Bildung eines einheitlichen Produkts. In einigen Fällen konnte ein metallisch glänzender, silberfarbener Überzug, bei dem es sich vermutlich um einen Nickelspiegel handelte, an der Reaktionsgefäßwand beobachtet werden. In den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden hierbei noch die charakteristischen Eduktsignale von **78** bzw. **79** detektiert.

6.2.18 Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Platins**Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) und $[(Cy_3P)_2Pt(CO)]$ (**187**)**

$[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**78**: M = Cr, 3.4 mg, 9.4 μ mol; **79**: M = Mo, 3.5 mg, 8.6 μ mol) und $[(Cy_3P)_2Pt(CO)]$ (**187**) (7.0 mg, 8.6 μ mol) wurden bei RT in C_6D_6 (je 0.6 mL) gelöst. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen (RT, Bestrahlung, Erhitzen) wurden keine Hinweise auf die Bildung eines terminalen Platinborylenkomplexes beobachtet. Die detektierten $^{11}B\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signale deuteten stattdessen auf die Abspaltung eines Phosphanliganden PCy_3 und dessen Reaktion mit **78** zu *trans*- $[(Cy_3P)(OC)_4Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ($^{31}P\{^1H\}$: $\delta = 64.7$ ppm; $^{11}B\{^1H\}$: $\delta = 96$ ppm) bzw. mit **79** zu *trans*- $[(Cy_3P)(OC)_4Mo=BN(SiMe_3)_2]$ ($^{31}P\{^1H\}$: $\delta = 51.2$ ppm; $^{11}B\{^1H\}$: $\delta = 92$ ppm) hin.^[140] Bei Verwendung von **79** wurden nach Erhitzen für 2 h auf ca. 80 °C weitere $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten ($\delta = 71.1, 47.6$ ppm) aufgenommen, die der halbverbrückten Spezies $[(Cy_3P)(OC)_3Mo(\mu-CO)\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}Pt(PCy_3)]$ ($\delta = 70.6, 49.9$ ppm) zugeordnet wurden.^[188]

VII LITERATUR

- [1] P. Paetzold, *Chemie in unserer Zeit* **1975**, 9, 67–78.
- [2] A. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, deGruyter, Berlin, **1995**.
- [3] C.D. Entwistle, T.B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4574–4585.
- [4] P.K. Chen, R.A. Lalancette, F. Jakle, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8802–8805.
- [5] T. Noda, Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9714–9715.
- [6] Z.M. Hudson, S.N. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1584–1596.
- [7] Z.M. Hudson, S.N. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7805–7816.
- [8] Y.Z. Lin, Y.F. Li, X.W. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4245–4272.
- [9] K. Niedenzu, *Naturwissenschaften* **1977**, 64, 1.
- [10] K. Wade, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 92–92.
- [11] "The Nobel Prize in Chemistry 1976". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2013. Web.http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1976, 29.05.2014.
- [12] "The Nobel Prize in Chemistry 1979". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2013. Web http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979, 29.05.2014.
- [13] "The Nobel Prize in Chemistry 1981". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2013. Web.http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1981, 29.05.2014.
- [14] "The Nobel Prize in Chemistry 2010". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2013. Web.http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010, 29.05.2014.
- [15] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Auflage B. G. Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [16] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792–793.
- [17] K. Wade, *New Sci.* **1974**, 62, 615–617.
- [18] W.E. Trout, *J. Chem. Educ.* **1937**, 14, 453–459.
- [19] W.A. Herrmann, *Chemie in unserer Zeit* **1988**, 22, 113–122.
- [20] B. Alcaide, P. Almendros, A. Luna, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3817–3858.
- [21] S. Díez-González, N. Marion, S.P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612–3676.
- [22] D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 545–574.
- [23] "The Nobel Prize in Chemistry 2005". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2013. Web.http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005, 29.05.2014.
- [24] R.P. Kreher, *Chemkon* **2006**, 13, 51–51.
- [25] R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796–6797.

-
- [26] P. Schwab, M.B. France, J.W. Ziller, R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039–2041.
- [27] J.Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1998**, *99*, 175–292.
- [28] W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019–1047.
- [29] U. Schubert, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 136–144.
- [30] R.A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.
- [31] N.R. Bunn, S. Aldridge, D.L. Kays, N.D. Coombs, A. Rossin, D.J. Willock, J.K. Day, C. Jones, L.-l. Ooi, *Organometallics* **2005**, *24*, 5891–5900.
- [32] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801.
- [33] T. Lundström, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
- [34] N.M. Hong, J.J.M. Franse, N.P. Thuy, *J. Less – Common Met.* **1989**, *155*, 151–159.
- [35] T. Tanaka, S. Otani, Y. Ishizawa, *J. Less-Common Met.* **1986**, *117*, 293–295.
- [36] C.E. Housecroft, T.P. Fehlner, in *Advances in Organometallic Chemistry, Volume 21*, Academic Press, **1982**, 57–112.
- [37] M.F. Hawthorne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 97–110.
- [38] R.N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 2012–2013.
- [39] K. Wade, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Volume 18*, Academic Press, **1976**, 1–66.
- [40] J.R. Knorr, J.S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3010.
- [41] R.T. Baker, D.W. Ovenall, J.C. Calabrese, S.A. Westcott, N.J. Taylor, I.D. Williams, T.B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399–9400.
- [42] H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, V.H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208.
- [43] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [44] H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403.
- [45] H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [46] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [47] B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 771–772.
- [48] D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3509–3510.
- [49] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613–1614.
- [50] H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1996**, *51*, 1618–1620.
- [51] H. Braunschweig, C. Kollann, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1999**, *54*, 839–842.
- [52] G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 361–364.
-

-
- [53] J.M. Burlitch, J.H. Burk, M.E. Leonowicz, R.E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702–1709.
- [54] A.F. Hill, G.R. Owen, A.J.P. White, D.J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761.
- [55] M.R.S.J. Foreman, A.F. Hill, A.J.P. White, D.J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 913–916.
- [56] D.J. Mihalcik, J.L. White, J.M. Tanski, L.N. Zakharov, G.P.A. Yap, C.D. Incarvito, A.L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626–1634.
- [57] I.R. Crossley, A.F. Hill, A.C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062–1064.
- [58] S. Bontemps, G. Bouhadir, W. Gu, M. Mercy, C.H. Chen, B.M. Foxman, L. Maron, O.V. Ozerov, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1481–1484.
- [59] 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, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729–16738.
- [60] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056–12057.
- [61] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [62] R.S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384–7391.
- [63] M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [64] N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J.O.C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1897–1907.
- [65] H.Y. Chen, S. Schlecht, T.C. Semple, J.F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995–1997.
- [66] J.F. Hartwig, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1992–2002.
- [67] I.A.I. Mkhaliid, J.H. Barnard, T.B. Marder, J.M. Murphy, J.F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.
- [68] J.H. Brewster, E. Negishi, *Science* **1980**, *207*, 44–46.
- [69] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [70] H. Hopf, *Chemie in unserer Zeit* **1970**, *4*, 95–98.
- [71] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [72] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [73] T.B. Marder, N.C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [74] S. Aldridge, D.L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559.
- [75] J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young, Wilkinso.G, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711–1732.
- [76] C.N. Iverson, M.R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.

-
- [77] G. Lesley, P. Nguyen, N.J. Taylor, T.B. Marder, A.J. Scott, W. Clegg, N.C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [78] W. Clegg, F.J. Lawlor, T.B. Marder, P. Nguyen, N.C. Norman, A.G. Orpen, M.J. Quayle, C.R. Rice, E.G. Robins, A.J. Scott, F.E.S. Souza, G. Stringer, G.R. Whittell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 301–309.
- [79] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 162–165.
- [80] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345–347.
- [81] H. Maeda, *Organomet. News* **2010**, 88–88.
- [82] S. Ritter, *C&EN* **2010**, *88*, 1–2.
- [83] S.A. Westcott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9045–9046.
- [84] H. Bock, L.S. Cederbaum, W. Vonniessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 88–90.
- [85] H.F. Bettinger, *Organometallics* **2007**, *26*, 6263–6267.
- [86] D.V. Lanzisera, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1482–1487.
- [87] S. Aldridge, R.J. Calder, R.E. Baghurst, M.E. Light, M.B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 9–14.
- [88] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G.R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178–4180.
- [89] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G.R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605–4610.
- [90] W.E. Piers, S.C. Bourke, K.D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036.
- [91] D.L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3851–3858.
- [92] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [93] H. Braunschweig, C. Kollann, K.W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523–1529.
- [94] S. Aldridge, D.L. Coombs, C. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, 856–857.
- [95] D.L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 356–360.
- [96] Y. Kawano, T. Yasue, M. Shimoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11744–11750.
- [97] G.J. Irvine, M.J.G. Lesley, T.B. Marder, N.C. Norman, C.R. Rice, E.G. Robins, W.R. Roper, G.R. Whittell, L.J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722.
- [98] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [99] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570–9571.
- [100] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079.
-

-
- [101] T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606–6610.
- [102] M. Yamashita, K. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1377–1392.
- [103] M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 983–999.
- [104] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713.
- [105] T. Terabayashi, T. Kajiwara, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14162–14163.
- [106] L.M.A. Saleh, K.H. Birjkumar, A.V. Protchenko, A.D. Schwarz, S. Aldridge, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3836–3839.
- [107] S.H. Li, J.H. Cheng, Y.H. Chen, M. Nishiura, Z.M. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6360–6363.
- [108] A.A. Dickinson, D.J. Willock, R.J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, *21*, 1146–1157.
- [109] A.A. Chalmers, J. Lewis, R. Whyman, *J. Chem. Soc. A.* **1967**, 1817–1820.
- [110] S. Singh, P.P. Singh, R. Rivest, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1236–1238.
- [111] F.A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 702–711.
- [112] L. Dang, Z.Y. Lin, T.B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987–3995.
- [113] C.Y. Dai, G. Stringer, J.F. Corrigan, N.J. Taylor, T.B. Marder, N.C. Norman, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 273–275.
- [114] J. Zhu, Z.Y. Lin, T.B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [115] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Muller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13*, 7171–7176.
- [116] P.L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [117] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454–455.
- [118] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825–826.
- [119] F.M. Bickelhaupt, U. Radius, A.W. Ehlers, R. Hoffmann, E.J. Baerends, *New. J. Chem.* **1998**, *22*, 1–3.
- [120] A.W. Ehlers, E.J. Baerends, F.M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. - Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [121] C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249–276.
- [122] C.L.B. Macdonald, A.H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12113–12126.
- [123] K. Götz, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2009**.
- [124] P. de Fremont, N. Marion, S.P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862–892.
- [125] T.E. Taylor, M.B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576–1584.
- [126] S. Bertsch, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2009**.
- [127] T. Strassner, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *13*, 1–20.
- [128] G. Frenking, M. Sola, S.F. Vyboishchikov, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6178–6204.
-

-
- [129] R.W.F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [130] S.F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. - Eur. J.* **1998**, *4*, 1428–1438.
- [131] Bildmaterial wurde von Frau Dr. Kathrin Götz zur Verwendung überlassen.
- [132] X. Wang, B.O. Roos, L. Andrews, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 157–160.
- [133] K. Gotz, M. Kaupp, H. Braunschweig, D. Stalke, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 623–632.
- [134] U. Flierler, M. Burzler, D. Leusser, J. Henn, H. Ott, H. Braunschweig, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4321–4325.
- [135] H. Braunschweig, M. Muller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298.
- [136] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1822–1828.
- [137] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- [138] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [139] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [140] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G.R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [141] H. Braunschweig, M. Colling, C.H. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [142] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G.R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214.
- [143] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787.
- [144] A.H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.
- [145] D.L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D.J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [146] D.L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D.J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [147] D.L. Kays, J.K. Day, L.L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460.
- [148] G.A. Pierce, D. Vidovic, D.L. Kays, N.D. Coombs, A.L. Thompson, E.D. Jemmis, S. De, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 2947–2960.
- [149] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [150] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27*, 6005–6012.
- [151] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982.
-

-
- [152] G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12878–12879.
- [153] H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1893–1895.
- [154] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [155] M. Forster, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2008**.
- [156] H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981–5983.
- [157] H. Braunschweig, B. Christ, M. Colling-Hendelkens, M. Forster, K. Gotz, M. Kaupp, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 7150–7155.
- [158] H. Braunschweig, M. Forster, F. Seeler, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 469–473.
- [159] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [160] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A.G. Crawford, R.M. Ward, T.B. Marder, I. Fernandez, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8989–8999.
- [161] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A.G. Crawford, R.M. Ward, T.B. Marder, I. Fernandez, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8989–8999.
- [162] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [163] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164.
- [164] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4350–4356.
- [165] H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071–8073.
- [166] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G.R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1660.
- [167] H. Braunschweig, M. Burzler, R.D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653.
- [168] H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933.
- [169] H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 9900–9902.
- [170] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218.
- [171] H. Braunschweig, K. Kraft, S. Ostreicher, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 10635–10637.
- [172] H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, K. Kraft, S. Ostreicher, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2183–2186.
-

-
- [173] H. Braunschweig, P. Brenner, R.D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Mueller, S. Oestreicher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9735–9738.
- [174] S. Östreicher, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2012**.
- [175] J.M. Maher, R.P. Beatty, N.J. Cooper, *Organometallics* **1985**, *4*, 1354–1361.
- [176] E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2597–2597.
- [177] W. Schacht, D. Kaufmann, *Chem Ber* **1987**, *120*, 1331–1338.
- [178] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701–2703.
- [179] J.J. Eisch, B. Shafii, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2526–2528.
- [180] J.J. Eisch, B. Shafii, J.D. Odom, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847–1853.
- [181] B. Pfaffinger, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [182] H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, C.W. Tate, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 729–733.
- [183] H. Braunschweig, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, C. Werner, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2271–2276.
- [184] E. Siedler, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2014**.
- [185] H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 9905–9907.
- [186] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [187] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164.
- [188] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4350–4356.
- [189] H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, C. Hoerl, K. Radacki, C.W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 10120–10123.
- [190] V.S. Fomenko, *Powder Metall. Met. Ceram.* **1997**, *36*, 335–352.
- [191] H. Rosner, S.L. Drechsler, S.V. Shulga, K. Koepernik, I. Opahle, H. Eschrig, *Adv. Solid State Phys.* **2000**, *40*, 713–728.
- [192] S. Demir, N.A. Siladke, J.W. Ziller, W.J. Evans, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9659–9666.
- [193] K. Dück, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2011**.
- [194] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnockel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 564–565.
- [195] S. Schulz, H.W. Roesky, H.J. Koch, G.M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1729–1731.
- [196] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnockel, A.J. Downs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 860–862.
- [197] M. Wiecko, P.W. Roesky, P. Nava, R. Ahlrichs, S.N. Konchenko, *Chem. Commun.* **2007**, 927–929.
-

-
- [198] J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R.A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 70–72.
- [199] M.T. Gamer, P.W. Roesky, S.N. Konchenko, P. Nava, R. Ahlrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4447–4451.
- [200] M. Wiecko, P.W. Roesky, *Organometallics* **2007**, *26*, 4846–4848.
- [201] J.-C. Berthet, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2008**, *27*, 1664–1666.
- [202] B.H. Edwards, R.D. Rogers, D.J. Sikora, J.L. Atwood, M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 416–426.
- [203] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, R. Schmid, *Organometallics* **2005**, *24*, 3163–3171.
- [204] S. Buchel, T. Bannenberg, C.G. Hrib, A. Glockner, P.G. Jones, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1244–1250.
- [205] U. Rosenthal, V.V. Burlakov, M.A. Bach, T. Beweries, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 719–728.
- [206] U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5118–5121.
- [207] T. Beweries, M. Haehnel, U. Rosenthal, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 18–28.
- [208] T. Beweries, U. Rosenthal, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 649–650.
- [209] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 455–465.
- [210] U.T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700–716.
- [211] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C.J. Elsevier, J.M. Ernstring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5530–5534.
- [212] M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2005**, 1729–1731.
- [213] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, S. Randoll, P.G. Jones, *Organometallics* **2007**, *26*, 417–424.
- [214] P.B. Hitchcock, F.M. Kerton, G.A. Lawless, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 10264–10265.
- [215] P.J. Chirik, *Organometallics* **2010**, *29*, 1500–1517.
- [216] J. Pinkas, L. Lukesova, R. Gyepes, I. Cisarova, P. Loennecke, J. Kubista, M. Horacek, K. Mach, *Organometallics* **2007**, *26*, 3100–3110.
- [217] T.E. Hanna, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6018–6019.
- [218] T.E. Hanna, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, *Organometallics* **2009**, *28*, 4079–4088.
- [219] P. Wisian-Nielson, D.R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 1545–1546.
- [220] W.R. Nutt, R.L. Wells, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2469–2473.
- [221] H. Noeth, W. Tinhof, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 518–528.
- [222] W. Haubold, U. Kraatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *421*, 105–110.
- [223] A. Zambelli, P. Longo, A. Grassi, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2186–2189.
- [224] G. Erker, U. Korek, R. Petrenz, A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 215–231.
-

-
- [225] K. Mikami, Y. Matsumoto, T. Shiono, *Sci. Synth.* **2003**, 2, 457–679.
- [226] M.E. Vol'pin, V.B. Shur, E.G. Berkovich, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 280, 264–274.
- [227] U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3882–3887.
- [228] U. Rosenthal, V.V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V.B. Shur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4739–4749.
- [229] U. Rosenthal, V.V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Sparmenberg, *Organometallics* **2005**, 24, 456–471.
- [230] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Gorls, V.V. Burlakov, V.B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 77–83.
- [231] E. Negishi, F.E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2829–2832.
- [232] T. Takahashi, D.R. Swanson, E. Negishi, *Chem. Lett.* **1987**, 623–626.
- [233] A.F. Hill, H.D. Honig, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 3031–3034.
- [234] T. Beweries, V.V. Burlakov, M.A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, 26, 247–249.
- [235] V.V. Burlakov, T. Beweries, V.S. Bogdanov, P. Arndt, W. Baumann, P.V. Petrovskii, A. Spannenberg, K.A. Lyssenko, V.B. Shur, U. Rosenthal, *Organometallics* **2009**, 28, 2864–2870.
- [236] E. Negishi, K. Akiyoshi, B. Oconnor, K. Takagi, G.Z. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3089–3091.
- [237] E.O. Fischer, *Inorg Syn* **1963**, 7, 136–139.
- [238] J. Bauer, S. Bertsch, H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, C. Horl, K. Kraft, K. Radacki, *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19, 17608–17612.
- [239] W.A.H. W. P. Fehlhammer, K. Öfele, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Auflage*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [240] P. Hrobarik, V. Hrobarikova, F. Meier, M. Repisky, S. Komorovsky, M. Kaupp, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 5654–5659.
- [241] P. Hackett, P.S. O'Neill, A.R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1625–1627.
- [242] D.S. Ginley, C.R. Bock, M.S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 23, 85–94.
- [243] L.Y. Goh, M.S. Tay, C. Wei, *Organometallics* **1994**, 13, 1813–1820.
- [244] L.Y. Goh, R.C.S. Wong, W.H. Yip, T.C.W. Mak, *Organometallics* **1991**, 10, 875–879.
- [245] H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, C. Horl, K. Radacki, C.W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10120–10123.
- [246] E. Royo, S. Acebron, M.E. Gonzalez Mosquera, P. Royo, *Organometallics* **2007**, 26, 3831–3839.
- [247] M.A. Esteruelas, F.J. Fernandez-Alvarez, A.M. Lopez, M. Mora, E. Onate, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5600–5601.
-

-
- [248] G. Benac-Lestrille, U. Helmstedt, L. Vendier, G. Alcaraz, E. Clot, S. Sabo-Etienne, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11039–11045.
- [249] J. Bauer, H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 2327–2334.
- [250] E.O. Fischer, W. Hafner, H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 47–62.
- [251] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Kraft, S. Stellwag, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2010**, *65*, 1073–1076.
- [252] H. Braunschweig, M. Koster, R. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 415–416.
- [253] H. Braunschweig, K.W. Klinkhammer, M. Koster, K. Radacki, *Chem. – Eur. J.* **2003**, *9*, 1303–1309.
- [254] J.A. Gladysz, G.M. Williams, W. Tam, D.L. Johnson, D.W. Parker, J.C. Selover, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 553–558.
- [255] T.Y. Cheng, B.S. Brunschwig, R.M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13121–13137.
- [256] M.D. Curtis, R.J. Klingler, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, 23–37.
- [257] R.M. Bullock, J.S. Song, D.J. Szalda, *Organometallics* **1996**, *15*, 2504–2516.
- [258] H.A. Skinner, *J. Chem. Thermodyn.* **1978**, *10*, 309–320.
- [259] M. Burzler, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2007**.
- [260] H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, T. Kramer, E. Siedler, *Organometallics* **2014**, 3877–3881.
- [261] M. Herberhold, A. Pfeifer, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2919–2929.
- [262] J.E. Ellis, E.A. Flom, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 263–268.
- [263] G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, C. Venturi, C. Zuccaccia, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3881–3888.
- [264] C. Saalfrank, *Praktikumsbericht*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2014**.
- [265] H. Braunschweig, R. Dorfler, K. Hammond, T. Kramer, J. Mies, K. Radacki, M. Schafer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1225–1227.
- [266] H. Braunschweig, A. Damme, J. Mies, M. Schafer, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2012**, *67*, 1173–1177.
- [267] D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3723–3726.
- [268] H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3412–3414.
- [269] B. Wennemann, *Praktikumsbericht*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2011**.
- [270] B. Wennemann, *Masterarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**.
- [271] L.R. Martin, F.W.B. Einstein, R.K. Pomeroy, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2777–2785.
- [272] B.F.G. Johnson, J. Lewis, M.V. Twigg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1876–1879.

-
- [273] G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, A. Madami, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 554–560.
- [274] S. Bertsch, R. Bertermann, H. Braunschweig, A. Damme, R.D. Dewhurst, A.K. Phukan, C. Saalfrank, A. Vargas, B. Wennemann, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 4240–4243.
- [275] S. Bertsch, H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, K. Radacki, C. Saalfrank, B. Wennemann, Q. Ye, *Organometallics* **2014**, *33*, 3649–3651.
- [276] F.W.B. Einstein, T. Jones, R.K. Pomeroy, P. Rushman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2707–2708.
- [277] H.B. Davis, F.W.B. Einstein, P.G. Glavina, T. Jones, R.K. Pomeroy, P. Rushman, *Organometallics* **1989**, *8*, 1030–1039.
- [278] R.J. Batchelor, H.B. Davis, F.W.B. Einstein, R.K. Pomeroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2036–2037.
- [279] J.A. Shipley, R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, R.K. Pomeroy, *Organometallics* **1991**, *10*, 3620–3629.
- [280] R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, R.K. Pomeroy, J.A. Shipley, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3155–3157.
- [281] F. Jiang, H.A. Jenkins, K. Biradha, H.B. Davis, R.K. Pomeroy, M.J. Zaworotko, *Organometallics* **2000**, *19*, 5049–5062.
- [282] B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [283] J. Bauer, H. Braunschweig, R.D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4329–4346.
- [284] N. Ahmad, S.D. Robinson, M.F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 843–847.
- [285] C.E.F. Rickard, W.R. Roper, A. Williamson, L.J. Wright, *Organometallics* **2002**, *21*, 4862–4872.
- [286] G.J. Irvine, C.E.F. Rickard, W.R. Roper, A. Williamson, L.J. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950.
- [287] E.R. Corey, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 521–526.
- [288] G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, P. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 547–553.
- [289] W.A. Herrmann, E. Herdtweck, A. Schaefer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1907–1911.
- [290] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [291] Y. Kawano, H. Tobita, H. Ogino, *Organometallics* **1994**, *13*, 3849–3853.
- [292] A. Matler, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [293] M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6293–6296.
- [294] G.G. Sumner, H.P. Klug, L.E. Alexander, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 732–742.
- [295] M. Tasi, G. Palyi, *Organometallics* **1985**, *4*, 1523–1528.
- [296] B. Christ, *Praktikumsbericht*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2008**.
-

-
- [297] J.K. Hoyano, W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3723–3725.
- [298] S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517–9520.
- [299] J.B. Chen, L.M. Daniels, R.J. Angelici, *Acta Crystallogr. C.* **1993**, *49*, 1061–1063.
- [300] K.K. Pandey, D.G. Musaev, *Organometallics* **2010**, *29*, 142–148.
- [301] K.K. Pandey, *Organometallics* **2011**, *30*, 5851–5858.
- [302] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R.D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [303] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7839–7842.
- [304] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10657–10660.
- [305] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, K. Radacki, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 7593–7595.
- [306] L. Xu, Q.-s. Li, R.B. King, H.F. Schaefer, *Organometallics* **2011**, *30*, 5084–5087.
- [307] B. Bogdanovic, M. Kroener, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 1–23.
- [308] F. Guerrieri, G. Salerno, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, 339–344.
- [309] C.S. Cundy, *J. Organometal. Chem.* **1974**, *69*, 305–310.
- [310] A. Stanger, A. Shazar, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 233–236.
- [311] S. Bertsch, H. Braunschweig, M. Forster, K. Gruss, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1816–1819.
- [312] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, A. Schneider, F. Seeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10350–10351.
- [313] H. Braunschweig, P. Brenner, K. Radacki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2089–2092.
- [314] W. Strohmeier, K. Gerlach, D.V. Hobe, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 164–168.
- [315] W. Strohmeier, J.F. Guttenberger, H. Blumenthal, G. Albert, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 3419–3424.
- [316] P. Geymayer, E.G. Rochow, *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 429–436.
- [317] B.L. Li, M.A. Goodman, R.H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1368–1371.
- [318] N.G. Connelly, W.E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [319] T.N. Hooper, C.P. Butts, M. Green, M.F. Haddow, J.E. McGrady, C.A. Russell, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 12196–12200.
- [320] A.F. Dunlop-Briere, M.C. Baird, *Organometallics* **2010**, *29*, 6117–6120.
- [321] A.W. Herrmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, 9. Auflage, Georg Thieme Stuttgart, **2000**.
- [322] L. Summers, R.H. Uloth, A. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3604–3606.
-

-
- [323] R.D. Rieth, W.W. Brennessel, W.D. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 2839–2847.
- [324] R. Birdwhistell, P. Hackett, A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, 239–241.
- [325] A.R. Manning, P. Hackett, R. Birdwhistell, P. Soye, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 148–150.
- [326] D.S. Ginley, C.R. Bock, M.S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 23, 85–94.
- [327] T.-Y. Cheng, B.S. Brunschwig, R.M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13121–13137.
- [328] M.J. Therien, W.C. Trogler, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 173–179.
- [329] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, 64, 112–122.
- [330] R. Ahlrichs, *Turbomole, ver. 5.10*, Quantum Chemistry Group, Universität Karlsruhe, **2008**.
- [331] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, 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. Cross, V. Bakken, C. Adamo, 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 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [332] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 5648–5652.
- [333] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211.
- [334] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, 37, 785–789.
- [335] Der Stuttgart RSC 1997 ECP Basissatz wurde von der Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/25/04, erhalten, so wie vom Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, das Teil des Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, ist und vom U.S. Department of Energy gefördert wird, entwickelt und verbreitet.
- [336] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO5.0*, Theoretical Institute, University of Wisconsin, Madison **2001**.
- [337] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [338] Der Def2-SVP Basissatz wurde von der Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 1.2.2, erhalten, so wie vom Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory,
-

das Teil des Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, ist und vom U.S. Department of Energy gefördert wird, entwickelt und verbreitet.

- [339] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.0*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Schweiz, **2000**.
- [340] M.P. Hodges, *XMakeMol 5.14*, <http://www.nongnu.org/xmakemol>, **2003**.
- [341] C. Cason, *Pov-Ray 3.6.2*, <http://www.povray.org>, **2009**.
- [342] T.P. Onak, H. Landesman, R.E. Williams, I. Shapiro, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1533–1535.
- [343] M. J. Frisch, G. W. Trucks, G.E.S. H. B. Schlegel, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [344] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [345] G. Te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. Van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [346] Amsterdam Density Functional, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [347] D.P. Chong, E. Van Lenthe, S. Van Gisbergen, E.J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1030–1036.
- [348] E. Van Lenthe, E.J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [349] E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [350] E. van Lenthe, A. Ehlers, E.-J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943–8953.
- [351] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry. In K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, eds., *Reviews in Computational Chemistry*. Wiley-VCH, New York, **2000**.
- [352] K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294–300.
- [353] T. Ziegler, A. Rauk, E. Baerends, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *43*, 261–271.
- [354] R. Ahlrichs, M. von Arnim, M. Bär, G. Corongiu, M. Häser, O. Treutler, *Turbomole, ver. 5.8*, Quantum Chemistry Group, Universität Karlsruhe, **2005**.

VIII ANHANG

8.1 Ergänzende Informationen zu den Kristallstrukturanalysen

Kristallstrukturdaten wurden mit einem Bruker Smart-APEX Diffraktometer mit Graphitmonochromator oder einem Bruker *K*-APEX II Diffraktometer mit Mehrspiegelmonochromator oder einem Bruker D8-QUEST Diffraktometer mit Mehrspiegelmonochromator und CCD-Flächendetektor unter Verwendung von $MoK\alpha$ -Strahlung gemessen. Die Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, mit dem Shelx-Software-Paket^[329] verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden idealisierten geometrischen Positionen zugewiesen und in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen. Dabei stellen die Hydridoliganden H1 der Verbindungen $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2M(\mu-H)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**148**: M = Mo; **152**: M = W) eine Ausnahme dar. Die Koordinaten von H1 in **148** bzw. **152** wurden jeweils frei verfeinert. Kristallografische Daten (CIFs) der publizierten Verbindungen wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* hinterlegt und können unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif angefordert werden. Im Folgenden sind wichtige Kristallstrukturdaten, Parameter der Strukturbestimmung und CCDC-Nummern aufgeführt.

TABELLE 7. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für die Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**: M = Mo; **152**: M = W).

Verbindungsnummer	148	152
CCDC-Nummer	936341	936342
Empirische Formel	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{BMoNO}_2\text{Si}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{BNO}_2\text{Si}_2\text{W}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	389.26	477.17
Temperatur [K]	175(2)	100(2)
Diffraktometer	Smart-APEX I	κ -APEX II
Strahlung, λ [Å]	$\text{MoK}\alpha$ 0.71073	$\text{MoK}\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	18.4739(19)	6.3989(7)
b [Å]	6.6325(7)	16.0379(17)
c [Å]	16.1520(17)	18.612(2)
α [°]	90.00	72.213(4)
β [°]	106.9980(10)	87.286(4)
γ [°]	90.00	88.708(4)
Volume [Å ³]	1892.6(3)	1816.7(3)
Z	4	4
Berechnete Dichte [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	1.366	1.745
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.819	6.490
$F(000)$	800	928
Beugungsbereich	$2.31 \leq \theta \leq 26.08^\circ$	$1.15 \leq \theta \leq 26.02^\circ$
Gemessene Reflexe	23578	7245
Unabhängige Reflexe	3738	7245
Transmission, min/max	0.600 / 0.914	0.548939 / 0.745430
Verfeinerungsmethode	<i>Full-matrix least-squares on F^2</i>	<i>Full-matrix least-squares on F^2</i>
Daten /Parameter / Restraints	3738 / 186 / 60	7245 / 380 / 14
Goodness of fit (GOOF) von F^2	1.027	1.068
Finale R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0313$ $wR^2 = 0.0799$	$R_1 = 0.0392$ $wR^2 = 0.0968$
R-Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0370$ $wR^2 = 0.0844$	$R_1 = 0.0523$ $wR^2 = 0.1056$
Restelektronendichte, max/min [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.542 / -0.410	2.845 / -2.466

TABELLE 8. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für die Verbindungen $[(OC)_5M\leftarrow Ru(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**163**: M = Mo; **164**: M = Cr).

Verbindungsnummer	163 ^[269]	164
CCDC-Nummer	990181	975067
Empirische Formel	C ₂₂ H ₄₃ BMoNO ₇ P ₂ RuSi ₂	C ₂₂ H ₄₃ BCrNO ₇ P ₂ RuSi ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	759.51	5724.59
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Diffraktometer	K-APEX II	K-APEX II
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c
a [Å]	23.1910(12)	23.008(8)
b [Å]	11.3126(6)	11.298(4)
c [Å]	25.8255(16)	25.795(9)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	90.258(2)	90.949(12)
γ [°]	90.00	90.00
Volume [Å ³]	6775.3(7)	6705(4)
Z	8	8
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.489	1.418
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.017	0.978
F(000)	3096	2952
Beugungsbereich	1.58 $\leq \theta \leq$ 26.79°	1.58 $\leq \theta \leq$ 26.85°
Gemessene Reflexe	66177	37838
Unabhängige Reflexe	7229	7162
Transmission, min/max	0.7833/1.0000	0.5757/0.7068
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten /Parameter / Restraints	7229 / 427 / 264	7162 / 427 / 264
Goodness of fit (GOOF) von F^2	1.062	1.021
Finale R-Indices [$I > 2\theta(I)$]	R ₁ = 0.0274 wR ² = 0.0589	R ₁ = 0.0506 wR ² = 0.1194
R-Indices (alle Daten)	R ₁ = 0.0375 wR ² = 0.0632	R ₁ = 0.0756 wR ² = 0.1340
Restelektronendichte, max/min [e·Å ⁻³]	1.716 / -0.426	2.094 / -1.115

TABELLE 9. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für die Verbindungen $[(OC)_5M\leftarrow M'(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**165**: M = W, M' = Ru; **176**: M = Cr, M' = Os).

Verbindungsnummer	165	176
CCDC-Nummer	990182	975068
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₆ BNO ₇ P ₂ RuSi ₂ W	C ₂₂ H ₄₃ BCrNO ₇ OsP ₂ Si ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	847.42	804.70
Temperatur [K]	168(2)	168(2)
Diffraktometer	Smart-APEX	Smart-APEX
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c
a [Å]	23.279(4)	23.108(3)
b [Å]	11.3964(17)	11.3397(14)
c [Å]	25.956(4)	25.827(3)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	90.663(2)	91.0260(10)
γ [°]	90.00	90.00
Volume [Å ³]	6885.7(17)	6766.7(14)
Z	8	8
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.635	1.580
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.975	4.274
F(000)	3352	3208
Beugungsbereich	1.75 ≤ θ ≤ 26.80°	2.00 ≤ θ ≤ 26.37°
Gemessene Reflexe	49750	32989
Unabhängige Reflexe	7350	6901
Transmission, min/max	0.6232/0.7454	0.6123/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten /Parameter / Restraints	7350 / 361 / 84	6901 / 331 / 26
Goodness of fit (GOOF) von F ²	1.292	1.199
Finale R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0454 wR ² = 0.0962	R ₁ = 0.0393 wR ² = 0.0880
R-Indices (alle Daten)	R ₁ = 0.0508 wR ² = 0.0982	R ₁ = 0.0448 wR ² = 0.0904
Restelektronendichte, max/min [e·Å ⁻³]	1.887 / -1.174s	1.660 / -1.117

TABELLE 10. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für die Verbindungen [(OC)₃Os(PMe₃)(PCy₃)] (**178**) und [(η^5 -C₅Me₅)Ir{=BN(SiMe₃)₂}₂] (**183**).

Verbindungsnummer	178	183
CCDC-Nummer	–	776109
Empirische Formel	C ₂₄ H ₄₂ O ₃ OsP ₂	C ₂₂ H ₅₁ B ₂ IrN ₂ Si ₄
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	630.71	669.83
Temperatur [K]	100(2)	173(2)
Diffraktometer	D8-QUEST	Smart-APEX
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C ₂ /c	P ₂ ₁ /n
a [Å]	34.008(5)	15.776(4)
b [Å]	8.4217(11)	13.080(3)
c [Å]	18.329(3)	16.045(4)
α [°]	90	90.00
β [°]	101.591(7)	91.854(3)
γ [°]	90	90.00
Volume [Å ³]	5142.4(12)	3309.3(13)
Z	8	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.629	1.344
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5.106	4.192
F(000)	2528	1360
Beugungsbereich	2.445 $\leq \theta \leq$ 26.371°	1.78 $\leq \theta \leq$ 28.45°
Gemessene Reflexe	24802	86678
Unabhängige Reflexe	5262	8322
Transmission, min/max	0.4416/0.5334	0.421/0.631
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten /Parameter / Restraints	5262 / 274 / 0	8322 / 393 / 211
Goodness of fit (GOOF) von F ²	1.059	1.117
Finale R-Indices [I > 2 θ (I)]	R ₁ = 0.0157 wR ² = 0.0345	R ₁ = 0.0234 wR ² = 0.0543
R-Indices (alle Daten)	R ₁ = 0.0191 wR ² = 0.0354	R ₁ = 0.0272, wR ₂ = 0.0561
Restelektronendichte, max/min [e·Å ⁻³]	1.448 / -0.304	1.391 / -0.347

8.2 Ergänzende Informationen zu den quantenchemischen Berechnungen

Die Berechnungen der Hydridoborylenkomplexe der Gruppe 6 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**: M = Cr; **148**: M = Mo; **152**: M = W) wurden von Dr. Jürgen Bauer unter Verwendung des Turbomole 5.10 Paketes auf einem Linux-basierten Cluster durchgeführt.^[330] Die resultierenden Komplexe wurden mit Hilfe des Programms Gaussian03 analysiert.^[331]

Für alle Berechnungen wurden DFT-Methoden (B3LYP-Funktional, 6-31G(d,p) Basissatz für H, B, C, N, O und Si und der Stuttgart RSC ECP Basissatz für Cr, Mo und W) angewandt.^[332-335] Wiberg Bindungsindices (WBI) und natürliche Ladungen wurden mit Hilfe des NBO 5.0 Programmpakets erhalten.^[336]

Weitere Details sowie die kartesischen Koordinaten und SCF Energien wurden unter „Hydridoborylene Complexes and Di-, Tri- and Tetranuclear Borido Complexes with Hydride Ligands“, J. Bauer, S. Bertsch, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, C. Hörl, K. Kraft, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17608–17612 veröffentlicht.

Die Berechnungen zu den postulierten Verbindungen $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{M}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ (M = Cr, Mo, W) wurden von Dr. Krzysztof Radacki ausgeführt. Sowohl die Geometrieoptimierungen in C_2 -Symmetrie in der Gasphase, als auch die Analyse wurden mit GAUSSIANO3 unter Verwendung von B3LYP Hybridfunktionalen durchgeführt.^[331] Für alle Berechnungen wurde der Def2-SVP Basissatz angewandt.^[337-338] Zusätzlich wurde der Chromkomplex unter Verwendung des 6-311G(d,p) Basissatzes für Nichtmetalle und Wachters+f für Chrom berechnet. Es wurde durch die Anwendung harmonischer Frequenzanalysen (0 oder 1 als Eigenwerte der Hesse-Matrix, d. h. Matrix der analytisch bestimmten zweiten Ableitung der Energie) sichergestellt, dass die berechneten Geometrien die jeweiligen lokalen Minima auf der Energiehyperfläche darstellen. Wiberg Bindungsindices (WBI) und natürliche Ladungen wurden mit Hilfe des NBO 5.0 Programmpakets erhalten.^[336] Graphische Darstellungen der Orbitale wurden mit Molekel 4.3 erzeugt.^[339] Abbildungen der Strukturen berechneter Moleküle wurden unter Verwendung einer modifizierten Version von XMakeMol 5.14 und Pov-Ray 3.6 erstellt.^[340-341]

Die Werte für die berechneten chemischen Verschiebungen wurden auf SiMe_4 (T_d ; ^1H , ^{13}C) bzw. auf B_2H_6 (D_{2h} , ^{11}B) bezogen.^[342]

Die Gesamtenergien E_h , die Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE Zero Point Vibration Energie, in Hartrees) und die chemischen Verschiebungen im NMR basieren auf der GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) Methode.

Die Rechnungen zu den Verbindungen $[(\text{OC})_5\text{M}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**164**: $\text{M} = \text{Cr}$; **163**: $\text{M} = \text{Mo}$; **165**: $\text{M} = \text{W}$) wurden von Dr. Ashwini Phukan und Dr. Alfredo Vargas durchgeführt. Alle Moleküle wurden mit GAUSSIANO9 unter Verwendung des Gradienten-korrigierten PBE1PBE Funktional in Verbindung mit dem Def2-SVP Basisatz vollständig optimiert.^[337-338, 343-344] Frequenzanalysen wurden auf demselben Theorielevel durchgeführt, um die Natur der stationären Zustände zu überprüfen. Alle Strukturen wurden als Grundzustände identifiziert, da ihre jeweilige Hesse-Matrix (Matrix der analytisch bestimmten zweiten Ableitung der Energie) real war. Für die Analyse der Orbitalwechselwirkungen wurden unter Verwendung der Amsterdam Dichtefunktional Software (ADF) auf dem PBE/TZP Level Geometrieoptimierungen von **163**–**165** in der Gasphase durchgeführt.^[344-348]

Spinbeschränkte Berechnungen wurden unter Einschränkung der Projektion des elektronischen Gesamtspins entlang einer Referenzachse zu Null ausgeführt. Rechnungen wurden innerhalb der Näherung des ZORA-Formalismus (Zeroth-Order Regular Approximation) durchgeführt.^[349-350] Strukturen, die auf dem PBE1PBE/Def2-SVP Level erhalten wurden (siehe oben), wurden aus Ausgangsgeometrie verwendet. Die Natur der Bindung in **164** wurde unter Verwendung der Energie-Zerlegungs-Analyse (EDA Energy Decomposition Analysis), beschrieben.^[345, 351] Diese Analyse ist in Anlehnung an die Methoden von Morokuma, Ziegler und Rauk auch als „Fragmentansatz“ bekannt.^[352-353]

Die Anwendung des EDA-Schemas erlaubte die Unterteilung der Energie E_{int} , die mit den Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2]$ und $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ zusammenhängt, in die drei Komponenten $E_{\text{int}} = E_{\text{elstat}} + E_{\text{Pauli}} + E_{\text{orb}}$. Zur Visualisierung wurde die graphische Benutzeroberfläche ADF-GUI aus dem ADF Programmpaket verwendet.

Weitere Informationen, z. B. geometrische Parameter und ein Schema der Fragmentwechselwirkungen wurden unter „*Metal-Only Lewis Pairs by Reversible Insertion of Ruthenium and Osmium Fragments into Metal-Boron Double Bonds*“

S. Bertsch, R. Bertermann, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. K. Phukan, C. Saalfrank, A. Vargas, B. Wennemann, Q. Ye, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4326–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4240–4243 veröffentlicht.

Die Berechnungen zu den vereinfachten Modellverbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**96`**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiH}_3)_2]$ (**98`**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiH}_3)_2\}_2]$ (**183`**) wurden von Dr. Krzysztof Radacki durchgeführt. Die quantenchemischen Berechnungen fanden auf dem B3LYP/6-31G(d,p) Level für alle Hauptgruppenelemente und unter Verwendung des Stuttgart RSC ECP Basissatzes für Iridium statt.^[335, 354] Frequenzanalysen für stationäre Punkte wurden analytisch ausgeführt. Wiberg Bindungsindices (WBI) wurden mit Hilfe des NBO 5.0 Programmpakets erhalten.^[336] Weitere Details wurden unter „Towards Homoleptic Borylene Complexes: Incorporation of Two Borylene Ligands into a Mononuclear Iridium Species“, S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9707–9710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517–9520 veröffentlicht.

8.3 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 [Ni(CO)₄]
- 2 [Fe(CO)₅]
- 3 [Cr(CO)₆]
- 4 [(*t*BuCH₂)₃Ta=CH*t*Bu]
- 5 [(Cl₂)(Cy₃P)₂Ru=CHPh]
- 6 [(Ph₃P)₂Ru(CO){B(mt)₃}
- 7 [(Ph₃P)₂Os(CO){B(mt)₃}
- 8 [(Cl)Au{1,2-(BCy₂)(*Pi*Pr₂)C₆H₄}]
- 9 [(Cl)Au{1,2-(BFlu)(*Pi*Pr₂)C₆H₄}]
- 10 B₂Cat₂
- 11 [ClRh(PPh₃)₃]
- 12 [(η²-C₂H₄)Pt(PPh₃)₂]
- 13 [(Ph₃P)₂RhCl(BCat)₂]
- 14 [(Ph₃P)₂Pt(BCat)₂]
- 15 [Pd(PCy₃)₂]
- 16 [Pt(PCy₃)₂]
- 17 *trans*-[(Cy₃P)₂BrPd{B(Br)N(SiMe₃)₂}]
- 18 *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)N(SiMe₃)₂}]
- 19 *trans*-[(Cy₃P)₂BrPd(BNSiMe₃)]
- 20 *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(BNSiMe₃)]
- 21 *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(BO)]
- 22 *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)(OSiMe₃)}]
- 23 K[(η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂]
- 24 Na[(η⁵-C₅Me₅)Fe(CO)₂]
- 25 [(η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂(BF₂)]
- 26 [(η⁵-C₅Me₅)Fe(CO)₂(BF₂)]
- 27 [(η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂(BCl₂)]
- 28 [(η⁵-C₅Me₅)Fe(CO)₂(BCl₂)]
- 29 [(η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂(BBr₂)]
- 30 [(η⁵-C₅Me₅)Fe(CO)₂(BBr₂)]
- 31 [(η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂(BCl₂-NC₅H₄-4-Me)]
- 32 [(η⁵-C₅Me₅)Fe(CO)₂(BCl₂-NC₅H₄-4-Me)]
- 33 [(η⁵-C₅Me₅)Fe(CO)₂(BBr₂-NC₅H₄-4-Me)]

-
- 34 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BBr}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})_2\}]\text{Br}$
35 $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$
36 $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2]$
37 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{Br})\text{Mes}\}]$
38 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{Br})\text{NMe}_2\}]$
39 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2\}]$
40 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2\}]$
41 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Ru}\{\text{B}(\text{Br})\text{NMe}_2\}]$
42 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Ru}\{\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2\}]$
43 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{OtBu})\text{Mes}\}]$
44 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{SPh})\text{Mes}\}]$
45 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu\text{-BMes})]$
46 $[\{\text{DippN}(\text{CH})\}_2\text{BLi}]$
47 $[\text{IMesCuB}\{\text{DippN}(\text{CH})\}_2]$
48 $[\text{IMesAgB}\{\text{DippN}(\text{CH})\}_2]$
49 $[\text{IMesAuB}\{\text{DippN}(\text{CH})\}_2]$
50 $[\text{Ph}_3\text{PAuB}\{\text{DippN}(\text{CH})\}_2]$
51 $[(i\text{PrO})_3\text{TiB}\{\text{DippN}(\text{CH})\}_2]$
52 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PhH}_2\text{C})_2\text{HfB}\{\text{DippN}(\text{CH})\}_2]$
53 $[(\text{Me}_3\text{SiH}_2\text{C})_2(\text{THF})\text{ScB}\{\text{DippN}(\text{CH})\}_2]$
54 $[(\text{Me}_3\text{SiH}_2\text{C})_2(\text{THF})_2\text{GdB}\{\text{DippN}(\text{CH})\}_2]$
55 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCat})]$
56 $[\text{F}_2\text{Ti}=\text{BF}]$
57 $[\text{F}_2\text{Zr}=\text{BF}]$
58 $[\text{F}_2\text{Hf}=\text{BF}]$
59 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}=\text{BF}]$
60 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BNMe}_2)]$
61 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BNMe}_2)]$
62 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BtBu})]$
63 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BCl})]$
64 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BOH})]$
65 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BOMe})]$
66 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BOEt})]$
67 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BOiPr})]$
-

- 68** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BNHtBu})]$
69 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BNHPh})]$
70 $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})_2]$
71 $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$
72 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
73 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
74 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Ru}\}_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
75 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}]$
76 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BBr})\text{Pd}(\text{Br})(\text{PCy}_3)]$
77 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BFc})\text{Pd}(\text{Br})(\text{PCy}_3)]$
78 $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$
79 $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$
80 $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$
81 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$
82 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$
83 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$
84 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
85 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BtBu})]$
86 PCy_3
87 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{BtBu}]$
88 $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3]$
89 $[(\text{OC})_4\text{Fe}=\text{B}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$
90 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{BMes}]$
91 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{BNiPr}_2]$
92 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Ru}=\text{BNCy}_2]$
93 $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(=\text{BMes})]$
94 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$
95 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$
96 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$, **96'** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$, berechnet
97 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Rh}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$
98 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$, **98'** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiH}_3)_2]$, berechnet
99 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}\}_2\{\mu\text{-CO}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
100 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\}_2\{\mu\text{-CO}\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
101 $[(\text{EtC}=\text{CEt})(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2)]$

- 102** [(PhC=CPh)(μ -BN(SiMe₃)₂)]
103 [(Me₃SiC=CSiMe₃)(μ -BN(SiMe₃)₂)]
104 [{(Me₃SiC=C-)(μ -BN(SiMe₃)₂)₂}]
105 [(OC)₄Cr(μ -CO){ μ -BN(SiMe₃)₂}Pd(PCy₃)]
106 [(OC)₄Mo(μ -CO){ μ -BN(SiMe₃)₂}Pd(PCy₃)]
107 [(OC)₄W(μ -CO){ μ -BN(SiMe₃)₂}Pd(PCy₃)]
108 [(OC)₄Cr(μ -CO){ μ -BN(SiMe₃)₂}Pt(PCy₃)]
109 [(η^5 -C₅H₅)(OC)₂Mn{B(*t*Bu)O-CPh₂}]
110 [(η^5 -C₅H₅)(OC)₂Mn{B(*t*Bu)NCy-CNCy}]
111 [(η^5 -C₅H₅)(OC)₂Mn=CPh₂]
112 [{(η^5 -C₅Me₅)Fe(CO)₂}{ μ_2 -B}{Cr(CO)₅}]
113 [{(η^5 -C₅Me₅)Fe(CO)₂}{ μ_2 -B}{Fe(CO)₄}]
114 [{(η^5 -C₅H₄Me)Mn(CO)₂}{ μ_2 -B}][Li(DME)₃]
115 [{(OC)₅Mn}₂(μ -BBr)]
116 [{(OC)₅Mn}₂(μ -B)][BAr^F₄]
117 [{(η^5 -C₅Me₅)Fe(CO)}(μ_2 -CO){Pt(PCy₃)}{Cr(CO)₅}(μ_3 -B)]
118 [{(η^5 -C₅Me₅)Fe(CO)}(μ_2 -CO)₃{Pt(PCy₃)₂}{Cr(CO)₃}(μ_4 -B)]
119 [{(η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂}{ μ_2 -B}][Li(DME)]
120 [{(η^5 -C₅H₅)Mn(CO)}₂(μ_2 -CO)₂{Pt(PCy₃)}(μ_3 -B)][Li(DME)]
121 [{(η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂}{(η^5 -C₅H₅)Mn(CO)}(μ_2 -CO){Pt(PCy₃)}{Au(ITol)}(μ_4 -B)]
122 *trans*-[(Me₃P)(OC)₃Fe=BDur]
123 [Me₂SAuCl]
124 [Cy₃PAuCl]
125 [(OC)₅Cr=B{C₆H₃}(C₆H₂*i*Pr₃)₂}]
126 [Sc(η^5 -C₅H₅)(η^8 -C₈H₈)]
127 [(η^5 -C₅Me₅)Al]
128 [(η^5 -C₅Me₅)Ga]
129 [(η^5 -C₅Me₅)₂Eu-THF]
130 [(η^8 -C₈H₈)₂U]
131 [(η^5 -C₅H₅)₂Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃)]
132 [(η^5 -C₅Me₅)₂Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃)]
133 [Me₂Si(η^5 -C₅H₄)(η^7 -C₇H₆)Ti]
134 [{ η^5 -C₅Me₄(SiMe₂*t*Bu)}₂Ti]
135 H₂BN(SiMe₃)₂

- 136** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiMe}_2]$
137 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiPh}_2]$
138 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$
139 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$
140 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$
141 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(n\text{Bu})_2]$
142 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}(n\text{Bu})_2]$
143 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{HfMe}_2]$
144 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Cr}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
145 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{H})(\text{CO})_3]$
146 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2]$
147 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\}_2]$
148 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
149 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{H})(\text{CO})_3]$
150 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$
151 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2]$
152 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
153 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{H})(\text{CO})_3]$
154 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\}_2]$
155 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2\}_2]$
156 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BtBu})\{(\text{OC})_4\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
157 $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$
158 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$
159 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\}_2]$
160 $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2]$
161 $[\{\text{SntBu}_2\}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2]$
162 $[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2]$
163 $[(\text{OC})_5\text{Mo}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
164 $[(\text{OC})_5\text{Cr}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
165 $[(\text{OC})_5\text{W}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
166 $[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)(\text{SiMe}_3)(\text{Br})(=\text{BDur})]$
167 $[(\text{OC})_2\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$, berechnet
168 $[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2]$
169 $[(\text{OC})_2\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$

-
- 170** $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$
171 $[\{\text{ClOs}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$
172 $[\text{Rh}_4\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4]$
173 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2\text{I}]$
174 $[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)_2]$
175 $[(\text{OC})_4\text{OsPMe}_3]$
176 $[(\text{OC})_5\text{Cr}\leftarrow\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
177 $[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)(\text{PEt}_3)]$
178 $[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)(\text{PCy}_3)]$
179 $[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_3)]$
180 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$
181 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$
182 $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}]$
183 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$; **183'** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}\{=\text{BN}(\text{SiH}_3)_2\}_2]$, berechnet
184 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{Cr}(\text{CO})_5]$
185 $[(\text{OC})_3\text{Fe}\{=\text{BDur}\}\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
186 $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$
187 $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$
188 $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})_2]$

8.4 Abbildungsverzeichnis

1. Links: ausgewählte Beispiele für Übergangsmetallcarbonyle **1–3**.^[18-19] Mitte: erster Schrock-Carbenkomplex **4**.^[25] Rechts: ein Grubbs-Katalysator der ersten Generation **5**.^[26] 3
2. Schematische Einteilung der Übergangsmetallborverbindungen in Boran-, Boryl-, Borylen- sowie Boridokomplexe, abhängig von der Koordinationszahl am Boratom und der Anzahl an Übergangsmetall–Bor-Bindungen. 4
3. Bindungssituation zwischen Übergangsmetallfragmenten und Borylliganden. Links: die für die Bindungsstärke entscheidende σ -Bindung von Bor zum Metall. Mitte: die deutlich schwächere π -Rückbindung vom Metall in das p_z -Orbital des Bors, die mit den Wechselwirkungen der Borsubstituenten R in Konkurrenz steht (rechts). 16
4. Bindungssituation zwischen Übergangsmetallfragmenten und Borylenliganden. Links: σ -Bindung von Bor zum d_{z^2} -Orbital des Metalls. Mitte bzw rechts: π -Rückbindung vom d_{xz} -Orbital bzw. d_{yz} -Orbital des Metalls zu den beiden π^* -Orbitalen des Bors. 17
5. Berechnete Grenzorbitalenergien (in eV) der Liganden N₂, CO, BF, BNH₂ und BO⁻. Die Lokalisierung der jeweiligen MOs am ersten Atom ist in Prozent angegeben.^[119-120] 18
6. Bindungssituation zwischen Übergangsmetallfragmenten und Carbenliganden. Links: Fischer-Typ mit Carben im Singulettzustand, Überlagerung zweier entgegengerichteter dativer Bindungen. Rechts: Schrock-Typ mit Carben im Triplettzustand, Ausbildung zweier nahezu unpolarer, kovalenter Wechselwirkungen. 19
7. ^[131] Blaue Linien zeigen eine erhöhte Ladungsdichte ($\nabla^2\rho < 0$), rote eine erniedrigte Ladungsdichte ($\nabla^2\rho > 0$) an. Oben: Laplace-Konturlinien des Fischer-artigen Borylenkomplexes [(OC)₅Mo=BCl]. Unten: Laplace-Konturlinien für die berechnete Verbindung [(η^5 -C₅H₅)₂Ti=BF], einen Schrock-artigen Borylenkomplex. 20
8. Mögliche Produkte der Transmetallierung von [(OC)₅Mo=BN(SiMe₃)₂] (**79**) durch [(η^5 -C₅H₅)₂TiPh₂] (**137**). 53
9. Optimierte Struktur des verbrückten, homodinuklearen Chromborylenkomplexes [{(η^5 -C₅H₅)(OC)Cr}₂{ μ -BN(SiMe₃)₂}]. 65

-
10. Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht-hydridische Wasserstoffatome nicht und Cyclopentadienyl- sowie Bis(trimethylsilyl)gruppen vereinfacht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 1 aufgeführt.69
11. Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht-hydridische Wasserstoffatome nicht und Cyclopentadienyl- sowie Bis(trimethylsilyl)gruppen vereinfacht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 2 aufgeführt.75
12. Molekülstruktur von $[(\text{OC})_5\text{Mo}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**163**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, kokristallisiertes Lösungsmittel Hexan sowie die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 3 angegeben.^[269]..... 88
13. Molekülstruktur von $[(\text{OC})_5\text{Cr}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**164**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, kokristallisiertes Lösungsmittel Hexan sowie die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 3 angegeben..... 90
14. Molekülstruktur von $[(\text{OC})_5\text{W}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**165**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, kokristallisiertes Lösungsmittel Hexan sowie die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 3 angegeben..... 91
15. Molekülorbital (HOMO), das die Ru→Cr-Bindung in **164** wiedergibt.^[274].....96
16. Berechnete Fragmentierungspfade beim Lösen von $[(\text{OC})_5\text{M}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**164**: M = Cr; **163**: M = Mo; **165**: M = W).97
-

-
17. Berechneter Reaktionsverlauf für den Transfer des Borylenfragments von Ruthenium auf das jeweilige Gruppe-6-Metall mit ausgewählten Strukturparametern (Bindungslängen in Å und -winkel in °) sowie relativen Energien der Moleküle (in kcal·mol⁻¹).^[274]..... 98
18. Molekülstruktur von [(OC)₅Cr←Os(CO)₂(PMe₃)₂{=BN(SiMe₃)₂}] (**176**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, cokrystallisiertes Lösungsmittel Hexan sowie die thermischen Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 4 angegeben.....105
19. Molekülstruktur von [(OC)₃Os(PMe₃)(PCy₃)] (**178**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und die thermischen Ellipsoide der Methyl-bzw. Cyclohexylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 5 angegeben.....107
20. Molekülstruktur von [(η⁵-C₅Me₅)Ir{=BN(SiMe₃)₂}₂] (**183**) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome sowie thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in TABELLE 6 angegeben.^[298]..... 114

8.5 Verzeichnis der Reaktionsschemata

1. Darstellung der Metallboratrane $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CO})\{\text{B}(\text{mt})_3\}]$ (**6**: M = Ru; **7**: M = Os).....6
2. Synthese der Goldverbindungen **8** und **9** aus Phosphan-Boran-Vorstufen, die im Komplex als zweizähnige, ambiphile Liganden fungieren.7
3. Diborierungsreaktion am Beispiel der Umsetzung des Wilkinsonkatalysators **11** bzw. des Platinkomplexes $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ (**12**), jeweils mit Bis(catecholato)diboran **10**..... 8
4. Oben: Darstellung der Iminoborylkomplexe **19** und **20** durch oxidative Additionsreaktionen an niedervalenten Palladium- bzw. Platinkomplexen **15** bzw. **16** mit anschließender Bromsilaneliminierung (postulierter Mechanismus). Unten: Darstellung des Oxoborylkomplexes **21** auf analogem Weg mit isolierbarer Zwischenstufe **22**.9
5. Darstellung der Dihalogenborylkomplexe **25–30** durch Salzeliminierungsreaktionen zwischen Eisenmetallaten und Bortrihalogeniden.10
6. Oben: Umsetzung der Dihalogenborylkomplexe **27**, **28** oder **30** mit einem Äquivalent 4-Methylpyridin führt zu den Basen-stabilisierten Verbindungen **31–33**. Unten: Bei Verwendung eines Überschusses an 4-Methylpyridin entsteht die erste Übergangsmetall-koordinierte Boroniumverbindung **34**.....11
7. Synthese der Aryl- bzw. Aminohalogenborylkomplexe **37–42** durch Salzeliminierungsreaktionen zwischen anionischen Eisen- sowie Rutheniumverbindungen und Dihalogenaryl- bzw. aminoboranen..... 12
8. Nukleophile Substitutionsreaktionen am Mesitylborylkomplex **37** liefern neben den neuartig substituierten Borylkomplexen **43** und **44** (oben und Mitte) auch einen verbrückten, homodinuklearen Arylborylenkomplex des Eisens **45** (unten). 13
9. Darstellung bisher unzugänglicher Übergangsmetallborylkomplexe aus der Boryllithiumverbindung **46**. Oben links: Borylkomplexe der Münzmetalle, Gruppe 11.^[104] Rechts: Borylkomplexe mit frühen Übergangsmetallen der Gruppe 4.^[105] Unten links: Borylkomplexe der 3. Neben- sowie der Lanthanoidgruppe.^[106-107] 14
10. Darstellung der ersten verbrückten Übergangsmetallborylenkomplexe $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BR}^{\prime})]$ (**60**: R = H, R' = NMe₂; **61**: R = Me, R' = NMe₂; **62**: R = Me, R' = tBu) durch doppelte Salzeliminierungsreaktionen.22

-
11. Nukleophile Substitutionsreaktionen zwischen $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**63**) und protischen Substraten ergeben die verbrückten Manganborylenkomplexe **64–69**..... 23
 12. Synthese von verbrückten Übergangsmetallborylenkomplexen des Eisens und Rutheniums **72–74** durch doppelte Salzeliminierungsreaktionen..... 24
 13. Darstellung der ersten heterodinuklearen, verbrückten Borylenkomplexe **76** sowie **77** durch oxidative Additionsreaktionen zwischen Bromborylkomplexen und $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ (**15**)..... 25
 14. Schrittweise Transmetallierung von Cobaltkomplexen liefert die Verbindungen **82–84**.^[142]..... 26
 15. Darstellung des ersten terminalen Alkylborylenkomplexes **87** aus einem verbrückten Manganborylenkomplex **85** und PCy_3 (**86**)..... 26
 16. Die ersten strukturell charakterisierten, terminalen Übergangsmetallborylenkomplexe **78–80** werden ebenso wie der Silylborylenkomplex **88** durch doppelte Salzeliminierungsreaktionen synthetisiert.27
 17. Umsetzung von Borylkomplexen der Gruppe 8 mit $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ führt unter Bromidabstraktion zu den ersten kationischen, terminalen Borylenkomplexen **90–92**.. 28
 18. Synthese des Mesitylborylenkomplexes von Ruthenium $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(=\text{BMes})]$ **93** durch Wasserstoffeliminierung. **93** besitzt einen dem Grubbs-Katalysator **5** sehr ähnlichen Aufbau. 29
 19. Transmetallierung der Aminoborylenkomplexe **78–80** als Zugang zu neuen Übergangsmetallborylenverbindungen. Oben: Terminale Aminoborylenkomplexe der Gruppen 5 und 9. Unten: verbrückte Aminoborylenkomplexe der Gruppen 9 und 10.^[141, 156-157] 30
 20. Durch photolytisch induzierten Transfer der Boryleneinheit auf Alkine und Diene werden die unterschiedlich substituierten Borirene **101–103** sowie das Bis(boriren) **104** erhalten. 32
 21. Darstellung der Basen-stabilisierten Aminoborylenkomplexe **105–108**..... 32
 22. Bildung der [2+2]-Cycloadditionsprodukte **109** bzw. **110** sowie des Metatheseprodukts, der Mangancarbonverbindung **111**. 33
 23. Synthese der ersten strukturell charakterisierten Boridokomplexe **112** sowie **113** durch doppelte Salzeliminierungsreaktionen ausgehend vom Dichlorborylkomplex **28**..... 34
-

-
24. Darstellung von geladenen Boridokomplexen aus homodinuklear verbrückten Manganborylenkomplexen. Oben: Durch Reduktion mit Lithiumpulver wird die anionische Verbindung **114** erhalten. Unten: Halogenidabstraktion ergibt den kationischen Komplex **116**.35
25. Direkte (links) oder sukzessive (rechts) Umsetzung von **112** mit zwei Äquivalenten der Metallbase **16** liefert die Basen-stabilisierten Komplexe **117** bzw. **118**.36
26. Synthese von **121** aus dem Basenaddukt **120** mit [(ITol)AuCl]. **121** weist eine annähernd planare Geometrie um das vierfach Metall-substituierte Boratom auf.36
27. Der Mesitylborylenkomplex [(OC)₅Cr=BMes] war nicht in einer Salzeliminierungsreaktion zwischen Na₂[Cr(CO)₅] und Cl₂BMes darstellbar. 38
28. Die Salzeliminierungsreaktion zwischen Na₂[W(CO)₅] und Br₂BDur führte nicht zur Zielverbindung, dem Durylborylenkomplex [(OC)₅W=BDur].39
29. Die Aminoborylenkomplexe **78** bzw. **80** bildeten mit DMAP kein Basen-Addukt. 40
30. Die jeweiligen Reaktionen von **78** und **80** mit verschiedenen NHCs lieferten weder die entsprechenden Basen-Addukte noch die Carbonyl-NHC-Substitutionsprodukte.42
31. Durch Umsetzung von **78–80** mit den Goldchloridkomplexen [LAuCl] (**123**: L = SMe₂; **124**: L = PCy₃) sollten verbrückte Goldborylverbindungen dargestellt werden.43
32. Die Umsetzung von **79** bzw. **80** mit [Sc(η⁵-C₅H₅)(η⁸-C₈H₈)] (**126**) führte nicht zur Bildung eines Scandiumborylenkomplexes.45
33. Die Darstellung eines Europiumborylenkomplexes aus **78** bzw. **79** und [(η⁵-C₅Me₅)₂Eu-THF] (**129**) gelang nicht.46
34. Die Umsetzung von **78** bzw. **79** mit [(η⁸-C₈H₈)₂U] (**130**) führte nicht zur Entstehung eines Uranborylenkomplexes.47
35. Die Umsetzungen von **78** bzw. **79** mit [(η⁵-C₅R₅)₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)] (**131**: R = H; **132**: R = Me) führten nicht zur Bildung von Titanborylenkomplexen, sondern ergaben das bereits bekannte Boriren **103**.49
36. [Me₂Si(η⁵-C₅H₄)(η⁷-C₇H₆)Ti] (**133**) reagierte mit **78** bzw. **79** weder unter thermischen noch unter photolytischen Bedingungen zu einem Titanborylenkomplex. 50

-
37. Der 14-Valenzelektronenkomplex **134** reagierte auch nach photolytischer bzw. thermischer Aktivierung nicht mit den Borylenkomplexen **78** bzw. **79**.....51
38. Aus der Reaktion von $\text{H}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**135**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiMe}_2]$ (**136**) bildete sich nicht der erwünschte Titanborylenkomplex, sondern Dimethylbis(trimethylsilyl)aminoboran. 52
39. Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiPh}_2]$ (**137**) unter thermischen Bedingungen..... 54
40. In der Reaktion des Molybdänborylenkomplexes **79** mit dem Zirkonocenkomplex **139** entstand nicht die erzielte Zirkoniumborylenverbindung, sondern das Boriren **103**. 56
41. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten des Aminoborylenkomplexes **79** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ (**140**) führte zur Bildung des Borirens **103** anstelle der erzielten Zirkoniumborylenverbindung.57
42. Der Aminoborylenkomplex **80** reagierte nicht mit dem *in situ* gebildeten, freien Zirkonocen $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}\}$ 58
43. Die Darstellung eines Hafniumborylenkomplexes aus **78** bzw. **79** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}(n\text{Bu})_2]$ **142** ist nicht gelungen. 59
44. Bei der Reaktion von **135** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{HfMe}_2]$ (**143**) entstand weder der gewünschte Hafniumborylenkomplex, noch das dimethylierte Aminoboran $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ 60
45. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Cr}(\mu\text{-H})\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**) durch Transmetallierungsreaktionen von **78–80** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**145**).....61
46. Durch Umsetzung von **78–80** mit **147** wurde überprüft, ob auf diese Weise neue Borylenkomplexe bzw. ein Bis(borylen)komplex synthetisierbar sind..... 64
47. Durch Umsetzung von **79** bzw. **80** mit **125** entstand nicht der gewünschte Bis(borylen)komplex $[(\text{OC})_4\text{Cr}\{=\text{BAR}\}\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ 67
48. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**) durch Transmetallierungsreaktionen von **78–80** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**149**)..... 68
49. Die Darstellung eines Anions aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**) sowie die anschließende Umsetzung mit ClBCat war nicht möglich..... 71
50. Durch Umsetzung von **78–80** mit $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\}_2]$ (**150**) bzw. $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2]$ (**151**) entstanden nicht die gewünschten neuartigen Borylenverbindungen, sondern der Hydridoborylenkomplex **148**.....72
-

-
51. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**) durch Transmetallierung von **78–80** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{H})(\text{CO})_3]$ (**153**).....74
52. Durch die Reaktion von **78–80** mit $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\}_2]$ (**154**) bzw. $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2\}_2]$ (**155**) entstand anstelle der gewünschten neuartigen Borylenverbindungen der Hydridoborylenkomplex **152**.78
53. Für die Reaktion von **80** und **87** wird der Bis(borylen)komplex **156**, der einen verbrückenden Alkyl- sowie einen terminalen Aminoborylenliganden trägt, als Produkt postuliert. 80
54. Die Darstellung eines Rheniumborylenkomplexes aus **78** bzw. **79** mit $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ (**157**) ist weder unter thermischen noch unter photolytischen Bedingungen gelungen.81
55. Versuche zur Darstellung von Aminoborylenkomplexen des Eisens, ausgehend von **78** bzw. **79** und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ **158** waren nicht erfolgreich. 82
56. Aus der Reaktion von **79** und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\mu\text{-B}\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**112**) konnte keine der Zielverbindungen erhalten werden..... 84
57. Durch Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo; **80**: M = W) mit $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2]$ (**160**) ist nicht der erzielte Eisenborylenkomplex entstanden.85
58. Die Umsetzung mit $[\{\text{Sn}t\text{Bu}_2\}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Ru}(\text{CO})_2]$ **161** führte weder unter thermischen noch photolytischen Reaktionsbedingungen zur Transmetallierung von **78–80**. 86
59. Durch Photolyse von **79** und $[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2]$ (**162**) wurde der Rutheniumborylenkomplex $[(\text{OC})_5\text{Mo}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**163**) dargestellt.87
60. Durch Photolyse von **78** bzw. **80** und $[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2]$ (**162**) wurden die Rutheniumborylenkomplexe $[(\text{OC})_5\text{M}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**164**: M = Cr; **165**: M = W) dargestellt..... 89
61. Ein zu $[\text{Rh}_4\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-Cl})_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4]$ (**172**) analoger Osmiumborylenkomplex sollte aus **79** und $[\{\text{ClOs}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**171**) dargestellt werden.102
62. Weder unter photolytischen noch unter thermischen Reaktionsbedingungen konnte aus **78** bzw. **79** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**173**) ein Halbsandwichborylenkomplex des Osmiums dargestellt werden.103
63. Durch Photolyse von **78** und $[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)_2]$ (**174**) wurde der Osmiumborylenkomplex $[(\text{OC})_5\text{Cr}\leftarrow\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**176**) dargestellt.104
-

-
64. Durch die Photolyse von **78** und **99** war der verbrückte Bis(borylen)komplex des Cobalts $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}]_2\{\mu\text{-CO}\}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ nicht zugänglich. 109
65. Durch die Photolyse von **78** bzw. **80** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ (**180**) konnte der gewünschte terminale Bis(borylen)komplex des Cobalts nicht erhalten werden. 110
66. Die Iodocobaltverbindung $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{I}]$ (**182**) ging mit **80** keine Transmetallierungsreaktion ein. 111
67. Mögliche Syntheserouten für den terminalen Bis(borylen)komplex **183**, ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**96**) und den Aminoborylenkomplexen **78** bzw. **79**.^[298] 113
68. Aus $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (**186**) und $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**78**: M = Cr; **79**: M = Mo) konnten keine neuartigen Nickelborylenkomplexe synthetisiert werden. 118
69. In der Umsetzung von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})]$ (**187**) und **78** bzw. **79** wurde der gewünschte Platinborylenkomplex nicht gebildet. 119
70. Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiPh}_2]$ (**137**) unter thermischen Bedingungen. 122
71. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**: M = Cr; **148**: M = Mo; **152**: M = W) durch Transmetallierung der Aminoborylenkomplexe **78–80** mit den entsprechenden Hydridokomplexen **145**, **149** bzw. **153** oder den jeweiligen, dimeren Verbindungen **146**, **147**, **150**, **151**, **154** bzw. **155**. 123
72. Durch Photolyse von **78–80** mit $[(\text{OC})_3\text{M}'(\text{PMe}_3)_2]$ (**162**: M' = Ru; **174**: M' = Os) wurden die Rutheniumborylenkomplexe **163**, **164** und **165** sowie der Osmiumborylenkomplex **176** dargestellt. Beim Lösen wird die Rückreaktion zu den Edukten beobachtet. 124
73. Die Synthese des terminalen Bis(borylen)komplexes **183** ist sowohl direkt aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**96**) und **78**, als auch über $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**98**) möglich. 125
74. Treatment of $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**79**) with $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiPh}_2]$ (**137**) under thermal conditions. 127
75. Synthesis of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**144**: M = Cr; **148**: M = Mo; **152**: M = W) via transmetallation of the aminoborylene complexes **78–80** with either the hydrido complexes **145**, **149**, or **153**, or the respective dimeric compounds **146**, **147**, **150**, **151**, **154** or **155**. 128
76. By photolysis of **78–80** and $[(\text{OC})_3\text{M}'(\text{PMe}_3)_2]$ (**162**: M' = Ru; **174**: M' = Os), the ruthenium borylene complexes **163**, **164** and **165**, as well as the osmium borylene
-

- complex **176** were obtained. Upon dissolution, the reverse reaction to the starting materials is observed..... 129
77. The synthesis of the terminal bis(borylene) complex **183** is possible both from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**96**) with **78** directly and *via* $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**98**)..... 130

8.6 Tabellenverzeichnis

1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°), WBI-Werte, Elementaranalyse und IR-Schwingungen (im Festkörper) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**).^[238].....70
2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°), WBI-Werte Elementaranalyse und IR-Schwingungen (in Hexan) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**152**).^[238].....76
3. Kovalenzradien (Å), d_{rel} -Werte, ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°), Elementaranalysen und IR-Schwingungen (im Festkörper) von $[(\text{OC})_5\text{M}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**164**: M = Cr; **163**: M = Mo; **165**: M = W).93
4. Kovalenzradius (Å), d_{rel} -Wert, ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°), Elementaranalyse und IR-Schwingungen (im Festkörper) von $[(\text{OC})_5\text{Cr}\leftarrow\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**176**).106
5. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)(\text{Cy}_3)]$ (**178**) im Festkörper.108
6. Vergleich ausgewählter Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sowie quantenchemisch berechneter BDE- ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und WBI-Werte von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**96**: R = Me; **96'**: R = H), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiR}_3)_2]$ (**98**: R = Me; **98'**: R = H) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ir}\{\text{=BN}(\text{SiR}_3)_2\}_2]$ (**183**: R = Me; **183'**: R = H).....115
7. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für die Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{M}(\mu\text{-H})\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**148**: M = Mo; **152**: M = W). 181
8. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für die Verbindungen $[(\text{OC})_5\text{M}\leftarrow\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{=BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**163**: M = Mo; **164**: M = Cr).182

-
9. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für die Verbindungen $[(OC)_5M \leftarrow M'(CO)_2(PMe_3)_2\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**165**: M = W, M' = Ru; **176**: M = Cr, M' = Os).183
10. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für die Verbindungen $[(OC)_3Os(PMe_3)(PCy_3)]$ (**178**) und $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir\{=BN(SiMe_3)_2\}_2]$ (**183**).....184

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„PHOTOLYTISCH UND THERMISCH INDUZIERTE TRANSMETALLIERUNG VON
AMINOBORYLENKOMPLEXEN“

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich versichere außerdem, dass ich die genannte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe sowie dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Stefanie Bertsch

Würzburg, den _____