

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG



**Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von
Übergangsmetallborylenkomplexen der Gruppe 8**

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von

Benedikt Wennemann

aus Höxter

Würzburg 2016

**Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von
Übergangsmetallborylenkomplexen der Gruppe 8**

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

vorgelegt von
Benedikt Wennemann
aus Höxter

Würzburg 2016

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am: _____

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Annika

&

meiner Familie

„Ich habe nicht nachgedacht, ich habe experimentiert.“

Wilhelm Conrad Röntgen

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von November 2012 bis Januar 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, B. Wennemann, Q. Ye

1,2-Halosilane vs. 1,2-alkylborane elimination from (boryl)(silyl) complexes of iron: switching between borylenes and silylenes just by changing the alkyl group

Chem. Commun. **2015**, *51*, 15465–15468.

H. Braunschweig, C. Brunecker, R. D. Dewhurst, C. Schneider, B. Wennemann

Lewis Acid Binding and Transfer as a Versatile Experimental Gauge of the Lewis Basicity of Fe⁰, Ru⁰ and Pt⁰ Complexes

Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 19195–19201.

H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, S. Kachel, B. Wennemann

Mild and complete carbonyl ligand scission on a mononuclear transition metal complex

2015, submitted.

A. Matler

Synthese und Reaktivität von Gruppe 8 Boryl- und Borylen-Komplexen

Bachelorarbeit, **2013**, Universität Würzburg.

S. Kachel

Synthese und Reaktivität von Eisenborylenkomplexen

Bachelorarbeit, **2014**, Universität Würzburg.

Der Nachdruck von Text, Tabellen und Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlages.

Das Copyright liegt beim entsprechenden Verlag (John Wiley and Sons, The Royal Society of Chemistry)

DANKSAGUNG

An erster Stelle gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater *Prof. Dr. Holger „der Pöhler“ Braunschweig* für die Möglichkeit meine Promotion unter exzellenten Bedingungen anzufertigen und meine Arbeit auf internationaler Bühne präsentieren zu dürfen. Mit deiner Begeisterung für die Chemie warst du immer ein großes Vorbild. Vielen Dank auch für die immerwährende Diskussionsbereitschaft und die stets offene Bürotür, sowie das entgegengebrachte Vertrauen und die wissenschaftliche Freiheit! Wir werden schon einen Satz Beläge „Made in Germany“ für dich finden!

Großer Dank gebührt auch *Dr. Qing „der Kristallmagier“ Ye* für die Einführung in die Geheimnisse der Borlyenchemie und die Erkenntnis, dass die Qualität einer Vorschrift in starker Abhängigkeit zu demjenigen steht, der vor der Glovebox sitzt.

Vielen Dank an meine Laborkollegen des Labors 216 *Dr. Thomas „der Praktikantenablehner“ Arnold* für die Tipps und Tricks beim Verfassen einer Doktorarbeit und für die Inspiration bei der Jobsuche, sowie *Hauke „der Knallfrosch“ Kelch* für die vielen lustigen Stunden im Labor, die interessanten kristallographischen Herausforderungen und die Erkenntnis, dass wir als Gesangsduo definitiv keine Karriere machen werden.

Besonderer Dank geht an *Dr. Thomas „Snackbarplünderer“ Kupfer* für das Korrekturlesen der folgenden Seiten und das Schwingen der Kelle, falls „der Pöhler“ mal wieder unterwegs war. Du wirst auch noch auf Beläge aus deutscher Produktion umsteigen!

Weiterer Dank gilt *Dr. Krzysztof „mein Spitzname enthält gar keine Vokale mehr“ Radacki* und *Dr. Thomas „die Kiste“ Kramer* die mir in Sachen Kristallographie immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

Dr. Rian „insane publication artist“ Dewhurst danke ich für unzählige Korrekturen und Rianisierung von Publiaktionen. Mit dir wurde auch meine Chemie erstrangig!

Vielen Dank auch an *Christine „Fußballgott“ Werner* und *Felix „Ballermann“ Weißenberger* für die stetige Unterstützung und den Nachschub an Edukten. Ihr habt einen großen Anteil an dieser Arbeit!

Alexander „du hast die Haare schön“ Matler und *Stephanie „Fitness ist meine Religion“ Kachel* danke ich für ihre Einsatzbereitschaft und Begeisterungsfähigkeit während unserer Zusammenarbeit im Rahmen der Forschungspraktika!

Weiterer Dank geht an *Sascha „der Preis ist heiß“ Stellwag-Konertz* für die Unterstützung bei IR-Messungen und die außergewöhnlich preiswerte Beschaffung von Carbonylverbindungen!

Außerdem möchte ich mich bei *Kai „der Maulaff“ Hammond* bedanken, von dem ich zwar nur in den seltensten Fällen eine vernünftige Antwort erhalten habe, aber dessen GC/MS-Messungen und Edukte immer einwandfrei waren.

Bei *Dr. Rüdiger Bertermann* und *Marie-Luise Schäfer* möchte ich mich für die Messung von NMR-Spektren, insbesondere der zeitaufwändigen VT-NMR-Messungen, bedanken. Weiterhin danke ich *Liselotte Michels* und *Sabine Timmroth* für die Messung von Elementaranalysen und *Berthold Fertig* für die Anfertigung von Glasgeräten und die zeitnahe Reparatur von J.Young-NMR-Röhrchen, sowie dem Werkstatt-Team *Alfred Scherzer*, *Alois Ruf* und *Wolfgang Obert* für die Unterstützung im Laboralltag, insbesondere *Manfred Reinhart*, der immer viel Freude bei der Reparatur von Hochdruckapparaturen hatte.

Vielen Dank auch an *Birgit Zepke*, *Sabine Timmroth* und *Cornelia Walter* für die Hilfe bei organisatorischen Angelegenheiten und die unkomplizierte Zusammenarbeit.

Ein großer Dank geht an alle aktuellen und ehemaligen *Mitglieder des Arbeitskreises* für die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre insbesondere Diskussionen, Ideen und Know-How-Transfer. Besonders hervorzuheben ist natürlich das *Boron Bandits Team*, mit welchem wir mit einer überragenden Leistung die ChemCups in den Jahren 2013 und 2014 geholt haben. Das werde ich nie vergessen!

Besonderer Dank gilt *Christoph „der Tanzbär“ Schneider*, der mich seit der zwölften Klasse verfolgt und mit dem ich nicht nur das gesamte Chemiestudium bestritten habe, sondern auch während der Promotion zusammenarbeiten durfte. Eine geile Zeit! Danke *Christoph*!

Sehr großen Anteil an dieser Arbeit haben zweifellos meine Eltern *Susanne Pfister* und *Manfred Wennemann*, sowie meine Schwestern *Marie-Katrin* und *Carola*, die mich während des gesamten Chemiestudiums unablässig unterstützt und mir den Rücken frei gehalten haben. Vielen Dank für den Halt, den ihr mir gegeben habt! Herzlichsten Dank für all eure Hilfe!

Von ganzem Herzen möchte ich meiner Lebensgefährtin *Annika „mein Engel“ Borsos* danken, die mir in all den Jahren den Rückhalt und die Kraft gegeben hat, um dieses Projekt zu bewältigen. Wir sind ein tolles Team! Auch ihre Eltern *Tünde* und *Cornel Borsos* hatten ihren Anteil daran. Vielen lieben Dank!

Nicht zu vergessen sind auch meine *Fans*, für die ich diese Arbeit angefertigt habe.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Äq.:	Äquivalent(e)
atm.:	Atmosphäre
[BAr ^F ₄]:	Tetrakis-((3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat)
br:	breit
Bu:	<i>n</i> Butyl-
Catechol (cat):	Phenylen-1,2-dioxo-
Cp:	Cyclopentadienyl-
Cp*:	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-
Cy:	Cyclohexyl-
d (Zeitangabe):	Tag(e)
d (Spektroskopie):	Dublett
DMAP:	4-(Dimethylamino)pyridin
Dur:	2,3,5,6-C ₆ HMe ₄
Et:	Ethyl-
exc.:	Überschuss
h:	Stunde(n)
HMBC:	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO:	highest occupied molecular orbital
HSQC:	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>hν</i>	photolytische Bedingungen
HV:	Hochvakuum
Hz:	Hertz
<i>i</i> Pr:	<i>iso</i> -Propyl-
<i>I</i> Dipp:	1,3-Bis(2,6-di(isopropyl)phenyl)imidazol-2-yliden
<i>I</i> Me:	1,3-Di(methyl)imidazol-2-yliden
<i>I</i> Mes:	1,3-Di(mesityl)imidazole-2-yliden
IR:	Infrarot
<i>J</i> :	Kopplungskonstante
K:	Kelvin
L:	Ligand
LUMO:	lowest unoccupied molecular orbital
m:	Multipllett

M:	Metall
mbar:	Millibar
Me:	Methyl-
Mes:	Mesityl-
mg:	Milligramm
MHz:	Megahertz
min:	Minute(n)
mL:	Milliliter
mmol:	Millimol
MOLP:	Metal Only Lewis Pair
NHC:	N-Heterocyclisches Carben
NMR:	kernmagnetische Resonanz
Me:	Methyl-
Mes:	2,4,6-C ₆ H ₂ Me ₃
q:	Quartett
Ph:	Phenyl-
pm:	Picometer
ppm:	parts per million
R:	beliebiger Rest
RT:	Raumtemperatur (23 °C)
s:	Singulett
t:	Triplett
<i>t</i> Bu:	<i>tert</i> -Butyl-
THF:	Tetrahydrofuran
USB:	Ultraschallbad
UV:	Ultraviolett
ÜM:	Übergangsmetall
vt:	virtuelles Triplett
v:	Wellenzahl
X:	Halogenid
2c2e:	Zweizentren-Zweielektronen

Inhalt

Einleitung	1
1 Das fünfte Element	1
2 Übergangsmetallcarbenkomplexe	2
3 Übergangsmetallborkomplexe	5
4 Übergangsmetallborankomplexe	6
5 Übergangsmetallborylkomplexe	8
6 Übergangsmetallborylenkomplexe	12
6.1 Freie Borylene	12
6.2 Terminale Übergangsmetallborylenkomplexe und theoretische Untersuchungen	13
6.3 Kationische Übergangsmetallborylenkomplexe	16
6.4 Verbrückende Übergangsmetallborylenkomplexe	17
6.5 Transmetallierung von Borylenen	18
6.6 Übergangsmetallbis(borylen)komplexe	20
Ergebnisse und Diskussion	23
1 Darstellung neuer Borylenkomplexe der Gruppe 8-Übergangsmetalle	23
1.1 Untersuchungen zur Reaktivität von anionischen Osmiumverbindungen	24
1.1.1 Literaturbekannte neutrale terminale Osmiumborylenkomplexe	24
1.1.2 Darstellung von phosphanhaltigen Osmiumcarbonylkomplexen	25
1.1.3 Oxidative Addition von Hydrosilanen	26
1.1.4 Deprotonierung der Silylkomplexe	26
1.1.5 Studien zur Reaktion der anionischen Osmiumverbindungen mit Dihalogenboranen	27
1.2 Untersuchungen zur Reaktivität von anionischen Rutheniumverbindungen	32
1.2.1 Literaturbekannte neutrale terminale Rutheniumborylenkomplexe	32
1.2.2 Darstellung von phosphanhaltigen Rutheniumcarbonylkomplexen	33
1.2.3 Darstellung der anionischen Rutheniumkomplexe	34
1.2.4 Reaktivität der anionischen Rutheniumverbindungen gegenüber Dihalogenboranen	35

1.3	Untersuchungen zur Reaktivität von anionischen Eisenverbindungen	46
1.3.1	Literaturbekannte neutrale terminale Eisenborylenkomplexe	46
1.3.2	Darstellung von $K[(OC)_3Fe(PMe_3)(SiEt_3)]$ (92).....	47
1.3.3	Reaktivität von 92 gegenüber Dihalogenboranen.....	48
2	Untersuchungen zur Reaktivität des Eisenbis(borylen)komplexes $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$	54
2.1	Reaktivität gegenüber Lewis-Basen	54
2.1.1	Literaturbekannte Reaktivitäten gegenüber Lewis-Basen	54
2.1.2	Reaktivität gegenüber Carbenen.....	55
2.2	Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren.....	60
3	Insertionen von Metallfragmenten in M=B-Doppelbindungen	63
	Zusammenfassung.....	68
	Summary.....	77
	Experimenteller Teil	86
1	Allgemeine Methoden	86
1.1	Verwendete Analysegeräte.....	86
1.2	Arbeitstechniken.....	87
1.3	Ausgangsverbindungen	88
2	Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten.....	88
2.1	Synthese von phosphanhaltigen Komplexen der Gruppe 8-Übergangsmetalle	88
2.1.1	Synthese von $[(OC)_4Os(PMe_3)]$ (59)	88
2.1.2	Synthese von $[(OC)_4Ru(PMe_3)]$ (75).....	89
2.1.3	Synthese von $[(OC)_4Fe(PMe_3)]$ (90).....	89
2.2	Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Silylkomplexe der Gruppe 8-Übergangsmetalle.....	90
2.3	Allgemeine Vorschrift zur Deprotonierung der Silylkomplexe	92
2.4	Synthese von $[(OC)_3Os\{B(Cl)Dur\}(PMe_3)(SiMe_3)]$ (67).....	94
2.5	Synthese von $[(OC)_3Os\{B(Br)Dur\}(PMe_3)(SiMe_3)]$ (68).....	95
2.5.1	Umsetzung von $[(OC)_3Os\{B(Br)Dur\}(PMe_3)(SiMe_3)]$ (68) mit Pyridin	97
2.5.2	Umsetzung von $[(OC)_3Os\{B(Br)Dur\}(PMe_3)(SiMe_3)]$ (68) mit $Na[BAr^{Cl}_4]$	98

2.6	Umsetzung von $K[(OC)_3Ru(PMe_3)(SiMe_3)]$ (81) mit Cl_2BPh	98
2.7	Synthese von $[(OC)_3Ru\{B(Cl)Dur\}(PMe_3)(SiMe_3)]$ (84).....	98
2.8	Synthese von $[(OC)_3Ru\{B(Br)Dur\}(PMe_3)(SiMe_3)]$ (85) und $Me_3SiB(Br)Dur$	101
2.9	Synthese von $[(OC)_3Ru(=BDur)(Br)(PMe_3)(SiEt_3)]$ (86)	102
2.10	Umsetzung von $K[(OC)_3Fe(PMe_3)(SiEt_3)]$ (92) mit Cl_2BDur	102
2.11	Synthese von $[Fe_2(CO)_6(PMe_3)_2(\mu-SiEt_2)_2]$ (94).....	103
2.12	Synthese von $B(Br)(Et)Dur$	103
2.12.1	Versuche zur unabhängigen Synthese von $B(Br)(Et)Dur$	104
2.13	Synthese von $[Fe_2(CO)_5(\mu-CO)(PMe_3)_2(\mu-SiEt_2)_2]$ (96).....	104
2.14	Umsetzung von $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (45) mit $cAAC^{Me}$	105
2.15	Umsetzung von $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (45) mit $AlBr_3$	107
2.16	Umsetzung von $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (45) mit $GaBr_3$	107
2.17	Umsetzung von $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (45) mit BBr_3	107
2.18	Synthese von $[(OC)_5Mo\leftarrow Os(CO)_3(PMe_3)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (103)	108
2.19	Synthese von $[(OC)_5Mo\leftarrow M(CO)_3(PMe_3)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (M = Fe (104), Ru (105))	108
Literaturverzeichnis		110
Anhang		120
1	Einkristallröntgenstrukturanalyse	120
2	Quantenchemische Berechnungen	125
3	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	125

Einleitung

1 Das fünfte Element

Bor steht im Periodensystem der Elemente an fünfter Stelle und somit in direkter Nachbarschaft zum weitaus populäreren Kohlenstoff. Der Unterschied im Bekanntheitsgrad ist wohl weniger der um zwei Größenordnungen geringeren Häufigkeit des Vorkommens geschuldet, welche auch beim Kohlenstoff ohnehin nur bei 0.12% des Erdhüllengewichts liegt, als der Tatsache, dass man Kohlenstoff in der Natur auch elementar in Form von Kohle und in mehr oder weniger reaktiven Verbindungen wie Erdgas und Erdöl findet. Das Element Bor wurde zwar schon 1808 durch *Davy* entdeckt, konnte jedoch erst ein Jahrhundert später in kristalliner Form gewonnen werden.^[1] Es liegt im Periodensystem genau auf der Grenze zwischen dem Metall Beryllium und dem Nichtmetall Kohlenstoff, wodurch auch seine physikalischen Eigenschaften bedingt sind. Borhaltige Verbindungen werden heutzutage in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt. Angefangen bei Neutronenabsorbern in Kernreaktoren werden diese sowohl zur Herstellung von temperatur- und chemikalienbeständigem Glas verwendet, als auch in der industriellen Synthese von Wasch-, Dünge- und Holzschutzmitteln.^[2] Aktuelle Anwendungen zeigen sich bei Solarzellen, Lichtwellenleitern und OLEDs (organische Leuchtdioden).^[3-6]

Die rasante Entwicklung der Forschung nahm ihren Ursprung in den 1950er Jahren während des sogenannten „space race“. Bei diesem Wetttrüsten der USA und der Sowjetunion gerieten Borwasserstoffe in den Fokus der Wissenschaft, da diese einen um ca. 40% höheren spezifischen Brennwert aufweisen als die bis zu diesem Zeitpunkt als Raketentreibstoff verwendeten Kohlenwasserstoffe. Neben technischen Herausforderungen als Folge der unvollständigen Verbrennung, welche eine Verwendung von Boranen als Treibstoff erschwerten, führte u.a. die hohe Toxizität dieser Substanzen dazu, dass die Forschung auf diesem Gebiet eingestellt wurde.^[7, 8]

Die aus diesen Projekten verbliebenen erheblichen Mengen an Borverbindungen wurden nun in der Grundlagenforschung eingesetzt, um die Eigenschaften und Reaktivitäten dieser Substanzklasse aufzuzeigen. Die ersten Erfolge zeigten sich sowohl in der Entdeckung weiterer Borane $[B_nH_n]^{2-}$ und Carborane $[C_2B_{n-2}H_n]$ sowie der Entwicklung eines neuartigen Konzepts zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse.^[9, 10] Die enorme Relevanz dieser Ergebnisse resultierte

nicht zuletzt in der Verleihung des Nobel-Preises an *Lipscomb* (1976, Boranstrukturen und ihre chemische Bindung), *Brown* (1979, Hydroborierung), *Hoffmann* (1981, Theorien zum Verlauf chemischer Reaktionen) und *Suzuki* (2010, Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Organoborverbindungen).^[11-14]

Die Relevanz dieses Forschungsgebietes ist bis heute ungebrochen und in der organischen, metallorganischen und anorganischen Chemie sowie auch den Materialwissenschaften immer noch mit großen Fortschritten verbunden.^[7] Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung neuer borhaltiger Ligandensysteme für Übergangsmetallkomplexe, den sogenannten Borylenen, und deren bemerkenswerten Reaktivität gegenüber organischen und anorganischen Substraten.

2 Übergangsmetallcarbenkomplexe

Für die „Entwicklung der Metathesemethoden in der organischen Synthese“ wurden *Schrock*, *Chauvin* und *Grubbs* im Jahre 2005 mit dem Nobelpreis in Chemie gewürdigt.^[15-17] Zum Einsatz kommen hier niedervalente Übergangsmetallkohlenstoffkomplexe, welche auch als Carbenkomplexe bezeichnet werden. Durch ihre exzellente katalytische Aktivität in der Metathese von Alkenen finden diese auch häufig industrielle Anwendung.^[18-20] Bereits 1962 sagte *Wanzlick* eine besondere Stabilität für freie Carbene ($:\text{CR}_2$) voraus, welche elektronendonierende Substituenten besitzen.^[21] Diese Hypothese konnte 1968 von *Wanzlick* und *Öfele* unabhängig voneinander bestätigt werden. Zwar wurden die Carbene nicht in freier Form isoliert, der Nachweis gelang jedoch indirekt über die Koordination an Metallfragmente (**ABBILDUNG 1**).

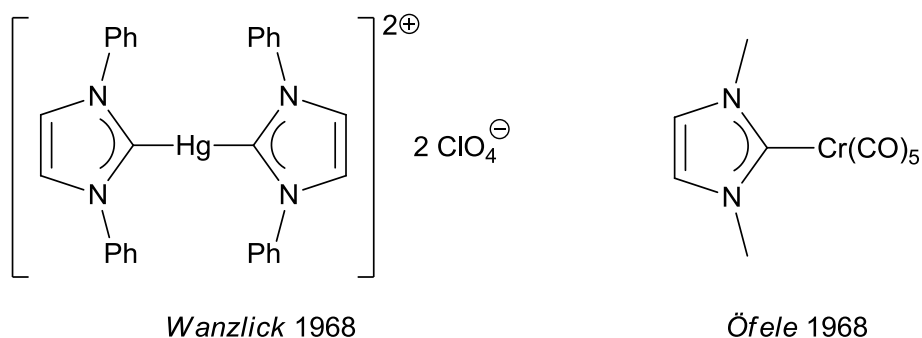


ABBILDUNG 1: Indirekter Nachweis der Existenz freier Carbene durch die Koordination an Übergangsmetallzentren.

Der erste Übergangmetallcarbenkomplex (1) konnte bereits vier Jahre früher von *Fischer* dargestellt werden, weshalb die daraus entstandene Substanzklasse auch als Fischer-Carbenkomplexe bezeichnet wird. Neben einem Zentralmetall mit niedriger Oxidationsstufe und der Gegenwart stabilisierender Heteroatome am Carbenkohlenstoff weisen diese auch ein charakteristisches elektrophiles Reaktionsverhalten auf.^[22] 1974 gelang es *Schrock*, einen Übergangmetallcarbenkomplex mit nucleophilem Charakter zu isolieren (2). Im Gegensatz zu Fischer-Carbenkomplexen zeichnen sich Schrock-Carbenkomplexe durch ein Zentralmetall in einer hohen Oxidationsstufe sowie am Carbenkohlenstoff gebundene Kohlenstoff- oder Wasserstoffsubstituenten aus, was zudem in einer höheren Reaktivität resultiert (**ABBILDUNG 2**).^[23]

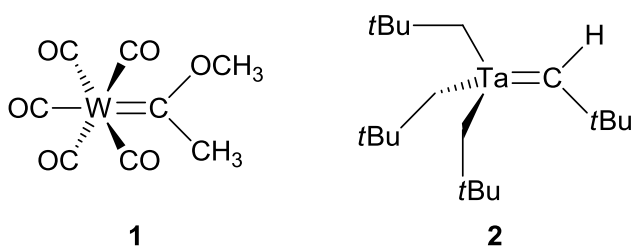
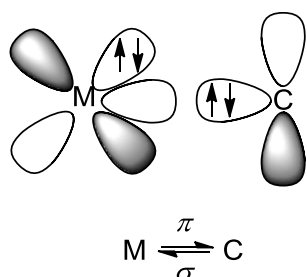


ABBILDUNG 2: Von *Fischer* (1) und *Schrock* (2) synthetisierte Carbenkomplexe.

Interessant ist vor allem die nähere Betrachtung der Elektronenkonfiguration am Carbenkohlenstoffatom, welche maßgeblich von den induktiven und konjugativen Effekten der Liganden und Substituenten geprägt ist. So befindet sich das Carben in Fischer-Carbenkomplexen im Singulett-Zustand, wohingegen Schrock-Carbenkomplexe ein Carben im Triplettzustand aufweisen (**ABBILDUNG 3**).^[8]

Fischer-Carbenkomplexe



Schrock-Carbenkomplexe

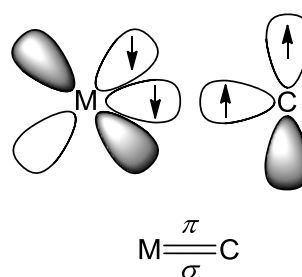


ABBILDUNG 3: Unterschiedliche Elektronenkonfiguration von Fischer- und Schrock-Carbenkomplexen: σ -Donor- π -Akzeptor-Modell (links) und kovalentes σ/π -Modell (rechts).

Die im Vergleich zur π -Rückbindung stärkere σ -Hinbindung in Fischer-Carbenkomplexen führt zu einer positiven Partiaalladung am Carbenkohlenstoffatom und somit zu einem bevorzugt elektrophilen Reaktionsverhalten. Das im Schrock-Carbenkomplex vorherrschende kovalente σ/π -Modell ist mit einer deutlichen Erhöhung der Elektronendichte am Carbenkohlenstoff verbunden, woraus ein nucleophiler Charakter resultiert.^[8]

Seit den 1970er Jahren sind neben den Übergangsmetallkohlenstoffkomplexen auch Komplexverbindungen der höheren Homologen der Gruppe 14 (Silicium, Germanium, Zinn und Blei) mit Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen (2c2e) in der Literatur beschrieben^[24-26] Auch Übergangsmetallkomplexe der Gruppe 13 (Aluminium, Gallium und Indium) sind seit langem bekannt, während analoge Komplexverbindungen des Bors erst in jüngerer Vergangenheit verwirklicht werden konnten.^[27, 28]

3 Übergangsmetallborkomplexe

„Was valenzmäßiges Wohlverhalten anbelangt, war das Bor von Anfang an das enfant terrible unter den Elementen (*Paetzold*, 1975).“^[1] Dem Element Bor stehen vier Valenzorbitale zur Verfügung, wobei jedoch nur drei Valenzelektronen zur Ausbildung von kovalenten Bindungen vorhanden sind. Dazu kommen eine hohe Ionisierungsenergie und eine geringe Elektronegativität, was zusammen dazu führt, dass Bor bevorzugt Mehrzentrenbindungen ausbildet.^[2] Die Darstellung von Übergangsmetallborkomplexen mit Zweizentren-Zweielektronen-Bindung (2c2e) stellt deshalb eine große Herausforderung dar. In der Literatur sind nichtklassische Metall–Bor-Bindungen in vielfältigen Variationen beschrieben. Die bekanntesten Vertreter sind u.a. sogenannte Metallaborane und Metallacarborane, welche Elektronenmangelverbindungen mit Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen darstellen, die sich durch die Wade’schen Regeln beschreiben lassen.^[29-32]

Obwohl Übergangsmetallborkomplexe bereits 1963 erstmals erwähnt wurden, konnten diese erst 1990 von *Merola* sowie *Baker* und *Marder* strukturell charakterisiert werden.^[33-35] Diese Arbeiten begründeten ein neues Forschungsgebiet, welches seitdem nicht nur eine erhebliche Anzahl an neuartigen Verbindungen hervorbrachte, sondern auch die Entdeckung völlig unbekannter Koordinationsmodi des Bors ermöglichte. Übergangsmetallborverbindungen werden im Allgemeinen anhand ihrer Koordinationszahl und der Anzahl der Übergangsmetall–Bor-Bindungen klassifiziert. Die Verbindungen werden demnach in Boran- (**I**), Boryl- (**II**), sowie verbrückende (**III**) und terminale Borylenkomplexe (**IV**) eingeteilt. Die hohe Elektrophilie des Bors bietet zudem die Möglichkeit mit einer geeigneten Lewisbase die jeweiligen Addukte der Boryl- (**IIa**), verbrückenden (**IIIa**) und terminalen Borylenkomplexe (**IVa**) darzustellen (**ABBILDUNG 4**).^[36]

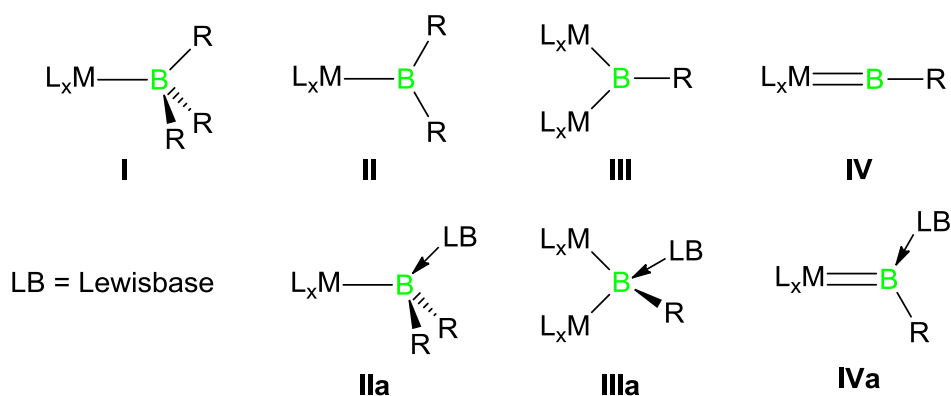


ABBILDUNG 4: Einteilung der Übergangsmetallborkomplexe in vier Klassen: Boran- (I), Boryl- (II), verbrückende (III) und terminale Borylenkomplexe (IV) sowie deren Lewis-Base-Addukte IIa, IIIa und IVa.

Borankomplexe (I) können auch als Lewis-Säure-Baseaddukte beschrieben werden. Hierbei geht das Lewis-azide BR_3 eine dative Bindung mit dem basischen Übergangsmetallkomplex ein und bildet eine Vierfachkoordination aus. Borylliganden (II) sind hingegen terminal über eine σ -Bindung an das Metall gebunden, womit sich die Koordinationszahl auf drei verringert. Besonders dieser Verbindungsklasse wurde seit der Entdeckung der katalytischen Hydroborierung mittels Rhodiumkatalysatoren große Aufmerksamkeit zuteil.^[37] Das Borylenfragment $=BR$ kann zum einen in verbrückender (III) und zum anderen in terminaler (IV) Koordination vorliegen. Daraus resultiert für verbrückende Übergangsmetallborylenkomplexe (III) eine Dreifach- und für terminale Borylenverbindungen (IV) eine Zweifachkoordination. Das grundlegende Interesse an Borylenliganden $=BR$ ist in dessen enger elektronischer Verwandtschaft zum isoelektronischen CO-Liganden begründet.^[38]

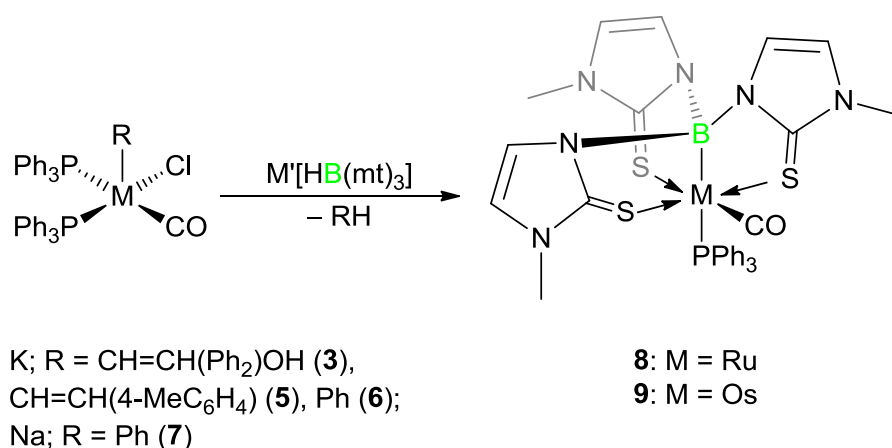
4 Übergangsmetallborankomplexe

Bereits 1963 postulierte *Shriver* das Vorliegen einer dativen $M \rightarrow B$ -Bindung in Übergangsmetallborankomplexen. Hierbei wurde $[(\eta^5-C_5H_5)_2WH_2]$ mit BF_3 bzw. $BtBuCl_2$ umgesetzt. Als Produkte wurden $[(\eta^5-C_5H_5)_2WH_2(BF_3)]$ bzw. $[(\eta^5-C_5H_5)_2WH_2(BtBuCl_2)]$ angenommen.^[39, 40] Erst gut 30 Jahre später konnte aufgeklärt werden, dass es sich in Wirklichkeit um die ionische Verbindung $[(\eta^5-C_5H_5)_2WH_3][BF_4]$ sowie den zwitterionischen Komplex $[(\eta^5-C_5H_5)_2WH_3\{\eta^5-C_5H_4(BtBuCl_2)\}]$ handelte.^[41, 42] Die Umsetzung von $[(\eta^5-C_5Me_5)_2WH_2]$ mit

EINLEITUNG

Aryl- und Aminoboranen lieferte ebenfalls keine Übergangsmetallborankomplexe.^[43] Auch *Parshall* (1964) und *Burlitch* (1979) veröffentlichten Verbindungen mit vermuteten M→B-Bindungssituationen, welche jedoch ausschließlich durch IR- und NMR-spektroskopische Messungen charakterisiert wurden.^[44, 45]

Im Jahr 1999 gelang *Hill* letztendlich der strukturelle Nachweis eines Übergangsmetallborankomplexes durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, welche eindeutig eine dative M→B-Bindung anzeigt. Hierbei wurde $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Ru}(\text{CO})\text{R}]$ (R = CH=CHC(Ph₂)OH (**3**), CH=CH₂ (**4**), CH=CH(4-MeC₆H₄) (**5**), Ph (**6**)) mit K[HB(mt)₃] (mt = 2-Sulfanyl-1-methylimidazol) umgesetzt. Die Struktur im Festkörper belegte die Insertion von Ruthenium in die B–H-Bindung und die darauffolgende Abspaltung von RH, was zur Bildung des Boratrankomplexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CO})\{\text{B}(\text{mt})_3\}]$ (**8**) führte (**SCHEMA 1**). Die Verschiebung von $\delta_{\text{B}} = 17.1$ ppm und eine Ru–B-Bindungslänge von 2.161(5) Å bestätigten diese Beobachtung.^[46]



SCHEMA 1: Darstellung der ersten strukturell charakterisierten Metallboratrankomplexe **8** und **9**.

Analog zu diesem Verfahren wurde 2004 von der Osmaboratranverbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Os}(\text{CO})\{\text{B}(\text{mt})_3\}]$ (**9**) ($\delta_{\text{B}} = 12.4$ ppm; Os–B 2.171(8) Å) berichtet (**SCHEMA 1**),^[47] gefolgt von analogen Boratranverbindungen der Übergangsmetalle der Gruppen 9-11.^[48-51] Das Borzentrum ist in den Boran- bzw. Boratrankomplexen neben dem Metallzentrum von drei nichtmetallischen Substituenten pyramidal umgeben. Der Boranligand verfügt in dieser Bindungssituation über keine freien Elektronenpaare und keine für eine π -Wechselwirkung geeigneten Orbitale mehr, weshalb die Metall–Bor-Bindung durch eine M→B- σ -Bindung beschrieben werden kann.^[39] Bislang sind nur wenige Beispiele für diese Verbindungsklasse bekannt. Im Gegensatz dazu sind unzählige Übergangsmetallborylkomplexe realisiert worden, weshalb diese Klasse auch am umfangreichsten untersucht wurde.

5 Übergangsmetallborylkomplexe

Übergangsmetallborylverbindungen sind für viele verschiedene Anwendungen von großer Bedeutung, woraus auch das große Forschungsinteresse resultiert.^[52] Sie können sowohl für die Funktionalisierung von gesättigten und ungesättigten, organischen Verbindungen durch C–H-Aktivierung^[53-55] als auch für die metallkatalysierte Hydro-^[56-58] und Diborierung^[59-61] verwendet werden. Seit der erstmaligen strukturellen Charakterisierung von Borylkomplexen (**10** und **11**, 1990, **ABBILDUNG 5**),^[34, 35] wurden an dieser Verbindungsklasse umfangreiche Studien durchgeführt, welche eine bemerkenswert starke σ -Donorfähigkeit des Borylliganden nachweisen konnten.^[62-65]

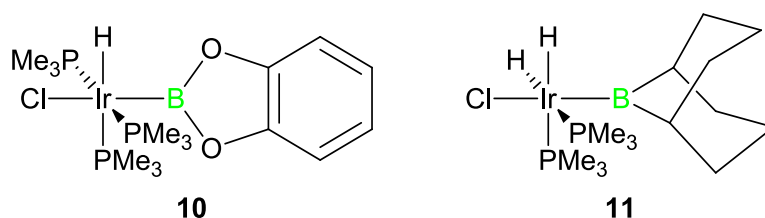


ABBILDUNG 5: Erste strukturell charakterisierte Borylkomplexe **10** und **11**.

Im Gegensatz zu Übergangsmetallborankomplexen zeichnet sich hier die M–B-Bindung durch einen erheblichen Anteil an π -Rückbindung aus, was von *Braunschweig* durch Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ (**12**) mit der Lewis-Base 4-Methylpyridin belegt werden konnte. Durch die Bildung des Addukts **13** wird das π -Orbital des Boratoms besetzt und steht nicht mehr für die π -Rückbindung aus dem Metall zur Verfügung, was durch eine Verlängerung der M–B-Bindung von 1.94 Å (**12**) auf 2.13 Å (**13**) veranschaulicht wird (**ABBILDUNG 6**). Zudem sind im IR-Spektrum von **13** die Werte der Carbonyl-Streckschwingungen im Vergleich zu **12** zu deutlich niedrigeren Wellenzahlen verschoben (**13**: 1976, 1916 cm^{-1} , **12**: 2026, 1974 cm^{-1}). Dieser Befund deutet auf eine wesentlich höhere Elektronendichte am Eisenzentrum in **13** hin, welche durch die Verminderung des Einflusses der π -Rückbindung auf die Fe–B-Wechselwirkung zu erklären ist.^[66, 67]

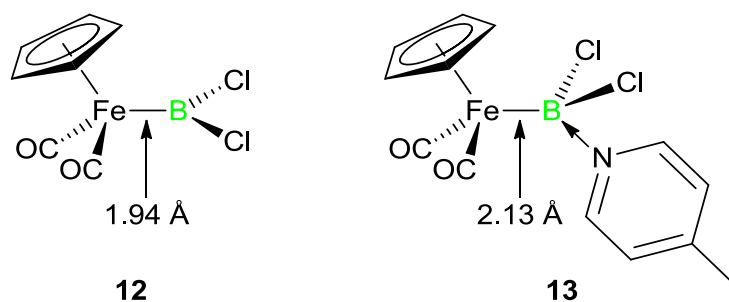
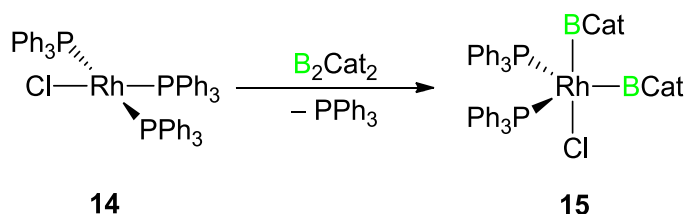


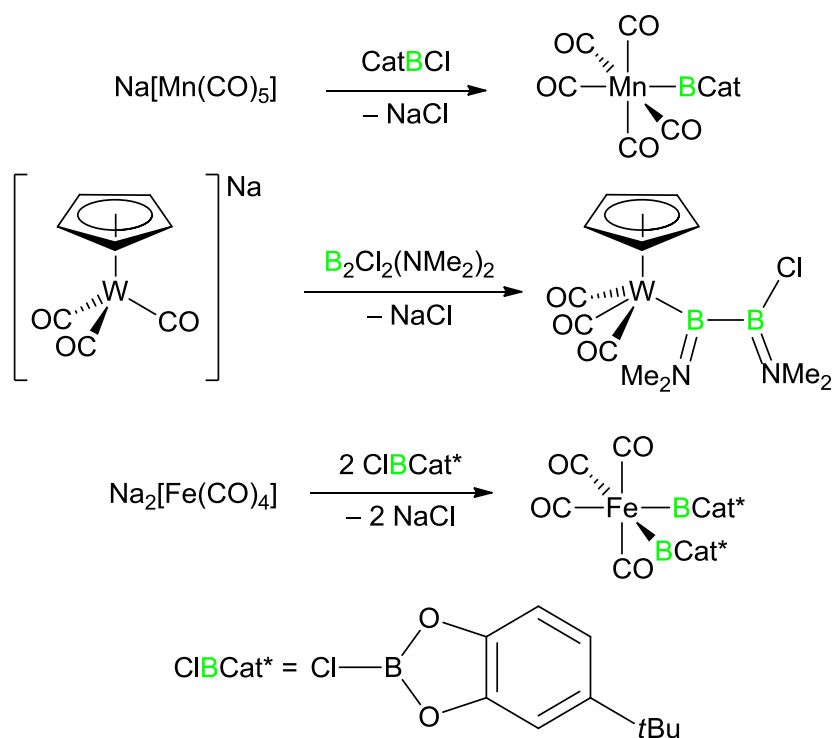
ABBILDUNG 6: Experimenteller Beleg für die Fe→B- π -Rückbindung durch den Vergleich der Strukturparameter von **12** und **13**.

Zu Übergangsmetallborylkomplexen wurden umfangreiche Studien zur Synthese und Reaktivität durchgeführt. Eine Vielzahl beschäftigt sich mit der oxidativen Addition von B-H-, B-B- und B-E-Bindungen (E = Hauptgruppenelement) an niedervalente Übergangsmetallkomplexe wie den Wilkinson-Katalysator [CIRh(PPh₃)₃] (**14**),^[68] weshalb bis heute eine große Anzahl an Mono-, Bis-, und Tris(boryl)komplexen bekannt ist.^[69-72] Im ersten Schritt der oxidativen Addition an **14** kommt es zur Abspaltung eines Phosphanliganden und der Ausbildung eines niedervalenten Rhodiumkomplexes, an welchem anschließend eine oxidative Addition von Bis(catecholato)diboran (B₂Cat₂) unter Entstehung von [(Ph₃P)₂RhCl(BCat)₂] (**15**) stattfindet (**SCHEMA 2**).^[73]



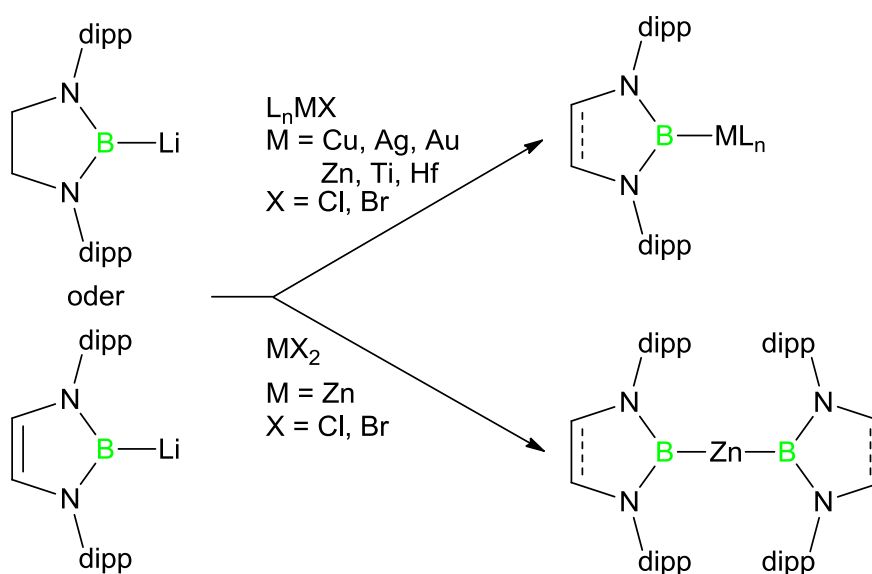
SCHEMA 2: Diborierung des Wilkinsonkatalysators (**14**) mit B₂Cat₂.

Eine weitere wichtige Synthesemethode ist die Salzeliminierung zwischen anionischen Übergangsmetallkomplexen und Halogenboranen sowie Halogendiboranen(4). Wie in **SCHEMA 3** gezeigt, sind sowohl monoanionische, als auch dianionische Komplexe zur Darstellung von Borylkomplexen *via* Salzeliminierung geeignet.^[36]



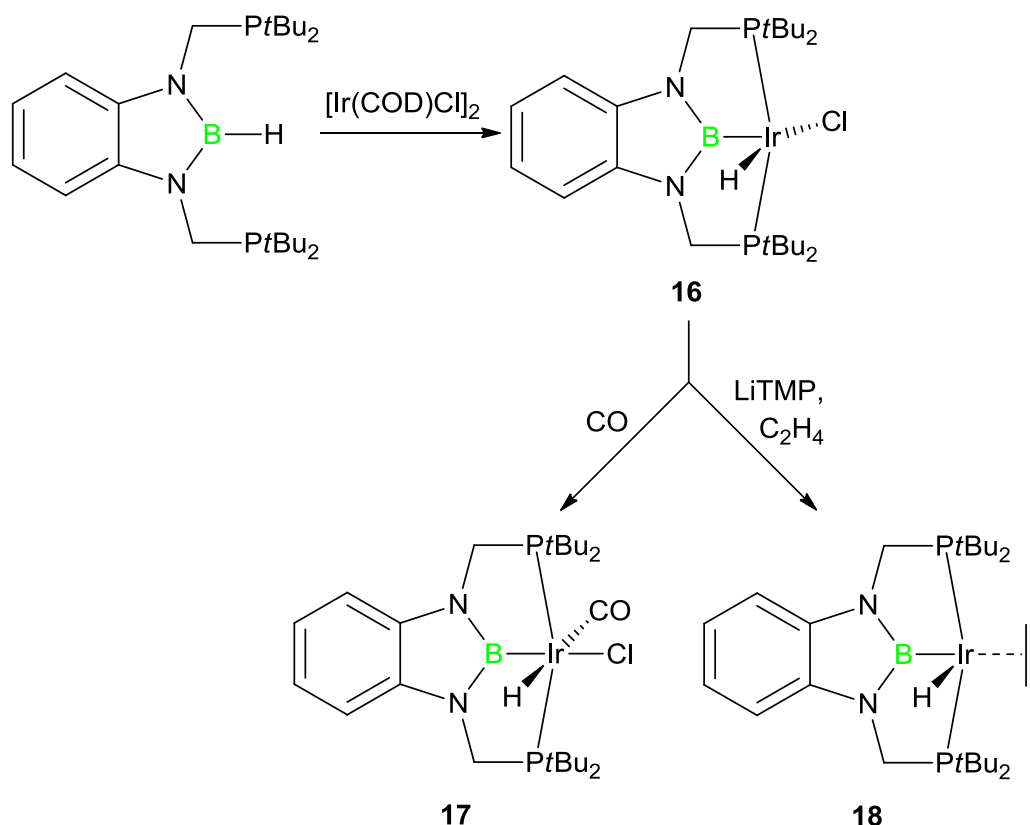
SCHEMA 3: Darstellung von Borylkomplexen *via* Salzeliminierung.

Im Jahr 2006 berichtet *Yamashita* von der Synthese von Boryllithium-^[74, 75] und Borylmagnesiumverbindungen,^[74, 76] welche die Charakteristik eines Borylanions aufweisen. Übergangsmetallborylkomplexe können seitdem auch durch einen nucleophilen Angriff am Metallzentrum und Substitution von Halogenen dargestellt werden. Hierdurch konnten erstmalig auch Borylkomplexe der Gruppe 11 (Cu, Ag, Au)^[77, 78] und der Gruppe 4 (Ti, Hf)^[79] erhalten werden (**SCHEMA 4**).



SCHEMA 4: Darstellung von Borylkomplexen mittels Boryllithiumverbindungen.

Die Labilität des Borylliganden vereinfacht zwar den Übergangsmetall-induzierten Borylierungsprozesses, verhindert aber unter Umständen andere Funktionalisierungsreaktionen. Erst 2009 gelang *Yamashita* die Stabilisierung des Borylliganden in der Ligandensphäre einiger Pinzerkomplexe, welche neuartige Reaktivitäten zeigten.^[80, 81] So konnte der koordinativ ungesättigte Iridiumkomplex **16** durch oxidative Addition einer B–H-Bindung synthetisiert werden (SCHEMA 5). Dieser reagiert mit Kohlenstoffmonoxid zum Iridiumkomplex **17**, in welchem der Chlorligand in *trans*-Stellung zum Borylsubstituenten steht. Die Festkörperstruktur von **17** offenbarte hierbei eine im Vergleich zu den analogen PCP-Spezies deutlich längere Ir–C-Bindung, was auf eine stärkere σ -Donorfähigkeit des Borylliganden PBP hindeutet. Weiterhin zeigte die Umsetzung von **16** mit LiTMP unter Ethenatmosphäre den neuartigen Iridiumkomplex **18**. Der ausgeprägte *trans*-Effekt des Borylliganden ist hauptsächlich auf den elektropositiven Charakter des Bors zurückzuführen, welcher auch zu dessen guter σ -Donorfähigkeit beiträgt.^[77, 79, 82]

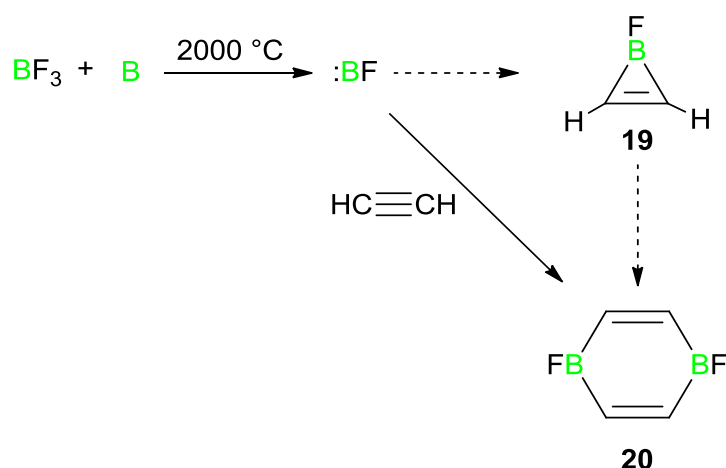


SCHEMA 5: Erste Beispiele der borylbasierten Pinzerkomplexe **16**, **17** und **18**.

6 Übergangsmetallborylenkomplexe

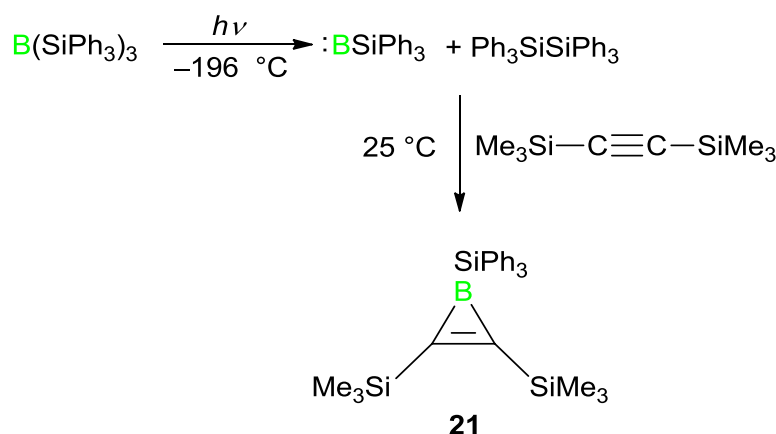
6.1 Freie Borylene

Freie Borylene des Typs „:BR“ sind niedervalente, hochreaktive Verbindungen, welche nur unter extremen Bedingungen erzeugt werden können. Dies konnte erstmals von *Timms* im Jahr 1967 bewerkstelligt werden, indem gasförmiges BF_3 über festes Bor bei hohen Temperaturen geleitet wurde. Überschüssiges BF_3 , B_3F_5 und B_2F_4 werden hierbei als Nebenprodukte erhalten. Das freie Borylen „:BF“ konnte jedoch nicht isoliert werden und der Nachweis gelang lediglich mittels einer Abfangreaktion mit Ethin. Das intermediär entstehende Boriren **19** dimerisiert hierbei über eine Ringöffnung zu **20** (SCHEMA 6).^[83, 84]



SCHEMA 6: Erzeugung des freien Borylens „:BF“ und Abfangreaktion mit Ethin.

1984 zeigte *West* eine weitere Möglichkeit auf, freie Borylene zu erzeugen. Durch Bestrahlung von Organosilylboranen bei -196 °C in einer Kohlenwasserstoffmatrix und unter Anwesenheit des Abfangreagens Bis(trimethylsilyl)acetylen konnte das Boriren **21** isoliert werden. Somit konnte auch hier indirekt die Entstehung des freien Borylens „:BSiPh₃“ nachgewiesen werden, welches durch Abspaltung des Disilans $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_3$ entsteht (SCHEMA 7).^[85]



SCHEMA 7: Photolytische Generierung des freien Borylens „:B₃SiPh₃“ unter Abspaltung von Ph₃SiSiPh₃ und anschließende Abfangreaktion mit Bis(trimethylsilyl)acetylen.

6.2 Terminale Übergangsmetallborylenkomplexe und theoretische Untersuchungen

Die extrem hohe Reaktivität des freien Borylens „:BR“ stellt eine gezielte Anwendung vor eine große Herausforderung. 1998 gelang *Braunschweig* der Durchbruch, indem das Borylenfragment in der Ligandensphäre eines Übergangsmetalls stabilisiert werden konnte. Seitdem ist das Interesse an diesen Verbindungen ungebrochen und es gibt zahlreiche Studien zur Synthese und Reaktivität solcher Komplexe.^[36, 38, 72, 73, 86-93] Neben den experimentellen Befunden wurden die Eigenschaften des Borylenliganden auch durch quantenchemische Rechnungen untersucht,^[94-102] welche die enge Verwandtschaft zum isoelektronischen Carbonylliganden belegten, insbesondere bei Bindungsverhältnissen und Koordinationsmodi. Die Analyse der energetischen Lage der Grenzorbitale (**ABBILDUNG 7**) zeigt, dass sich die Lage des jeweiligen LUMOs nur geringfügig ändert, während die HOMOs der freien Borylene „:BF“ und „:BNH₂“ im Vergleich zu N₂ und CO energetisch wesentlich höher liegen. Dadurch ist den Borylenliganden in einem Übergangsmetallkomplex eine vergleichbar große π -Azidität mit gleichzeitig wesentlich höherer σ -Donorfähigkeit zuzuschreiben, was zu einer positiven Partialladung am Boratom führt. Der resultierenden kinetischen Labilität kann jedoch durch sterisch anspruchsvolle oder elektronenschiebende Substituenten entgegen gewirkt werden.

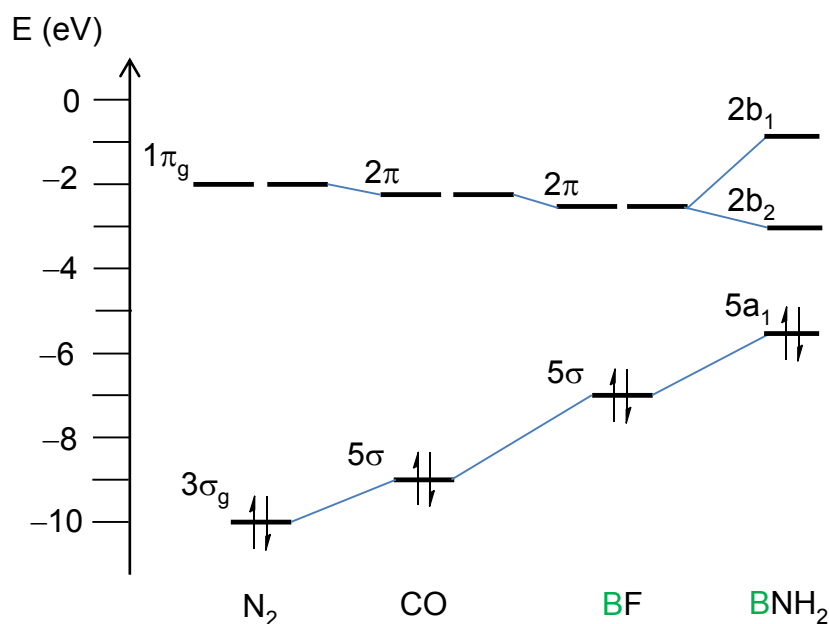
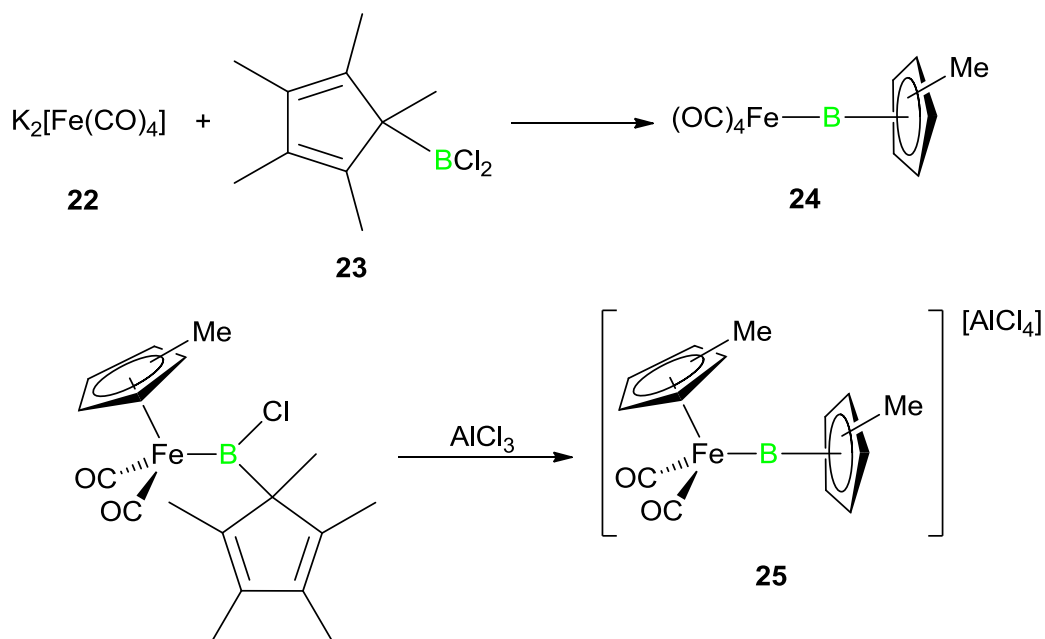


ABBILDUNG 7: Valenzorbitalenergien (eV) von N₂, CO, BF und BNH₂.

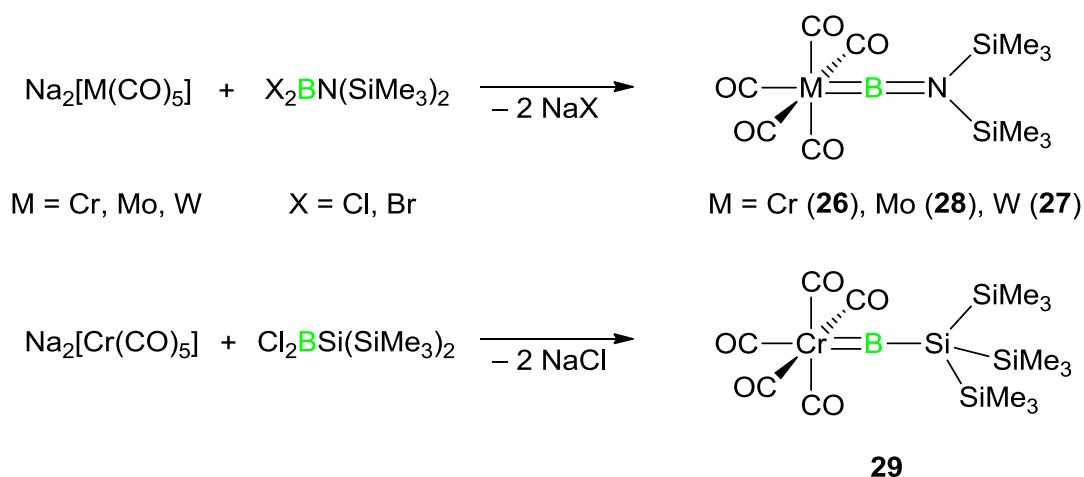
Ein ungewöhnlicher Fall eines Borylenkomplexes wurde 1998 von *Cowley* veröffentlicht. Durch Umsetzung von K₂[Fe(CO)₄] (**22**) mit dem Dihalogenboran **23** konnte die Verbindung **24** via Salzeliminierungsreaktion synthetisiert werden (SCHEMA 8). Das Boratom ist in **24** über eine η⁵-Koordination an den Cp*-Liganden gebunden.^[103] Dieselbe Arbeitsgruppe berichtete zudem 2006 von der Darstellung des kationischen Borylenkomplexes [(Cp*Fe(CO)₂)(BCp*)][AlCl₄] (**25**).^[104] Die Fe–B-Bindungslängen der Komplexe (**24**: 2.010(3); **25**: 1.977(3) Å) liegen im Bereich einer Fe–B-Einfachbindung, was sich auch mit den Ergebnissen der theoretischen NBO-Analysen zu **24** deckt. Im Gegensatz zu klassischen Borylenkomplexen liegen die ¹¹B-NMR-Verschiebungen sehr stark hochfeld verschoben (δ_B = –35.3 (**24**); –37.9 (**25**) ppm), was charakteristisch für hypervalente Borspezies ist.



SCHEMA 8: Synthese der Cp*-koordinierten Borylen(borandiyl)komplexe **24** und **25**.

Noch im selben Jahr wurden von *Braunschweig* die ersten klassischen terminalen Borylenkomplexe der Übergangsmetalle der Gruppe 6 publiziert. Zur Synthese nutzte man eine doppelte Salzeliminierung ausgehend von Na₂[M(CO)₅] (M = Cr, W) und einem Dihalogenaminoboran. Hiernach konnten die Borylenkomplexe [(OC)₅M=BN(SiMe₂)₂] (M = Cr (**26**), W (**27**)) isoliert werden. Kurze Zeit später konnte auch das Molybdänderviat [(OC)₅Mo=BN(SiMe₃)₂] (**28**) charakterisiert werden.^[105] Die W–B-Bindungslänge von **27** (2.151(7) Å) ist im Vergleich zu der des Wolframborylkomplexes [Cp(OC)₃W{B(NMe₂)BCl(NMe₂)}] (2.370(8) Å)^[106] deutlich kürzer und bestätigt somit den Doppelbindungscharakter.

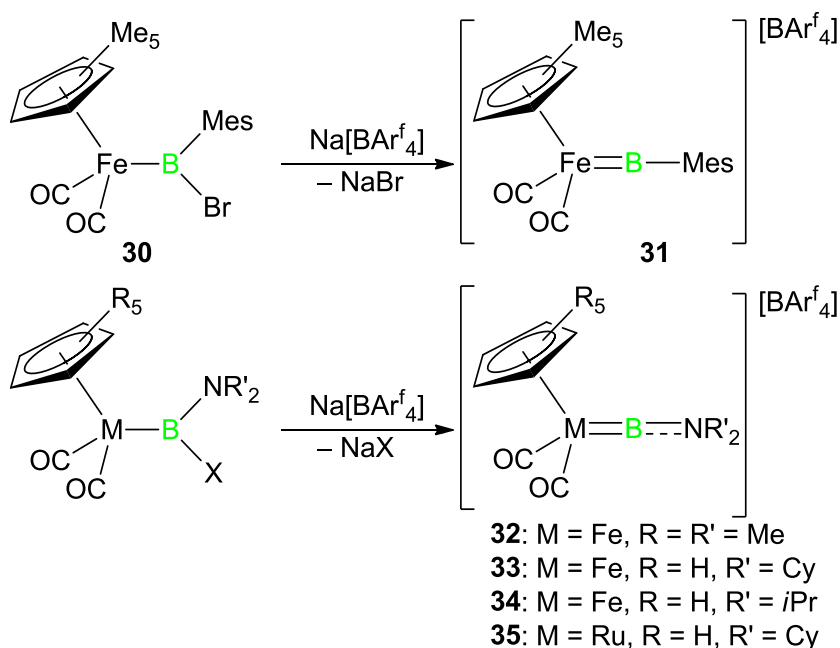
2001 folgte der Borylenkomplex [(OC)₅Cr=BSi(SiMe₃)₃] (**29**), welcher über ein elektronisch ungesättigtes Boratom verfügt. Dadurch wird die Metall–Bor- π -Rückbindung deutlich stärker, was sich auf die Cr–B-Bindungslänge auswirkt. Diese ist in **29** (1.878(10) Å) signifikant kürzer als in **26** (1.996(6) Å).^[107] Die elektronische Destabilisierung wird auch durch die ¹¹B-NMR-Spektren verdeutlicht. Das ¹¹B-NMR-Signal von **29** wird hier stark zu tiefem Feld verschoben detektiert ($\delta_B = 204.3$ ppm) (**SCHEMA 9**).^[108]



SCHEMA 9: Synthese der terminalen Borylenkomplexe der Gruppe 6-Übergangsmetalle.

6.3 Kationische Übergangsmetallborylenkomplexe

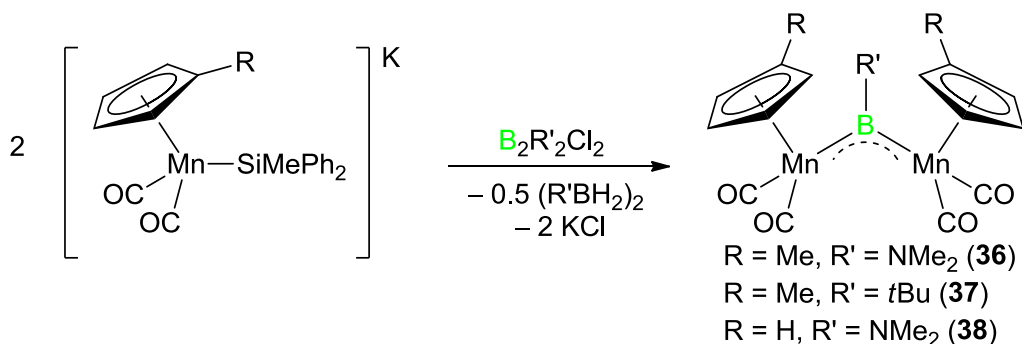
Eine weitere wohletablierte Methode zur Darstellung von Borylenkomplexen ist die Halogenabstraktion ausgehend von neutralen Borylkomplexen, welche erstmals 2003 von *Aldridge* vorgestellt wurde.^[109] Hierbei wurde $[(\eta^5\text{-Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Br})\text{Mes}\})]$ (**30**) mit $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ zum kationischen terminalen Borylenkomplex $[(\eta^5\text{-Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2=\text{BMes})][\text{BAr}^f_4]$ (**31**) umgesetzt. Kurze Zeit später konnten auch weitere kationische Borylenkomplexe der Gruppe 8 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_2=\text{BNR}'_2][\text{BAr}^f_4]$: **32**: $\text{M} = \text{Fe}$, $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$;^[110] **33**: $\text{M} = \text{Fe}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Cy}$;^[111] **34**: $\text{M} = \text{Fe}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = i\text{Pr}$;^[112] **35**: $\text{M} = \text{Ru}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Cy}$ ^[111]) erhalten werden (**SCHEMA 10**). Die kurze Fe–B-Bindungslänge (1.79 Å) sowie das ^{11}B -NMR-Signal ($\delta_{\text{B}} = 145 \text{ ppm}$) für Verbindung **31** belegen hier eindeutig die Gegenwart einer Fe=B-Doppelbindung und eines zweifachkoordinierten Boratoms. Quantenchemische Studien an **31** bestätigten die Beiträge der B→Fe- σ -Hinbindung und der Fe→B- π -Rückbindung zur Fe–B-Wechselwirkung und lassen zudem eine große Ähnlichkeit zu der Bindungssituation in Fischer-Carbenkomplexen erkennen, was eine Klassifizierung von **31** als klassischen terminalen Borylenkomplex unterstreicht.^[110]



SCHEMA 10: Synthese der ersten kationischen Borylenkomplexe **31-35**.

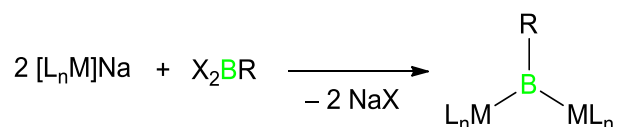
6.4 Verbrückende Übergangsmetallborylenkomplexe

Die ersten bekannten Spezies mit Borylenliganden waren allesamt verbrückende Borylenkomplexe, welche ausgehend von anionischen Mangankomplexen synthetisiert wurden. So war die Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiMePh}_2)]$ (R = H, Me) mit Dihalogenboranen(4) ($\text{B}_2\text{R}'_2\text{Cl}_2$) mit der Freisetzung von Diboran(6) als Nebenprodukt und der Bildung der verbrückenden Dimangankomplexe **36-38** verbunden (**SCHEMA 11**).^[113] Die Mn–B–Bindungslänge (**36**: 2.03(1) Å) ist hier erwartungsgemäß deutlich länger als in terminalen Borylenkomplexen und ähnelt eher denen in basenstabilisierten Borylenkomplexen. Theoretischen Untersuchungen zufolge existiert in keiner dieser Spezies eine direkte Metall–Metall-Bindung und die Elektronendichte ist über das Boratom delokalisiert.^[114, 115]



SCHEMA 11: Synthese der verbrückenden Borylenkomplexe **36-38**.

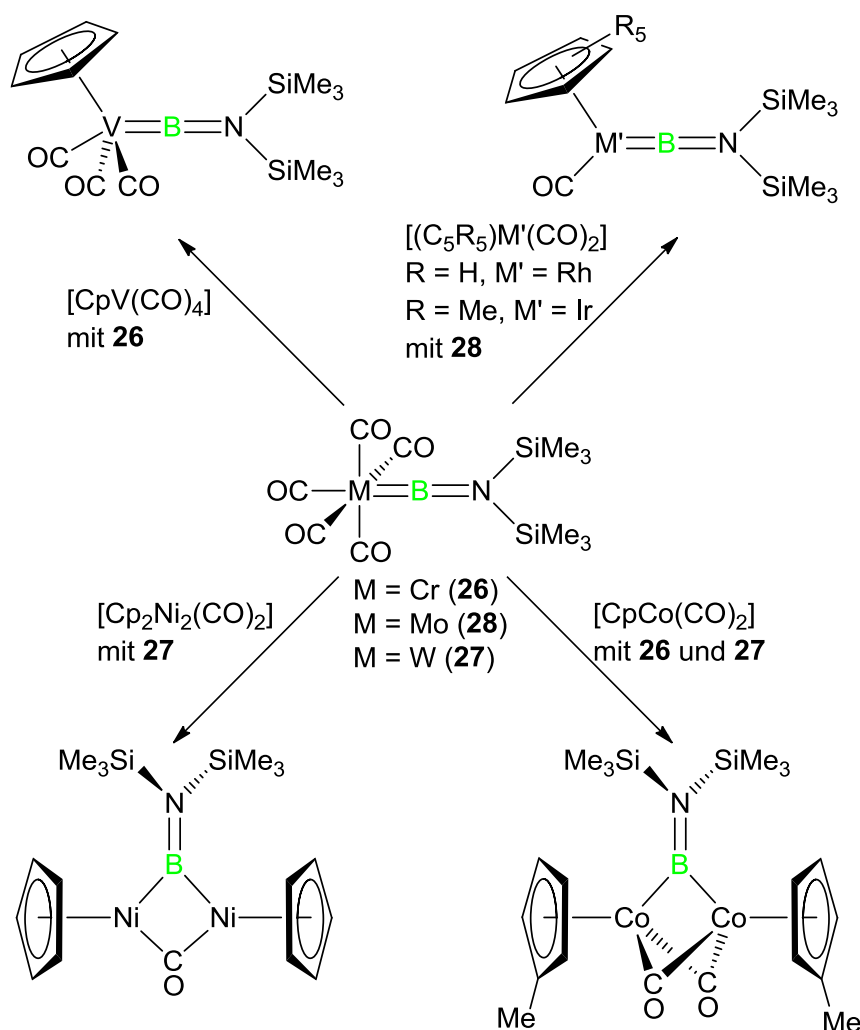
Eine weitere Methode zur Darstellung verbrückender Borylenkomplexe ist die Salzeliminierungsreaktion von monoanionischen Metallkomplexen und Dihalogenboranen des Typs RBX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{Cl}, \text{Aryl}, \text{Amino}, \text{Pyrrolidinyl}$), wonach die Manganborylenkomplexe $[\mu\text{-BX}\{(\text{OC})_5\text{Mn}\}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}; \text{Br}$)^[116] und die analogen zweikernigen Borylenkomplexe der Gruppe 8 (Fe, Ru)^[117-122] synthetisiert werden konnten (**SCHEMA 12**).



SCHEMA 12: Allgemeine Syntheseroute von verbrückenden Borylenkomplexen *via* Salzeliminierung.

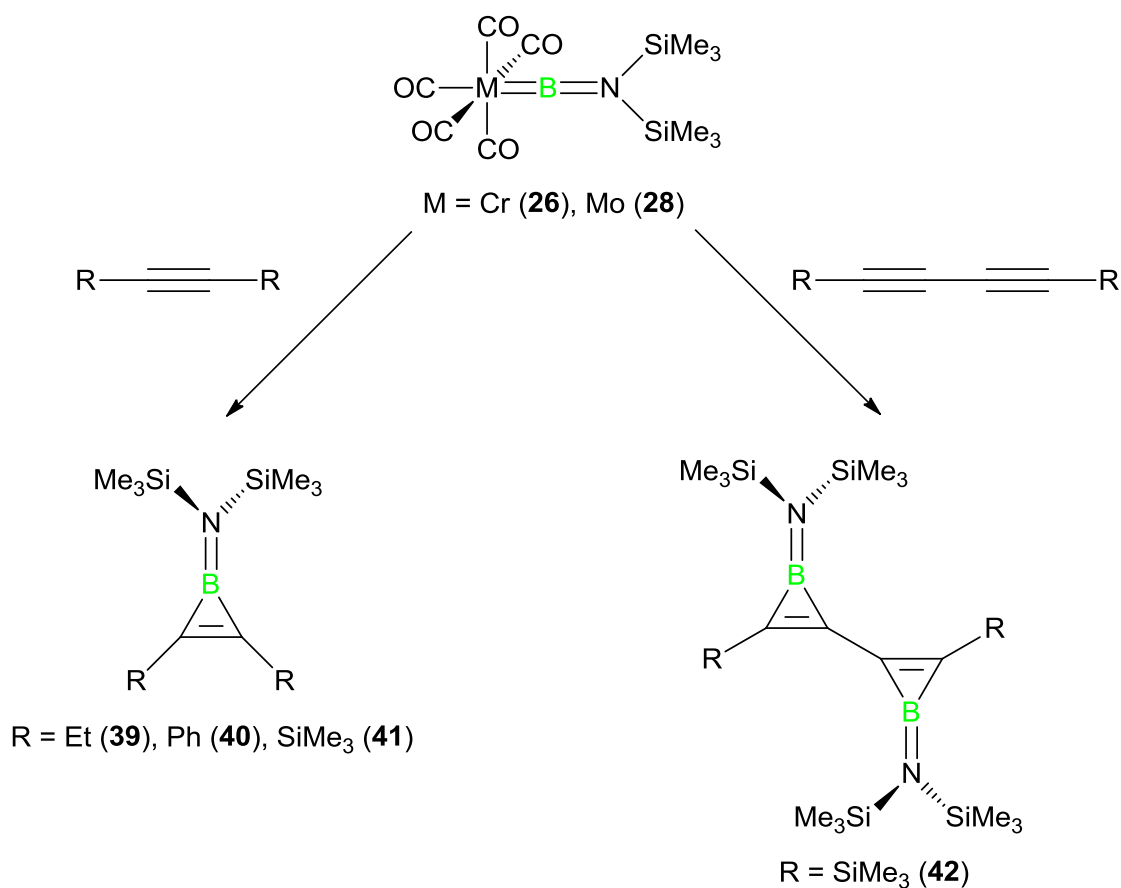
6.5 Transmetallierung von Borylenen

Eine sehr interessante Reaktivität der neutralen terminalen Übergangsmetallborylenkomplexe ist die Transmetallierung, auch Borylenttransfer genannt. Hierdurch ist es möglich, eine zweite Generation von Borylenkomplexen zu realisieren, welche nicht durch konventionelle Methoden zugänglich ist. Das erste Beispiel einer Transmetallierung wurde von *Braunschweig* mit der Synthese von $[\text{Cp}(\text{OC})_3\text{V}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ durch Umsetzung von $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ mit $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ unter photolytischen Bedingungen beschrieben, womit erstmals ein Halbsandwichkomplex mit terminalem Borylenliganden isoliert werden konnte.^[123] Anschließend konnten noch weitere Aminoborylenkomplexe von Übergangsmetallen der Gruppen 9 und 10 nach dieser Methode dargestellt werden (**SCHEMA 13**).^[124, 125]



SCHEMA 13: Ausgewählte Beispiele für Transmetallierungsreaktionen der Borylenkomplexe **26-28**.

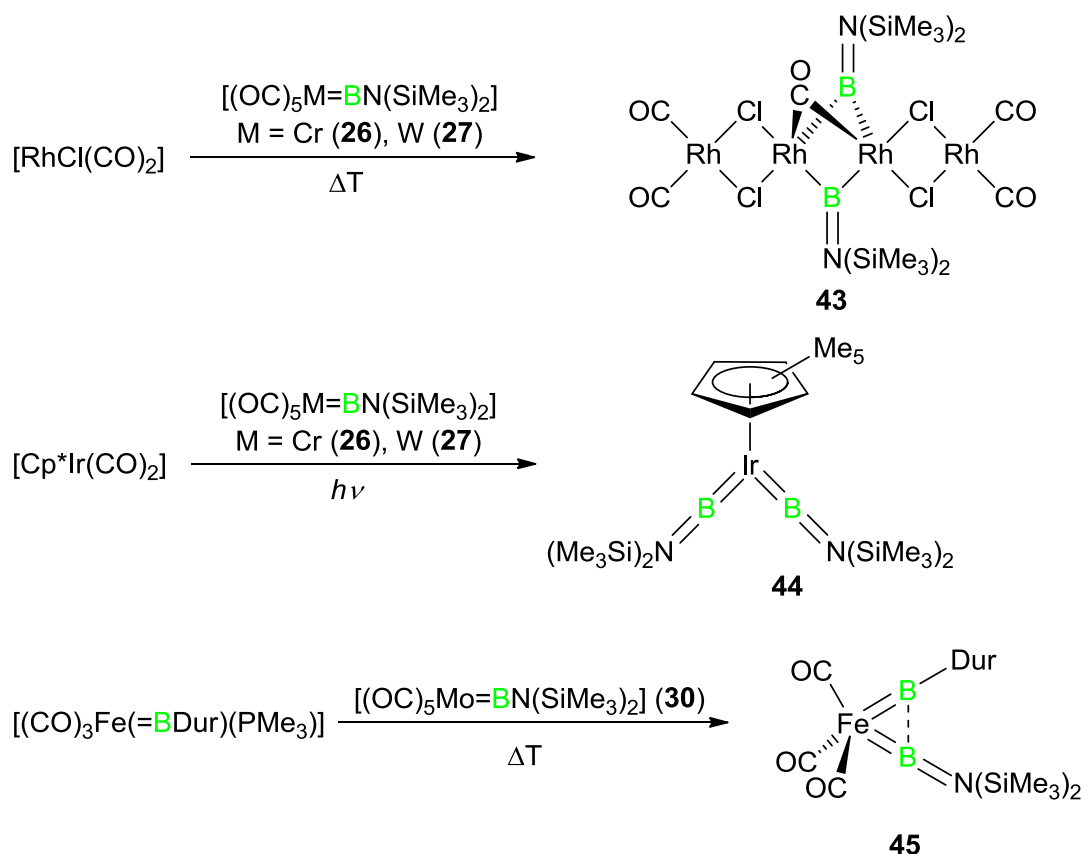
Die Transferreaktionen beschränken sich hierbei nicht nur auf die Übertragung des Borylenfragments auf weitere Übergangsmetalle, sie können auch auf organische Verbindungen übertragen werden. Auf diese Weise gelang die Darstellung der Borirene $[(RC=CR)\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}]$ ($R = Et$ (**39**), Ph, (**40**), $SiMe_3$ (**41**)) und $[(Me_3SiC=C-)(\mu-BN(SiMe_3)_2)_2]$ (**42**) durch Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ($M = Cr$ (**26**), W (**27**)) mit Alkinen (RC_2R , $R = Et, Ph, SiMe_3$) oder Diinen $(RC_2)_2$ (**SCHEMA 14**).^[126, 127] Dieser Ansatz erweiterte die Anzahl bekannter Borirene signifikant. Das Interesse an diesen Boracyclen ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass sie zum einen mit zwei π -Elektronen aromatisch und zum anderen isoelektronisch zum Cyclopropenylkation sind.



SCHEMA 14: Darstellung der Borirene **39-42** durch Boryltransferreaktion.

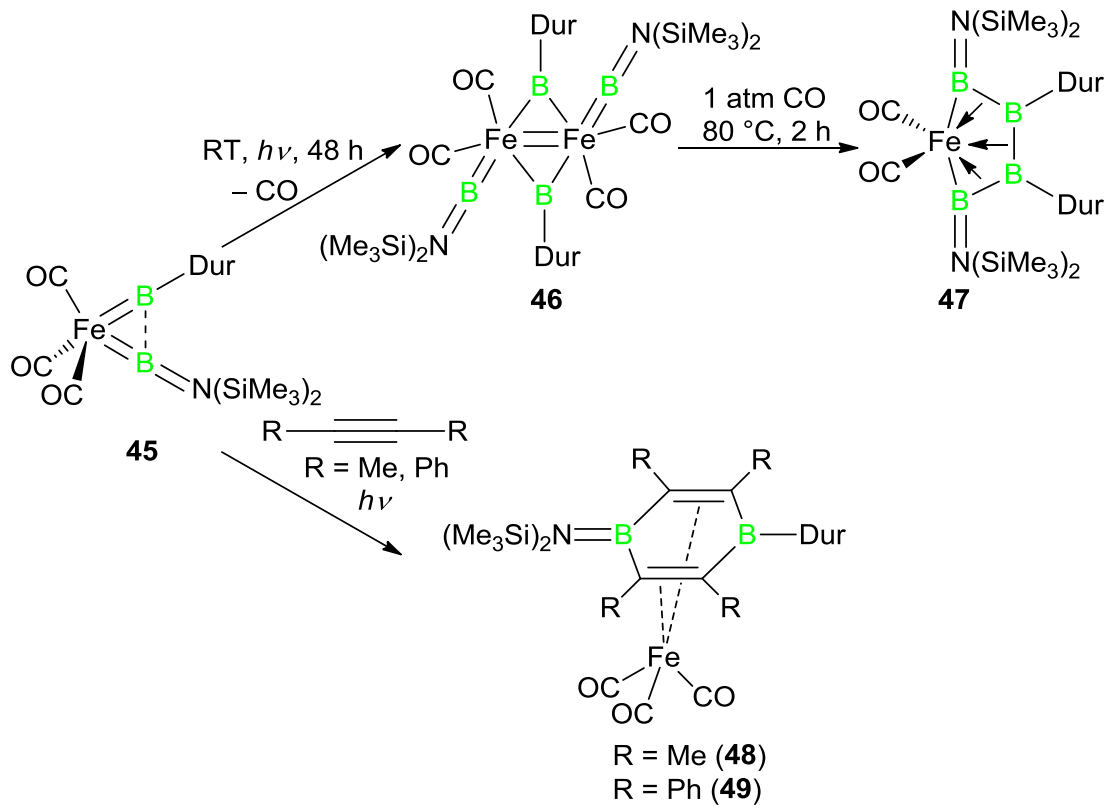
6.6 Übergangsmetallbis(borylen)komplexe

Die Substanzklasse der Übergangsmetallbis(borylen)komplexe ist auf einige wenige Beispiele beschränkt. Das erste Beispiel wurde 2006 veröffentlicht, wobei es sich um den tetranuklearen Rhodiumkomplex **43** handelt. Dessen Synthese ist insofern bemerkenswert, als dass sie nicht unter photolytischen, sondern unter thermischen Bedingungen stattfindet.^[128] Der Iridiumbis(borylen)komplex **44** wird hingegen durch Photolyse ausgehend von [Cp*Ir(CO)₂] dargestellt. Die Besonderheit von **44** ist, dass neben den beiden Borylenliganden nur noch ein zusätzlicher Ligand vorhanden ist und dieser somit einem homoleptischen Borylenkomplex schon sehr nahe kommt.^[129] Die Koordination zweier verschiedener Borylenliganden an ein Übergangsmetall gelang erst vor wenigen Jahren. Der Eisenbis(borylen)komplex **45** mit einem Aminoborylen- und einem Arylborylenliganden wurde durch thermische Umsetzung von [(OC)₃Fe(=BDur)(PMe₃)] mit **28** erhalten. Aus der Festkörperstruktur und theoretischen Untersuchungen geht außerdem hervor, dass zwischen den beiden Boratomen eine Wechselwirkung vorliegt, was in dieser Form einzigartig ist (**SCHEMA 15**).^[130]



SCHEMA 15: Darstellung der Bis(borylen)komplexe **43-45** mittels Boryltransfer.

Reaktivitätsstudien haben zudem gezeigt, dass **45** ein ausgezeichnetes Reagenz für Boryltransferreaktionen ist. So konnte ausgehend von **45** unter photolytischen Bedingungen der zweikernige Eisentetrakis(borylen)komplex **46** erhalten werden, welcher sich unter CO-Atmosphäre in den mononuklearen Eisentetrakis(borylen)komplex **47** überführen lässt. Besonders hervorzuheben ist hier die Verkettung der vier Boratome innerhalb von **47**.^[130] Desweiteren wurde ein Boryltransfer von **45** auf verschiedene Alkine beobachtet, wobei als Produkt jeweils ein η^4 -koordiniertes 1,4-Diboracyclohexadien erhalten wurde.^[131]

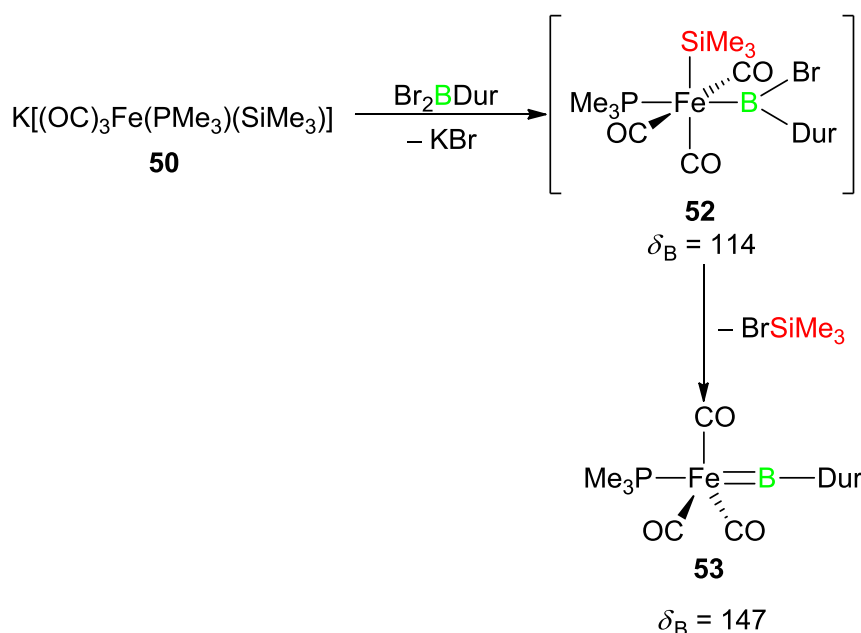


SCHEMA 16: Reaktivität von **45**: Verkettung von vier Boratomen (**47**) und Boryltransfer auf Alkine (**48, 49**).

Ergebnisse und Diskussion

1 Darstellung neuer Borylenkomplexe der Gruppe 8- Übergangsmetalle

Die Grundlage der folgenden Untersuchungen beruht auf dem im Jahre 2012 von *Braunschweig* publizierten Eisenborylenkomplex **53**, welcher ausgehend vom anionischen Komplex $K[(OC)_3Fe(PMe_3)(SiMe_3)]$ (**50**) durch Umsetzung mit Br_2B Dur (**51**) dargestellt wird. Hierbei entsteht im ersten Schritt in einer Salzeliminierungsreaktion der Eisenborylkomplex **52**, welcher NMR-spektroskopisch in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden kann ($\delta_B = 114$ ppm). Eine Isolierung von **52** war jedoch nicht möglich, da dieser durch Eliminierung von $BrSiMe_3$ direkt zum Eisenborylenkomplex **53** weiterreagiert (SCHEMA 17). Der Borylenkomplex **53** zeigt erwartungsgemäß ein im Vergleich zum Borylkomplex **52** stark zu tiefem Feld verschobenes ^{11}B -NMR-Signal ($\delta_B = 147$ ppm).^[132]

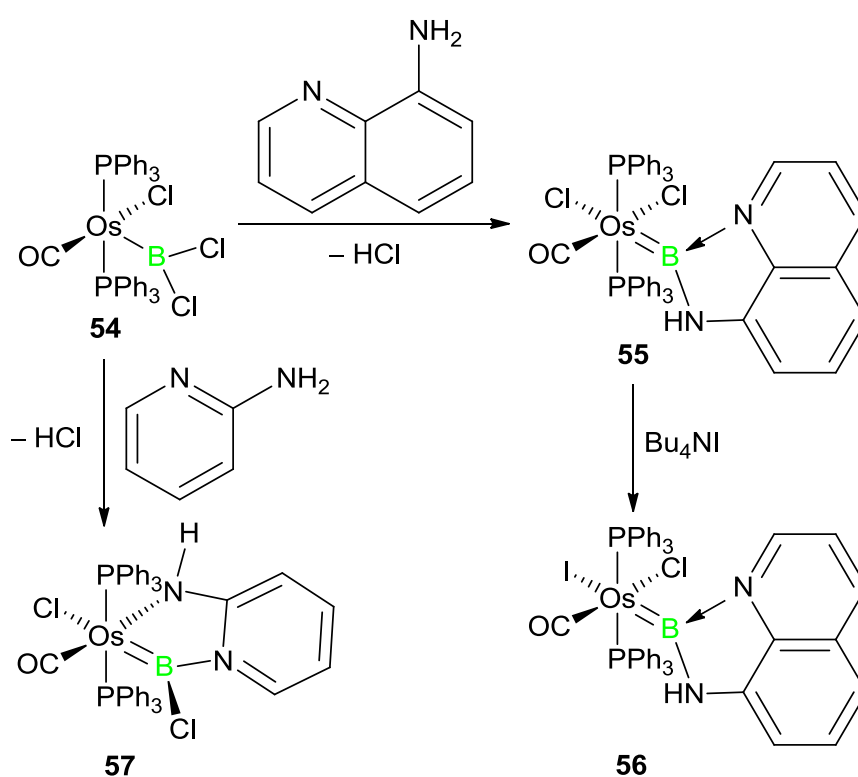


SCHEMA 17: Synthese des Eisenborylenkomplexes **53** via Salzeliminierung und anschließender Eliminierung von $BrSiMe_3$.

1.1 Untersuchungen zur Reaktivität von anionischen Osmiumverbindungen

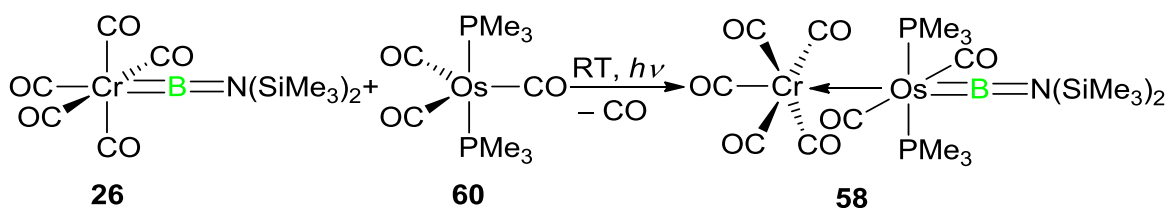
1.1.1 Literaturbekannte neutrale terminale Osmiumborylenkomplexe

Während in der Literatur einige Borylkomplexe des Osmiums bekannt sind,^[133] gibt es nur sehr wenige Beispiele für neutrale terminale Osmiumborylenkomplexe, worunter sich bis 2014 ausschließlich basenstabilisierte Derivate befanden. Diese wurden ausgehend von $[(OC)(PPh_3)_2Os(Cl)(BCl_2)]$ (**54**) durch eine baseninduzierte (8-Aminochinolin und 2-Aminopyridin) Halogenwanderung dargestellt (SCHEMA 18).^[134, 135]



SCHEMA 18: Darstellung der basenstabilisierten Osmiumborylenkomplexe **55-57**.

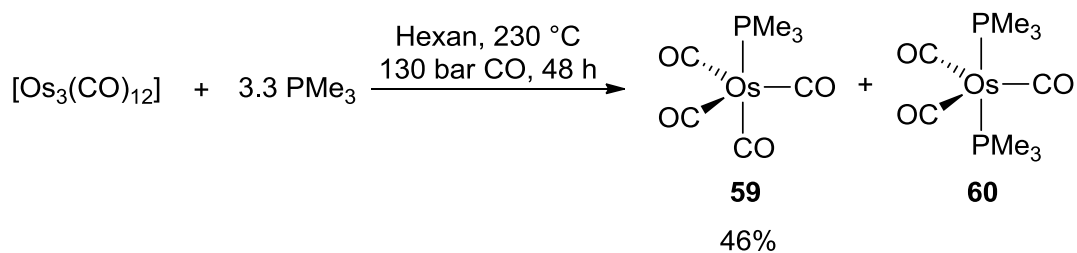
Braunschweig gelang es 2014, weitere Osmiumborylenkomplexe in Form von MOLPs zu isolieren. So konnte der terminale Borylenkomplex (**58**) durch Insertion des Osmiumfragments „ $[(OC)_2Os(PMe_3)_2]$ “ in die M=B-Doppelbindung von **26** dargestellt werden (SCHEMA 19). Mononukleare, neutrale terminale Borylenkomplexe des Osmiums sind bis heute weiterhin unbekannt, weshalb im Rahmen dieser Arbeit ein Zugang zu dieser Substanzklasse entwickelt werden soll.



SCHEMA 19: Darstellung von **58** durch Insertion eines Metallfragments in die Cr=B-Doppelbindung.

1.1.2 Darstellung von phosphanhaltigen Osmiumcarbonylkomplexen

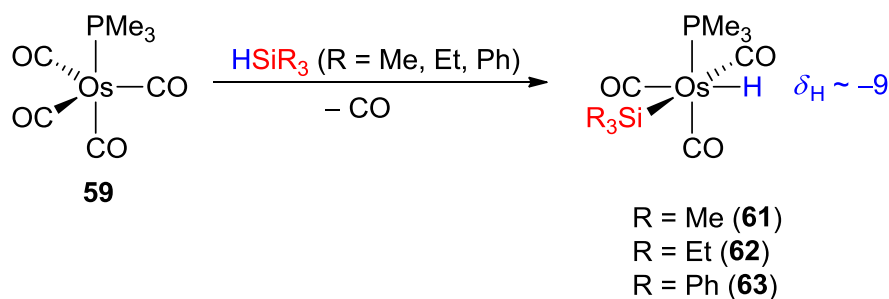
Über die Synthese des Osmiumkomplexes $[(OC)_4Os(PMe_3)]$ (**59**) wurde erstmals 1985 von *Einstein* und *Pomeroy* berichtet.^[136] Diese konnten **59** in sehr guten Ausbeuten durch Umsetzung von $[Os_3(CO)_{12}]$ mit PMe_3 in einer Autoklavenreaktion unter hohem CO-Druck (200 bar) und sehr hoher Temperatur (280 °C) darstellen. In Anlehnung an diese Methode wurde die Reaktion bei 230 °C unter 130 bar CO-Druck durchgeführt, wonach **59** in 46% Ausbeute erhalten werden kann. Der hohe CO-Druck ist zwingend notwendig, um die Bildung von $[(OC)_3Os(PMe_3)_2]$ (**60**) zu unterdrücken, was jedoch nicht vollends gelingt. Die größte Ausbeute an **59** wird bei Verwendung von 3.3 Äquivalenten PMe_3 erhalten (**SCHEMA 20**). NMR-spektroskopische Studien belegen die Isolierung von **59** anhand eines Dubletts bei $\delta_H = 0.99$ ppm, welches die 2J -Kopplung der Methylprotonen mit dem Phosphorkern zeigt, und eines Signals bei $\delta_P = -54.1$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum.



SCHEMA 20: Synthese von $[(OC)_4Os(PMe_3)]$ (**59**).

1.1.3 Oxidative Addition von Hydrosilanen

Bereits 1992 hat *Schubert* die oxidative Addition von Hydrosilanen an Eisenkomplexe des Typs $[(OC)_4Fe(PR_3)]$ ($PR_3 = PMe_3, PBu_3, PPh_2H$) unter photolytischen Bedingungen beschrieben.^[137] Analog dazu sollen Hydrosilane an **59** oxidativ addiert werden, um den Einfluss des Silans auf die weiteren Reaktionen systematisch zu untersuchen. Hierzu wurde ein Überschuss verschiedener Silane $HSiR_3$ ($R = Me, Et, Ph$) mit **59** bei -30 °C unter Abspaltung von einem Äquivalent CO umgesetzt (**SCHEMA 21**). Durch den Einsatz der Silane im Überschuss ist ein vollständiger Umsatz gewährleistet, wobei das in der Reaktionslösung verbliebene Silan destillativ zurückgewonnen werden kann ($R = Me, Et$). NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen aller Umsetzungen lassen einen einheitlichen Verlauf erkennen. So ist in den 1H -NMR-Spektren jeweils ein für Hydridspezies charakteristisches Signal bei $\delta_H \sim -9$ ppm zu beobachten. Zudem zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum je ein im Vergleich zu **59** ($\delta_P = -54.1$ ppm) zu hohem Feld verschobenes Signal bei $\delta_P \sim -59$ ppm, was ebenfalls die Bildung der Silylkomplexe $[(OC)_3Os(H)(PMe_3)(SiR_3)]$ ($R = Me$ (**61**), Et (**62**), Ph (**63**)) bestätigt. Versuche, diese Verbindungen aus den öligen Produktgemischen zu isolieren bleiben erfolglos, wobei sich mögliche Nebenprodukte auf der nächsten Stufe leicht abtrennen lassen.

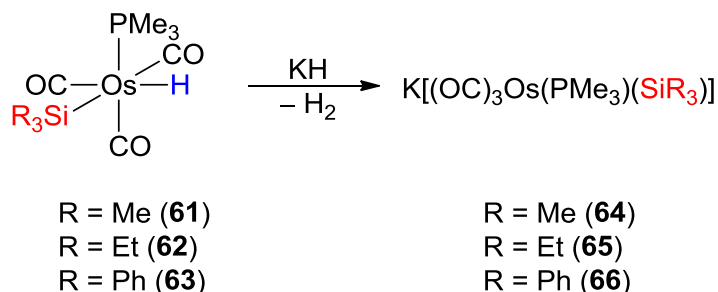


SCHEMA 21: Synthese der Silylkomplexe **61–63**.

1.1.4 Deprotonierung der Silylkomplexe

In Anlehnung an die Literatur werden die Silylkomplexe **61–63** mit einem Überschuss KH zur Deprotonierung umgesetzt.^[137] Die Zugabe von **61–63** zu einer Suspension von KH in THF führt unter heftiger Gasentwicklung (H_2) zur Entstehung der anionischen Osmiumkomplexe **64–66** (**SCHEMA 22**). Nach Aufarbeitung können diese in Ausbeuten von 70% (**64**), 49% (**65**) und 61% (**66**) in Form von hellbraunen Feststoffen isoliert werden. Aufgrund der Labilität der Verbindungen können diese lediglich durch NMR-spektroskopische Untersuchungen

charakterisiert werden. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen jeweils ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = -59.0$ ppm (**64**), $\delta_{\text{P}} = -59.2$ ppm (**65**) und $\delta_{\text{P}} = -57.3$ ppm (**66**), wobei im ^1H -NMR-Spektrum die entsprechenden Signale für den PMe_3 -Liganden (**64-66**) sowie für den jeweiligen Silylsubstituenten (SiMe_3 (**64**), SiEt_3 (**65**), SiPh_3 (**66**)) zu beobachten sind.



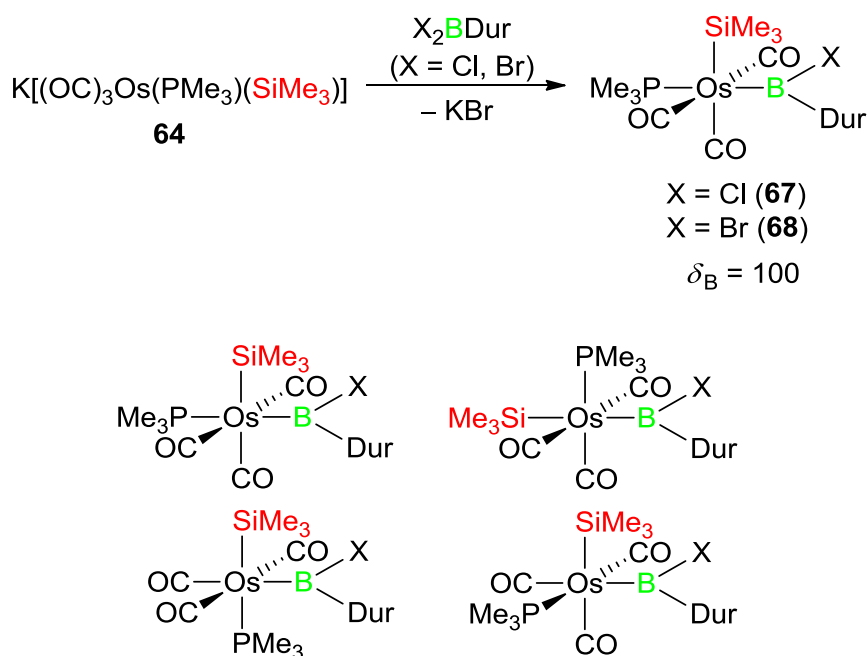
SCHEMA 22: Synthese der anionischen Osmiumverbindungen **64-66**.

1.1.5 Studien zur Reaktion der anionischen Osmiumverbindungen mit Dihalogenboranen

In Analogie zur Reaktivität des Eisenborylenkomplexes **53**^[132] werden die anionischen Osmiumsilylkomplexe mit verschiedenen Dihalogenboranen X_2BDur ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) umgesetzt, um den Einfluss des Halogensubstituenten auf die Reaktion zu untersuchen. Hierzu werden die anionischen Osmiumkomplexe **64-66** mit einem Äquivalent Cl_2BDur bzw. Br_2BDur umgesetzt. In allen Fällen zeigen NMR-spektroskopische Studien die Bildung einer neuen borhaltigen Spezies mit einem breiten ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta_{\text{B}} = 99.8$ ppm an. Trotz einer Vielzahl an Kristallisationsversuchen gelingt es jedoch nicht, von den Umsetzungen von **65** und **66** ein kristallines Produkt zu erhalten. Auch Reinigungsversuche durch Sublimation verlaufen aufgrund der thermischen Labilität der Produkte erfolglos. Lediglich für die Reaktionen von **64** mit Cl_2BDur und Br_2BDur kann jeweils ein Produkt durch Kristallisation erhalten werden. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen bestätigen hierbei die Bildung der Osmiumborylkomplexe **67** und **68** (ABBILDUNG 9, SCHEMA 23). Beide Verbindungen werden in geringen Ausbeuten von 12% (**67**) und 10% (**68**) in Form von gelben Kristallen isoliert. Die NMR-spektroskopische Analyse von **67** und **68** zeigt neben dem oben genannten breiten Signal bei $\delta_{\text{B}} = 99.8$ ppm (**67** und **68**) je drei Signale in den ^{31}P -NMR-Spektren bei $\delta_{\text{P}} = -56.0, -60.5, -69.3$ ppm (**67**) bzw. $\delta_{\text{P}} = -56.1, -61.1, -69.1$ ppm (**68**) sowie im ^1H -NMR-Spektrum jeweils drei vollständige Signalsätze für den Duryl-, Trimethylphosphan- und den Silylliganden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass drei verschiedene Konfigurationsisomere des jeweiligen Osmiumborylkomplexes

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

in Lösung vorliegen, was durch eine Elementaranalyse (**67**: ber. C 37.84, H 5.18; gef. C 38.61, H 5.35; **68**: ber. C 35.25, H 4.83; gef. C 35.16, H 4.92) bekräftigt wird. Durch Integration der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann ein Verhältnis der Isomere von 1 : 2.2 : 4.3 (**67**) bzw. 1 : 1.5 : 2.7 (**68**) festgestellt werden, wobei eine Zuordnung der einzelnen Signalsätze zu spezifischen Isomeren nicht möglich ist. VT-NMR-Studien an **68** im Bereich von $-60\text{ }^\circ\text{C}$ bis $60\text{ }^\circ\text{C}$ in $20\text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten (**ABBILDUNG 8**) zeigen zwar geringfügige Veränderungen der Signalintensitäten, jedoch können hierdurch keine Hinweise auf die bevorzugte Bildung eines Isomers erhalten werden. Eine MAS-NMR-Untersuchung ist aufgrund der geringen Ausbeuten nicht möglich. Für vergleichbare Verbindungen wurden von *Caradci* ähnliche Beobachtungen in Bezug auf die Bildung von Isomeren in Lösung gemacht.^[138]



SCHEMA 23: Darstellung der Osmiumborylkomplexe **67** und **68** durch eine Salzeliminierungsreaktion (oben) und vier verschiedene mögliche Konfigurationsisomere (unten).

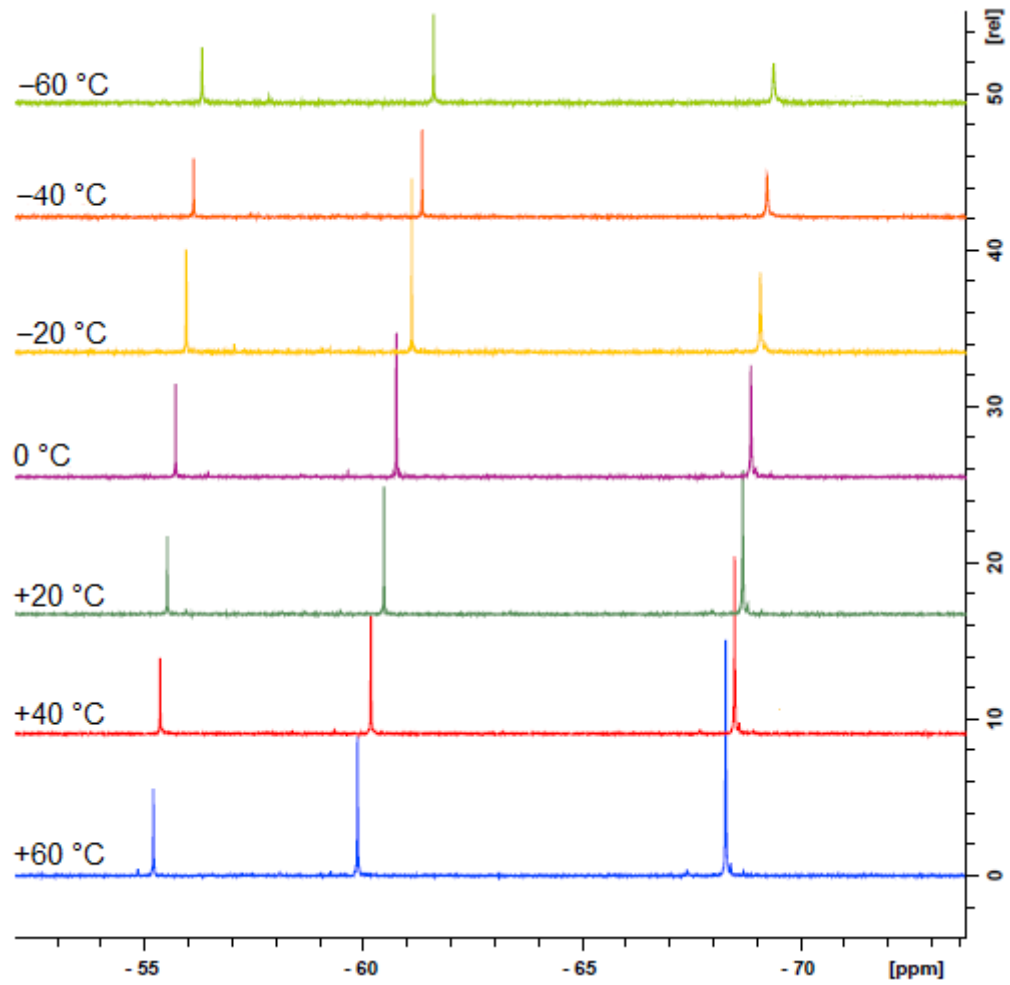


ABBILDUNG 8 VT-NMR-Untersuchungen an **68**: ^{31}P -NMR-Spektren im Bereich von $-60\text{ }^\circ\text{C}$ bis $60\text{ }^\circ\text{C}$ in $20\text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten.

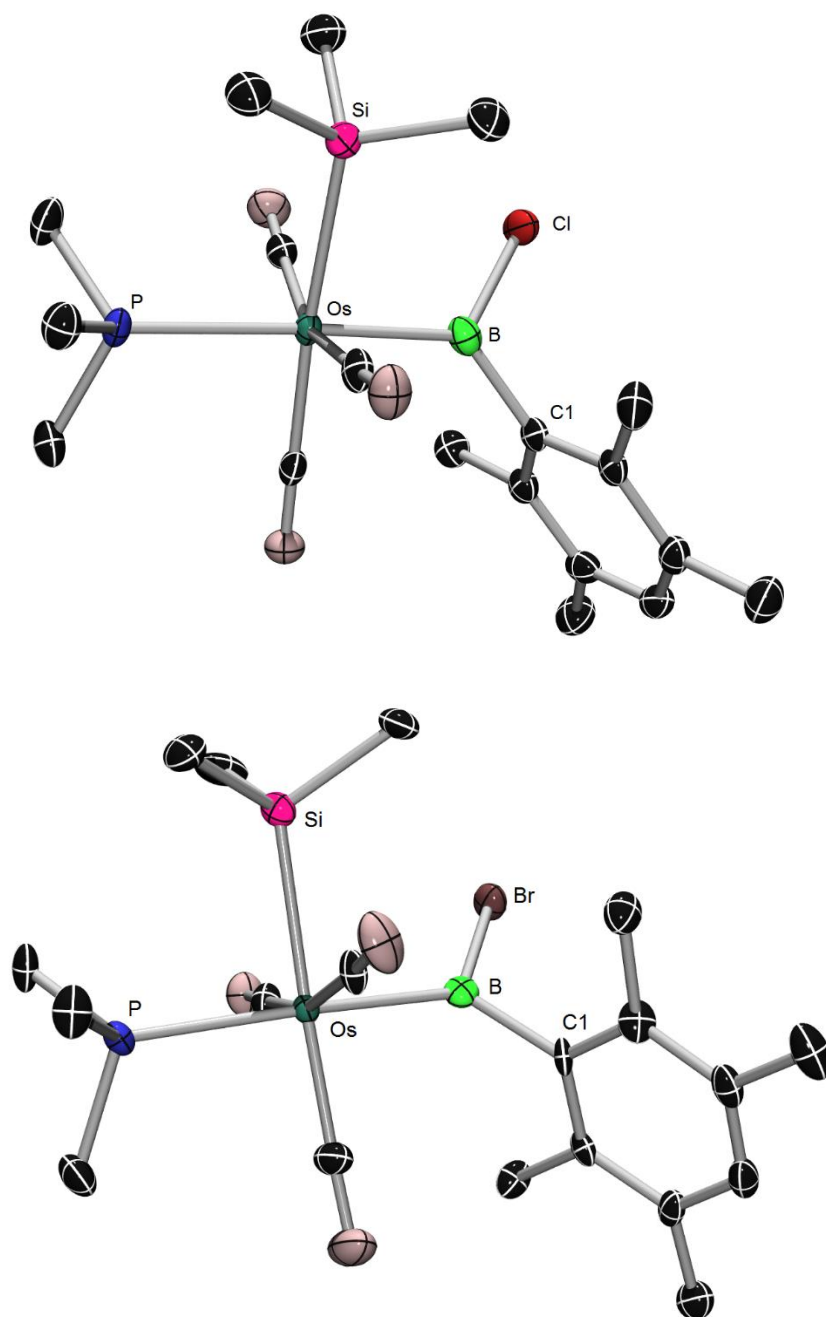
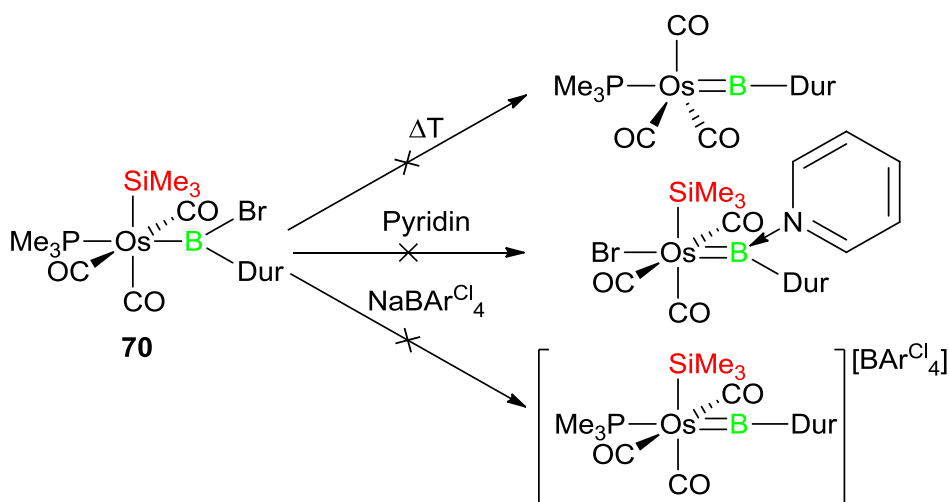


ABBILDUNG 9: Molekülstrukturen der Osmiumborylkomplexe **67** und **68**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **67** (oben): Os–P 2.429(1), Os–Si 2.555(1), Os–B 2.158(5), B–Cl 1.817(5), B–C 1.580(6); Si–Os–B 91.1(1), P–Os–B 172.1(1); **68** (unten) Os–P 2.426(2), Os–Si 2.540(2), Os–B 2.148(8), B–Br 2.019(8), B–C 1.571(10); Si–Os–B 91.7(2), P–Os–B 174.3(2).

Die Verbindungen **67** und **68** weisen im Festkörper eine oktaedrische Geometrie auf, wobei der Phosphanligand jeweils in *trans*-Position zum Borylliganden (P–Os–B 172.1(1) (**67**); P–Os–B 174.3(2) (**68**)) und der Silylligand jeweils in *cis*-Stellung zu Letzterem (Si–Os–B 91.1(1)° (**67**); Si–Os–B 91.7(2)° (**68**)) steht. Die Os–B-Abstände sind mit 2.158(5) Å (**67**) und 2.148(8) Å (**68**) im Bereich normaler Os–B-Einfachbindungen, wie sie auch im vergleichbaren Komplex [(OC)₂Os(PPh₃)₂(I)(BCat)] (2.145(5) Å)^[133] aufgefunden werden und sind erwartungsgemäß deutlich länger als die Os=B-Bindungslängen in den literaturbekannten Osmiumborylenkomplexen **56** (2.055(8) Å)^[134] und **58** (1.967(6) Å)^[139]. Die Feststoff-IR-Spektren von **67** und **68** zeigen die für CO-Streckschwingungen charakteristischen Banden bei 1971, 1982, 2052 (w) cm⁻¹ (**67**) und 1974, 1987, 2054 (w) cm⁻¹ (**68**) und somit bei deutlich höheren Wellenzahlen als im literaturbekannten Osmiumborylkomplex [(OC)₂Os(PPh₃)₂(I)(BCat)] (1923 cm⁻¹)^[133]. Dies ist vermutlich auch auf die schwächer π -donierenden Substituenten am Borylliganden in **67** und **68** (Dur, Cl oder Br) und die damit verbundene stärkere π -Akteptorfähigkeit für die M–B- π -Rückbindung zurückzuführen. Hierdurch wird die π -Rückbindung vom Metall zu den CO-Liganden geschwächt, was mit einer Steigerung der Bindungsordnung sowie der Wellenzahl im IR-Spektrum einhergeht.

Da bei der Umsetzung von **64** mit Dihalogenboranen bei Raumtemperatur keine Halogensilaneliminierung induziert werden kann, werden die Reaktionen bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Es zeigt sich jedoch, dass auch bei 60 °C keine Weiterreaktion eintritt und ab 80 °C NMR-spektroskopisch nur Zersetzungsprodukte detektiert werden. Außerdem wurde versucht, die Bildung von Borylenkomplexen mit Hilfe von Lewis-Basen zu erzwingen. Die Umsetzung von **68** mit Pyridin führt jedoch nur zur Zersetzung, ebenso wie die Reaktion von **68** mit Na[BAr^{Cl}₄], welche keinen kationischen Borylenkomplex liefert (**SCHEMA 24**).

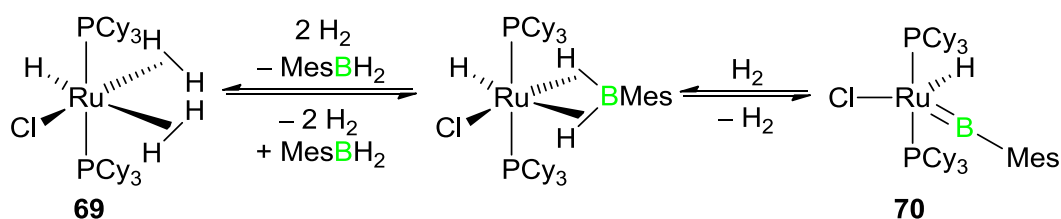


SCHEMA 24: Versuchte Darstellung von Osmiumborylenkomplexen.

1.2 Untersuchungen zur Reaktivität von anionischen Rutheniumverbindungen

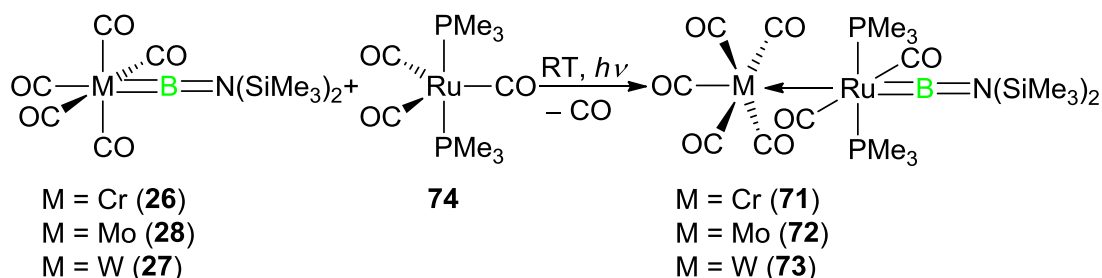
1.2.1 Literaturbekannte neutrale terminale Rutheniumborylenkomplexe

Die Anzahl neutraler terminaler Rutheniumborylenkomplexe in der Literatur ist sehr beschränkt. Erst 2008 konnte von *Sabo-Etienne* das erste Beispiel vollständig charakterisiert werden. Hierbei wurde der Rutheniumkomplex $[\text{RuHCl}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)]$ (**69**) durch Umsetzung mit H_2BMes unter H_2 -Eliminierung in einer reversiblen Reaktion in den Borylenkomplex $[\text{RuHCl}(\text{BMes})(\text{PCy}_3)_2]$ (**70**) überführt (SCHEMA 25). Neben der B–H-Bindungsaktivierung zeigt dieses System außerdem Potential als Wasserstoffspeicher.^[140]



SCHEMA 25: Darstellung des ersten neutralen terminalen Rutheniumborylenkomplexes **70**.

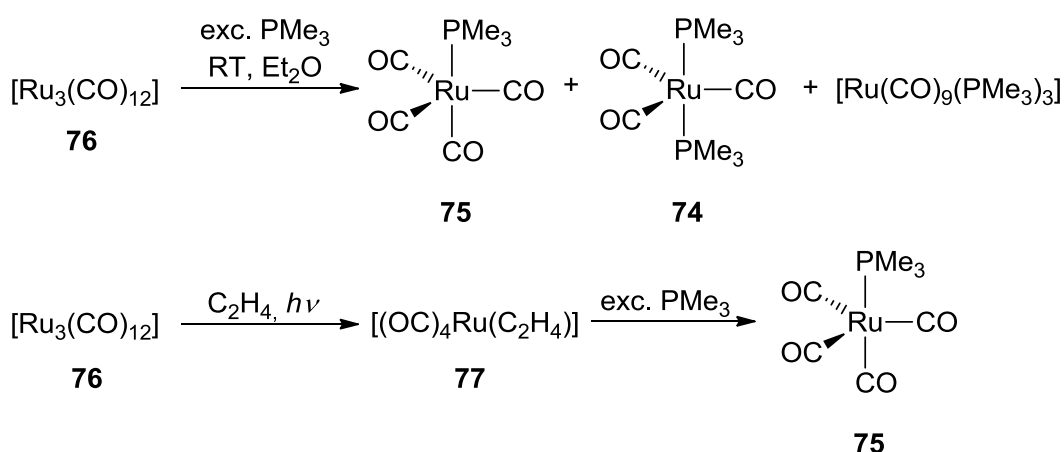
2014 folgte von *Braunschweig* eine Reihe von terminalen Rutheniumborylenkomplexen (**71-73**), welche analog zur Synthese des Osmiumkomplexes **58** durch Umsetzung von **26-28** mit $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**74**) durch Insertion des Rutheniumfragments „ $[(OC)_2Ru(PMe_3)_2]$ “ in die M=B-Doppelbindung dargestellt werden können (SCHEMA 26).^[139, 141]



SCHEMA 26: Darstellung der MOLPs **71-73**.

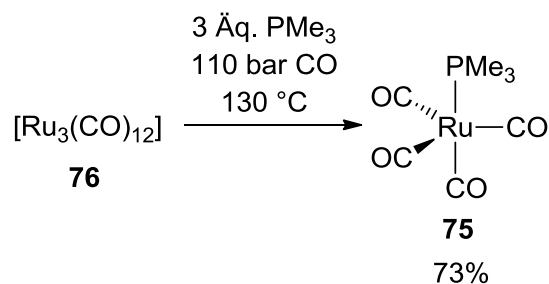
1.2.2 Darstellung von phosphanhaltigen Rutheniumcarbonylkomplexen

Die Darstellung von $[(OC)_4Ru(PMe_3)]$ (**75**) ist in der Literatur mehrfach beschrieben. Die Umsetzung von $[Ru_3(CO)_{12}]$ (**76**) mit einem Überschuss PMe_3 bei RT in Et_2O lieferte ein Gemisch aus **75** (43%), $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**74**) (15%) und $[Ru_3(CO)_9(PMe_3)_3]$ (38%).^[142] In einer weiteren Methode wurde **76** bei tiefen Temperaturen mit Ethylen unter photolytischen Bedingungen umgesetzt. Der hierbei intermediär gebildete Rutheniumkomplex $[(OC)_4Ru(C_2H_4)]$ (**77**) wurde anschließend mit einem Überschuss PMe_3 in **75** überführt, wobei keine Angaben über die Ausbeute gemacht wurden.^[143]



SCHEMA 27: Literaturbekannte Synthesen von $[(OC)_4Ru(PMe_3)]$ (**75**).

Da diese Ergebnisse trotz einer Vielzahl von Versuchen nicht reproduzierbar waren, wird im Rahmen dieser Arbeit auf eine weitere Methode zurückgegriffen. Obwohl die Umsetzung von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**76**) mit PMe_3 unter hohem CO-Druck (80 atm) und hoher Temperatur (125 °C) literaturbekannt ist, werden von den Autoren keinerlei Ausbeuten berichtet. Dennoch liefert dieser Ansatz nach Sublimation $[(\text{OC})_4\text{Ru}(\text{PMe}_3)]$ (**75**, $\delta_{\text{P}} = -2.3$ ppm) als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 50%. Durch eine Erhöhung des Drucks auf 110 bar und eine Erhöhung der Temperatur auf 130 °C kann die Ausbeute auf 73% erhöht werden (SCHEMA 28).

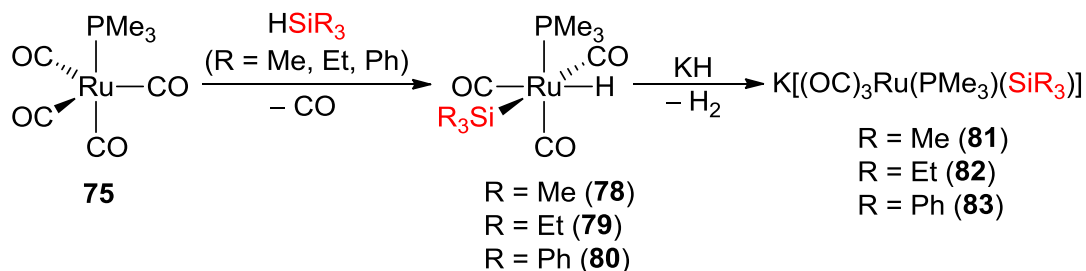


SCHEMA 28: Optimierte Synthese von $[(\text{OC})_4\text{Ru}(\text{PMe}_3)]$ (**75**).

1.2.3 Darstellung der anionischen Rutheniumkomplexe

Die Synthese der anionischen Rutheniumverbindungen verläuft analog zu dem in Kapitel 1.1.3 und 1.1.4 beschriebenen Ansatz für die Osmiumspezies **64-66** nach Literaturvorschriften.^[137] Die Umsetzung von **75** mit einem Überschuss verschiedener Silane HSiR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) unter photolytischen Bedingungen bei -30 °C liefert nach Aufarbeitung jeweils ein gelbes Öl. Eine NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt neben schwachen Signalen für Nebenprodukte jeweils ein neues Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{P}} = -20.6$ (**78**), -20.5 (**79**), -19.4 (**80**) ppm), welches im Vergleich zu **75** ($\delta_{\text{P}} = -2.3$ ppm) zu hohem Feld verschoben ist. Weiterhin wird die Bildung der jeweiligen Silylkomplexe durch das charakteristische ^1H -NMR-Signal des Hydridliganden bei $\delta_{\text{H}} \sim -7$ ppm bestätigt. Da die Verbindungen $[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{SiR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**78**), Et (**79**), Ph (**80**)) nicht isolierbar sind, werden diese ohne weitere Reinigung mit einem Überschuss KH versetzt, was zu einer heftigen Gasentwicklung führt (H_2). Hierdurch können nach Aufarbeitung die anionischen Komplexe $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)(\text{SiR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**81**), Et (**82**), Ph (**83**)) als hellbraune Feststoffe in Ausbeuten von 55% (**81**), 70% (**82**) und 67% (**83**) isoliert werden (SCHEMA 29). Aufgrund der Labilität der Komplexe können diese lediglich NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Hierbei zeigen die jeweiligen ^{31}P -NMR-Spektren Signale bei $\delta_{\text{P}} = -7.5$ ppm (**81**), $\delta_{\text{P}} = -6.8$ ppm (**82**) und $\delta_{\text{P}} = -5.6$ ppm (**83**) während im ^1H -NMR-Spektrum

jeweils Signale für den PMe_3 -Substituenten (**81-83**) sowie den Silylliganden (SiMe_3 (**81**), SiEt_3 (**82**), SiPh_3 (**83**)) zu beobachten sind.



SCHEMA 29: Darstellung der anionischen Rutheniumkomplexe **81-83**.

1.2.4 Reaktivität der anionischen Rutheniumverbindungen gegenüber Dihalogenboranen

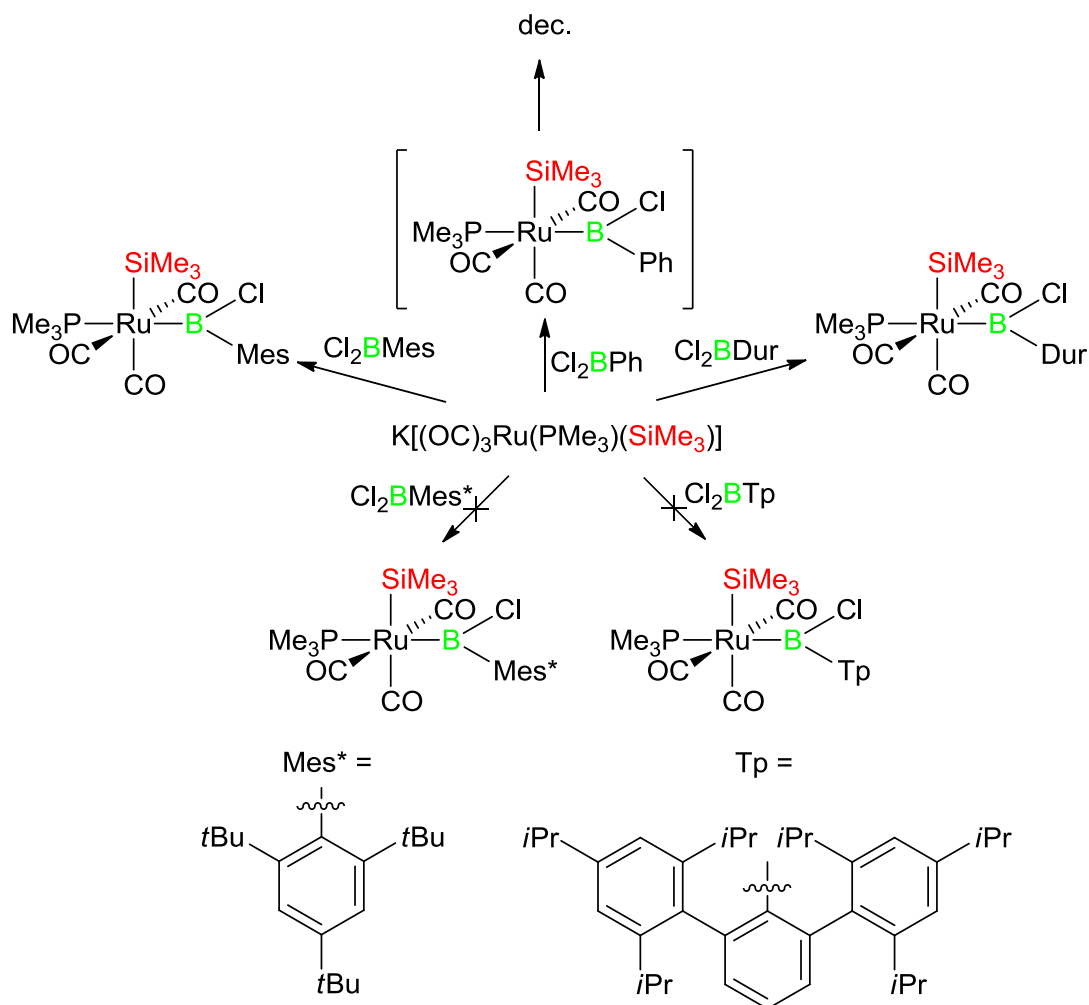
Im Folgenden wird die Reaktivität der anionischen Rutheniumverbindungen **81-83** gegenüber Dihalogenboranen des Typs X_2BR untersucht. Hierbei ist vor allem der Einfluss der borgebundenen Substituenten (**1.2.4.1**), der Einfluss des borgebundenen Halogenids (**1.2.4.2**) und der sterische Einfluss des Silylsubstituenten (**1.2.4.3**) auf den Ausgang der Reaktion von Interesse.

1.2.4.1 Untersuchungen zum sterischen Einfluss des borgebundenen Substituenten

Um den sterischen Einfluss der borgebundenen Arylsubstituenten auf die Salzeliminierungsreaktion zwischen **81** und Cl_2BR ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Dur}, \text{Mes}, \text{Mes}^*, \text{Tp}$) zu untersuchen, wurde zunächst $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)(\text{SiMe}_3)]$ (**81**) mit Cl_2BPh umgesetzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt ein neues breites Signal bei $\delta_{\text{B}} = 111$, welches jedoch nach zwei Stunden nicht mehr detektiert werden kann. Somit findet vermutlich zunächst die Salzeliminierungsreaktion zum Borylkomplex statt, wobei dessen kinetische Stabilität aufgrund des kleinen Phenylsubstituenten relativ gering ist, was zu einer raschen Zersetzung führt. Die Umsetzungen von **81** mit Cl_2BDur bzw. Cl_2BMes führen jeweils zur Bildung eines neuen ^{11}B -NMR-Signals bei $\delta_{\text{B}} = 111$ ppm, welches auch über einen Zeitraum von 16 h stabil ist. Dies deutet darauf hin, dass eine Salzeliminierungsreaktion stattfindet, die Reaktion jedoch an dieser Stufe stehen bleibt, wobei die resultierenden Borylkomplexe eine gewisse Stabilität aufweisen. Im Gegensatz dazu führen die Umsetzungen von **81** mit den Mes^* - bzw. Tp -substituierten Boranen zu keinerlei Reaktion. Offensichtlich sind diese Arylsubstituenten sterisch zu anspruchsvoll, um eine Salzeliminierungsreaktion mit dem anionischen Rutheniumkomplex **81** einzugehen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

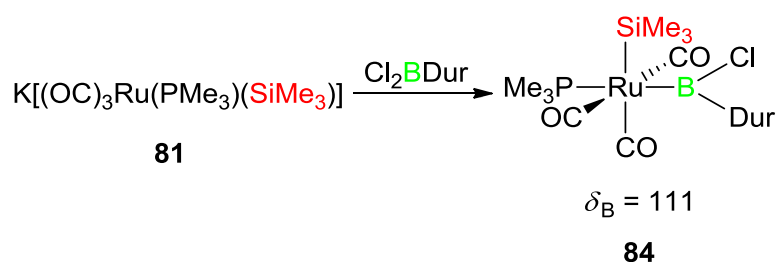
Zusammenfassend lässt sich anmerken, dass der Phenylligand keine ausreichende kinetische Stabilität für die Borylkomplexe liefert während die überfrachteten Mes*- und Tp-Reste die Bildung der entsprechenden Borylkomplexe vollständig unterbinden. Lediglich die Mes- und Dur-Substituenten scheinen eine ausgewogene Balance zwischen notwendiger kinetischer Stabilisierung der Borylkomplexe und der Möglichkeit zur Salzeliminierungsreaktion aufzuweisen (SCHEMA 30). Basierend auf diesen Ergebnissen werden die folgenden Untersuchungen mit X₂BDur (X = Cl, Br) durchgeführt.



SCHEMA 30: Untersuchungen zum sterischen Einfluss des Arylsubstituenten am Borzentrum.

1.2.4.2 Untersuchungen zum Einfluss des Halogensubstituenten in X₂BDur

Bevor der Einfluss des Halogensubstituenten in X₂BDur auf die Reaktivität von **81** untersucht wird, wird zunächst die Umsetzung von **81** mit Cl₂BDur im Detail beleuchtet. Im Verlauf der Reaktion werden neben einem neuen ¹¹B-NMR-Signal bei δ_B = 111 ppm auch mehrere neue Resonanzen im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet, wobei sowohl schwache Signale für Nebenprodukte, als auch zwei neue Signale bei δ_P = -25.5, -29.6 ppm detektiert werden. Durch Kristallisation kann hierbei der Rutheniumborylkomplex **84** in Form von gelben Kristallen mit einer Ausbeute von 18% erhalten werden (SCHEMA 31).



SCHEMA 31: Darstellung des Rutheniumborylkomplexes **84**.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **84** in Lösung lässt ein ähnliches Phänomen wie bei den analogen Osmiumverbindungen **67** und **68** erkennen, wobei das ¹H-NMR-Spektrum zwei Signalsätze für die Duryl-, PMe₃-, und SiMe₃-Substituenten zeigt, was auf das Vorliegen von zwei verschiedenen Konfigurationsisomeren in Lösung hinweist. Im ³¹P-NMR-Spektrum sind dementsprechend zwei Signale zu beobachten (δ_P = -25.5, -29.6) während im ¹¹B-NMR-Spektrum ein breites Signal bei δ_B = 111 ppm detektiert wird. Die Integration der Signale im ¹H-NMR-Spektrum liefert hierbei ein Isomerenverhältnis von 1 : 1.8. Eine Zuordnung der Signalsätze zu spezifischen Isomeren ist hierdurch jedoch nicht möglich. MAS-NMR-spektroskopische Studien an **84** zeigen ebenfalls zwei Signale im ³¹P-NMR-Spektrum (δ_P = -28.8, -30.9 ppm) sowie ein Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei δ_B = 110 ppm und deuten somit auch auf das Vorliegen von zwei Isomeren im Festkörper hin. Bekräftigt wird dies durch eine Elementaranalyse (ber. C 44.41, H 6.08; gef. C 44.79, H 6.06). Durch VT-NMR-Untersuchungen an **84** im Bereich von -60 °C bis 60 °C in 20 °C-Schritten (ABBILDUNG 10) kann keine bevorzugte Bildung eines Isomers beobachtet werden, wobei bereits ab 40 °C die unselektive Zersetzung von **84** einsetzt. Eine Identifizierung der gebildeten Konstitutionsisomere ist somit nicht möglich.

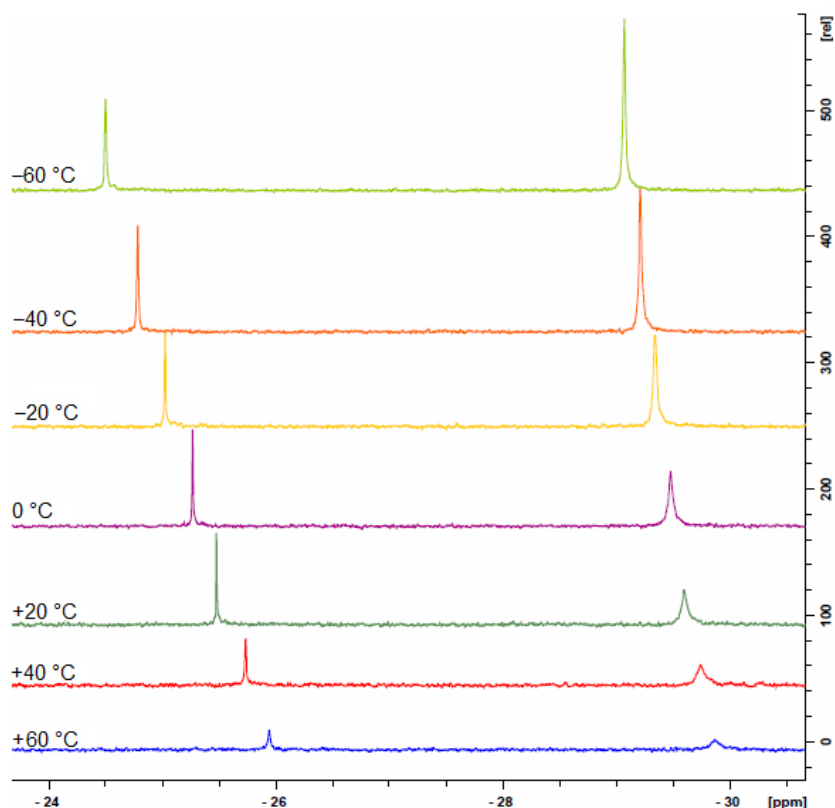


ABBILDUNG 10: VT-NMR-Studien an **84**: ^{31}P -NMR-Spektren.

Eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt die Bildung des Borylkomplexes **84** (ABBILDUNG 11). Diese zeigt das Isomer mit einer zum Borylliganden *trans*-ständigen PMe_3 -Gruppe (P-Ru-B $172.08(6)^\circ$), sowie einer *cis*-ständigen SiMe_3 -Gruppe (Si-Ru-B $91.00(5)^\circ$). Die Ru-B -Bindung liegt mit $2.137(2)$ Å im erwarteten Bereich für Rutheniumborylkomplexe und ist damit nur geringfügig kürzer als die der Osmiumborylkomplexe **67** ($2.158(5)$ Å) und **68** ($2.148(8)$ Å) sowie von $[\text{CpRu}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{NCy}_2)\text{Cl}\}]$ ($2.141(2)$ Å).^[111] Das IR-Spektrum von **84** im Festkörper zeigt Banden im typischen Bereich für CO-Streckschwingungen bei $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1973, 1995, 2058 \text{ cm}^{-1}$ welche demnach in der gleichen Größenordnung liegen wie die Banden der Osmiumborylkomplexe **67** und **68**.

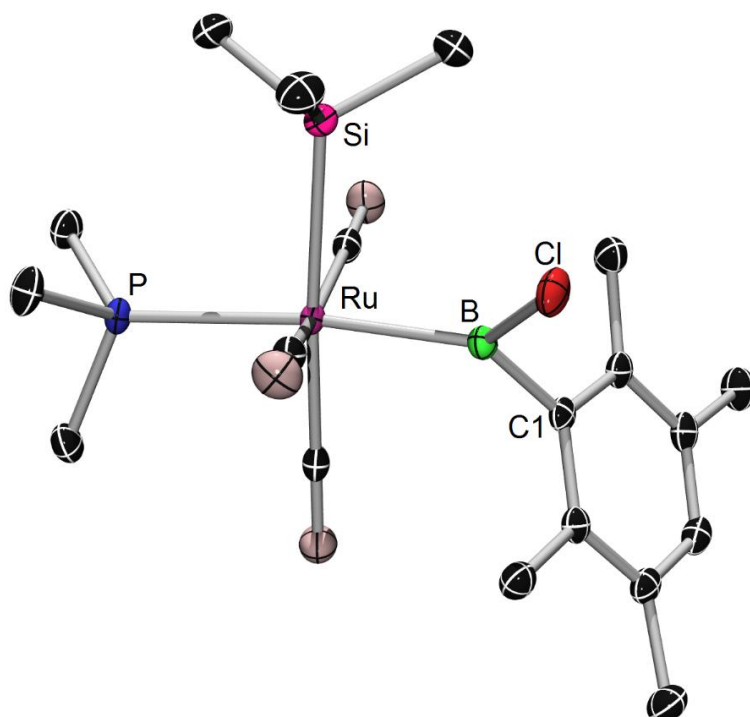
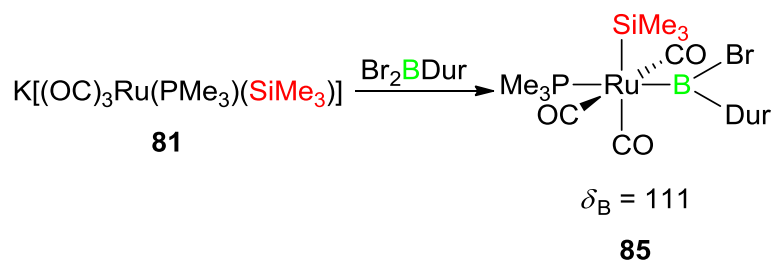


ABBILDUNG 11: Molekülstruktur von **84** im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru–B 2.137(2), Ru–P 2.44323(6), Ru–Si 2.5343(6), B–Cl 1.814(2), B–C1 1.583(3); Si–Ru–P 94.37(2), P–Ru–B 172.08(6), Si–Ru–B 91.00(5), Ru–B–Cl 121.7(1), Ru–B–C1 127.5(1), Cl–B–C1 110.2(1).

Zur Untersuchung des Einflusses des Halogensubstituenten in X_2BDur auf den Ausgang dieser Reaktion wird Br_2BDur mit **81** umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion zeigt bereits nach zwei Stunden drei neue Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta_B = 101, 111, 131$ ppm, wobei das Signal bei $\delta_B = 111$ ppm dem Borylkomplex $[(OC)_3Ru\{B(Br)Dur\}(PMe_3)(SiMe_3)]$ (**85**) zuzuordnen ist (vgl. **84**: $\delta_B = 111$ ppm).



SCHEMA 32: Darstellung des Rutheniumborylkomplexes **85**.

Kristallisation bei -30 °C liefert gelbe Kristalle mit einer Ausbeute von 23%, deren NMR-Spektren erneut auf die Existenz von zwei unterschiedlichen Isomeren des Borylkomplexes **85** in Lösung hindeuten ($\delta_{\text{B}} = 111\text{ ppm}$, $\delta_{\text{P}} = -26.4, -29.4\text{ ppm}$). Durch Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum kann ein Isomerenverhältnis von 1 : 1.7 festgestellt werden, wobei die Zuordnung der Signalsätze zu spezifischen Isomeren nicht möglich ist. Aufgrund der Labilität von **85** können weder VT-NMR-Untersuchungen noch MAS-NMR-Messungen durchgeführt werden. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt die Konstitution des Borylkomplexes **85** (ABBILDUNG 12). Der Ru–B-Abstand von **85** befindet sich mit $2.132(2)\text{ Å}$ ebenfalls im Bereich einer Ru–B-Einfachbindung, analog zu den Ergebnissen für **84** ($2.137(2)\text{ Å}$). Die Bindungswinkel (P–Ru–B $173.93(6)^\circ$, Si–Ru–B $92.13(5)^\circ$) bestätigen die zum Borylliganden *trans*-ständige PMe_3 -Gruppe sowie den *cis*-ständigen SiMe_3 -Substituenten. Im IR-Spektrum von **85** ($\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1979, 1997, 2061\text{ cm}^{-1}$) befinden sich die Banden für CO-Streckschwingungen in der gleichen Größenordnung wie in **84** ($\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1973, 1995, 2058\text{ cm}^{-1}$).

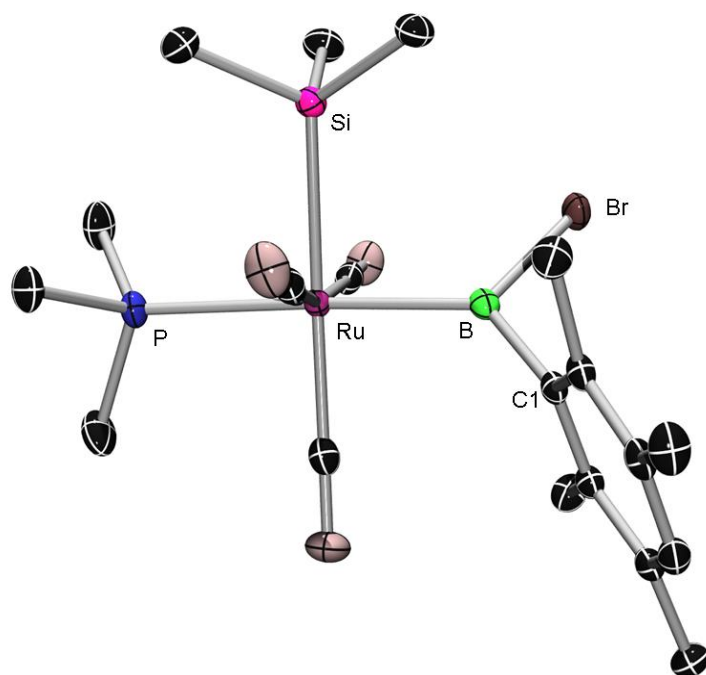
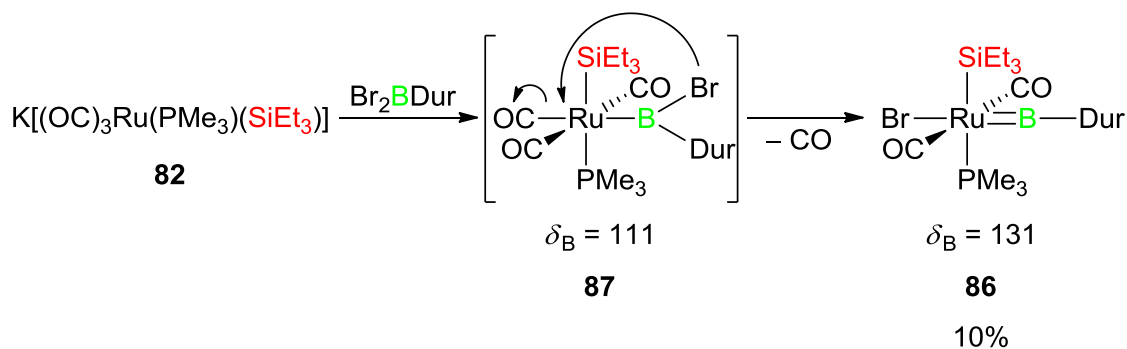


ABBILDUNG 12: Molekülstruktur von **85** im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru–B $2.132(2)$, Ru–P $2.433(5)$, Ru–Si $2.525(5)$, B–Br $2.007(2)$, B–C1 $1.578(3)$; P–Ru–B $173.93(6)$, Si–Ru–P $90.68(2)$, Si–Ru–B $92.13(5)$, Ru–B–Br $122.81(10)$, Ru–B–C1 $127.38(13)$, Br–B–C1 $109.40(13)$.

1.2.4.3 Untersuchungen zum sterischen Einfluss des Silylliganden

Die Ergebnisse der Reaktivitätsstudien zur Umsetzung von **81** mit Br₂BDur deuten darauf hin, dass die Reaktion nicht vollständig auf der Stufe des Borylkomplexes **85** stehen bleibt. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Natur des anionischen Rutheniumkomplexes **81** durch Einbau verschiedener Silylliganden variiert, um ggf. die Isolierung weiterer Spezies zu ermöglichen.

Die Umsetzungen von K[(OC)₃Ru(PMe₃)(SiEt₃)] (**82**) bzw. K[(OC)₃Ru(PMe₃)(SiPh₃)] (**83**) mit Cl₂BDur sowie von **83** mit Br₂BDur liefern jeweils nur eine neue borhaltige Spezies mit einem Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei δ_B = 111 ppm, welches den Borylkomplexen [(OC)₃Ru{B(Cl)Dur}(PMe₃)(SiEt₃)] und [(OC)₃Ru{B(Cl)Dur}(PMe₃)(SiPh₃)] bzw. [(OC)₃Ru{B(Br)Dur}(PMe₃)(SiPh₃)] zuzuordnen ist. Die Isolierung und vollständige Charakterisierung dieser Spezies gelingt jedoch weder durch Kristallisation noch durch Sublimation. Die Reaktion von **82** mit Br₂BDur zeigt analog zur Umsetzung mit **81** (1.2.4.2) drei Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum bei δ_B = 101, 111, 131 ppm. Durch Kristallisation bei –30 °C kann hier jedoch der Borylenkomplex **86** in Form von gelben Kristallen erhalten werden (Ausbeute: 10%), welcher jeweils ein Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum (δ_B = 131 ppm) und im ³¹P-NMR-Spektrum (δ_P = –27.6 ppm) zeigt. Im ¹H-NMR-Spektrum ist zudem nur ein Signalsatz für jeden Liganden (Dur, PMe₃, SiEt₃) zu beobachten. Das im Vergleich zu den Borylkomplexen **84** und **85** deutlich zu tiefem Feld verschobene ¹¹B-NMR-Signal liegt bereits im Bereich von zweifach-koodinierten Übergangsmetallborylenkomplexen. Die Zusammensetzung von **86** wird weiterhin durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt (ABBILDUNG 13). Das IR-Spektrum zeigt eine Bande im typischen Bereich von CO-Streckschwingungen bei ν(C≡O) = 1995 cm⁻¹.



SCHEMA 33: Darstellung des Rutheniumborylenkomplexes **86**.

Die Beobachtung des Reaktionsverlaufs durch NMR-Spektroskopie zeigt nach 10 min ausschließlich die Bildung des Borylkomplexes **87** ($\delta_B = 111$ ppm) an, nachfolgend wird jedoch keine vollständige Umlagerung zu **86** ($\delta_B = 131$ ppm) detektiert, sondern es ist auch die Bildung eines weiteren Produkts ($\delta_B = 101$ ppm) zu erkennen. Nach 16 h sind keine Signale mehr bei $\delta_B = 111$ und 131 ppm zu beobachten, was auf eine rasche Zersetzung von **86** und **87** hindeutet. Die Entstehung des Borylenkomplexes **86** ist hierbei auf eine Halogenwanderung unter CO-Abspaltung zurückzuführen (SCHEMA 33). Dies ist besonders bemerkenswert, da diese Reaktion unter Standardbedingungen und ohne photolytische Bedingungen oder Zusatz einer Lewis-Base stattfindet, was bisher in dieser Form noch nicht beobachtet wurde.

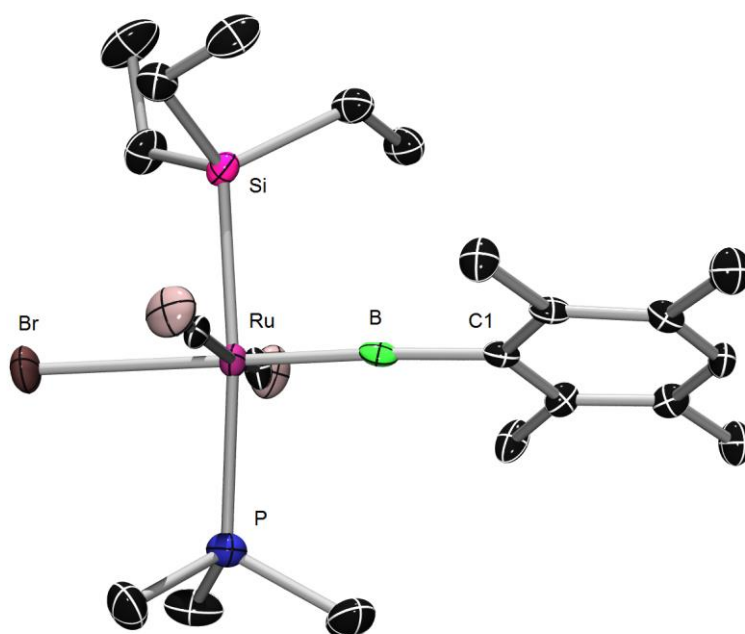


ABBILDUNG 13: Molekülstruktur von **86** im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru–B 1.855(6), B–C1 1.543(8), Ru–P 2.396(2), Ru–Si 2.495(2), Ru–Br 2.669(7); Ru–B–C1 177.1(4), B–Ru–Br 178.4(2), B–Ru–P 93.6(2), B–Ru–Si 92.0(2).

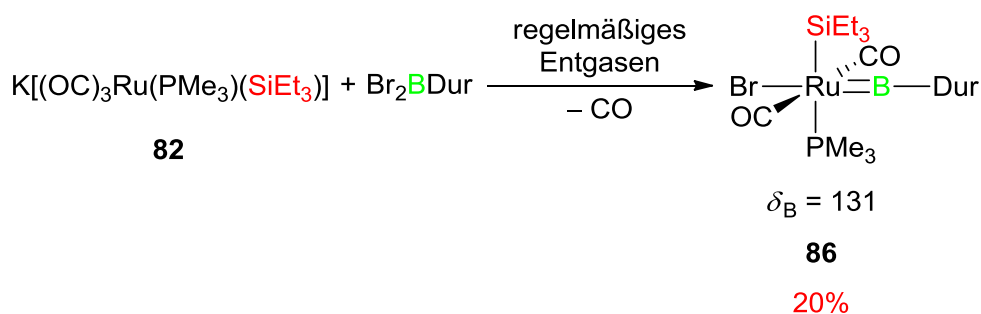
Der Bromsubstituent in **86** befindet sich in *trans*-Stellung zum Borylenliganden (B–Ru–Br 178.4(2)°), wohingegen die PMe₃- (B–Ru–P 93.6(2)°) und SiEt₃-Gruppe (B–Ru–Si 92.0(2)°) in *cis*-Stellung hierzu stehen. Der Ru–B–C1-Bindungswinkel (177.1(4)°) bestätigt die lineare

zweifach-Koordination des Borylenliganden. Die Ru=B-Bindung in **86** ist mit 1.855(6) Å erwartungsgemäß deutlich kürzer als die der Rutheniumborylkomplexe **84** (2.137(2) Å) und **85** (2.132(2) Å) und entspricht somit einer Ru=B-Doppelbindung. Auch im Vergleich mit dem Borylenkomplex [(OC)₅Cr←Ru(CO)₂(PMe₃)₂{BN(SiMe₃)₂}] (**71**) (Ru=B = 1.949(5) Å)^[139] ist die M=B-Bindung in **86** deutlich kürzer, was vermutlich auf die unterschiedliche Natur des borgebundenen Substituenten (Amino bzw. Aryl) zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu weist [RuHCl(BMes)(PCy₃)₂] (**70**) eine noch kürzere Ru=B-Bindungslänge (1.780(4) Å) auf,^[140] was vermutlich mit der geringeren Koordinationszahl in **70** zusammenhängt. Hierdurch besitzt das Metallzentrum von **70** eine größere Elektronendichte für die π-Rückbindung zum Borylenliganden, wodurch die M–B-Bindungsordnung erhöht wird.

1.2.4.4 Der Einfluss von Kohlenmonoxid auf die Umsetzung von anionischen Rutheniumverbindungen mit Br₂BDur

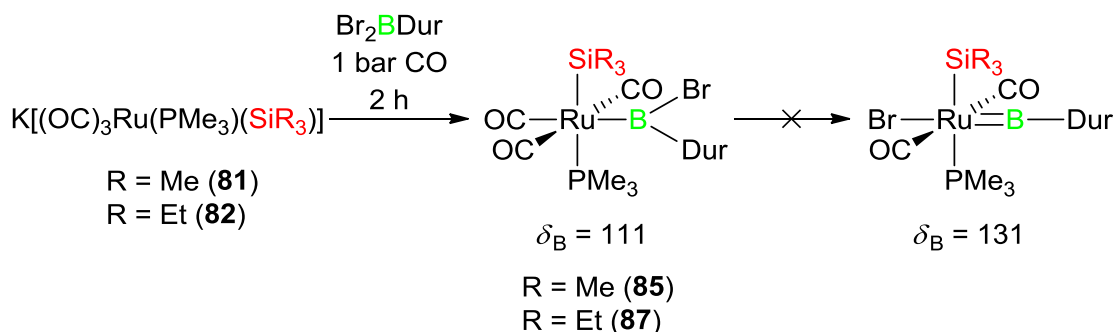
Die Darstellung des Borylenkomplexes [(OC)₂Ru(=BDur)(Br)(PMe₃)(SiEt₃)] (**86**) ist mit der Abspaltung eines Äquivalents CO verbunden. Da die Umsetzung jedoch nicht selektiv in Richtung des Borylenkomplexes verläuft, wird untersucht, ob sich die Reaktion durch Anlegen einer CO-Atmosphäre bzw. durch ständiges Entfernen des CO aus der Reaktionsmischung beeinflussen lässt.

Hierfür wird zunächst die Reaktionsmischung der Umsetzung von K[(OC)₃Ru(PMe₃)(SiEt₃)] (**82**) und Br₂BDur in Hexan von Beginn an alle 10 min entgast (10⁻³ mbar) und mit Argon befüllt (**SCHEMA 34**). NMR-spektroskopische Studien deuten hierbei auf eine bevorzugte Bildung von **86** (δ_B = 131) hin, wobei jedoch die Bildung der anderen Produkte nicht vollständig unterdrückt werden kann. Die Ausbeute an **86** kann auf diese Weise von 10% auf 20% erhöht werden. Die relativ niedrigen Ausbeuten beruhen vermutlich auf der Labilität von **86** in Lösung. Eine Verringerung der Reaktionstemperatur führt indes zu keiner weiteren Ausbeutesteigerung.



SCHEMA 34: Optimierung der Synthese von **86** durch regelmäßiges Entfernen des CO aus der Reaktionsmischung.

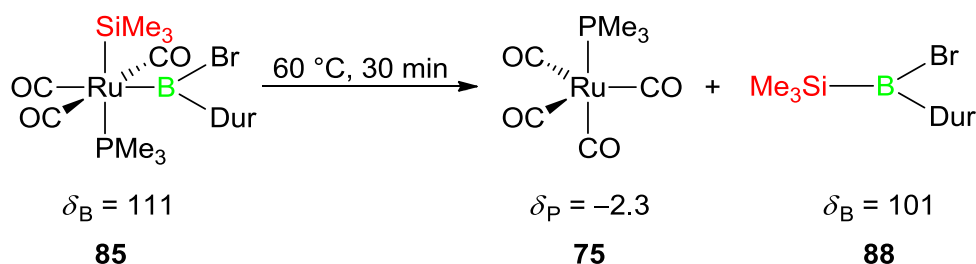
Nachfolgend wird auch untersucht, ob und wie sich eine Reaktionsführung unter einer CO-Atmosphäre auf die Umsetzung auswirkt. Hierzu wird das Reaktionsgemisch gleich zu Beginn entgast und unter CO gesetzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum belegt, dass die Bildung des Borylenkomplexes **86** vollständig unterdrückt wird und stattdessen lediglich der Borylkomplex **87** gebildet wird (**SCHEMA 35**). Da dieser nicht isolierbar ist, wird die Reaktion auch mit dem anionischen Komplex **81** durchgeführt, was zu einer Erhöhung der Ausbeute an **85** von 23% auf 34% führt.



SCHEMA 35: Umsetzung von **81** bzw. **82** mit Br_2BDur unter CO-Atmosphäre.

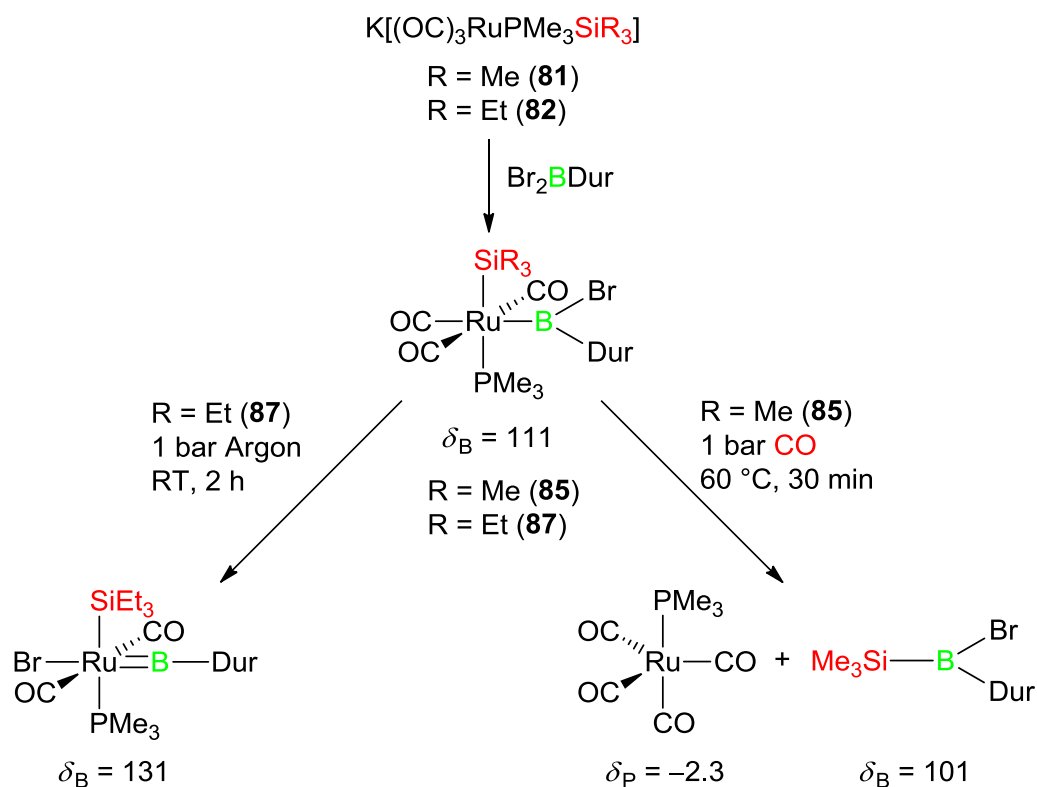
Innerhalb von 16 Stunden wird **85** nahezu quantitativ in ein weiteres borhaltiges Produkt mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta_{\text{B}} = 101$ ppm überführt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind zu diesem Zeitpunkt neben nicht näher charakterisierten Nebenprodukten auch $[(\text{OC})_3\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2]$ (**74**) und $[(\text{OC})_4\text{Ru}(\text{PMe}_3)]$ (**75**) zu erkennen. Da deren Entstehung zwingend mit einer Eliminierungsreaktion einhergeht, wird eine Lösung von **85** entgast, unter CO-Atmosphäre gesetzt und für 30 Minuten auf 60°C erhitzt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist nun ein vollständiger Umsatz von **85** ($\delta_{\text{B}} = 111$ ppm) zu dem Produkt bei $\delta_{\text{B}} = 101$ ppm zu erkennen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum

zeigt als Hauptprodukt den Rutheniumkomplex $[(OC)_4Ru(PMe_3)]$ (**75**, $\delta_P = -2.3$ ppm) und $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**74**, $\delta_P = 1.7$ ppm) als Nebenprodukt, sowie geringe Mengen an nicht näher charakterisiertem Produkt. Die Isolierung des borhaltigen Hauptproduktes gelingt nicht, weshalb nur die Bildung von **75** als phosphorhaltiges Hauptprodukt als indirekter Beweis für die Abspaltung von $Me_3SiB(Br)(Dur)$ (**88**) durch eine α -Eliminierung dienen kann (SCHEMA 36). Die Eliminierungsreaktion ist intermediär mit der Bildung des Metallfragments „ $(OC)_3Ru(PMe_3)$ “ verbunden, welches unter CO-Atmosphäre hauptsächlich zu $[(OC)_4Ru(PMe_3)]$ (**75**) reagiert. Untermuert wird diese Vermutung durch die ^{11}B -NMR-Verschiebung vergleichbarer literaturbekannter Silylborane wie $Ph_3SiBMes_2$ ($\delta_B = 101$ ppm).^[144] Durch eine GC-MS-Messung der Reaktionsmischung kann **88** nicht detektiert werden, jedoch deuten die Ergebnisse auf die Existenz von $Me_3SiB(Dur)(OH)$ ($m/z = 234 [M^+]$) hin, welches vermutlich durch Hydrolyse von **88** während der Messung entsteht.



SCHEMA 36: α -Eliminierung des Silylborans **88** unter thermischen Bedingungen.

Die Reaktivitätsstudien zeigen demnach, dass die Umsetzung von **81** und **82** mit Br_2BDur stark von den Reaktionsbedingungen abhängt und durch Variation der Parameter eine Bevorzugung der 1,2-Halogenwanderung unter Bildung des Borylenkomplexes **86** bzw. der α -Eliminierung des Silylborans $Me_3SiB(Br)(Dur)$ (**88**) erreicht werden kann (SCHEMA 37).

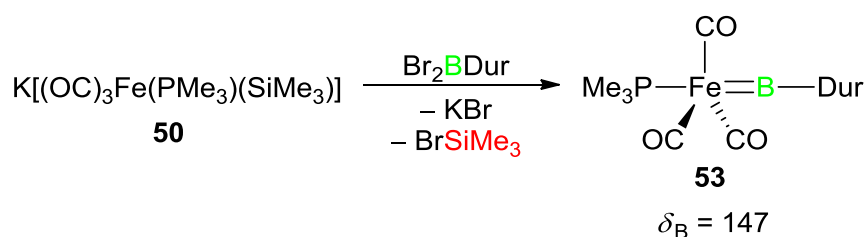


SCHEMA 37: Übersicht über die Reaktivität von **81** und **82** gegenüber Br_2BDur .

1.3 Untersuchungen zur Reaktivität von anionischen Eisenverbindungen

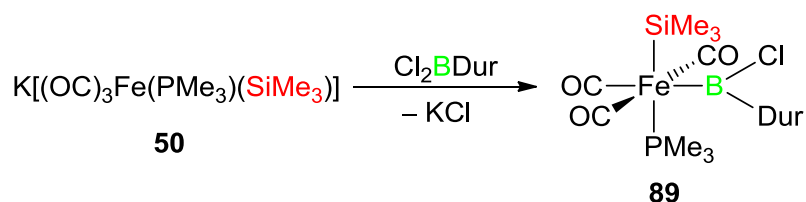
1.3.1 Literaturbekannte neutrale terminale Eisenborylenkomplexe

Für terminale Borylenkomplexe des Eisens sind überwiegend kationische Vertreter in der Literatur beschrieben.^[38, 111] Der Einzige bislang bekannte, neutrale terminale Eisenborylenkomplex ist $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{=BDur})(\text{PMe}_3)]$ (**53**), welcher durch Umsetzung von $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{SiMe}_3)]$ (**50**) mit Br_2BDur und anschließender Eliminierung von BrSiMe_3 entsteht (**SCHEMA 38**).



SCHEMA 38: Einziger literaturbekannter neutraler terminaler Eisenborylenkomplex (**53**).

Auch bei der Reaktion von $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{SiMe}_3)]$ (**50**) mit Cl_2BDur wird eine Salzeliminierung zu $[(\text{OC})_3\text{Fe}\{\text{B}(\text{Cl})\text{Dur}\}(\text{PMe}_3)(\text{SiMe}_3)]$ (**89**) beobachtet, wobei jedoch keine Eliminierung von ClSiMe_3 nachfolgt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen in **1.1.5** und **1.2.4.2** findet hier keine Isomerisierung in Lösung statt (**SCHEMA 39**).^[145]

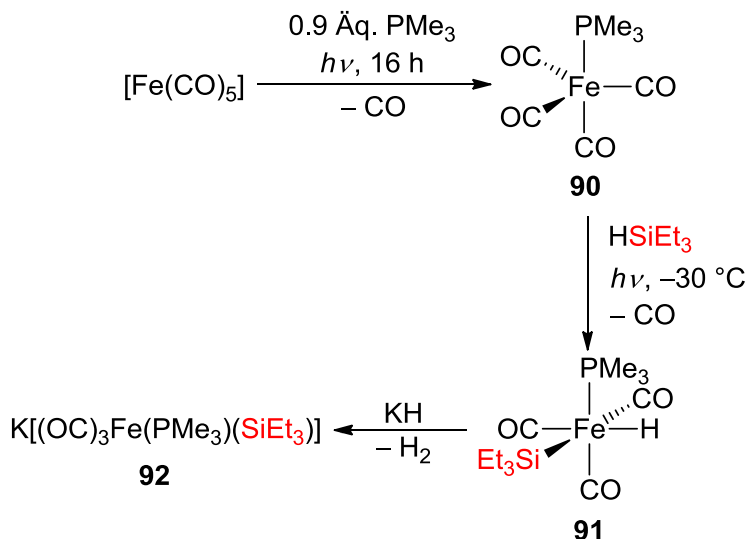


SCHEMA 39: Darstellung des Eisenborylkomplexes **89**.

1.3.2 Darstellung von $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{SiEt}_3)]$ (**92**)

Die Ausgangsverbindung zur Synthese von $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{SiEt}_3)(\text{PMe}_3)]$ (**92**), der Eisenkomplex $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\text{PMe}_3)]$ (**90**), wird in Anlehnung an Literaturvorschriften synthetisiert.^[146] Im Gegensatz zu den vorangegangenen Synthesen der Ruthenium- und Osmiumanaloge ist hier kein hoher CO-Druck notwendig, **90** wird vielmehr durch Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ im leichten Überschuss mit PMe_3 unter photolytischen Bedingungen erhalten, wobei nicht umgesetztes $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ destillativ aus der Reaktionsmischung zurückgewonnen werden kann. Nach Sublimation wird **90** als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 90% isoliert. Das ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta_{\text{P}} = 33.6$ ppm und ein ^1H -NMR-Signal bei $\delta_{\text{H}} = 0.83$ ppm bestätigen die Bildung von **90**. Die Synthese von $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{SiEt}_3)]$ (**92**) verläuft abermals analog zu der in Kapitel **1.1.3** und **1.1.4** beschriebenen Synthesevorschrift für die entsprechenden Osmiumverbindungen **64-66** nach Literaturvorschriften.^[137] Hierfür wird **90** mit einem Überschuss HSiEt_3 unter photolytischen Bedingungen bei -30 °C unter Abspaltung eines CO-Liganden umgesetzt, wobei nach Aufarbeitung ein gelbes Öl erhalten wird. Der Silylkomplex $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{SiEt}_3)]$ (**91**) kann zwar nicht isoliert werden, das im Vergleich zu **90** ($\delta_{\text{P}} = 33.6$ ppm) deutlich zu höherem Feld verschobene ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta_{\text{P}} = 12.0$ ppm sowie das charakteristische Signal des Hydridliganden im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{H}} = -10.3$ ppm) belegen hierbei jedoch die Bildung von **91**. Das erhaltene Produktgemisch wird ohne weitere Reinigung umgesetzt, da sich mögliche Nebenprodukte auf der nächsten Stufe ohnehin leicht abtrennen lassen. Hierfür wird **91** mit einem Überschuss KH versetzt, was in einer starken Gasentwicklung (H_2) resultiert, wobei nach Aufarbeitung die anionische Verbindung $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{SiEt}_3)]$ (**92**) in Form eines hellbraunen Feststoffs mit einer Ausbeute von 65% isoliert werden kann (**Schema 40**). Aufgrund

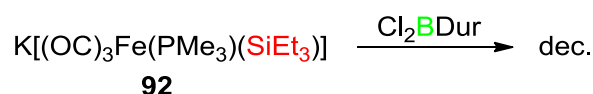
der Labilität der Verbindung kann diese lediglich NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Hierfür sind im ^1H -NMR-Spektrum die Signale für den PMe_3 - und den SiEt_3 -Liganden zu beobachten während im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 32.3$ ppm detektiert wird.



SCHEMA 40: Darstellung des anionischen Eisenkomplexes **92**.

1.3.3 Reaktivität von **92** gegenüber Dihalogenboranen

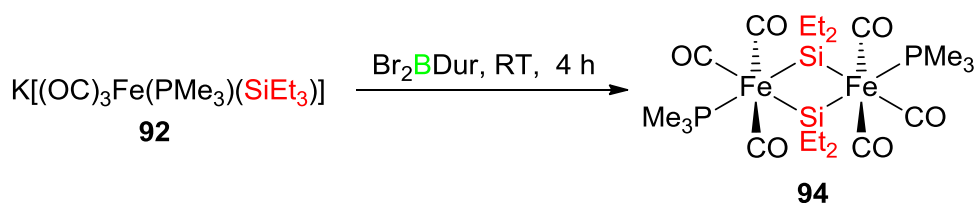
Im Folgenden wird die Reaktivität des anionischen Eisenkomplexes **92** gegenüber Dihalogenboranen X_2BDur ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) untersucht. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der analogen Ruthenium- (**82**) und Osmiumspezies (**65**) führt die Umsetzung von **92** mit Cl_2BDur laut NMR-Spektroskopie nicht zur Salzeliminierung und Bildung des Borylkomplexes, sondern ist ausschließlich mit der Zersetzung der Reaktionspartner verbunden (**SCHEMA 41**).



SCHEMA 41: Umsetzung von **92** mit Cl_2BDur .

Die Umsetzung von **92** mit Br_2BDur führt indes zur Salzeliminierung und Generierung von $[(\text{OC})_3\text{Fe}\{\text{B}(\text{Br})\text{Dur}\}(\text{PMe}_3)(\text{SiEt}_3)]$ (**93**), welches NMR-spektroskopisch in Lösung zwar nachweisbar ist ($\delta_{\text{B}} = 114$ ppm), jedoch nicht isoliert werden kann. Stattdessen reagiert **93** innerhalb von sechs Stunden quantitativ zu einer neuen borhaltigen Spezies mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta_{\text{B}} = 81$ ppm weiter. Die chemische Verschiebung dieses Produkts lässt die Bildung

eines terminalen Borylenkomplexes als unwahrscheinlich erscheinen. Kristallisation aus Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert einen gelben, kristallinen Feststoff, welcher auch für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet ist. Diese offenbart den zweikernigen Bis(silylen)komplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-SiEt}_2)_2]$ (**94**) als Hauptprodukt dieser Umsetzung mit einer Ausbeute von 25% (SCHEMA 42, ABBILDUNG 14).



SCHEMA 42: Darstellung des Bis(silylen)komplexes **94**.

Dieser Befund steht auch im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten von **94** in Lösung. Neben den ^{31}P -NMR- und ^{29}Si -NMR-Signalen bei $\delta_{\text{P}} = 9.6\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{Si}} = 29.8\text{ ppm}$ weist **94** im ^{11}B -NMR-Spektrum erwartungsgemäß kein Signal auf. Bemerkenswert an dieser Transformation ist, dass die verbrückenden Silylensubstituenten nur noch zwei Alkylgruppen tragen. Im IR-Spektrum von **94** werden Banden im typischen Bereich für CO-Streckschwingungen beobachtet ($\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1913, 1975\text{ cm}^{-1}$), welche im Vergleich zur literaturbekannten Verbindung $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SiMe}_2)_2]$ ($\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1975, 2000, 2020, 2068\text{ cm}^{-1}$)^[147] bei geringeren Wellenzahlen liegen, was vermutlich auf die PMe_3 -Liganden in **94** zurückzuführen ist, welche die Elektronendichte am Eisenzentrum erhöhen. Dadurch wird die π -Rückbindung zu den CO-Liganden verstärkt, was sowohl die Verringerung der CO-Bindungsordnung als auch die Verschiebung der Banden im IR-Spektrum zu niedrigeren Wellenzahlen zur Folge hat.

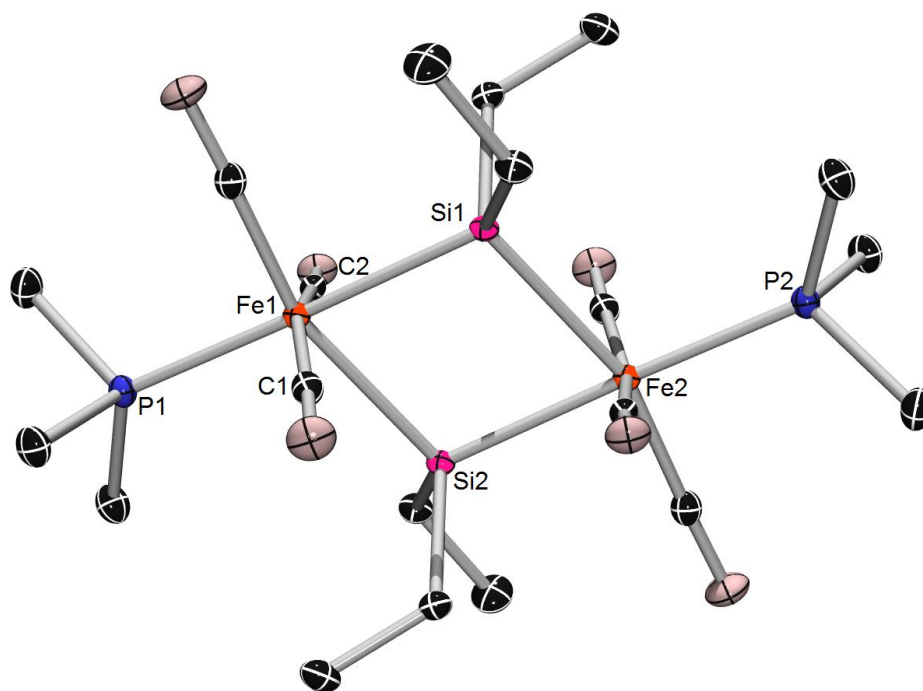


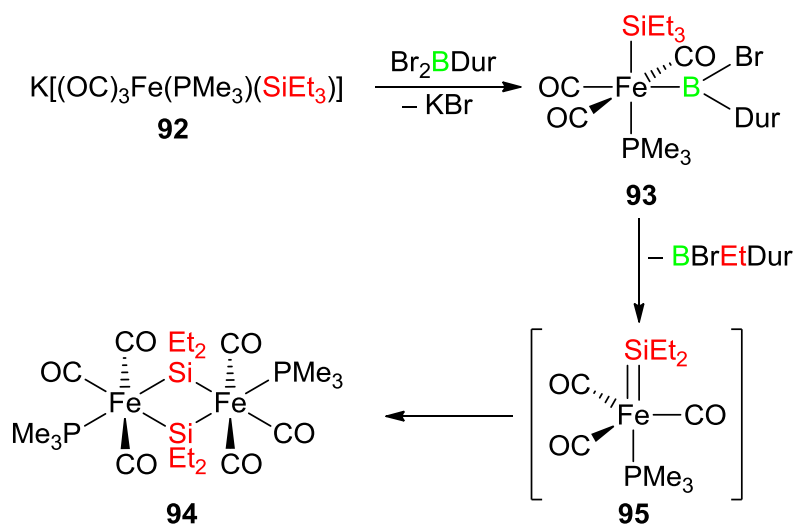
ABBILDUNG 14: Molekülstruktur von **94** im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1–Fe2 3.8758(6), Fe1–Si1 2.3998(5), Fe1–Si2 2.4506(6), Fe1–P1 2.2385(5), Si1–Si2 2.9019(2); C1–Fe1–C2 161.22(8), Si1–Fe1–P1 178.07(2), Fe1–Si1–Fe2 106.36(2).

Die Fe–Fe- (3.8758(6) Å) und die Si–Si-Bindungen (2.9019(6) Å) sind in **94** größer als in verwandten Eisenbis(silylen)komplexen ($[\text{Fe}(\mu\text{-SiMe}_2)(\text{CO})_4]_2$: Fe–Fe (3.853(3) Å, Si–Si 2.866(5) Å)^[148], was ein aufgeweitetes Fe₂Si₂-Strukturelement andeutet. Die beiden Silylenliganden von **94** sind im Vergleich zu diesen Spezies auch weniger symmetrisch an die Metallzentren gebunden (Fe1–Si1 2.3908(5), Fe1–Si2 2.4506(6) Å). Die chemische Verschiebung des ²⁹Si-NMR-Signal von **94** liegt mit $\delta_{\text{Si}} = 29.8$ ppm indes in einem ähnlichen Bereich wie bei $[\text{Fe}(\mu\text{-SiMe}_2)(\text{CO})_4]_2$ ($\delta_{\text{Si}} = 17.8$ ppm).^[148]

Um weitere Informationen zum Reaktionsmechanismus, sowie der Identität der in der Reaktionslösung detektierten borhaltigen Spezies zu erhalten, wird die nach Kristallisation von **94** zurückbehaltene Mutterlauge zur Trockene eingedunstet, wodurch ein schwarzer Feststoff isoliert werden kann. Nach Sublimation wird ein weißer Feststoff isoliert, welcher als B(Br)(Et)Dur ($\delta_{\text{B}} = 81$) identifiziert wird, dessen analysenreine Isolierung aufgrund der Cosublimation und

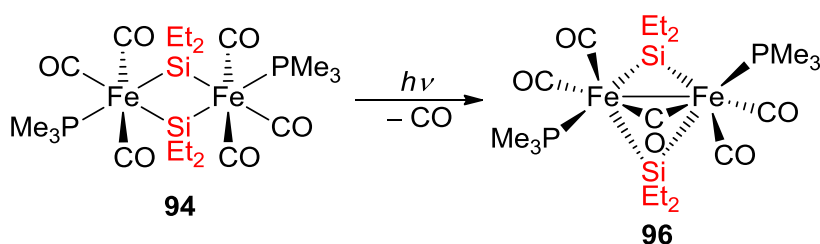
Cokristallisation von $[(OC)_4Fe(PMe_3)]$ und $[(OC)_3Fe(PMe_3)_2]$ jedoch nicht möglich ist. 1H -NMR- und ^{11}B -NMR-Spektroskopie belegen die Zusammensetzung hingegen eindeutig. Auch die Beobachtung des Hydrolyseprodukts $B(Br)(Et)(OH)$ *via* GC-MS-Analyse steht hiermit im Einklang. Alle Versuche zur unabhängigen Synthese des Borans aus Br_2BDur und Ethylmagnesiumbromid verlaufen nicht erfolgreich, ebenso wie durch Umsetzung von Br_2BDur mit $EtLi$, welche ein Gemisch aus $B(Et)_2Dur$ und $B(Br)(Et)Dur$ liefert. Letzteres ist jedoch ein weiteres Indiz für die Bildung von $B(Br)(Et)Dur$ bei der Synthese von **94**. Die Entstehung von $[(OC)_4Fe(PMe_3)]$ und $[(OC)_3Fe(PMe_3)_2]$ deutet zudem die Möglichkeit einer Silylboraneliminierung als Nebenreaktion an. Auch wenn das hierbei resultierende Produkt dieses Reaktionsweges nicht beobachtet werden kann, ist dieser Reaktionspfad nicht auszuschließen. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei den analogen Rutheniumverbindungen (**1.2.4.4**) deckt sich diese Vermutung auch mit den in der Literatur beschriebenen theoretischen Studien von *Sakaki* zur oxidativen Addition von B–Si-Bindungen an Platinkomplexe, welche als stark exotherm eingestuft wurden. Aufgrunddessen sollte die entsprechende Eliminierungsreaktion stark endotherm verlaufen.^[149]

Zusammenfassend lässt sich demnach sagen, dass die Umsetzung von **92** wie bei der Reaktion mit **50** zunächst zu einer Salzeliminierung unter Bildung einer Borylverbindung führt. Ab diesem Punkt unterscheiden sich die Reaktionswege jedoch drastisch. Während bei der Umsetzung mit **50** der neutrale terminale Borylenkomplex **53** durch Eliminierung von $BrSiMe_3$ entsteht, ist die Reaktion von **92** mit einer Alkylboraneliminierung verbunden, wodurch intermediär der mononukleare Eisensilylenkomplex **95** gebildet wird, welcher umgehend zum zweikernigen Eisenbis(silylen)komplex **94** dimerisiert (**SCHEMA 43**).



SCHEMA 43: Reaktionsmechanismus der Umsetzung von **92** mit Br_2BDur unter Bildung von **94**.

Die Photolyse einer Lösung von **94** geht mit der quantitativen Abspaltung von CO und Entstehung des dreifach-verbrückten zweikernigen Eisenkomplexes **96** einher (**SCHEMA 44**).



SCHEMA 44: Darstellung von **96** unter photolytischen Bedingungen.

Im IR-Spektrum von **96** sind Banden im typischen Bereich für CO-Streckschwingungen terminaler Carbonylliganden bei $\nu(C\equiv O) = 1900, 1914, 1942\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten und somit bei deutlich geringeren Wellenzahlen als beim literaturbekannten Komplex $[Fe_2(CO)_6(\mu-CO)(\mu-SiMe_2)_2]$: ($\nu(C\equiv O) = 1980, 2000, 2038, 2050, 2070\text{ cm}^{-1}$),^[147] was vermutlich auf die PMe_3 -Liganden in **96** zurückzuführen ist, welche den π -Rückbindungscharakter der Metalle zu den Carbonylliganden verstärken. Für den verbrückenden Carbonylliganden in **96** wird eine Bande bei $\nu(C=O) = 1753\text{ cm}^{-1}$ detektiert ($[Fe_2(CO)_6(\mu-CO)(\mu-SiMe_2)_2]$: ($\nu(C=O) = 1840$)).^[147] Während das ^{31}P -NMR-Signal von **96** ($\delta_P = 10.1\text{ ppm}$) eine nahezu identische chemische Verschiebung aufweist wie **94** ($\delta_P = 9.4\text{ ppm}$), ist das ^{29}Si -NMR-Signal von **96** ($\delta_{Si} = 190.4\text{ ppm}$) stark zu tiefem Feld verschoben. Die Zusammensetzung von **96** wird weiterhin durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt (**ABBILDUNG 15**), welche einen im Vergleich zu **94**

(3.8758(6) Å) wesentlich kürzeren Fe–Fe-Abstand in **96** (2.6171(4) Å) offenbart. Die Si–Si-Bindung von **96** (3.2593(9) Å) ist hingegen deutlich länger als in **94** (2.9019(6) Å). Es fällt zudem auf, dass die Fe–Si–Fe-Bindungswinkel in **96** (68.54(2), 68.09(2)°) deutlich kleiner sind als in **94** (106.36(2)°), was auch den starken Tieffeldshift des ^{29}Si -NMR-Signals erklären könnte.

Die Bildung von Komplexen des Typs $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4\text{L}_2(\mu\text{-SiR}_2)_2]$ ist in der Literatur ausgiebig beschrieben. Dennoch stellt **96** den ersten strukturell charakterisierten Komplex dieser Art dar. Versuche, den zweikernigen Komplex durch Umsetzung mit einer Lewis-Base (DABCO, 4-Dimethylaminopyridine, PMe_3) in einen mononuklearen, basenstabilisierten Silylenkomplex zu überführen, bleiben, im Gegensatz zu Literaturergebnissen, erfolglos.^[148]

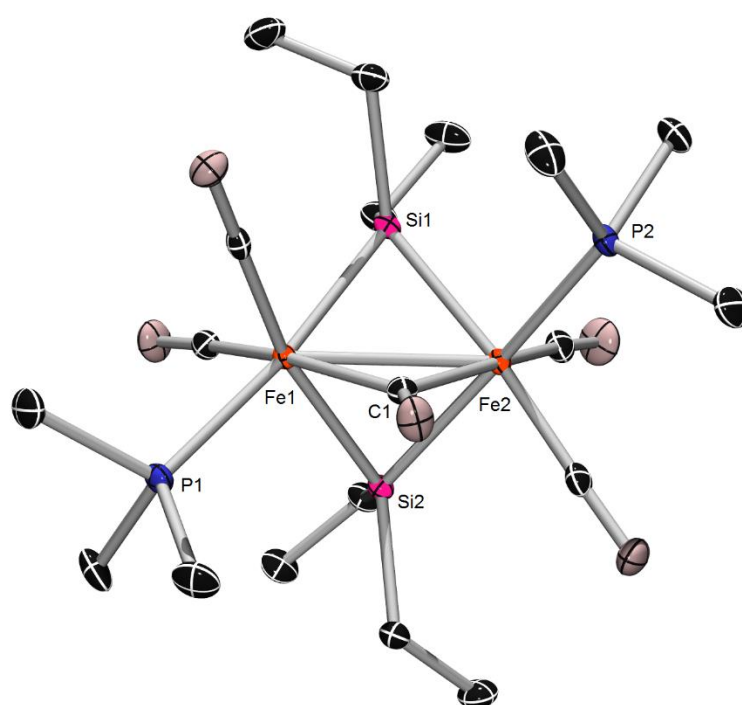


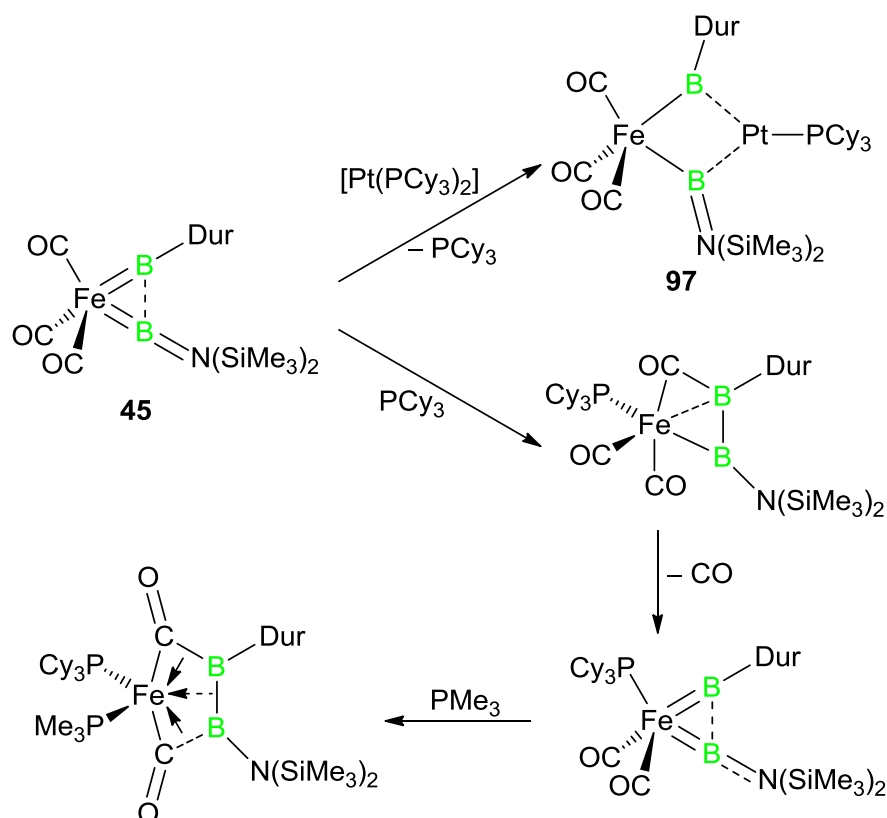
ABBILDUNG 15: Molekülstruktur von **96** im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1–Fe2 2.6171(4), Fe1–Si1 2.3399(7), Fe1–Si2 2.3281(6), Fe1–P1 2.2264(7), Si1–Si2 3.2593(9); Si1–Fe1–P1 171.64(3), Fe1–Si1–Fe2 68.54(2), Fe1–Si2–Fe2 68.09(2).

2 Untersuchungen zur Reaktivität des Eisenbis(borylen)komplexes $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$

2.1 Reaktivität gegenüber Lewis-Basen

2.1.1 Literaturbekannte Reaktivitäten gegenüber Lewis-Basen

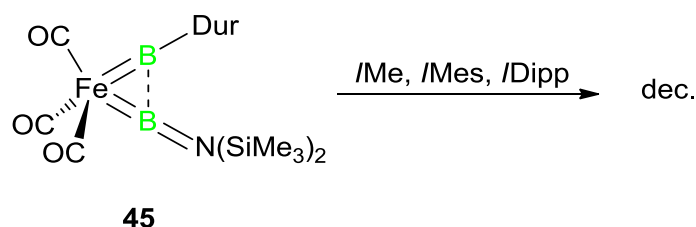
Der Eisenbis(borylen)komplex **45** zeigte bereits in früheren Studien eine sehr interessante Reaktivität. So konnte durch Umsetzung mit $[Pt(PCy_3)_2]$ der erste heterodinukleare Bis(borylen)komplex **97** synthetisiert werden.^[150] Desweiteren ermöglichte die sukzessive Umsetzung von **45** mit PCy_3 und PMe_3 eine Verkettung von Carbonyl- und Borylenliganden (SCHEMA 45).^[151] Aufgrund dieser Erkenntnisse soll die Reaktivität von **45** gegenüber weiteren Lewis-Basen getestet werden.



SCHEMA 45: Literaturbekannte Reaktivitäten von **45** gegenüber Lewis-Basen.

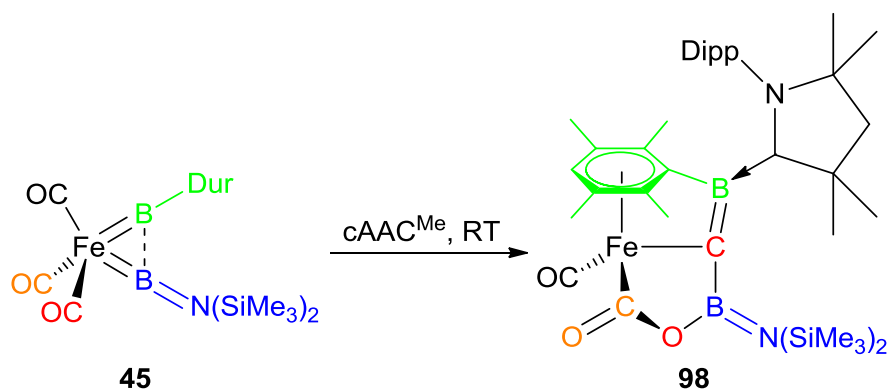
2.1.2 Reaktivität gegenüber Carbenen

Zunächst wird die Reaktivität von **45** gegenüber N-heterocyclischen Carbenen mit unterschiedlichem sterischen Anspruch untersucht. Die Umsetzung von **45** mit */Me*, */Mes* und */Dipp* sowohl bei RT als auch bei -78 °C führt in allen Fällen jedoch lediglich zur Zersetzung von **45** (SCHEMA 46).



SCHEMA 46: Umsetzung von **45** mit verschiedenen NHCs.

Da NHCs offensichtlich keine geeigneten Lewis-Basen darstellen, wird nachfolgend die Reaktivität von **45** gegenüber cyclischen Alkylaminocarbenen (cAACs) untersucht, welche im Gegensatz zu NHCs auch über eine starke π -Akzeptorfähigkeit verfügen. Die Umsetzung von **45** mit cAAC^{Me} ist in aromatischen Lösungsmitteln mit einem sofortigen Farbumschlag von rot nach tiefblau verbunden. Die Reaktion verläuft innerhalb zwei Stunden vollständig und im ¹H-NMR-Spektrum ist lediglich ein neuer Signalsatz zu beobachten. Die Durchführung der Reaktion in Hexan oder Pentan liefert nach Zugabe von cAAC^{Me} umgehend einen dunkelblauen kristallinen Feststoff, welcher in 90% Ausbeute isoliert werden kann. Kristallisation aus Toluol/Pentan bei -30 °C liefert für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Demnach führt die Umsetzung von **45** mit cAAC^{Me} zur Bildung des außergewöhnlichen Halbsandwichkomplexes $[(OC)Fe(\kappa^3\text{-}\sigma_C:\sigma_C:\eta^6\text{-C}\{O\}OB\{N(SiMe_3)_2\}CB\{CAAC^{Me}\}\{2,3,5,6\text{-}C_6HMe_4\})]$ (**98**) (SCHEMA 47, ABBILDUNG 16). Eine analoge Spezies kann auch durch die Umsetzung von **45** mit cAAC^{Cy} generiert werden, wobei diese aufgrund der hohen Löslichkeit nicht isoliert werden kann.



SCHEMA 47: Synthese von **98** durch Umsetzung von **45** mit cAAC^{Me} unter $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindungsbruch.

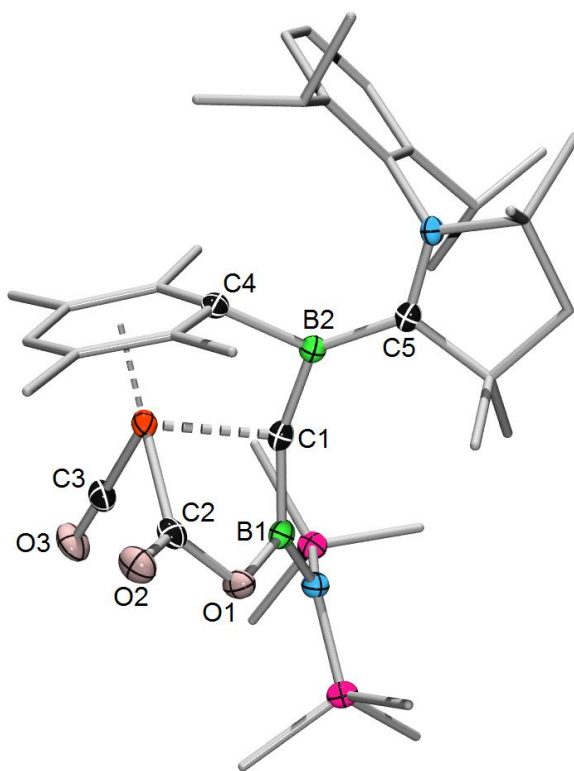


ABBILDUNG 16: Molekülstruktur von **98** im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe–C1 2.084(3), Fe–C2 1.959(3), Fe–C3 1.750(3), C1–B1 1.512(4), C1–B2 1.456(4), B1–O1 1.425(3), C2–O1 1.387(3), C2–O2 1.208(3), C3–O3 1.154(4), B2–C4 1.627(4), B2–C5 1.540(5), Fe–(^{cent}Dur) 1.614; B1–C1–B2 157.6(2), Fe–C1–B1 97.1(2), Fe–C1–B2 100.2(2), (^{cent}Dur)–C4–B2 145.60.

Die Molekülstruktur von **98** zeigt ein unerwartetes Strukturmotiv. Demnach ist die Umsetzung von **45** mit $cAAC^{Me}$ mit einer $C\equiv O$ -Bindungsspaltung eines metallgebundenen Carbonylliganden verbunden. Während das Kohlenstoffatom dieses Liganden zwischen den beiden Borzentren lokalisiert ist, bedingt die Koordination von $cAAC^{Me}$ an B2 den Einbau des Carbonylsauerstoffatoms in eine Carboxylgruppe (C2O1O2). Die freiwerdende Koordinationsstelle am Eisenzentrum wird indes durch die *side-on*-Koordination von C1 sowie die η^6 -Koordination des Durylsubstituenten besetzt. Das B–C–B-Strukturelement nimmt mit dem Zentralmetall eine nahezu T-förmige Geometrie ein ($Fe-C1-B1 = 97.1(2)^\circ$, $Fe-C1-B2 = 100.2(2)^\circ$ und $B1-C1-B2 = 157.6(2)^\circ$). Die drei Fe–C-Bindungen unterscheiden sich stark in ihrer Natur. Während das *side-on* koordinierte C1 eine relativ schwache Bindung eingeht, kann die Fe–C2-Bindung als eine konventionelle σ -Fe–C-Bindung beschrieben werden und die Carbonylfunktion weist starken Doppelbindungscharakter auf (Fe–C1 (*side-on*) 2.084(2), Fe–C2 (Carboxyl) 1.959(3), Fe–C3 (Carbonyl) 1.751(3) Å). Eine genaue Analyse der B–C-Bindungslängen zeigt, dass die C1–B1-Bindung (1.512(4) Å) deutlich länger ist als die C1–B2-Bindung (1.456(4) Å), welcher demnach deutlicher Doppelbindungscharakter zukommt und im Bereich literaturbekannter Borataalkene liegt.^[152-154] Der $cAAC^{Me}$ -Ligand ist nahezu coplanar koordiniert (Torsionswinkel N–C5–B2–C1: 171.8°), wobei die B2–C5-Bindung (1.540(5) Å) länger ausfällt als in bekannten B– $cAAC^{Me}$ -Systemen ($[B_2(cAAC^{Me})_2]$: 1.459(2), 1.458(2) Å;^[155] $[B_2(cAAC^{Me})_2(CNtBu)_2]$: 1.499(4), 1.498(4) Å).^[156]

Das IR-Spektrum von **98** zeigt eine Bande für den verbliebenen Carbonylliganden (1907 cm^{-1}), welche bei kleineren Wellenzahlen aufgefunden wird als bei der Vorstufe **45** ($1923, 2000\text{ cm}^{-1}$). Dieser Befund deutet einen höheren π -Rückbindungscharakter in **98** an, was für eine enge elektronische Verwandtschaft zu $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(PMe_3)\{B(NC_y)_2Cl\}]$ (1890 cm^{-1}) und $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(PPh_3)\{B(NC_y)_2Cl\}]$ (1901 cm^{-1}) spricht.^[111] Die ^{11}B -NMR-Signale von **98** werden bei $\delta_B = 26$ und 37 ppm detektiert, was auch literaturbekannten Alkylidenboraten entspricht ($\delta_B = 35$ und 40 ppm).^[152-154] Im 1H -NMR-Spektrum ist vor allem das charakteristische Signal des *para*-Wasserstoffs hervorzuheben, welches in **98** ($\delta_H = 4.70\text{ ppm}$) aufgrund der η^6 -Koordination des Durylliganden im Vergleich zu **45** ($\delta_H = 7.00\text{ ppm}$) stark zu hohem Feld verschoben ist. Das UV-Vis-Spektrum zeigt im Einklang mit der blauen Farbe eine breite Bande bei 377 nm und zwei überlappende Banden bei 573 nm und 619 nm .

Die quantenchemischen Rechnungen zu **98** wurden von *Dr. Mehmet Ali Celik* durchgeführt. Die berechnete Geometrie auf dem B3LYP/def2-SVP-Niveau zeigt eine gute Übereinstimmung zur Struktur im Festkörper (**ABBILDUNG 17**).

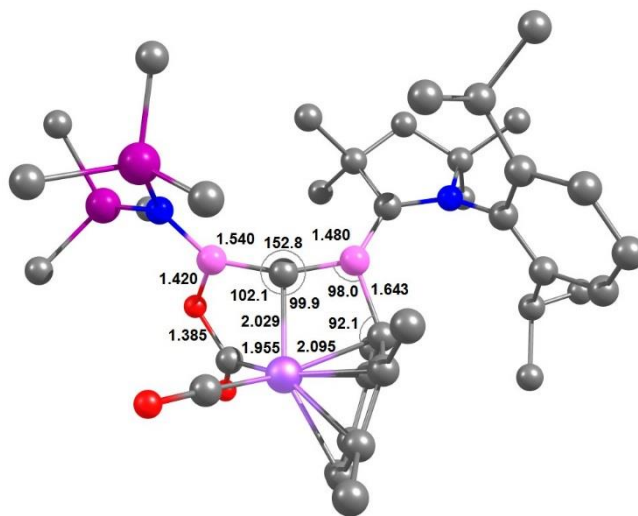


ABBILDUNG 17: Optimierte Geometrie von **98** auf dem B3LYP/def2-SVP-Niveau.

Die Grenzorbitale von **98** sind in **ABBILDUNG 18** gezeigt und wurden auf dem PCM-CAM-B3LYP/def2-SVP//B3LYP/def2-SVP-Niveau berechnet. Demnach ist das HOMO einer delokalisierten π -Bindung zwischen der Alkylidenboran- und der B-cAAC^{Me}-Bindung zuzuordnen. Während das HOMO-1 den σ -Bindungscharakter zwischen Fe und C1 veranschaulicht, beschreibt das HOMO-4 den π -Bindungscharakter zwischen diesen beiden Atomen.

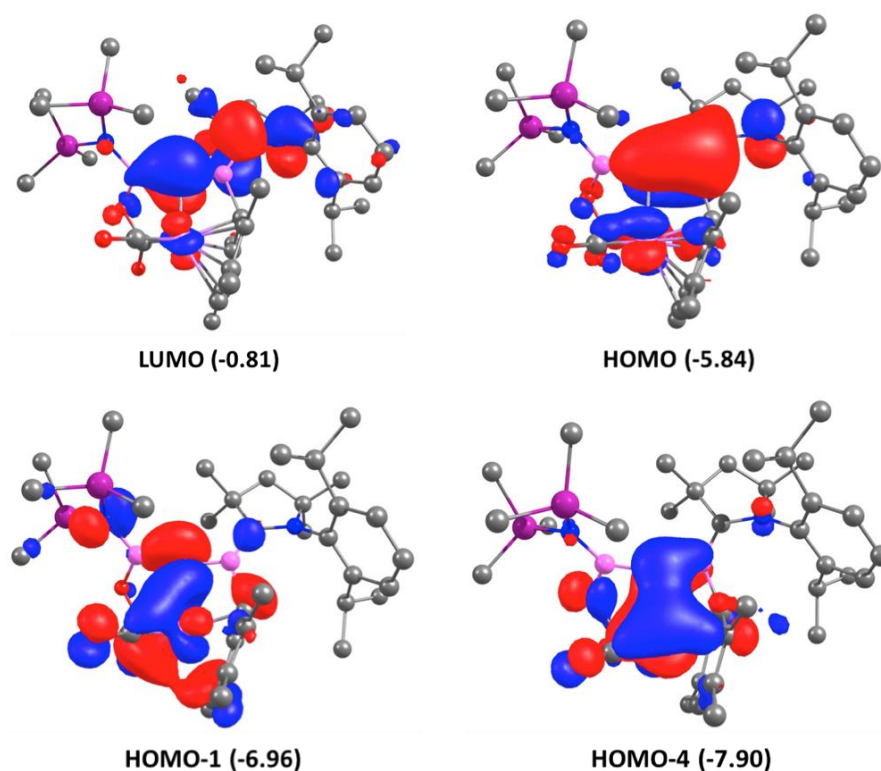
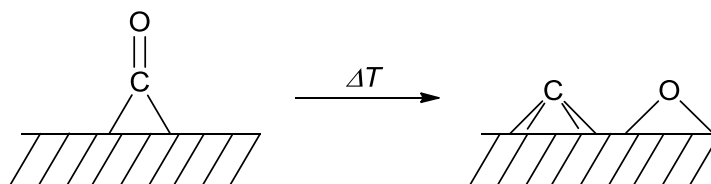


ABBILDUNG 18: Darstellung der für das FeCB₂-Strukturmotiv relevanten Grenzorbitale von **98** (E in eV).

Die theoretischen Studien belegen demnach, dass sowohl das LUMO, als auch das HOMO von **98** mit der Bindungssituation innerhalb des FeCB₂-Strukturmotivs verbunden sind. Demzufolge wird versucht, diese Orbitale durch Umsetzung mit konventionellen Lewis-Säuren (HOMO) bzw. Lewis-Basen (LUMO) in die Reaktivität von **98** zu involvieren. Da **98** in Lösung bei RT nicht stabil ist, werden alle Versuche bei Temperaturen zwischen -30 °C und 0 °C durchgeführt. Mit Lewisbasen (PMe₃, *t*Me, *i*Mes, *i*Dipp, MeCN, cAAC^{Me}) kann jedoch keinerlei Reaktion beobachtet werden. Die Umsetzung mit Lewis-Säuren (GaCl₃, CuCl) führt hingegen zu Zersetzung von **98**. Weitere Studien belegen eine bemerkenswerte Stabilität von **98** gegenüber Luft und Feuchtigkeit, solange die Temperatur 0 °C nicht übersteigt. Dieses Phänomen ist vermutlich auf die kinetische Stabilisierung der FeCB₂-Einheit durch die sterisch sehr anspruchsvollen cAAC^{Me}-, BN(SiMe₃)₂- und Durylsubstituenten zurückzuführen.

Die Spaltung von Carbonylbindungen tritt in einigen katalytischen Prozessen auf und wurde auch in der Literatur ausführlich diskutiert.^[157-165] Industrielle Anwendungen werden vor allem aufgrund des Boudouardgleichgewichts vor große Herausforderungen gestellt, da hierbei Kohlenmonoxid in Graphit und Kohlendioxid disproportioniert.^[166] Die Spaltung der Carbonylbindung stellt bspw. einen entscheidenden Schritt in der Fischer-Tropsch-Synthese dar,

wobei das Molekül auf der Oberfläche eines Metallkatalysators aktiviert wird.^[167] Die Besonderheit von **98** liegt darin, dass hier intramolekular ein Carbonylligand in einem mononuklearen Übergangsmetallkomplex gespalten wird, was bisher in dieser Form noch nicht beobachtet werden konnte.



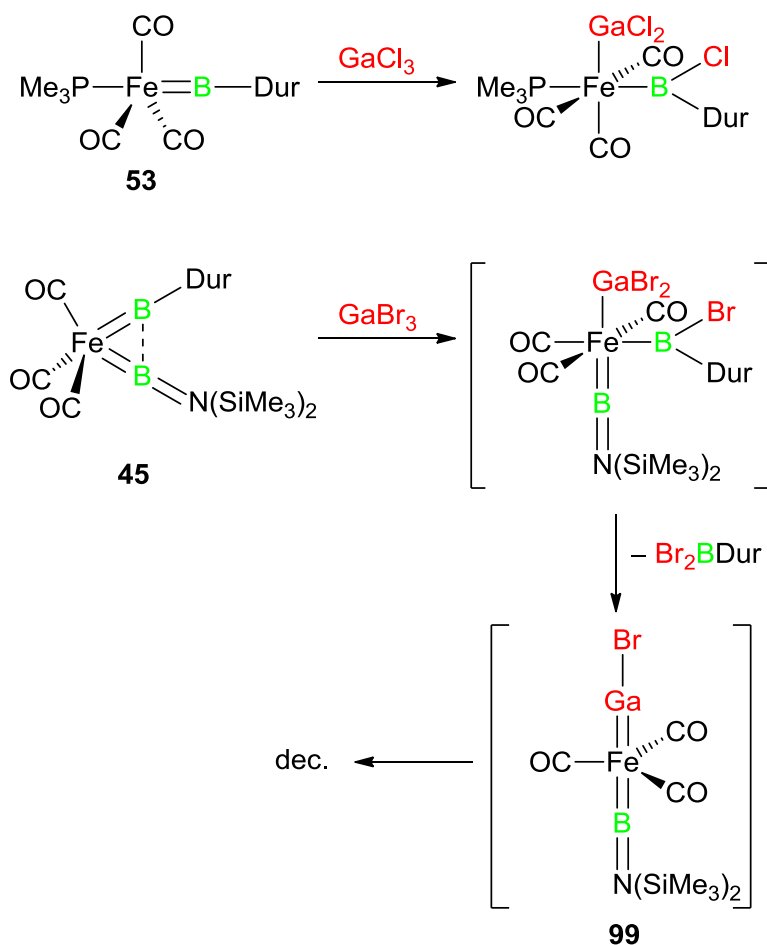
SCHEMA 48: Repräsentative Darstellung der Carbonylsplattung im Fischer-Tropsch-Prozess.

2.2 Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren

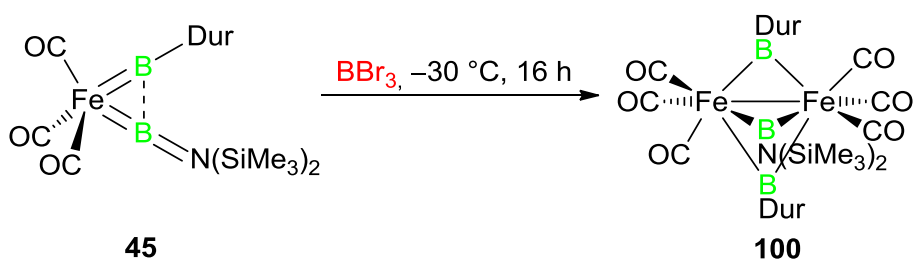
Durch Umsetzung des Eisenbis(borylen)komplexes **45** mit Lewis-Säuren soll im Folgenden geklärt werden, ob dieser als metallzentrierte Lewis-Base agieren kann bzw. ob die Lewis-Säuren mit dem B₂-Strukturelement wechselwirken können. Als Lewis-Säuren werden in dieser Studie BX₃, AlX₃ und GaX₃ (X = Cl, Br) eingesetzt. Da sich herausstellte, dass der Einfluss des Halogensubstituenten auf die Reaktivität sehr gering ist, beschränkt sich die folgende Diskussion auf die Reaktivität der Brom-substituierten Lewis-Säuren.

Hierzu wird **45** zunächst mit einem Äquivalent GaBr₃ umgesetzt, wobei die Bildung eines weißen Feststoffs zu beobachten ist. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der überstehenden Lösung belegt einen quantitativen Umsatz zu Br₂BDur ($\delta_B = 62$ ppm). Der entstandene Feststoff erweist sich als unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln. Im Gegensatz dazu ist dieser in CH₂Cl₂ gut löslich, wobei das Lösen in diesem Fall laut ¹H-NMR-Spektroskopie mit Zersetzung verbunden ist. In Anbetracht kürzlich erhaltener Befunde über die Reaktivität des Eisenborylenkomplexes **53** gegenüber GaCl₃^[168] findet vermutlich auch bei der Umsetzung von **45** mit GaBr₃ zu Beginn eine 1,2-Addition der Lewissäure statt. Die anschließende Übertragung des zweiten Bromliganden auf das Boratom führt demzufolge wahrscheinlich zur Bildung des Gallylenkomplexes **99** als instabile Zwischenstufe, welche sich unter Abspaltung von Br₂BDur zersetzt (**SCHEMA 49**). Auch die Durchführung der Reaktion bei -78 °C resultiert in keiner höheren Selektivität.

literaturbekannt:


SCHEMA 49: Möglicher Mechanismus der Bildung von Br_2BDur .

Die Umsetzung von **45** mit den aluminiumbasierten Lewis-Säuren führt sowohl bei RT als auch bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausschließlich zur Zersetzung von **45**. Die Reaktion von **45** mit BBr_3 zeigt bei RT keinerlei Umsatz. Erst bei tieferen Temperaturen findet eine Reaktion statt, wobei sich eine Reaktionstemperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ als optimal herausgestellt hat. Aufarbeitung liefert einen braunen Feststoff, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf die Gegenwart von zwei Duryl- und einem Bis(trimethylsilyl)aminoliganden hindeutet. Die Zusammensetzung des braunen Feststoffs kann letztendlich durch eine Einkristallstrukturanalyse ermittelt werden. Demnach führt die Umsetzung von **45** mit BBr_3 zur Bildung des dreifach-verbrückten Tris(borylen)komplexes **100** (SCHEMA 50, ABBILDUNG 19).



SCHEMA 50: Darstellung des dreifach verbrückten Tris(borylen)komplexes **100**.

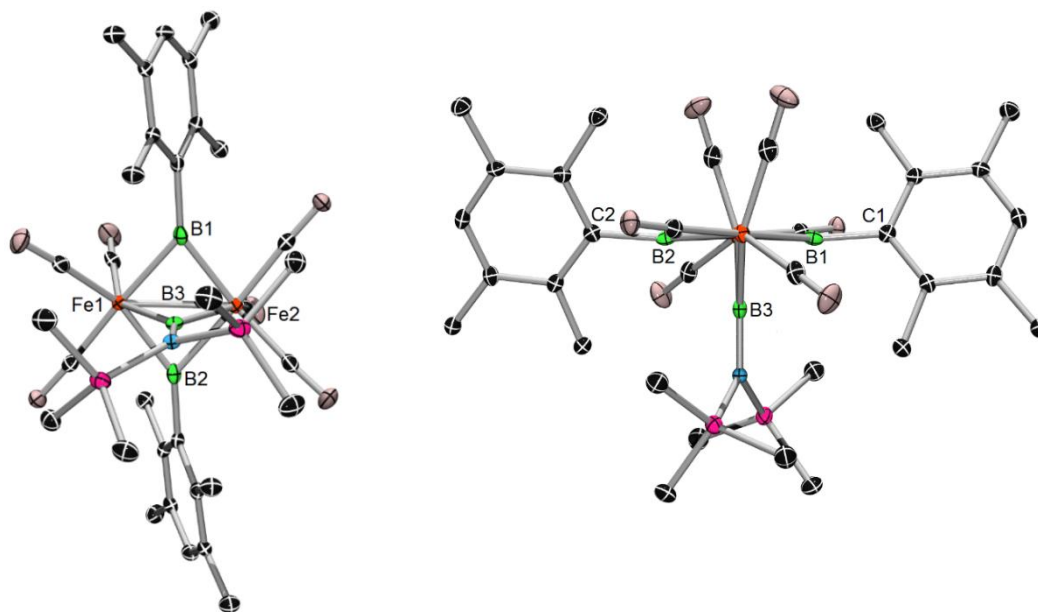
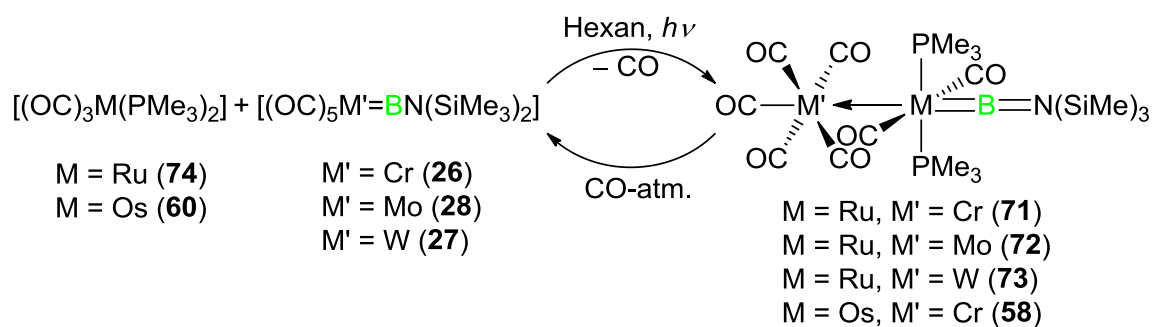


ABBILDUNG 19: Molekülstruktur von **100** im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-Fe2 2.534(1), B1-C1 1.574(5), Fe1-B1 1.983(5), Fe2-B1 2.047(4), Fe1-B3 2.031(5); B1-Fe1-B2 101.91(2), B1-Fe1-B3 65.48(2).

$[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-BDur})_2(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2)]$ (**100**) kann hierbei als ein Analogon zu dem wohlbekannten $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]^{[169]}$ angesehen werden, wobei hier drei verbrückende Carbonylliganden durch Borylenliganden ausgetauscht wurden. Auffällig an der Struktur von **100** ist vor allem, dass sich das Fe1-B1-Fe2-B2-Strukturelement in einer Ebene befindet und der Aminoborylenligand nahezu im rechten Winkel dazu steht. Im Gegensatz dazu spannen die verbrückenden Carbonylliganden in $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ jeweils einen Winkel von 120° auf. Der Fe-Fe-Abstand in **100** (2.534(1) Å) ist nahezu identisch zu dem in $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (2.52 Å)^[170] gefundenen Wert, wobei die Bindung hier als Fe-Fe-Einfachbindung klassifiziert wurde. Die jeweiligen Fe-B-Abstände (Fe1-B1 1.983(5), Fe-B3 2.031(5)) in **100** sind im Vergleich zu **45** deutlich aufgeweitet, was auf die erhöhte Koordinationszahl am Boratom zurückzuführen ist.

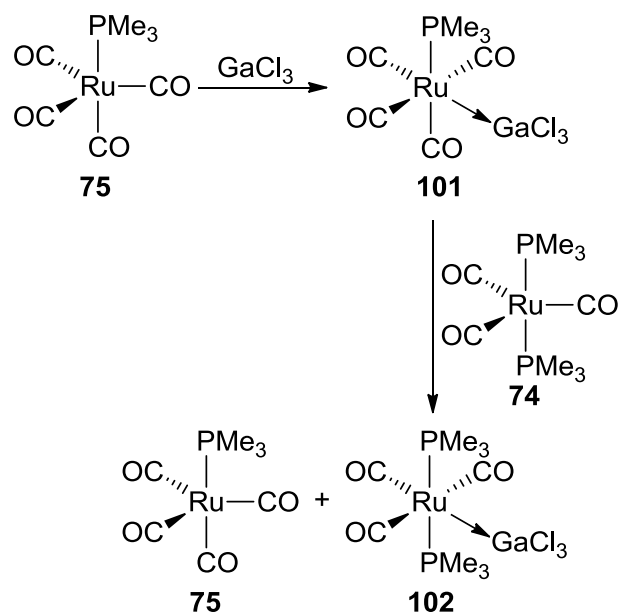
3 Insertionen von Metallfragmenten in M=B-Doppelbindungen

Kürzlich wurde von *Braunschweig* eine Reihe neuartiger Ruthenium- und Osmiumborylenkomplexe (**58**, **71-73**) in Form von MOLPs realisiert. Diese wurden durch Umsetzung von $[(OC)_3M(PMe_3)_2]$ ($M = Ru$ (**74**), Os (**60**)) mit den Aminoborylenkomplexen der Gruppe 6-Übergangsmetalle (**26-28**) unter photolytischen Bedingungen erhalten. Bemerkenswert war hierbei, dass sich bereits während der Bestrahlung bei RT Kristalle von **58**, **71-73** bilden, welche zwar mittels Einkristallstrukturanalysen untersucht werden konnten, wohingegen eine NMR-spektroskopische Analyse in Lösung aufgrund von Zersetzung nicht möglich war. Unter Kohlenmonoxidatmosphäre konnte in Lösung jedoch eine teilweise Reversibilität der Umsetzungen nachgewiesen werden (SCHEMA 51).^[139, 141]



SCHEMA 51: Darstellung der MOLPs **58** und **71-73**.

2015 wurde von *Braunschweig* zudem die Lewis-Basizität verschiedener Rutheniumverbindungen näher untersucht. Hierbei konnte durch Transferexperimente belegt werden, dass $[(OC)_4Ru(PMe_3)]$ (**75**) einen geringeren Lewis-basischen Charakter besitzt als $[(OC)_3Ru(PMe_3)_2]$ (**74**). Dies gelang durch Umsetzung von **75** mit $GaCl_3$ zu dem MOLP **101**, welches anschließend mit **74** zur Reaktion gebracht wurde, was mit der Übertragung der Lewis-Säure $GaCl_3$ auf **74** unter Bildung von **102** verbunden war (Schema 52).^[171]



SCHEMA 52: Untersuchungen zur Lewis-Basizität der Rutheniumverbindungen **74** und **75**.

Im Folgenden soll untersucht werden, ob die zu **58** bzw. **71-73** analogen MOLPs auch mit den weniger Lewis-basischen Komplexen [(OC)₄M(PMe₃)] (M = Fe (**90**), Ru (**75**), Os (**59**)) dargestellt werden können. Hierzu wird zunächst der Osmiumkomplex **59** mit dem Borylenkomplex **28** zur Reaktion gebracht. Während aus Hexan bei RT unter photolytischen Bedingungen erneut direkt ein kristalliner Feststoff (**103**) isoliert werden kann, führt die Reaktion in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol zu homogenen Reaktionsgemischen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei der Umsetzung von Komplexen des Typs [(OC)₃M(PMe₃)₂] (M = Ru (**74**), Os (**60**)) kann die Reaktion jedoch auch in aromatischen Lösungsmitteln NMR-spektroskopisch verfolgt werden, was eine höhere Stabilität von **103** andeutet. Interessanterweise findet die Reaktion auch unter thermischen Bedingungen statt. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird hierbei ein neues Signal bei δ_B = 85.4 ppm beobachtet, während die Resonanz im ³¹P-NMR-Spektrum von δ_P = -54.1 ppm nach δ_P = -62.5 ppm verschoben auftritt. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt weiterhin die Bildung des rein metallischen Lewis-Paares **103** (SCHEMA 53, ABBILDUNG 20).



SCHEMA 53: Darstellung des Osmiumborylenkomplexes **103**.

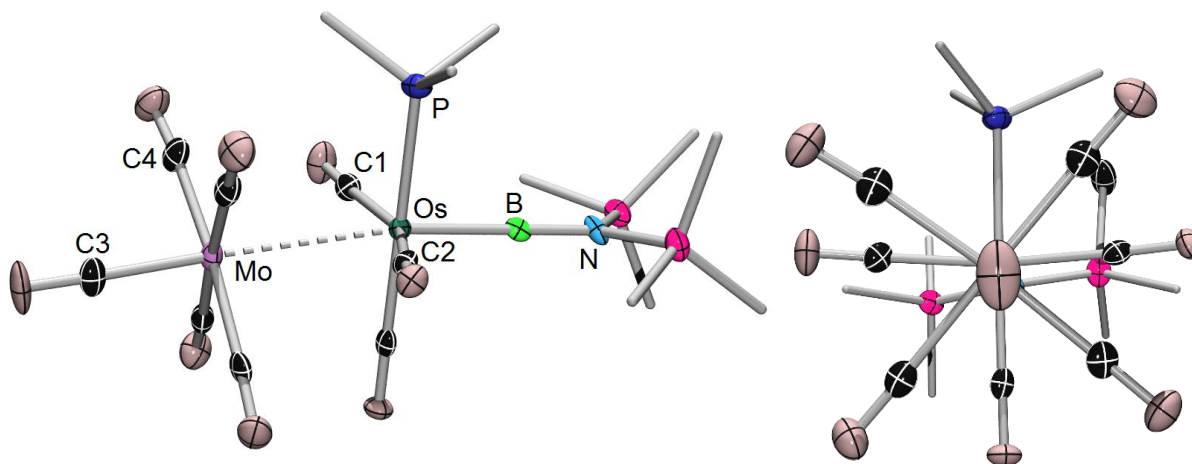
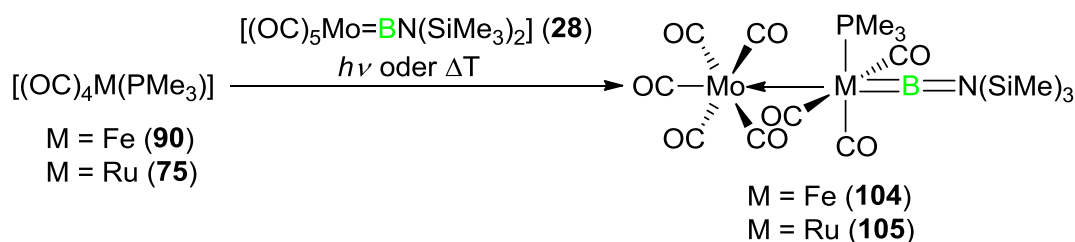


ABBILDUNG 20: Molekülstruktur von **103** im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Os–Mo 3.1076(6), Os–B 1.983(6), B–N 1.334(8), Os–P 2.389(2), Mo–C3 1.954(7), Mo–C4 2.047(8); B–Os–Mo 171.5(2), Mo–Os–C1 79.5(2), Mo–Os–C2 77.1(2).

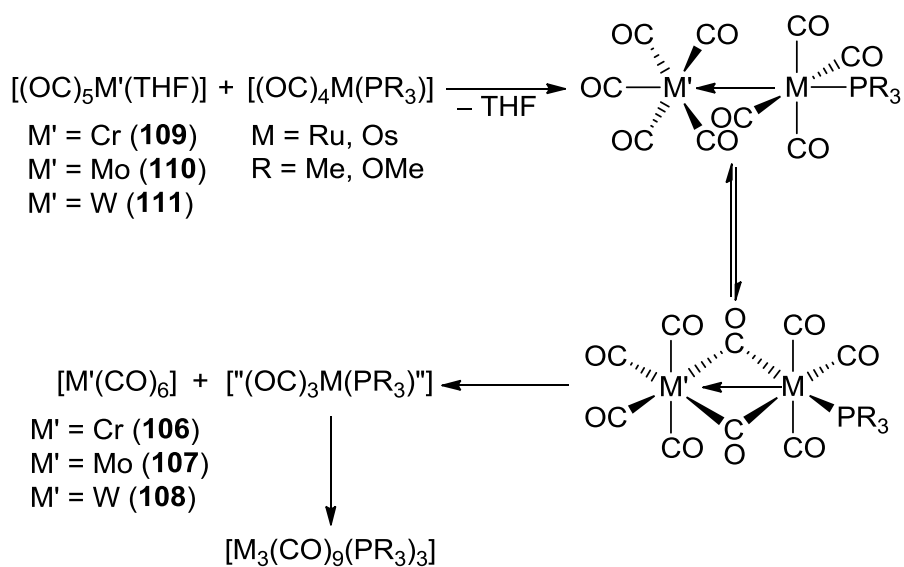
Die Os=B-Bindungslänge von 1.983(6) Å deutet auf eine Doppelbindung hin, welche deutlich kürzer ist als im basenstabilisierten Borylenkomplex $[(\text{OC})(\text{PPh}_3)_2\text{Os}(\text{Cl})(\text{I})\{\text{B}(\text{NHC}_9\text{H}_6\text{N})\}]$ (**56**) (2.055(8) Å).^[134] Der Os–Mo-Abstand (3.1076(6) Å) bestätigt die Gegenwart einer intermetallischen dativen Bindung. Der daraus resultierende d_{rel} -Wert (Quotient aus der Bindungslänge und der Summe der Kovalenzradien) von 1.04 liegt zudem im Bereich des literaturbekannten Komplexes $[(\text{OC})_5\text{Mo} \leftarrow \text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ($d_{\text{rel}} = 1.05$)^[141] und ist somit deutlich höher als der Durchschnittswert gängiger MOLPs ($d_{\text{rel}} = 0.98$), welcher 2012 in einem Übersichtsartikel von *Braunschweig* ermittelt wurde.^[172] Die CO-Liganden in *cis*-Stellung zur PMe_3 -Gruppe sind zum Molybdänfragment geneigt (Mo–Os–C1 79.5(2), Mo–Os–C2 77.1(2)) und können somit als teilweise verbrückend angesehen werden. Zudem ist die Mo–CO-Bindung in *trans*-Stellung zum Osmiumfragment deutlich kürzer als die der *cis*-ständigen CO-Liganden (Mo–C3 1.954(7), Mo–C4 2.047(8)), was den starken σ -Donorcharakter des Lewis-basischen Osmiumfragments bestätigt.

Analoge Versuche mit den Eisen- und Rutheniumspezies **90** bzw. **75**, unter identischen Reaktionsbedingungen (thermisch und photolytisch) führen nicht zur direkten Bildung kristalliner Feststoffe. Während durch Kristallisation lediglich $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ isoliert werden kann, deuten NMR-spektroskopische Studien an der Reaktionsmischung eindeutig auf die Bildung der MOLPs **104** und **105** hin (SCHEMA 54). So ist in den ^{31}P -NMR-Spektren jeweils ein neues breites Signal bei $\delta_{\text{P}} = 24.0$ ppm (**104**) und -13.5 ppm (**105**) zu erkennen. Auch in den ^{11}B -NMR-Spektren ist jeweils eine geringe Verschiebung des Signals zu tieferem Feld zu beobachten ($\delta_{\text{B}} = 94$ (**104**), 92 ppm (**105**)). Die ^1H -NMR-Spektren lassen zudem einen selektiven Reaktionsverlauf vermuten.



SCHEMA 54: Darstellung der MOLPs **104** und **105**.

Die Entstehung von $[\text{M}'(\text{CO})_6]$ ($\text{M}' = \text{Cr}$ (**106**), Mo (**107**), W (**108**)) wurde auch von *Pomeroy* bei der Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{M}'(\text{thf})]$ ($\text{M}' = \text{Cr}$ (**109**), Mo (**110**), W (**111**)) mit $[(\text{OC})_4\text{M}(\text{PR}_3)]$ ($\text{M} = \text{Ru, Os}$; $\text{R} = \text{Me, OMe}$) unter Bildung der entsprechenden Lewis-Paare beobachtet. Es hat sich gezeigt, dass diese MOLPs mit terminal-koordinierten CO-Liganden im Gleichgewicht mit MOLPs mit verbrückenden CO-Liganden stehen (SCHEMA 55). Über die verbrückende Koordination können sich nachfolgend die Intermediate „ $[(\text{OC})_3\text{M}(\text{PR}_3)]$ “ ($\text{M} = \text{Ru, Os}$; $\text{R} = \text{Me, OMe}$) und die thermodynamisch sehr stabilen Komplexe $[\text{M}'(\text{CO})_6]$ ($\text{M}' = \text{Cr, Mo, W}$) bilden, wobei sich Letztere durch ein außergewöhnlich gutes Kristallisationsverhalten auszeichnen. „ $[(\text{OC})_3\text{M}(\text{PR}_3)]$ “ ($\text{M} = \text{Ru, Os}$; $\text{R} = \text{Me, OMe}$) trimerisiert hingegen *in situ* zu Clusterverbindungen des Typs $[\text{M}_3(\text{CO})_9(\text{PR}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Ru, Os}$; $\text{R} = \text{Me, OMe}$).^[173, 174]

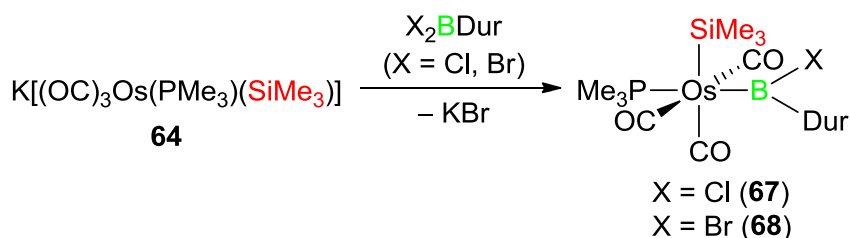


SCHEMA 55: Möglicher Mechanismus zur Bildung von $[\text{M}'(\text{CO})_6]$ ($\text{M}' = \text{Cr (106)}, \text{Mo (107)}, \text{W (108)}$).

Zusammenfassung

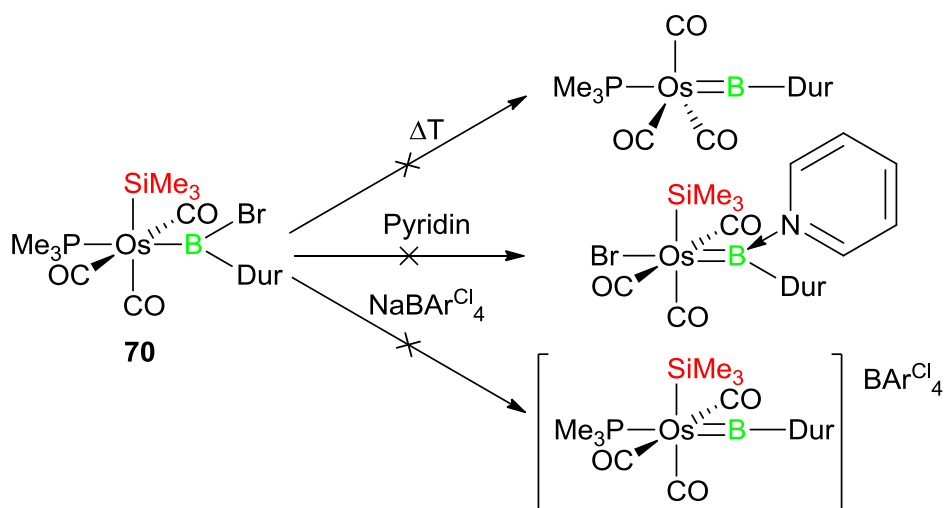
Die vorliegende Arbeit wurde in drei Teilbereiche untergliedert. Der erste Teil beschäftigte sich mit der Untersuchung des anionischen Systems $K[(OC)_3M(PMe_3)(SiR_3)]$ ($M = Fe, Ru, Os$; $R = Me, Et, Ph$) und dessen Reaktivität gegenüber Dihalogenboranen. Der zweite Teil widmete sich der Untersuchung der Reaktivität des Eisenbis(borylen)komplexes **45** gegenüber verschiedenen Lewis-Basen und Lewis-Säuren. Im letzten Teil der Arbeit wurde die Insertion von Metallfragmenten der Übergangsmetalle der Gruppe 8 in die $M=B$ -Doppelbindung des Borylenkomplexes **28** untersucht.

Durch Umsetzungen der anionischen Osmiumverbindung **64** mit Cl_2BDur und Br_2BDur konnten die Borylkomplexe **67** und **68** erhalten werden (SCHEMA 56). Die Untersuchungen zum sterischen Einfluss des Silylsubstituenten zeigten, dass die Osmiumkomplexe **65** und **66** mit $SiEt_3$ - bzw. $SiPh_3$ -Substituenten in die entsprechenden Borylkomplexe überführt werden können, wobei diese Spezies nicht analysenrein isoliert werden konnten.



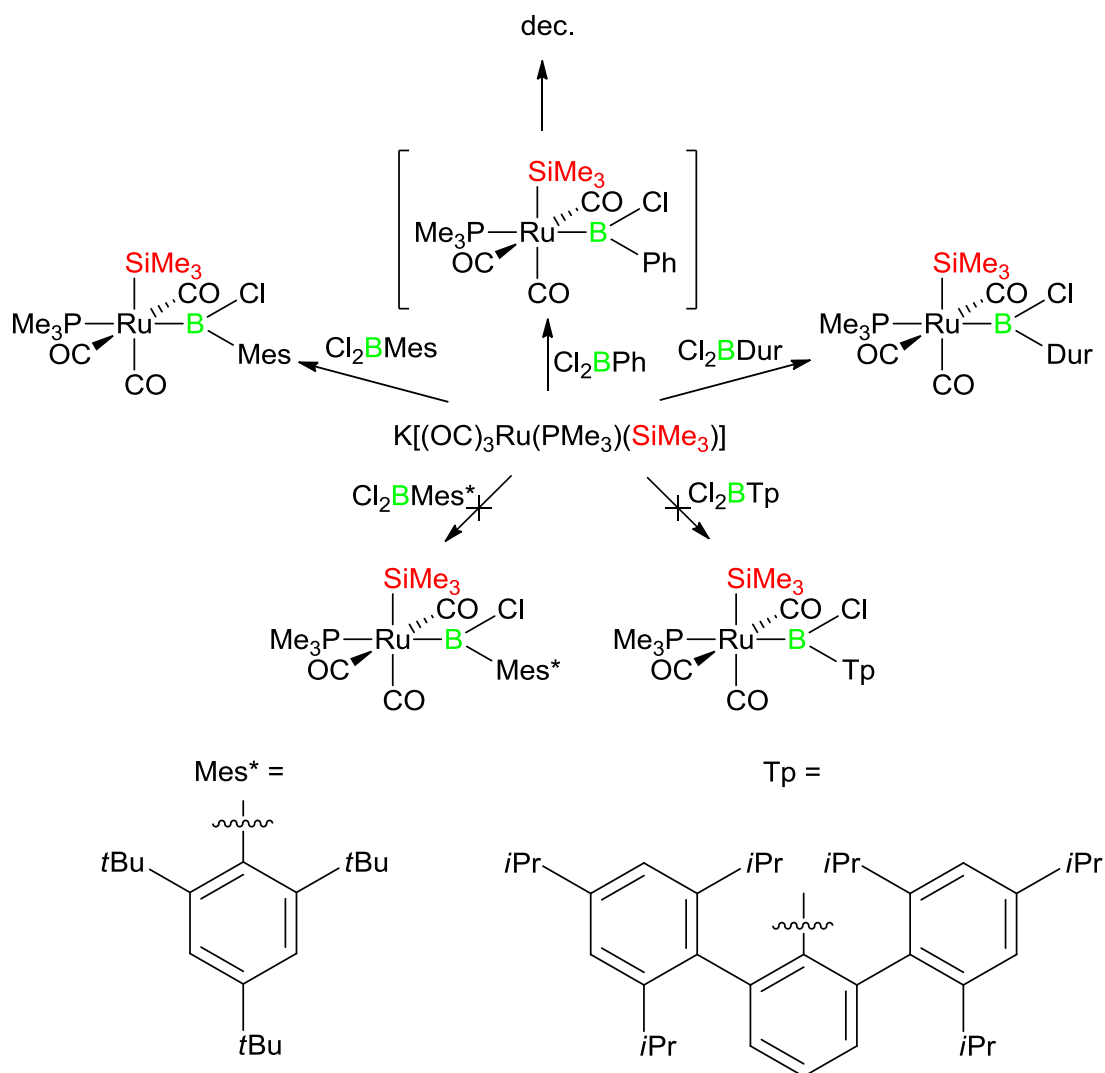
SCHEMA 56: Darstellung der Osmiumborylkomplexe **67** und **68**.

Der Borylkomplex **68** konnte nachfolgend weder unter thermischen Bedingungen, noch unter Verwendung der Lewis-Base Pyridin bzw. des Halogenabstraktionsmittels $Na[BAr^{Cl}_4]$ in einen terminalen Osmiumborylenkomplex umgewandelt werden (Schema 57).



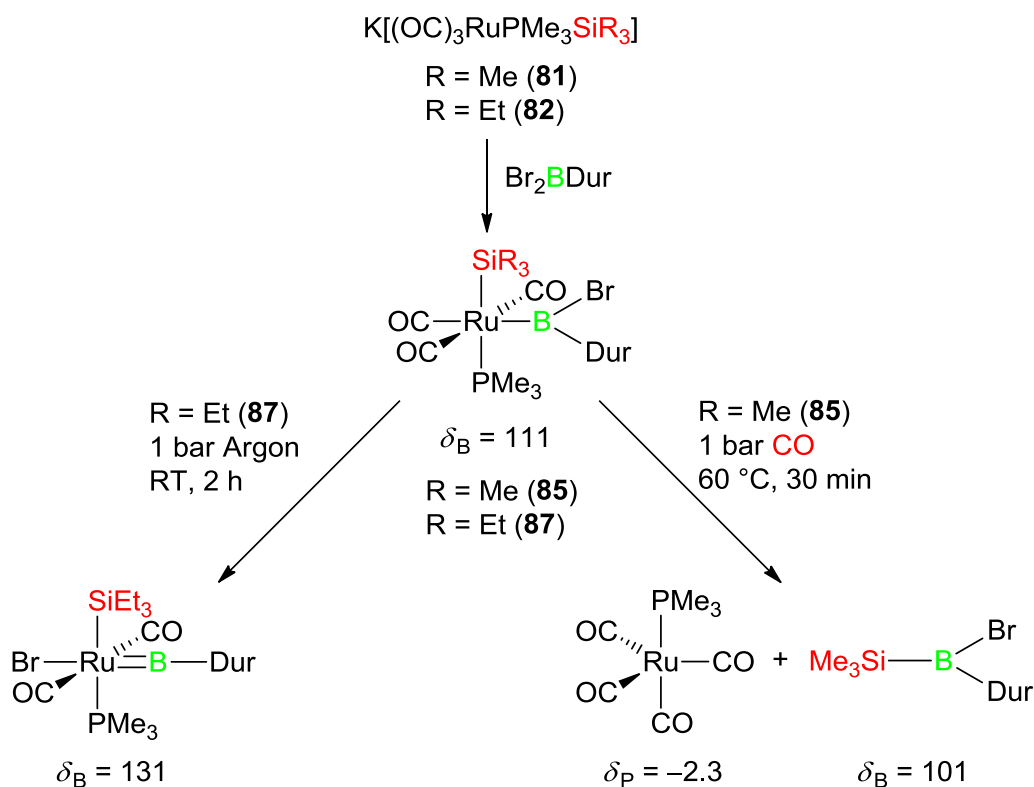
SCHEMA 57: Versuche zur Darstellung von Osmiumborylenkomplexen.

Anfängliche Studien zur Reaktivität der anionischen Rutheniumverbindungen **81-83** gegenüber Dihalogenboranen haben sich auf den sterischen Einfluss der borgebundenen Arylsubstituenten konzentriert. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass eine Ph-Substitution keine ausreichende Stabilisierung der entstehenden Borylkomplexe liefert. Im Gegensatz dazu erwies sich der sterische Anspruch von Duryl- und Mesitylsubstituenten als ideal für die Bildung stabiler Borylkomplexe, wohingegen die sterische Überfrachtung der Supermesityl- und Terphenylsubstituenten eine Salzeliminierungsreaktion von vornherein verhindert.



SCHEMA 58: Untersuchungen zum sterischen Einfluss des Arylsubstituenten am Boran.

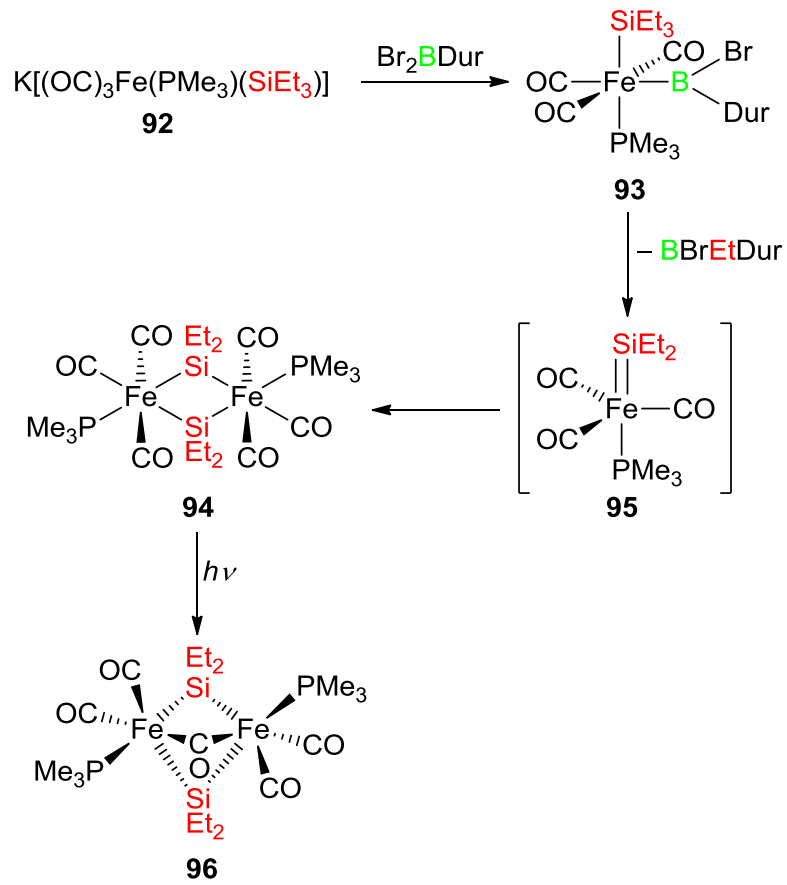
Der Einfluss des Halogensubstituenten in X_2BDur ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wurde anhand der Reaktivität gegenüber **81** näher untersucht. In beiden Fällen konnten die entsprechenden Borylkomplexe **84** und **85** isoliert und charakterisiert werden. Da bei der Umsetzung mit Br_2BDur auch noch weitere Produkte zu erkennen waren, wurde der sterische Einfluss des Silylsubstituenten in **82** und **83** auf die Produktverteilung bei Reaktion mit Br_2BDur untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die Wahl der Reaktionsbedingungen einen starken Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausübt. So konnte durch regelmäßiges Entgasen der Reaktionslösung der Rutheniumborylenkomplex **86** erhalten werden, während eine thermische Reaktionsführung unter CO -Atmosphäre selektiv zu einer Silylboreliminierung führte, dessen Produkt indirekt über die Bildung von $[(\text{OC})_4\text{Ru}(\text{PMe}_3)]$ (**75**) nachgewiesen werden konnte (**Schema 59**).



SCHEMA 59: Übersicht über die Reaktivität von **81** und **82** gegenüber Br_2BDur .

Während die Umsetzung der analogen Eisenspezies $K[(OC)_3Fe(PMe_3)(SiEt_3)]$ (**92**) mit Cl_2BDur lediglich zu Zersetzung führte, konnte im Verlauf der Reaktion mit Br_2BDur eine neue, sehr interessante Reaktivität beobachtet werden. Hier war die Salzeliminierungsreaktion mit einer Alkylboraneliminierung verbunden, wobei der intermediär entstehende Silylenkomplex (**95**) *in situ* zum dinuklearen, zweifach-verbrückten Bis(silylen)komplex **94** dimerisierte (**SCHEMA 60**). Unter photolytischen Bedingungen konnte **94** weiter in den dreifach-verbrückten Bis(silylen)komplex **96** überführt werden, welcher den ersten strukturell charakterisierten Komplex dieser Art darstellt.

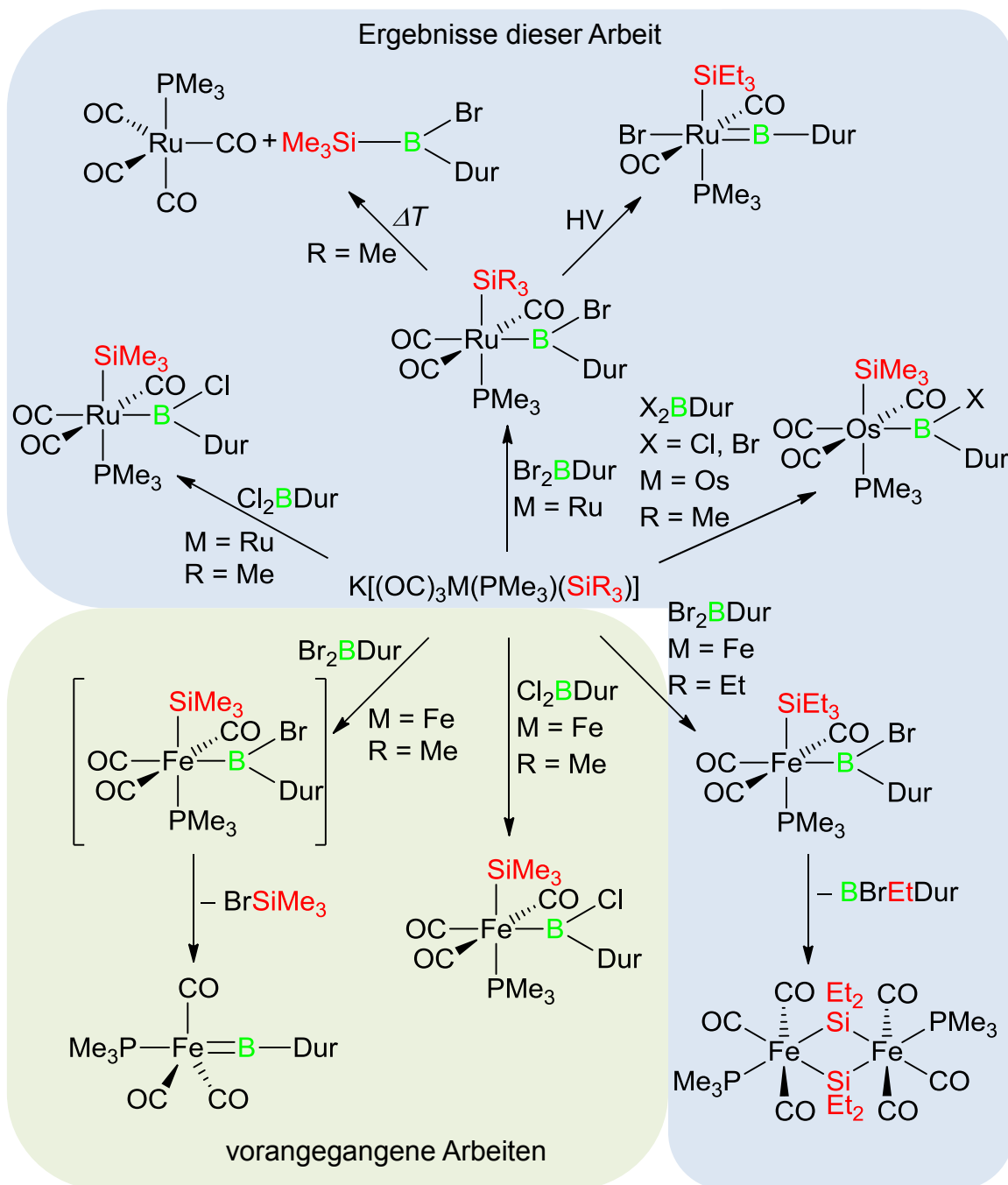
ZUSAMMENFASSUNG



SCHEMA 60: Darstellung der zweikernigen Eisenkomplexe **94** und **96**.

ZUSAMMENFASSUNG

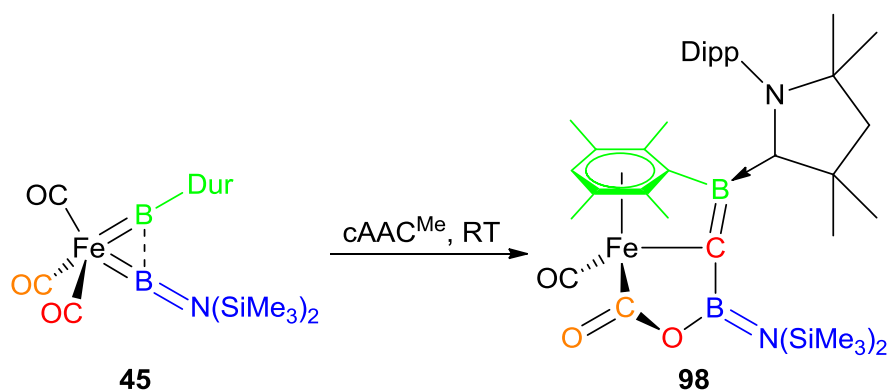
In **SCHEMA 61** sind alle relevanten Reaktivitäten des Systems $K[(OC)_3M(PMe_3)(SiR_3)]$ gegenüber X_2BDur ($X = Cl, Br$) zusammen mit den Ergebnissen vorangegangener Arbeiten in einer Übersicht dargestellt.



SCHEMA 61: Übersicht über die Reaktivität der anionischen Verbindungen des Typs $K[(OC)_3M(PMe_3)(SiR_3)]$ gegenüber X_2BDur ($X = Cl, Br$).

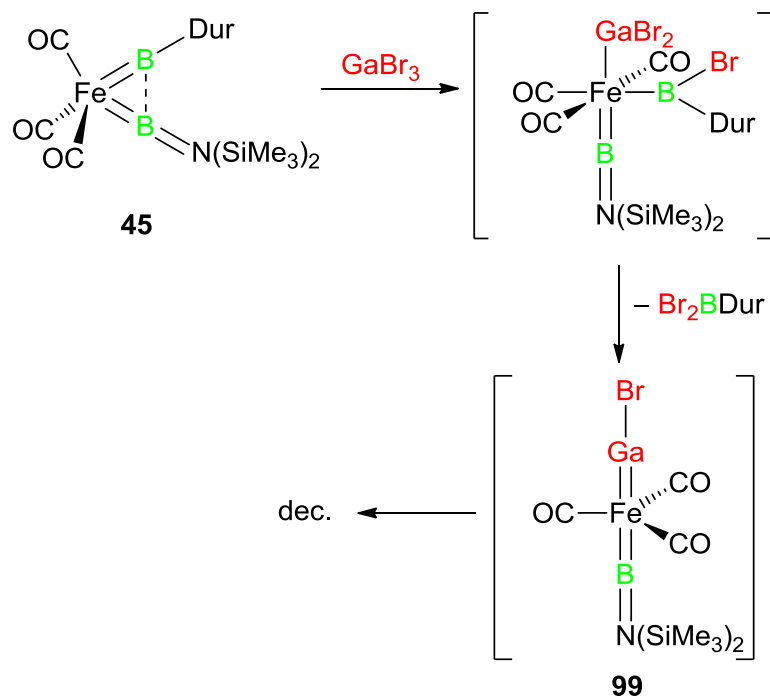
ZUSAMMENFASSUNG

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Reaktivität des Eisenbis(borylen)komplexes $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**45**). Zunächst wurde **45** mit verschiedenen Lewis-Basen umgesetzt. Während die Umsetzungen mit verschiedenen NHCs (*I*Me, *I*Mes, *I*Dipp) nur zu Zersetzung führte, konnte durch die Reaktion mit $cAAC^{Me}$ der außergewöhnliche Komplex **98** isoliert und vollständig charakterisiert werden (**SCHEMA 62**). Dieser stellt das erste Beispiel für eine intramolekulare Spaltung eines Carbonylliganden in einem einkernigen Komplex dar.



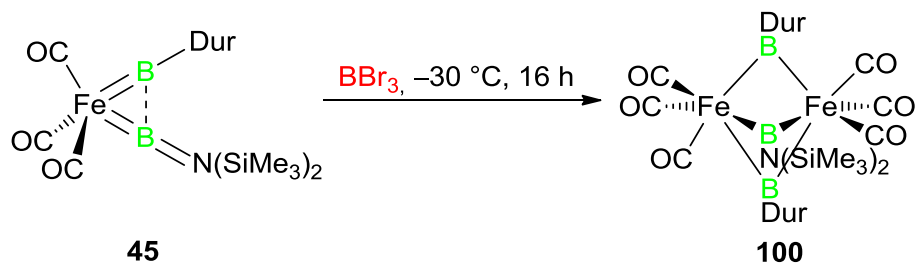
SCHEMA 62: Darstellung von **98**.

Anschließend wurde die Reaktivität von **45** gegenüber den Lewis-Säuren BBr_3 , $AlBr_3$ und $GaBr_3$ untersucht. Während die Umsetzung von **45** mit $AlBr_3$ lediglich zu Zersetzung führte, konnte mit $GaBr_3$ als Hauptprodukt Br_2BDur nachgewiesen werden. In einem möglichen Reaktionsmechanismus ist die Reaktion mit einer 1,2-Addition des $GaBr_3$ unter Bildung eines Gallylkomplexes verbunden, welcher nach Abspaltung von Br_2BDur in einen instabilen Gallylenkomplex übergeht (**SCHEMA 63**).



SCHEMA 63: Umsetzung von **45** mit GaBr₃.

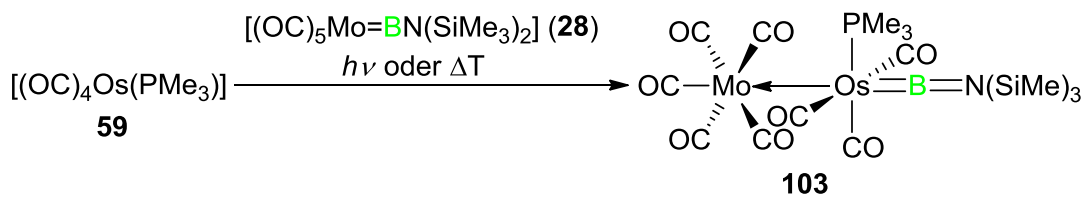
Die Umsetzung von **45** mit BBr₃ lieferte bei tiefen Temperaturen den zweikernigen Tris(borylen)komplex **100** (SCHEMA 64), welcher ein Analogon des wohlbekannten Fe₂(CO)₉ darstellt.



SCHEMA 64: Synthese des dreifach-verbrückten Tris(borylen)komplexes **100**.

ZUSAMMENFASSUNG

Das abschließende Kapitel dieser Arbeit befasste sich mit der Insertion von Metallfragmenten der Gruppe 8-Übergangsmetalle in die M=B-Doppelbindung von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**28**). Während bei den Umsetzungen von **28** mit $[(OC)_4Fe(PMe_3)]$ (**90**) und $[(OC)_4Ru(PMe_3)]$ (**75**) die MOLPs **104** und **105** nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten, war die Isolierung des MOLPs **103** sowie dessen strukturelle Charakterisierung möglich (SCHEMA 65). Bemerkenswert ist hierbei, dass die Reaktion sowohl unter thermischen als auch unter photolytischen Bedingungen durchgeführt werden kann.

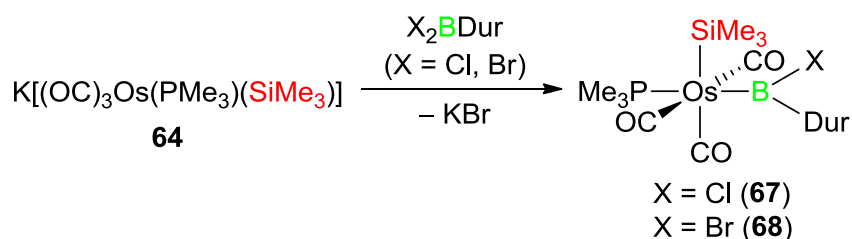


SCHEMA 65: Darstellung des MOLPs **103**.

Summary

The first part of this work focused on the development of a new route to neutral terminal group 8 transition metal borylene complexes. Thus, the reactivity of the anionic system $K[(OC)_3M(PMe_3)(SiR_3)]$ ($M = Fe, Ru, Os$; $R = Me, Et, Ph$) towards dihaloboranes was studied in detail. The second part of this work dealt with the reactivity studies of the iron bis(borylene) complex **45** towards common lewis bases and acids. The final part of this work concentrated on the insertion of group 8 transition metal fragments into the $M=B$ double bond of the molybdenum borylene complex **28**.

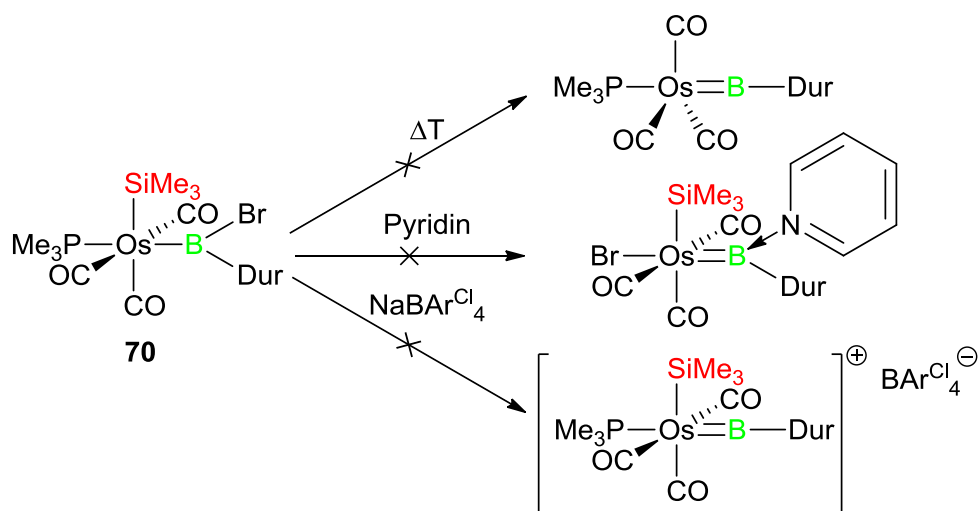
The reaction of the anionic osmium complex **64** with X_2BDur ($X = Cl, Br$) resulted in the formation of the osmium boryl complexes **67** and **68** (SCHEME 1). Studies concerning the steric influence of the silyl substituent showed that the osmium species **65** and **66** containing $SiEt_3$ and $SiPh_3$ groups can also be converted into the respective boryl complexes, while the resulting products could not be isolated.



SCHEME 1: Synthesis of the osmium boryl complexes **67** and **68**.

All attempts to convert the osmium boryl complex **68** into an osmium borylene complex, either under thermal conditions or by reaction with lewis bases and halide abstracting reagents, consistently failed (SCHEME 2).

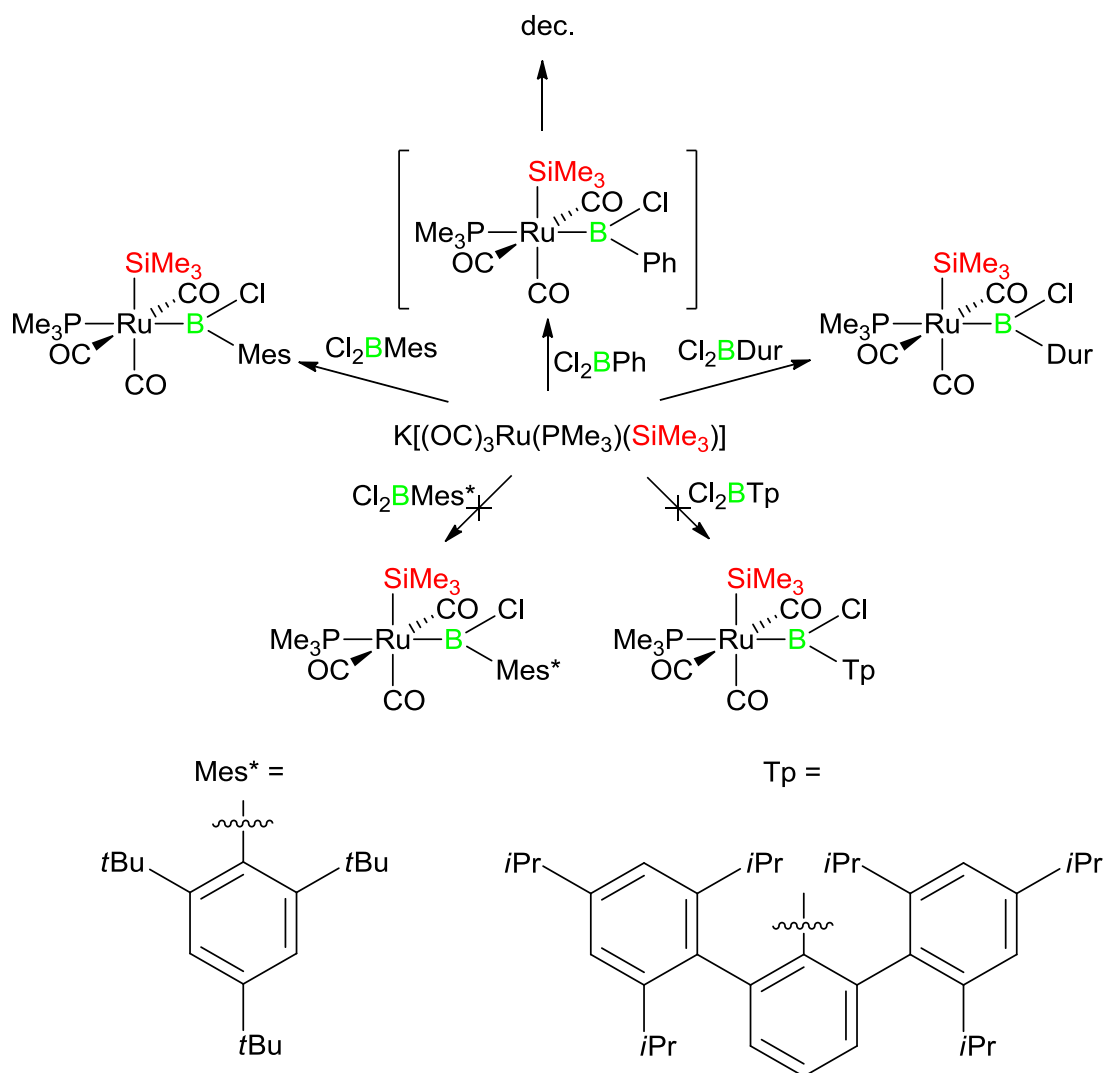
SUMMARY



SCHEME 2: Attempts to generate osmium borylene complexes.

Initial studies on the reactivity of the anionic ruthenium complexes **81-83** towards dihaloboranes focused on the steric influence of the aryl ligand on boron. The results clearly showed that the small phenyl substituent is not able to efficiently stabilize the resulting boryl complexes. By contrast, the steric demand of the mesityl and duryl ligands appeared to be sufficient to afford stable boryl complexes, while supermesityl and terphenyl substituents were sterically too encumbered even for the initial salt elimination step (**SCHEME 3**).

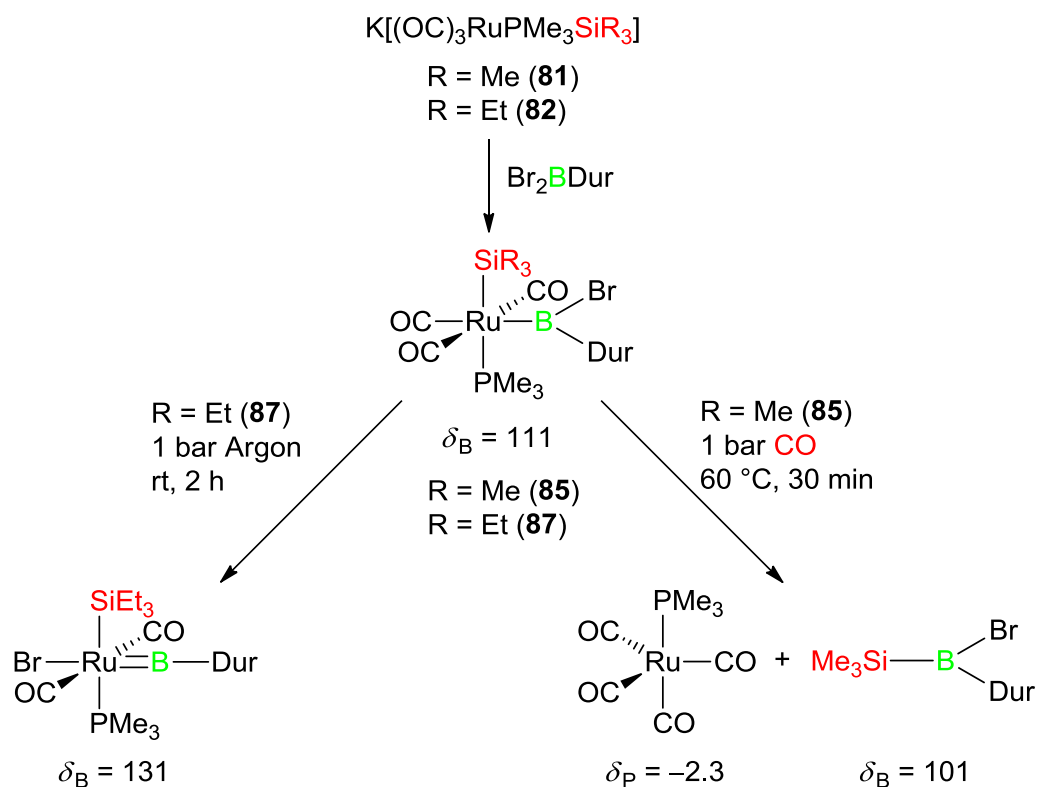
SUMMARY



SCHEME 3: Studies concerning the steric influence of aryl boranes.

The influence of the halide substituents in X_2BDur ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) was evaluated by reactivity studies towards **81**. In both cases, boryl complexes **84** and **85** could be isolated and fully characterized. However, reaction of **81** with Br_2BDur suggested the formation of additional products, for which reason the steric influence of the silyl substituents in **81** and **82** on the nature of the products was studied in detail. It turned out that the reaction conditions have a strong influence on the observed pathways. Thus, periodical degassing favoured the formation of the neutral terminal ruthenium borylene complex **86**, while thermal treatment under an atmosphere of CO led to silyl borane elimination (**SCHEME 4**).

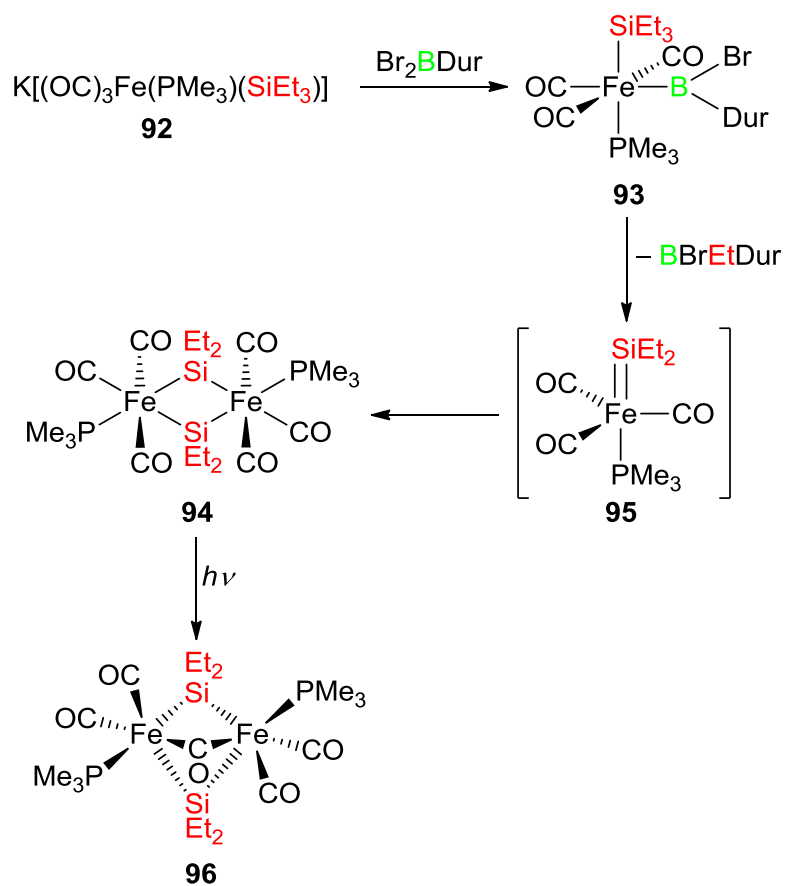
SUMMARY



SCHEME 4: Reactivity of **81** and **82** towards Br_2BDur .

While the reaction of the analogous iron species $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{SiEt}_3)]$ (**92**) with Cl_2BDur resulted in decomposition, reaction with Br_2BDur uncovered a new, highly interesting reactivity pattern. Here, initial salt elimination was followed by alkyl borane elimination step while the *in situ* generated silylene complex readily dimerized to form the dinuclear bis(silylene) complex **94** (SCHEME 5). Photolysis of **94** in solution subsequently converted **94** into the triply-bridged dinuclear complex **96**, which is the first structurally characterized example of this class of compounds.

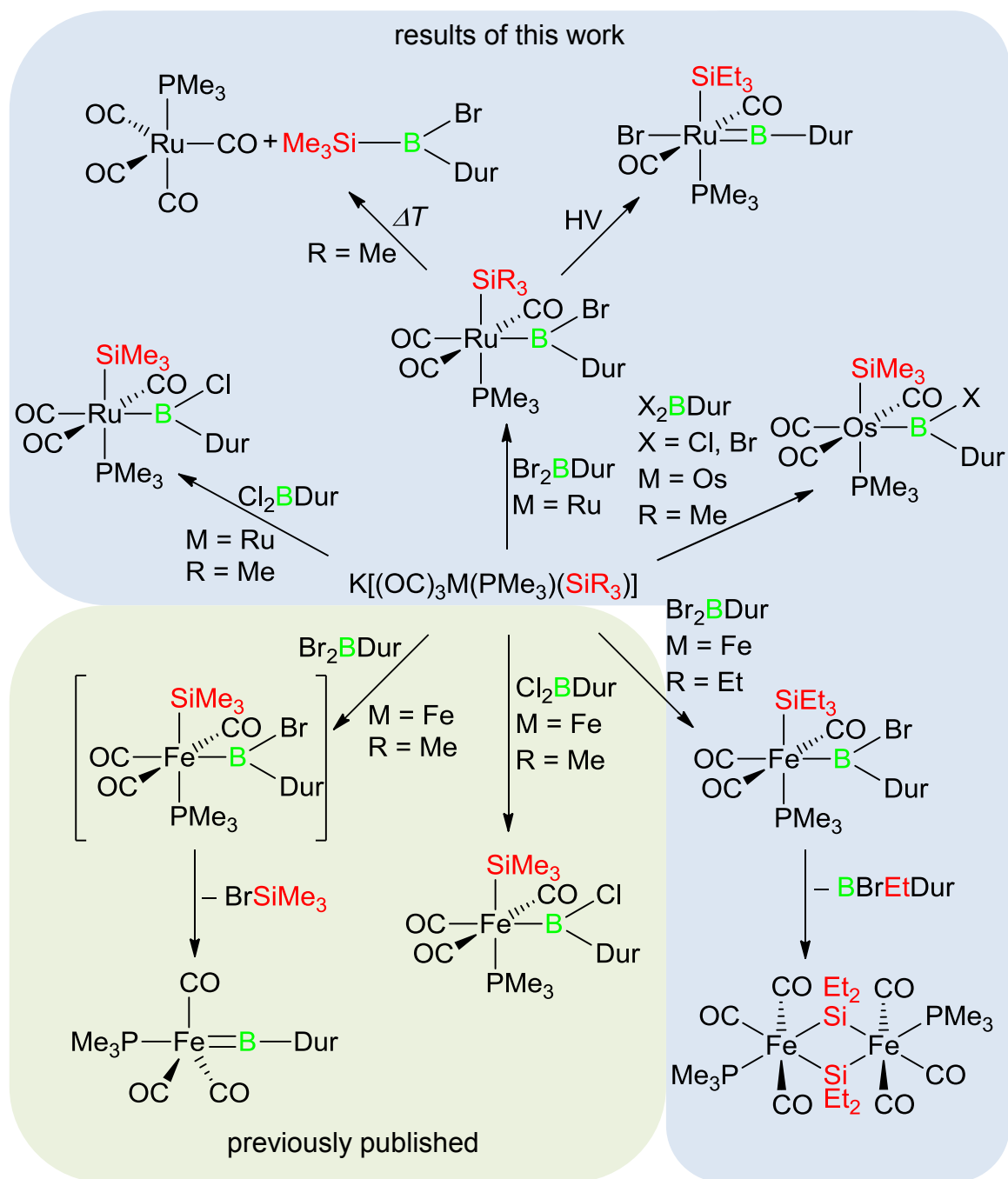
SUMMARY



SCHEME 5: Synthesis of the dinuclear iron complexes **94** and **96**.

SUMMARY

SCHEME 6 summarizes the observed reactivity patterns of the $K[(OC)_3M(PMe_3)(SiR_3)]$ system towards X_2BDur including all preliminary results.

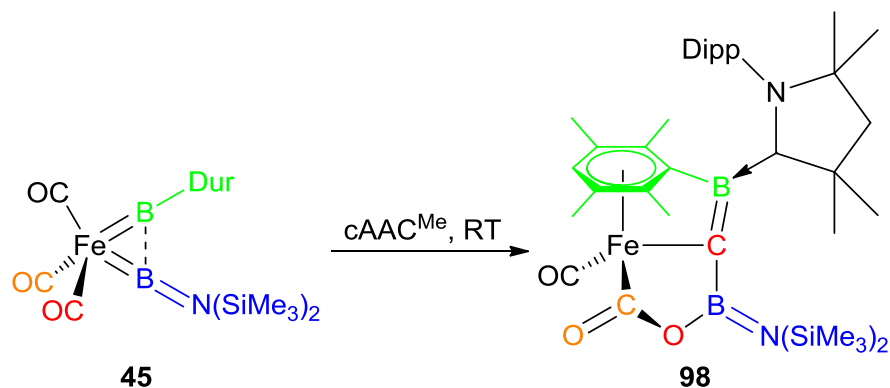


SCHEME 6: Overview on the reactivity of the anionic $K[(OC)_3M(PMe_3)(SiR_3)]$ system.

SUMMARY

The second part of this work focused on the reactivity of the iron bis(borylene) complex $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**45**).

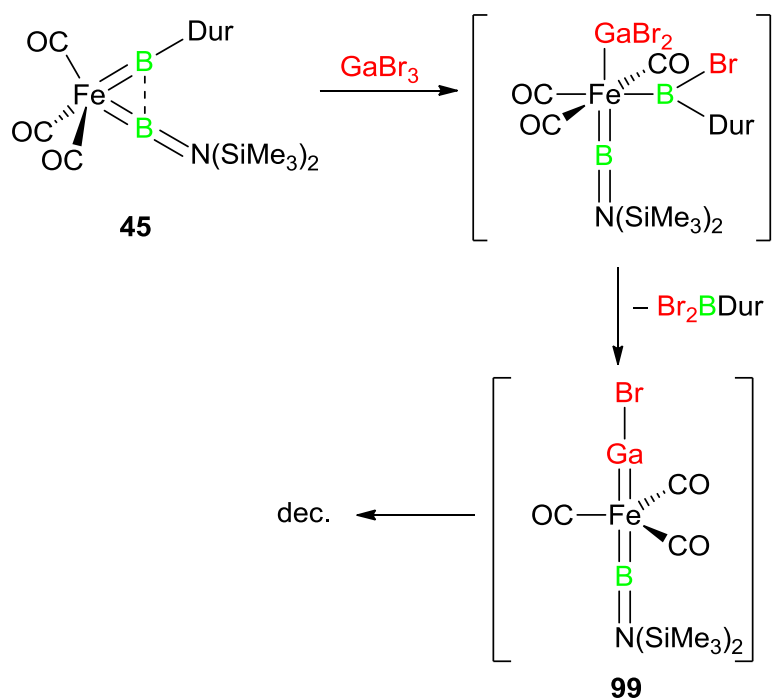
Initially, **45** was reacted with different Lewis bases. While reaction with NHCs (*I*Me, *I*Mes, *I*Dipp) only resulted in decomposition, reaction with $cAAC^{Me}$ enabled the isolation of the uncommon complex **98** (SCHEME 7), which represents the first example of an intramolecular carbonyl cleavage in a mononuclear complex.



SCHEME 7: Synthesis of **98**.

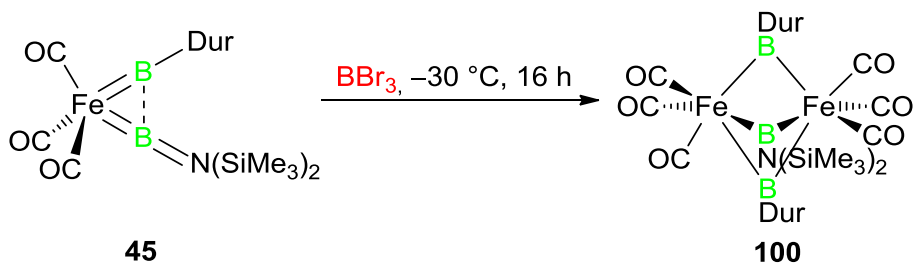
Next, the reactivity of **45** towards Lewis acids BBr_3 , $AlBr_3$ and $GaBr_3$ was studied. While reaction of **45** with $AlBr_3$ was accompanied by decomposition, reaction with $GaBr_3$ selectively afforded Br_2BDur as the main product. A plausible mechanism involves the 1,2-addition of $GaBr_3$ to afford a gallyl species, which subsequently eliminates Br_2BDur to generate a labile gallylene complex (SCHEME 8).

SUMMARY



SCHEME 8: Plausible mechanism for the reaction of **45** with GaBr_3 .

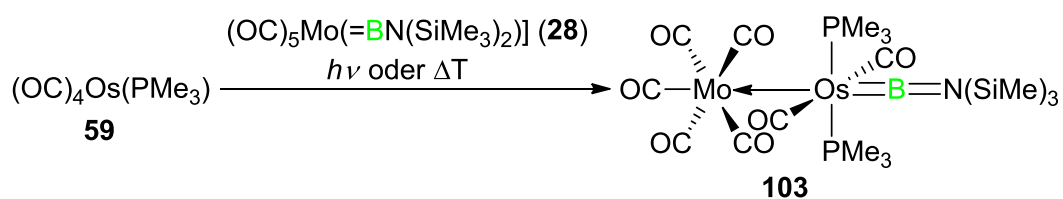
At low temperatures, the reaction of **45** with BBr_3 resulted in the formation of the dinuclear tris(borylene)complex **100** (SCHEME 9), which can be considered an analogue of the well-known $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$.



SCHEME 9: Synthesis of the triply-bridged Tris(borylene)complex **100**.

SUMMARY

The final part of this work was concerned with the insertion of group 8 transition metal fragments into the M=B-double bond of [(OC)₅Mo=BN(SiMe₃)₂] (**28**). While the reaction of **28** with [(OC)₄Fe(PMe₃)] (**90**) and [(OC)₄Ru(PMe₃)] (**75**) afforded the MOLPs **104** and **105**, which could only be identified by NMR-spectroscopy, the isolation and structural characterization of the MOLP product **103** of the reaction with [(OC)₄Os(PMe₃)] (**59**) was feasible (**SCHEME 10**). Remarkably, this reaction can be carried out both under thermal and photolytic conditions.



SCHEME 10: Synthesis of MOLP **103**.

Experimenteller Teil

1 Allgemeine Methoden

1.1 Verwendete Analysegeräte

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren (^1H -NMR, ^{11}B -NMR, ^{31}P -NMR) wurden folgende NMR-Spektrometer der *Fa. Bruker* verwendet: Avance AV 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{11}B : 128.4 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz, ^{29}Si : 79.5 MHz), Avance AV 500 (^1H : 500.1 MHz, ^{11}B : 160.5 MHz, ^{13}C : 125.8 MHz, ^{31}P : 202.5 MHz, ^{29}Si : 99.4 MHz).

Die Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, bei 23 °C und unter ^1H -Breitbandentkopplung durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und beziehen sich auf SiMe_4 (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B), CH_3NO_2 (^{15}N) oder 85% H_3PO_4 (^{31}P) als externen Standard.

IR-Spektren wurden mit einem JASCO FT/IR-6200 Spektrometer aufgenommen. Für Festkörpermessungen wurde ein Pike HWG Detektor verwendet, der mittels eines Lichtleiters mit einem Pike ATR-Messkopf innerhalb einer Glovebox verbunden ist.

Elementaranalysen wurden mit einem vario MICRO cube Elementaranalysator der *Fa. Elementar Analysensysteme GmbH* oder einem CHNS-932 der *Fa. Leco* durchgeführt.

Für die Aufnahme von UV-Vis-Absorptionsspektren wurde eine JASCO V-660 Spektrometer verwendet, dessen Messzelle durch eine Lichtleitereinheit erweitert ist, um die Durchführung von Messungen unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox zu ermöglichen.

1.2 Arbeitstechniken

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Substanzen wurden alle Reaktionen in ausgeheizten Apparaturen und, soweit nicht anders vermerkt, unter Argonschutzgasatmosphäre mit Schlenk- und Kanülentechnik oder in einer Glovebox der *Fa. Braun* durchgeführt. Für die Versuche unter CO-Atmosphäre wurde die Reaktionslösung eingefroren, unter Vakuum aufgetaut und unter CO-Atmosphäre gesetzt. Dieser Vorgang wurde jeweils dreimal durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren absolutiert: Aceton (Molekularsieb 3 Å), Benzol (Kalium), Dichlormethan (Phosphorpentoxid), Diethylether (Natrium-Kalium-Legierung), Hexan (Natrium-Kalium-Legierung), THF (Natrium-Kalium-Legierung), Toluol (Natrium), Pentan (Natrium-Kalium-Legierung). Die Lösungsmittel wurden unter Argonschutzgasatmosphäre destilliert und über Molekularsieb (4 Å, Aceton 3 Å) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel (C_6D_6 , Toluol- d_8 , THF- d_8) wurden eingefroren, unter Vakuum aufgetaut und unter Argonschutzgasatmosphäre gesetzt. Dieser Vorgang wurde dreimal durchgeführt. Thermische Bedingungen wurden unter Verwendung eines VLM Metallblock-Thermostats oder einer CEM Labormikrowelle Discover S-Klasse Plus (SP) erzeugt. Für photolytische Bedingungen stand eine Hg/Xe-Lampe Thermo Oriel 66900 (550 Watt) als Strahlungsquelle zur Verfügung.

1.3 Ausgangsverbindungen

Die nachfolgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert:

$[(OC)_5Mo(NMe_2)]$,^[175, 176] $Cl_2BN(SiMe_3)_2$,^[177, 178] $Na[C_{10}H_8]$,^[179] $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$,^[180],
 $DurBr$,^[181] $DurLi$,^[182] X_2BDur ($X = Cl, Br$),^[132] $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$.^[130] PMe_3
 wurde nach einer Vorschrift von *Dr. Justin Wolf* dargestellt. $HSiMe_3$ wurde nach einer Vorschrift
 von *Dr. Qing Ye* dargestellt.

Von Mitgliedern des Arbeitskreises Braunschweig wurden folgende Verbindungen bereitgestellt:

IMe, *IDipp*, *IMes*, *cAAC^{Me}*, Cl_2BTp , Cl_2BMes^* , Cl_2BPh .

Folgende Edukte wurden käuflich erworben und nach konventionellen Methoden gereinigt:

$[Fe(CO)_5]$, $[Ru_3(CO)_{12}]$, $[Os_3(CO)_{12}]$, $HSiEt_3$, $HSiPh_3$, BBr_3 , BCl_3 , $GaBr_3$, $GaCl_3$, $AlBr_3$, $AlCl_3$,
 KH.

2 Experimentelle Vorschriften und spektroskopische Daten

2.1 Synthese von phosphanhaltigen Komplexen der Gruppe 8- Übergangsmetalle

2.1.1 Synthese von $[(OC)_4Os(PMe_3)]$ (**59**)

In einer Hochdruckapparatur (Autoklav) wurden 2.00 g (2.21 mmol) $[Os_3(CO)_{12}]$ in 50 mL Hexan suspendiert und mit 753 μL (7.28 mmol, 554 mg) PMe_3 versetzt. Die Apparatur wurde unter einen CO-Druck von 80 bar gesetzt und die Reaktionsmischung auf 230 °C erhitzt, wodurch ein Druck von 130 bar erzeugt wurde. Nach 48 h wurde der Reaktor auf RT abgekühlt und der Druck vorsichtig abgelassen. Die Reaktionslösung wurde in einen Schlenkkolben überführt und anschließend das Lösungsmittel im HV entfernt. Durch Sublimation bei 60 °C unter vermindertem Druck (10^{-3} mbar) wurde **59** als weißer kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.24 g (3.29 mmol, 46%)

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.99$ (d, $^2J = 10.3$ Hz, 9H, PMe_3) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -54.1$ (s).

2.1.2 Synthese von [(OC)₄Ru(PMe₃)] (75)

In einem Autoklaven wurden 2.00 g (3.13 mmol) in 50 mL Hexan suspendiert und mit 967 μ L (9.38 mmol, 714 mg) PMe₃ versetzt. Die Apparatur wurde unter einen CO-Druck von 80 bar gesetzt und anschließend auf 130 °C erhitzt, wodurch sich ein Druck von 110 bar einstellte. Nach 16 h wurde die Apparatur auf RT abgekühlt und die Reaktionslösung in einen Schlenkkolben überführt. Das Lösungsmittel wurde im HV bei 0 °C entfernt. Durch Sublimation bei 40 °C unter vermindertem Druck (10⁻³ mbar) wurde **75** in Form eines weißen kristallinen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 2.00 g (6.91 mmol, 73%)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.85$ (d, ²J = 10.0 Hz, 9H, PMe₃) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.30$ (s) ppm.

IR (Feststoff): 1944 (br, C≡O), 1981 (s, C≡O), 2058 (s, C≡O) cm⁻¹.

2.1.3 Synthese von [(OC)₄Fe(PMe₃)] (90)

In einem Schlenkrohr wurde eine Lösung von 3.45 mL (25.5 mmol, 5.00 g) [Fe(CO)₅] in 30 mL Benzol mit 2.38 mL (22.9 mmol) PMe₃ versetzt und die Reaktionslösung 16 h mit UV-Licht bestrahlt. Das Lösungsmittel und überschüssiges [Fe(CO)₅] wurde im HV entfernt. Durch Sublimation bei RT unter vermindertem Druck (10⁻³ mbar) wurde **90** in Form eines weißen kristallinen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 5.03 g (20.61 mmol, 90%)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.83$ (d, ²J = 10.4 Hz, 9H, PMe₃) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = 33.58$ (s) ppm.

Anmerkung: Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein grüner pulveriger Feststoff erhalten. Dieser kann ohne weitere Reinigung für die Umsetzung mit Hydrosilanen verwendet werden. Die grüne Farbe wird durch sehr geringe Anteile an [Fe₃(CO)₁₂] verursacht.

2.2 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Silylkomplexe der Gruppe 8-Übergangsmetalle

Eine Lösung von $[(OC)_4M(PMe_3)]$ ($M = Fe, Ru, Os$) in Toluol (ca. 50 mL) wurde auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit drei Äquivalenten $HSiR_3$ ($R = Me, Et, Ph$) versetzt und die Reaktionslösung 16 h mit UV-Licht bestrahlt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Silan wurden anschließend im HV entfernt, wodurch jeweils ein gelbes Öl erhalten wurde. Eine Isolierung des Produkts war nicht möglich, jedoch gehen aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen das ^{31}P -NMR-Signal der jeweiligen Verbindung sowie das charakteristische ^1H -NMR-Signal des Hydridliganden hervor. Nebenprodukte lassen sich nach der Deprotonierung leicht vom anionischen Produkt abtrennen.

TABELLE 1 Übersicht der Ansatzgrößen zur Darstellung der Silylkomplexe.

$[(OC)_4M(PMe_3)]$	$HSiR_3$
5.61 g $[(OC)_4Fe(PMe_3)]$ (23.0 mmol)	43.1 mL $HSiMe_3$ (1.6M in Toluol)
5.61 g $[(OC)_4Fe(PMe_3)]$ (23.0 mmol)	11.0 mL $HSiEt_3$ (69.0 mmol, 8.02 g)
2.00 g $[(OC)_4Ru(PMe_3)]$ (6.93 mmol)	13.0 mL $HSiMe_3$ (1.6M in Toluol)
2.00 g $[(OC)_4Ru(PMe_3)]$ (6.93 mmol)	3.32 mL $HSiEt_3$ (20.8 mmol, 2.42 g)
2.00 g $[(OC)_4Ru(PMe_3)]$ (6.93 mmol)	5.42 g $HSiPh_3$ (20.8 mmol)
2.00 g $[(OC)_4Os(PMe_3)]$ (5.29 mmol)	9.92 mL $HSiMe_3$ (1.6M in Toluol)
2.00 g $[(OC)_4Os(PMe_3)]$ (5.29 mmol)	2.53 mL $HSiEt_3$ (15.9 mmol, 1.85 g)
2.00 g $[(OC)_4Os(PMe_3)]$ (5.29 mmol)	4.14 g $HSiPh_3$ (15.9 mmol)

Aus den ^1H -NMR-Spektren der jeweiligen Produktgemische geht lediglich das ^1H -NMR-Signal des Hydridliganden hervor:

$[(OC)_4Fe(H)(PMe_3)(SiEt_3)]$ (**91**):

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.27$ (d, $^2J = 31.84$ Hz, 1H, FeH) ppm.

^{31}P -NMR (162.0MHz, C_6D_6): $\delta = 11.99$ ppm.

$[(OC)_4Ru(H)(PMe_3)(SiMe_3)]$ (**78**):

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.79$ (d, $^2J = 19.36$ Hz, 1H, RuH) ppm.

^{31}P -NMR (162.0MHz, C_6D_6): $\delta = -20.60$ ppm.

$[(OC)_4Ru(H)(PMe_3)(SiEt_3)]$ (**79**):

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.89$ (d, $^2J = 19.56$ Hz, 1H, RuH) ppm.

^{31}P -NMR (162.0MHz, C_6D_6): $\delta = -20.52$ ppm.

$[(OC)_4Ru(H)(PMe_3)(SiPh_3)]$ (**80**):

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.29$ (d, $^2J = 19.16$ Hz, 1H, RuH) ppm.

^{31}P -NMR (162.0MHz, C_6D_6): $\delta = -19.41$ ppm.

$[(OC)_4Os(H)(PMe_3)(SiMe_3)]$ (**61**):

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.02$ (d, $^2J = 19.40$ Hz, 1H, OsH) ppm.

^{31}P -NMR (162.0MHz, C_6D_6): $\delta = -59.16$ ppm.

$[(OC)_4Os(H)(PMe_3)(SiEt_3)]$ (**62**):

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.21$ (d, $^2J = 19.36$ Hz, 1H, OsH) ppm.

^{31}P -NMR (162.0MHz, C_6D_6): $\delta = -59.66$ ppm.

$[(OC)_4Os(H)(PMe_3)(SiPh_3)]$ (**63**):

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.56$ (d, $^2J = 18.92$ Hz, 1H, OsH) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -58.69$ ppm.

2.3 Allgemeine Vorschrift zur Deprotonierung der Silylkomplexe

Eine Lösung des jeweiligen Silylkomplexes in THF (ca. 50 mL) wurde bei 0 °C mit drei Äquivalenten KH versetzt, wobei eine heftige Gasentwicklung (H_2) zu beobachten war. Nach 16 h bei RT wurde der Ansatz filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im HV entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde in Hexan suspendiert, durch Filtration abgetrennt, fünfmal mit 60 °C warmem Toluol gewaschen und anschließend 3 h im HV getrocknet.

TABELLE 2 Übersicht zur Deprotonierung der Silylkomplexe

$[(OC)_4M(H)(PMe_3)(SiR_3)]$	KH	Ausbeute	Verbindung
6.67 g $[(OC)_4Fe(H)(PMe_3)(SiMe_3)]$ (23.0 mmol)	2.77 g (69.0 mmol)	70%	50
7.64 g $[(OC)_4Fe(H)(PMe_3)(SiEt_3)]$ (23.0 mmol)	2.77 g (69.0 mmol)	65%	92
2.62 g $[(OC)_4Ru(H)(PMe_3)(SiMe_3)]$ (6.93 mmol)	834 mg (20.8 mmol)	55%	81
2.32 g $[(OC)_4Ru(H)(PMe_3)(SiEt_3)]$ (6.93 mmol)	834 mg (20.8 mmol)	77%	82
3.61 g $[(OC)_4Ru(H)(PMe_3)(SiPh_3)]$ (6.93 mmol)	834 mg (20.8 mmol)	58%	83
2.25 g $[(OC)_4Os(H)(PMe_3)(SiMe_3)]$ (5.29 mmol)	637 mg (15.9 mmol)	45%	64
2.47 g $[(OC)_4Os(H)(PMe_3)(SiEt_3)]$ (5.29 mmol)	637 mg (15.9 mmol)	74%	65
3.23 g $[(OC)_4Os(H)(PMe_3)(SiPh_3)]$ (5.29 mmol)	637 mg (15.9 mmol)	56%	66

$K[(OC)_3Fe(PMe_3)(SiEt_3)]$ (**92**):

1H -NMR (400.1 MHz, THF- d_8 , 297 K): $\delta = 0.78$ (q, $^2J = 7.68$ Hz, 6H, Si CH_2CH_3), 1.01 (t, $^2J = 7.92$ Hz, 9H, Si CH_2CH_3), 1.42 (d, $^2J = 7.84$ Hz, 9H, PMe_3) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, THF- d_8 , 297 K): $\delta = 32.34$ (s) ppm.

K[(OC)₃Ru(PMe₃)(SiMe₃)] (**81**):

¹H-NMR (400.1 MHz, THF-d₈, 297 K): δ = 0.26 (s, 9H, SiMe₃), 1.47 (d, ²J = 7.40 Hz, 9H, PMe₃) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, THF-d₈, 297 K): δ = -7.54 (s) ppm.

K[(OC)₃Ru(PMe₃)(SiEt₃)] (**82**):

¹H-NMR (400.1 MHz, THF-d₈, 297 K): δ = 0.72 (q, ²J = 6.96 Hz, 6H, SiCH₂CH₃), 1.00 (t, ²J = 7.72 Hz, 9H, SiCH₂CH₃), 1.50 (d, ²J = 7.48 Hz, 9H, PMe₃) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, THF-d₈, 297 K): δ = -6.79 (s) ppm.

K[(OC)₃Ru(PMe₃)(SiPh₃)] (**83**):

¹H-NMR (400.1 MHz, THF-d₈): δ = 1.55 (d, ²J = 7.96 Hz, 9H, PMe₃), 7.06 (m, 9H, Ph), 7.68 (m, 6H, Ph) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, THF-d₈): δ = -5.61 (s) ppm.

K[(OC)₃Os(PMe₃)(SiMe₃)] (**64**):

¹H-NMR (400.130 MHz, THF-d₈): δ = 0.30 (s, 9H, SiMe₃), 1.66 (d, ²J = 8.52 Hz, 9H, PMe₃) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, THF-d₈): δ = -59.0 (s) ppm.

K[(OC)₃Os(PMe₃)(SiEt₃)] (**65**):

¹H-NMR (400.1 MHz, THF-d₈): δ = 0.72 (q, ³J = 7.68 Hz, 6H, SiCH₂CH₃), 0.93 (t, ³J = 7.72 Hz, 9H, SiCH₂CH₃), 1.67 (d, ²J = 8.56 Hz, 9H, PMe₃) ppm.

¹³C-NMR (100.0 MHz, THF-d₈): δ = 10.59 (d, ⁴J = 2.48 Hz, CH₂CH₃), 13.02 (d, ³J = 10.20 Hz,

CH₂CH₃), 26.21 (d, ¹J = 112.32 Hz, CH₃), 204.11 (d, ²J = 33.49 Hz, CO) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, THF-d₈): δ = -59.16 (s) ppm.

K[(OC)₃Os(PMe₃)(SiPh₃)] (**66**):

¹H-NMR (400.1 MHz, THF-d₈): δ = 1.76 (d, ²J = 8.92 Hz, 9H, PMe₃), 7.01 (m, 3H, Ph), 7.06 (m, 6H, Ph), 7.63 (m, 6H, Ph) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, THF-d₈): δ = -57.3 (s) ppm.

2.4 Synthese von [(OC)₃Os{B(Cl)Dur}(PMe₃)(SiMe₃)] (**67**)

Zur weiteren Trocknung wurden vor Reaktionsbeginn 50.0 mg (108 μmol) K[(OC)₃Os(PMe₃)(SiMe₃)] in Toluol suspendiert und das Lösungsmittel bei 60 °C entfernt. Anschließend wurde eine Suspension des Feststoffs mit einer Lösung von 32.8 mg (108 μmol) Br₂BDur in 5 mL Hexan versetzt. Nach 2 h wurden die unlöslichen Bestandteile durch Filtration abgetrennt und die Lösung auf ca. 2 mL eingengt. Durch Lagerung bei -70 °C wurde ein hellgelber Feststoff erhalten. Umkristallisation aus Hexan bei -30 °C lieferte **67** in Form von farblosen Kristallen.

Ausbeute: 8.8 mg (12.6 μmol, 12%)

Anhand der Integration der Signale im ¹H-NMR-Spektrum wurden die jeweiligen Signalsätze der Isomere zusammengefasst. Diese liegen im Verhältnis A : B : C = 1 : 2.2 : 4.3 vor.

Isomer A: ¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.55 (s, 9H, SiMe₃), 1.27 (d, ²J = 9.72 Hz, 9H, PMe₃), 2.13 (s, 6H, C₆Me₄H), 2.20 (s, 6H, C₆Me₄H), 6.86 (s, C₆Me₄H) ppm.

Isomer B: ¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.76 (s, 9H, SiMe₃), 1.13 (d, ²J = 9.28 Hz, 9H, PMe₃), 2.09 (s, 6H, C₆Me₄H), 2.16 (s, 6H, C₆Me₄H), 6.85 (s, C₆Me₄H) ppm.

Isomer C: ¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.71 (s, 9H, SiMe₃), 0.88 (d, ²J = 8.68 Hz, 9H, PMe₃), 2.13 (s, 6H, C₆Me₄H), 2.37 (s, 6H, C₆Me₄H), 6.86 (s, C₆Me₄H) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 99.7$ (s) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -56.0$ (s), -61.1 (s), -69.1 (s) ppm.

IR (Feststoff): 1974 (s, $\text{C}\equiv\text{O}$), 2065 (s, $\text{C}\equiv\text{O}$) cm^{-1} .

Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{BBrO}_3\text{OsPSi}$: C 37.84, H 5.18; gef.: C 38.61, H 5.35.

Ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte aufgrund der Labilität der Verbindung in Lösung nicht erhalten werden.

2.5 Synthese von $[(\text{OC})_3\text{Os}\{\text{B}(\text{Br})\text{Dur}\}(\text{PMe}_3)(\text{SiMe}_3)]$ (**68**)

In einem Schlenkrohr wurden 50.0 mg (108 μmol) $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Os}(\text{PMe}_3)(\text{SiMe}_3)]$ in Toluol suspendiert und das Lösungsmittel bei 60 °C entfernt. Anschließend wurde eine Suspension dieses Feststoffs in Hexan mit einer Lösung von 32.8 mg (108 μmol) Br_2BDur in 5 mL Hexan versetzt. Nach 2 h wurden die unlöslichen Bestandteile durch Filtration abgetrennt und die Lösung auf ca. 2 mL eingengt. Durch Lagerung bei -70 °C wurde ein hellgelber Feststoff erhalten. Umkristallisation aus Hexan bei -30 °C lieferte **67** in Form von farblosen Kristallen.

Ausbeute: 6.9 mg (11.4 μmol , 10%)

Anhand der Integration der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden die jeweiligen Signalsätze der Isomere zusammengefasst. Diese liegen im Verhältnis A : B : C = 1 : 1.5 : 2.7 vor.

Isomer A: **$^1\text{H-NMR}$** (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.54$ (s, 9H, SiMe_3), 1.30 (d, $^2J = 9.72$ Hz, 9H, PMe_3), 2.11 (s, 6H, $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}$), 2.20 (s, 6H, $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}$), 6.83 (s, $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}$) ppm.

Isomer B: **$^1\text{H-NMR}$** (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.73$ (s, 9H, SiMe_3), 1.77 (d, $^2J = 9.20$ Hz, 9H, PMe_3), 2.11 (s, 6H, $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}$), 2.20 (s, 6H, $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}$), 6.84 (s, $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}$) ppm.

Isomer C: **$^1\text{H-NMR}$** (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.71$ (s, 9H, SiMe_3), 0.87 (d, $^2J = 8.80$ Hz, 9H, PMe_3), 2.11 (s, 6H, $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}$), 2.37 (s, 6H, $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}$), 6.84 (s, $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 99.8$ (s) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -56.0$ (s), -60.5 (s), -69.3 (s) ppm.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR (Feststoff): 1972 (br, C≡O), 1981 (br, C≡O) cm⁻¹.

Elementaranalyse ber. (%) für C₁₉H₃₁BBrO₃OsPSi: C 35.25, H 4.83; gef.: C 35.16, H 4.92.

Ein ¹³C-NMR-Spektrum konnte aufgrund der Labilität der Verbindung in Lösung nicht erhalten werden.

VT-NMR von **68** im Temperaturbereich von -60 °C bis 60 °C in 20 °C-Schritten:

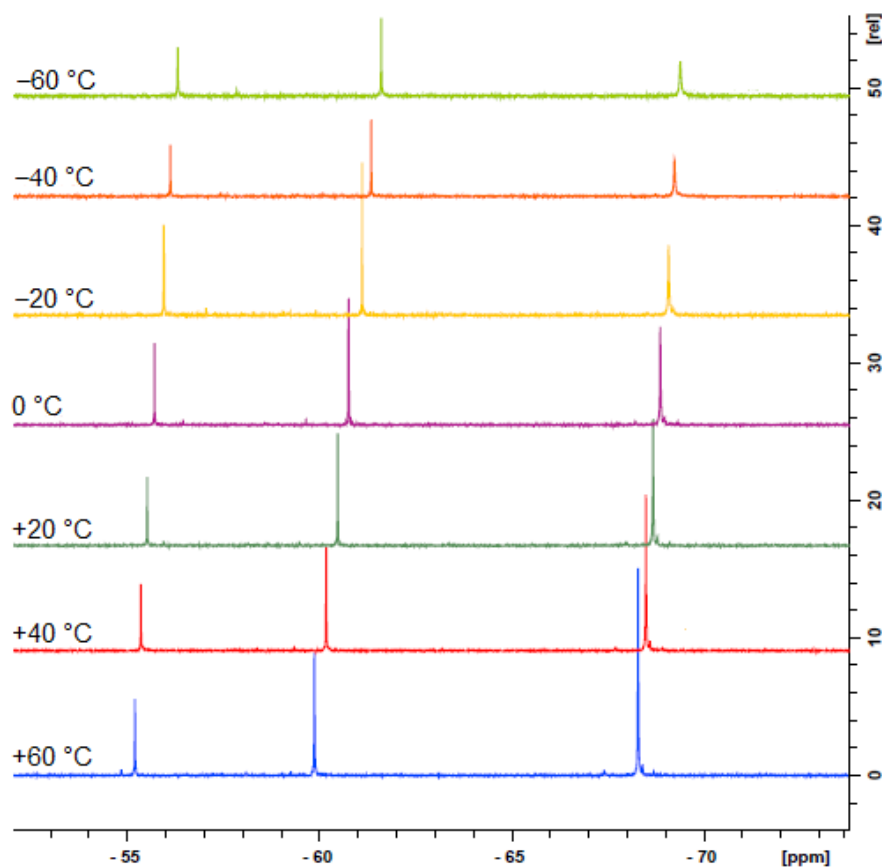


ABBILDUNG 21: VT-NMR-Studien an **68**: ³¹P-NMR-Spektren.

VT-NMR von **68** im Temperaturbereich von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (aus technischen Gründen konnten keine ^1H -NMR-Spektren bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden) in $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Schritten:

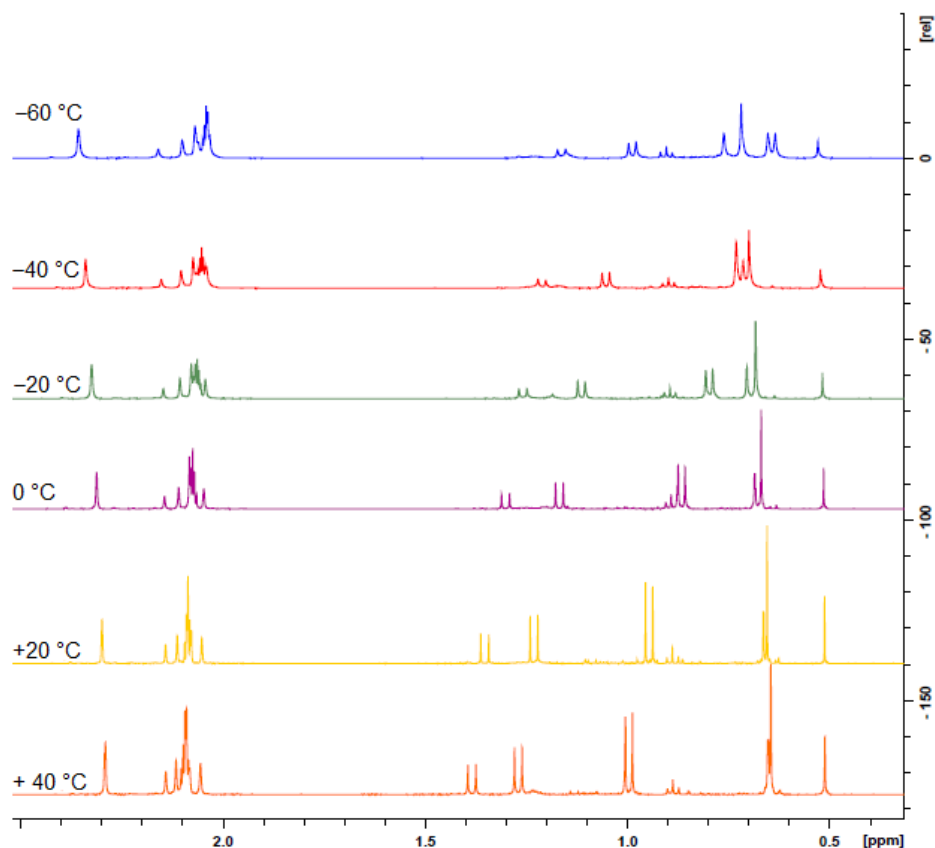


ABBILDUNG 22: VT-NMR-Studien an **68**: ^1H -NMR-Spektren.

Die Umsetzungen der anionischen Osmiumverbindungen **65** und **66** verlaufen analog, wobei jedoch kein kristalliner Feststoff isoliert werden konnte.

2.5.1 Umsetzung von $[(\text{OC})_3\text{Os}\{\text{B}(\text{Br})\text{Dur}\}(\text{PMe}_3)(\text{SiMe}_3)]$ (**68**) mit Pyridin

In einem J.Young-NMR-Rohr wurde eine Lösung von 1.0 mg ($1.54\text{ }\mu\text{mol}$) **68** in C_6D_6 ($600\text{ }\mu\text{L}$) mit 2.0 mg ($25.3\text{ }\mu\text{mol}$) Pyridin versetzt. Nach 16 h war NMR-spektroskopisch hauptsächlich **68** sowie geringe Anteile an Zersetzungsprodukten zu beobachten. Auch bei tiefer Temperatur war kein Umsatz zu detektieren.

2.5.2 Umsetzung von $[(OC)_3Os\{B(Br)Dur\}(PMe_3)(SiMe_3)]$ (**68**) mit $Na[BAr^{Cl}_4]$

In einem J.Young-NMR-Rohr wurde eine Lösung von 1.0 mg (1.54 μ mol) **68** in C_6D_6 (600 μ L) mit 1.0 mg (1.62 μ mol) versetzt. Die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung deutete jedoch auf eine unselektive Reaktion hin. Aus der Reaktionslösung konnte kein Produkt isoliert werden.

2.6 Umsetzung von $K[(OC)_3Ru(PMe_3)(SiMe_3)]$ (**81**) mit Cl_2BPh

In einem J.Young-NMR-Rohr wurde eine Suspension von 10.0 mg (26.8 μ mol) $K[(OC)_3Ru(PMe_3)(SiMe_3)]$ (**81**) in C_6D_6 mit 4.3 mg (26.8 μ mol) Cl_2BPh versetzt. NMR-spektroskopisch kann ein ^{11}B -Signal bei $\delta_B = 111$ ppm detektiert werden, dessen Intensität jedoch bereits nach 1 h wieder abnimmt.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 111.20$ (bs) ppm.

Anmerkung: Die Umsetzungen mit Cl_2BMes^* und Cl_2BTp verlaufen nach demselben Schema, jedoch kann hier keinerlei Reaktion beobachtet werden.

2.7 Synthese von $[(OC)_3Ru\{B(Cl)Dur\}(PMe_3)(SiMe_3)]$ (**84**)

Eine Lösung von 17.0 mg (80.0 μ mol) Cl_2BDur in Hexan (2 mL) wurde zu einer gelben Suspension von 30 mg (80.0 μ mol) $K[Ru(CO)_3(PMe_3)(SiMe_3)]$ (**81**) in 3 mL Hexan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Lagerung des Filtrats bei -30 °C lieferte **84** in Form von gelben Kristallen.

Ausbeute: 11 mg (21 μ mol, 18%)

Anhand der Integration der Signale im 1H -NMR-Spektrum wurden die jeweiligen Signalsätze der Isomere zusammengefasst. Diese liegen im Verhältnis A : B = 1 : 1.8 vor.

Isomer A: 1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.64$ (d, $^4J = 1.32$ Hz, 9H, $SiMe_3$), 1.00 (d, $^2J = 8.44$ Hz, 9H, PMe_3), 2.09 (s, 6H, C_6Me_4H), 2.14 (s, 6H, C_6Me_4H), 6.85 (s, C_6Me_4H) ppm.

EXPERIMENTELLER TEIL

Isomer B: **¹H-NMR** (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.66$ (s, 9H, SiMe₃), 0.75 (d, ²J = 7.92 Hz, 9H, PMe₃), 2.13 (s, 6H, C₆Me₄H), 2.33 (s, 6H, C₆Me₄H), 6.88 (s, C₆Me₄H) ppm.

Isomer A und B: **¹H-NMR {³¹P}** (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.64$ (s, 9H, SiMe₃), 0.66 (s, 9H, SiMe₃) 0.75 (s, 9H, PMe₃), 1.00 (s, 9H, PMe₃), 2.09 (s, 6H, C₆Me₄H), 2.13 (s, 6H, C₆Me₄H), 2.14 (s, 6H, C₆Me₄H),), 2.33 (s, 6H, C₆Me₄H), 6.85 (s, C₆Me₄H)), 6.88 (s, C₆Me₄H) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 110.02$ (bs) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -29.62$ (s), -25.47 (s) ppm.

IR (Feststoff): 1973 (br, C≡O), 1995 (s, C≡O), 2058 (s, C≡O) cm⁻¹.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, im Festkörper): $\delta = 110.3$ (bs) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, im Festkörper): $\delta = -28.81$ (s), -30.94 (s) ppm.

²⁹Si-NMR (79.5 MHz, im Festkörper): $\delta = 1.38$ ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, im Festkörper): Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden.

Elementaranalyse ber. (%) für C₁₉H₃₁BClO₃PRuSi: C 44.41, H 6.08; gef.: C 44.79, H 6.06.

Aufgrund der Labilität der Verbindung in Lösung konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

VT-NMR von **68** im Temperaturbereich von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Schritten:

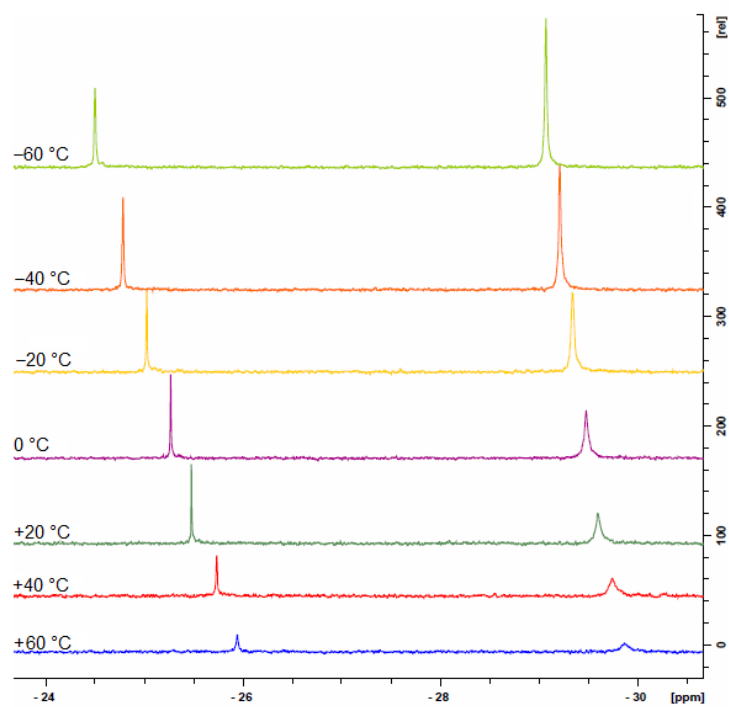


ABBILDUNG 23: VT-NMR-Studien an **84**: ^{31}P -NMR-Spektren.

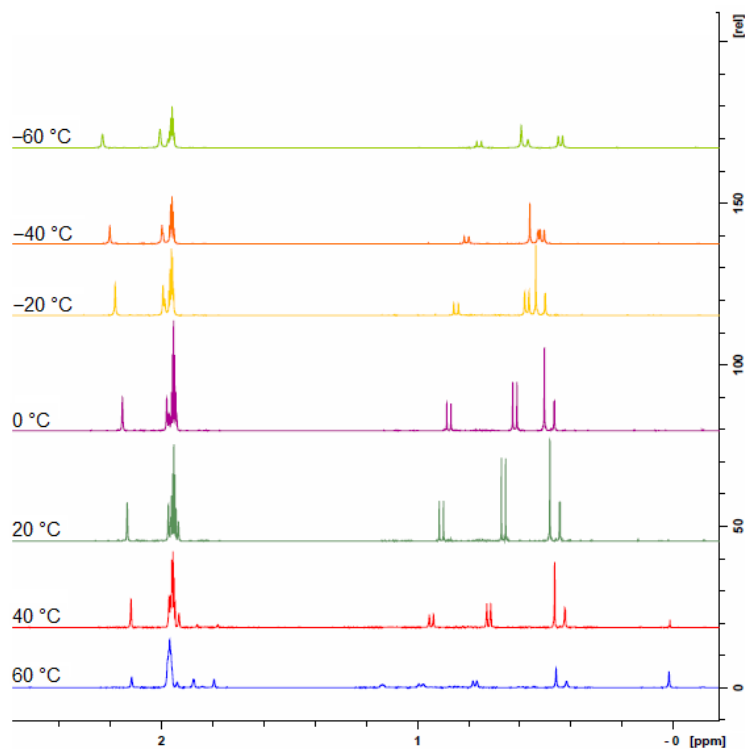


ABBILDUNG 24: VT-NMR-Studien an **84**: ^1H -NMR-Spektren.

2.8 Synthese von $[(OC)_3Ru\{B(Br)Dur\}(PMe_3)(SiMe_3)]$ (**85**) und $Me_3SiB(Br)Dur$

Eine Lösung von 24.3 mg (80.0 μ mol) Br_2BDur in Hexan (2 mL) wurde zu einer gelben Suspension von 30 mg (80.0 μ mol) $K[Ru(CO)_3(PMe_3)(SiMe_3)]$ (**81**) in 3 mL Hexan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde umgehend eingefroren, entgast und unter CO-Atmosphäre gesetzt (ca. 1.1 bar). Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Nach 3 h bei RT wurden die unlöslichen Bestandteile durch Filtration abgetrennt. Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte **85** in Form von gelben Kristallen.

Ausbeute: 15 mg (27 μ mol, 34%)

Anhand der Integration der Signale im 1H -NMR-Spektrum wurden die jeweiligen Signalsätze der Isomere zusammengefasst. Diese liegen im Verhältnis A : B = 1 : 1.7 vor.

Isomer A: 1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.60 (d, 4J = 1.04 Hz, 9H, $SiMe_3$), 1.06 (d, 2J = 8.48 Hz, 9H, PMe_3), 2.08 (s, 6H, C_6Me_4H), 2.14 (s, 6H, C_6Me_4H), 6.83 (s, C_6Me_4H) ppm.

Isomer B: 1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.66 (s, 9H, $SiMe_3$), 0.74 (d, 2J = 7.96 Hz, 9H, PMe_3), 2.11 (s, 6H, C_6Me_4H), 2.33 (s, 6H, C_6Me_4H), 6.86 (s, C_6Me_4H) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 111.09 (bs) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): δ = -26.39 (s), -29.42 (s) ppm.

IR (Feststoff): 1979 (br, $C\equiv O$), 1997 (s, $C\equiv O$), 2061 (s, $C\equiv O$) cm^{-1} .

Elementaranalyse ber. (%) für $C_{19}H_{31}BBrO_3PRuSi$: C 40.88, H 5.60; gef: C 41.09, H 5.06.

Aufgrund der Labilität der Verbindung in Lösung kann kein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden. Schon im 1H - und ^{31}P -Spektrum sind kleine Signale zu beobachten, die aufgrund der Weiterreaktion von **81** entstehen.

Die Umsetzung wird in einem identischen Ansatz 30 min bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ unter CO-Atmosphäre durchgeführt. Eine NMR-spektroskopische Analyse belegte die Entstehung von $[(OC)_4Ru(PMe_3)]$ und $Me_3SiB(Br)Dur$. Durch die Hydrolyse von $Me_3SiB(Br)Dur$ während der GC-MS-Analyse kann hier lediglich $Me_3SiB(OH)Dur$ nachgewiesen werden.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 101.12$ (bs) ppm.

EI-MS (Me₃SiB(OH)Dur): $m/z = 234$ [M⁺].

2.9 Synthese von [(OC)₃Ru(=BDur)(Br)(PMe₃)(SiEt₃)] (86)

Eine Lösung von 22 mg Br₂BDur (72 μ mol) in Hexan (2 mL) wurde zu einer Suspension aus K[(OC)₃Ru(PMe₃)(SiEt₃)] (**82**) in 10 mL Hexan gegeben. Die Lösung wurde für 4 h bei RT gerührt, wobei die Argonatmosphäre alle 10 min durch Entgasen (HV, 10⁻³ mbar) erneuert wurde. Nach Filtration wurde die Lösung bei -30 °C gelagert. Der erhaltene hellbraune Feststoff wurde aus Hexan umkristallisiert, wodurch **86** in Form von gelben Nadeln erhalten werden konnte.

Ausbeute: 8 mg (14 μ mol, 20%)

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.26$ (d, ²J_{HP} = 8.72 Hz, 9H, PMe₃), 1.35 (t, ³J_{HH} = 7.28 Hz, 9H, SiCH₂CH₃), 1.51 (q, ³J_{HH} = 8.80 Hz, 9H, SiCH₂CH₃), 1.78 (s, 6H, C₆Me₄H), 2.35 (s, 6H, C₆Me₄H), 6.70 (s, 1H, C₆Me₄H) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 10.01$ (d, ⁴J_{CP} = 0.96 Hz, SiCH₂CH₃), 12.01 (d, ³J_{CP} = 2.68 Hz, SiCH₂CH₃), 19.09 (s, C₆Me₄H), 19.13 (s, C₆Me₄H), 19.27 (s, C₆Me₄H) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 130.60$ (bs) ppm.

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -27.59$ ppm.

IR (Feststoff): 1995 (s, C≡O) cm⁻¹.

Elementaranalyse ber. [%] für C₂₁H₃₇BBrO₂PRuSi: C 44.07, H 6.52; gef.: C 44.24, H 6.48.

2.10 Umsetzung von K[(OC)₃Fe(PMe₃)(SiEt₃)] (92) mit Cl₂BDur

In einem J.Young-NMR-Rohr wurde eine Suspension von 10.0 mg (30.5 μ mol) K[(OC)₃Fe(PMe₃)(SiEt₃)] (**92**) in C₆D₆ mit 6.5 mg (30.5 μ mol) Cl₂BDur versetzt. Die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung nach 2 h deutete lediglich auf Zersetzung hin.

2.11 Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-SiEt}_2)_2]$ (**94**)

Eine Lösung von 820 mg (2.70 μmol) Br_2BDur in Hexan (20 mL) wurde zu einer hellgelben Suspension von $\text{K}[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{SiEt}_3)]$ (**92**) in Hexan (5 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 6 h bei RT gerührt, filtriert und die Reaktionslösung auf ca. 10 mL eingeeengt. Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und Umkristallisation aus Hexan lieferte **94** in Form von gelben Kristallen.

Ausbeute: 205 mg (0.68 mmol, 25%)

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.99$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 8.35$ Hz, 18H, PMe_3), 1.42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.70$ Hz, 12H, SiCH_2CH_3), 1.97 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.80$ Hz, 8H, SiCH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.55$ (s, SiCH_2CH_3), 17.28 (s, SiCH_2CH_3), 20.67–20.91 (m, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 213.71–213.87 (m, CO) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.77$ ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.42$ ppm.

IR (Feststoff): 1913 (br, $\text{C}\equiv\text{O}$), 1975 (s, $\text{C}\equiv\text{O}$) cm^{-1} .

Elementaranalyse ber. [%] für $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Si}_2$: C 39.75, H 6.34; gef.: C 40.32, H 6.38.

2.12 Synthese von $\text{B}(\text{Br})(\text{Et})\text{Dur}$

Alle flüchtigen Bestandteile der Mutterlösung aus **2.11** wurden im HV entfernt und der erhaltene schwarze Feststoff durch Sublimation bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ (10^{-3} mbar) gereinigt. Hierdurch wurde ein weißer Feststoff erhalten, welcher neben $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\text{PMe}_3)]$, $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2]$ auch $\text{B}(\text{Br})(\text{Et})\text{Dur}$ enthielt. Da $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\text{PMe}_3)]$ und $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2]$ aufgrund von Cokristallisation und Cosublimation nicht abgetrennt werden können, war es nicht möglich, analysenreines $\text{B}(\text{Br})(\text{Et})\text{Dur}$ zu isolieren. $\text{B}(\text{Br})(\text{Et})\text{Dur}$ konnte jedoch eindeutig durch NMR-Spektroskopie bzw. dessen Hydrolyseprodukt $\text{B}(\text{Et})(\text{Dur})\text{OH}$ durch GC-MS-Chromatographie nachgewiesen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.07$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.48$ Hz, 3H, BCH_2CH_3), 1.59 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.44$ Hz, 2H, BCH_2CH_3), 1.94 (s, 6H, $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}$), 1.99 (s, 6H, $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}$), 6.81 (s, 1H, $\text{C}_6\text{Me}_4\text{H}$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 81.15$ (bs) ppm.

EI-MS (B(Et)(Dur)OH): $m/z = 190$ [M^+].

2.12.1 Versuche zur unabhängigen Synthese von B(Br)(Et)Dur

Eine Lösung von 1.00 g (3.29 mmol) Br₂BDur in Hexan wurde bei -78 °C tropfenweise mit einer Lösung von EtLi (6.6 mL, 0.5 M, 3.29 mmol) in Cyclohexan versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt, wodurch ein weißer Feststoff erhalten wurde. Durch ¹H-NMR- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie konnte ein Gemisch aus B(Et)₂Dur und B(Br)(Et)Dur nachgewiesen werden. Die NMR-Parameter von B(Br)(Et)Dur zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus 2.12. Eine Trennung der Produkte durch Kristallisation oder Sublimation gelang nicht.

Eine Lösung von BrMgEt (1.6 mL, 2.0 M, 3.29 mmol) in Et₂O wurde bei -78 °C tropfenweise zu einer Lösung von Br₂BDur (1.00 g, 3.29 mmol) in Hexan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei -78 °C gerührt und die flüchtigen Bestandteile anschließend bei -30 °C im HV entfernt. NMR-spektroskopisch konnte jedoch nur B(Et)₂Dur sowie Etherspaltungsprodukte nachgewiesen werden.

2.13 Synthese von [Fe₂(CO)₅(μ-CO)(PMe₃)₂(μ-SiEt₂)₂] (96)

In einem J.Young-NMR-Rohr wurde eine Lösung von 50.0 mg (82.7 μmol) **94** in 1.00 mL Toluol 3 h mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im HV entfernt und der verbliebene gelbe Feststoff aus 5 mL Hexan bei -30 °C umkristallisiert, wodurch [Fe₂(CO)₄(μ-CO)(PMe₃)₂(μ-SiEt₂)₂] (**96**) in Form von gelben Kristallen isoliert werden konnte.

Ausbeute: 39.0 mg (67.7 μmol, 82%)

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.15$ (d, ²J_{HH} = 8.35 Hz, 18H, PMe₃), 1.30 (t, ³J_{HH} = 7.50 Hz, 12H, SiCH₂CH₃), 1.57 (br, 8H, SiCH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 10.30$ (s, SiCH₂CH₃), 15.92 (bs, SiCH₂CH₃), 19.88 (d, ¹J_{PC} = 28.62 Hz, P(CH₃)₃), 215.46 (br, CO) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 190.44$ (br) ppm.

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 10.01$ ppm.

IR (Feststoff): 1753 (br, μ -C=O), 1900 (br, C \equiv O), 1914 (s, C \equiv O), 1942 (br, C \equiv O) cm⁻¹.

Elementaranalyse ber. [%] für C₁₉H₃₈Fe₂O₅P₂Si₂: C 39.60, H 6.65; gef.: C 39.60, H 6.79.

2.14 Umsetzung von [(OC)₃Fe(=BDur){=BN(SiMe₃)₂}] (45) mit cAAC^{Me}

Eine Lösung von 18.8 mg (66.0 μ mol) cAAC^{Me} in Toluol (2 mL) wurde zu einer Lösung von [(OC)₃Fe(=BDur){=BN(SiMe₃)₂}] (30.0 mg, 66.0 μ mol) in Toluol (2 mL) gegeben, was mit einem sofortigen Farbumschlag von rot nach tiefblau verbunden war. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei RT gerührt und anschließend auf ca. 1 mL eingengt. Kristallisation aus Toluol/Pentan lieferte **98** in Form von dunkelblauen Kristallen. Durchführung der Reaktion in Hexan führt zur sofortigen Bildung von **98** in Form eines blauen kristallinen Feststoffs.

Ausbeute: 44.1 mg (59.5 μ mol, 90%)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.36$ (s, 9H, SiMe₃), 0.50 (s, 9H, SiMe₃), 0.67 (d, ²J = 8.5 Hz, 3H, CHCH₃), 0.74 (s, 3H, CH₃), 0.90 (s, 3H, CHCH₃), 1.02 (s, 3H, C₆Me₄H), 1.05 (d, ²J = 7.05, 3H, CHCH₃), 1.29 (s, 3H, CH₃), 1.42 (s, 3H, C₆Me₄H), 1.43 (d, ²J = 6.25 Hz, 3H, CHCH₃), 1.53 (d, ²J = 12.8 Hz, 1H, CH₂), 1.64 (s, 3H, CH₃), 1.73 (d, ²J = 13 Hz, 1H, CH₂), 1.87 (s, 3H, C₆Me₄H), 1.88 (d, ²J = 3.8 Hz, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, C₆Me₄H), 2.71 (sept, 1H, CHCH₃), 2.88 (sept., 1H, CHCH₃), 4.70 (s, 1H C₆Me₄H), 6.67 (d, ²J = 7.32 Hz, 1H, *m*-C₆H₃iPr₂), 6.87 (d, ²J = 7.36 Hz, 1H, *m*-C₆H₃iPr₂), 6.89 (s, 1H, *p*-C₆H₃iPr₂) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 26.24$ (s), 37.09 (s) ppm.

Aufgrund der Labilität der Verbindung bei RT in Lösung wurden die ¹³C-NMR- und ²⁹Si-NMR-Spektren bei -30 °C aufgenommen.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, Toluol-*d*₈, 243 K): $\delta = 2.63$ (s), 4.01 (s) ppm.

¹³C-NMR (500.1 MHz, Toluol-*d*₈, 243 K): $\delta = 4.00$ (s, SiMe₃), 4.36 (s, SiMe₃), 17.49 (s, C₆Me₄H), 18.22 (s, C₆Me₄H), 18.59 (s, CH₃ of C₆Me₄H), 18.65 (s, C₆Me₄H), 23.38 (s, CHCH₃), 24.41 (s, CHCH₃), 25.13 (s, CH₃), 25.95 (s, CHCH₃), 28.07 (s, CHCH₃), 28.44 (s, CHCH₃), 29.06 (s,

EXPERIMENTELLER TEIL

$CHCH_3$), 31.01 (s, CH_3), 32.61 (s, CH_3), 33.38 (s, CH_3), 50.92 (s, $C(CH_3)_2$), 53.10 (s, CH_2), 71.70 (s, CCN), 92.79 (s, C_6Me_4H), 98.86 (s, C_6Me_4H), 113.82 (s, C_6Me_4H), 116.88 (s, C_6Me_4H), 122.41 (s, C_6Me_4H), 124.50 (s, C_6Me_4H), 124.62 (s, C_6Me_4H), 125.01 (s, $m-C_6H_3iPr_2$), 125.37 (s, $p-C_6H_3iPr_2$), 138.50 (s, $m-C_6H_3iPr_2$), 146.97 (s, $o-C_6H_3iPr_2$), 148.33 (s, $o-C_6H_3iPr_2$), 182.93 (s, BCB), 202.55 (s, CO), 218.73 (s, CO_2) ppm.

IR (Feststoff): 1907 (br, $C\equiv O$) cm^{-1} .

Elementaranalyse ber. [%] für $C_{39}H_{64}B_2FeN_2O_3Si_2\cdot C_6H_{14}$: C 65.22, H 9.49, N 3.38; gef.: C 65.72, H 9.38, N 3.34.

UV-Vis: $\lambda = 377, 573, 619$ nm.

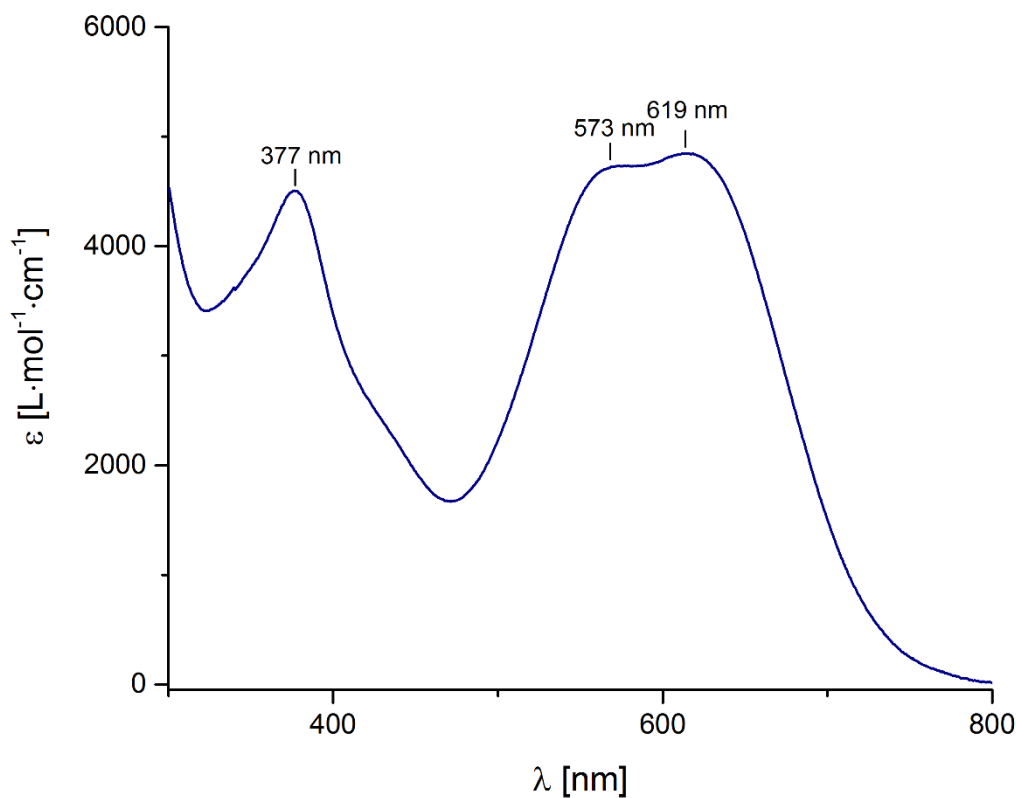


ABBILDUNG 25 UV-Vis-Spektrum von **98** in Benzol.

2.15 Umsetzung von $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**45**) mit $AlBr_3$

In einem J.Young-NMR-Rohr wurde eine Lösung von 10.0 mg (22.0 μ mol) in 600 μ L C_6D_6 bei RT mit 5.9 mg (22.0 μ mol) $AlBr_3$ versetzt. Durch NMR-Spektroskopie konnten ausschließlich Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

2.16 Umsetzung von $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**45**) mit $GaBr_3$

In einem J.Young-NMR-Rohr wurde eine Lösung von 10.0 mg (22.0 μ mol) **45** in 600 μ L C_6D_6 bei RT mit 6.8 mg (22.0 μ mol) $GaBr_3$ versetzt. Innerhalb von 2 h war die Bildung eines weißen Feststoffes zu beobachten. Nach Filtration wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht, was die Entstehung von Br_2BDur belegte.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.89 (s, 6H, CH_3), 2.03 (s, 6H, CH_3), 6.75 (s, 1H, CH) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 62.95 (bs) ppm.

2.17 Umsetzung von $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**45**) mit BBr_3

Eine Lösung von 20 mg (44.0 μ mol) **45** in Hexan (5 mL) wurde bei -30 °C mit 0.44 mL einer Lösung von BBr_3 in Hexan (0.1M) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei -30 °C gerührt und danach auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen, filtriert und bei -30 °C gelagert. Nach mehreren Tagen war eine Farbänderung von orange zu grün sowie die Bildung eines braunen Feststoffs zu beobachten. Durch Umkristallisation konnte $[Fe_2(CO)_6(\mu-BDur)_2(\mu-BN(SiMe_3)_2)]$ (**100**) in sehr geringen Ausbeuten abgetrennt und 1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.40 (s, 18H, $SiMe_3$), 2.01 (s, 12H, C_6Me_4H), 2.40 (s, 12H, C_6Me_4H), 6.85 (s, 2H, C_6Me_4H) ppm.

2.18 Synthese von $[(OC)_5Mo \leftarrow Os(CO)_3(PMe_3)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**103**)

In einem J.Young-NMR-Rohr wurde eine Lösung von 8.3 mg (22.1 μ mol) $[(OC)_4Os(PMe_3)]$ (**59**) und 9.0 mg (22.1 μ mol) $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**28**) in Hexan für 2 h auf 60 °C erhitzt. Filtration und Lagerung bei –30 °C lieferte $[(OC)_5Mo \leftarrow Os(CO)_3(PMe_3)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**103**) in Form von gelben Kristallen.

Ausbeute: 10.5 mg (17.3 μ mol, 78%)

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.30$ (s, 18H, $SiMe_3$), 1.30 (d, $^2J = 9.44$ Hz) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 85.43$ (bs) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -62.48$ ppm.

Anmerkung: Die Reaktion kann auch unter photolytischen Bedingungen durchgeführt werden, wobei bereits während der Bestrahlung Kristalle an der Wand des J.Young-NMR-Rohrs entstehen.

2.19 Synthese von $[(OC)_5Mo \leftarrow M(CO)_3(PMe_3)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (M = Fe (**104**), Ru (**105**))

In einem J.Young-NMR-Rohr wurde eine Lösung von 22.1 μ mol (M = Fe: 5.4 mg, M = Ru: 6.4 mg) $[(OC)_4M(PMe_3)]$ (**59**) und 9 mg (22.1 μ mol) $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_3]$ (**28**) in Hexan für 2 h auf 60 °C erhitzt. Durch Lagerung der Reaktionslösung bei –30 °C konnte jedoch nur $[Mo(CO)_6]$ isoliert werden, weshalb **104** und **105** lediglich NMR-spektroskopisch in Lösung charakterisiert werden konnten.

$[(OC)_5Mo \leftarrow Fe(CO)_3(PMe_3)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**104**):

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.32$ (s, 18H, $SiMe_3$), 1.16 (d, $^2J = 9.12$ Hz, 9H, PMe_3) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 94.10$ (bs) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.03$ (bs) ppm.

EXPERIMENTELLER TEIL

$[(OC)_5Mo \leftarrow Ru(CO)_3(PMe_3)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$ (**105**):

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.29$ (s, 18H, $SiMe_3$), 1.15 (d, $^2J = 8.68$ Hz, 9H, PMe_3) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 91.85$ (bs) ppm.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -13.52$ (bs) ppm.

Literaturverzeichnis

- [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] T. Noda, Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9714–9715.
- [4] Z. M. Hudson, S. N. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1584–1596.
- [5] Z. M. Hudson, S. N. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7805–7816.
- [6] Y. Z. Lin, Y. F. Li, X. W. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4245–4272.
- [7] K. Wade, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 92–92.
- [8] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, 5. Auflage*, B. G. Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [9] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792–793.
- [10] K. Wade, *New Sci.* **1974**, 62, 615–617.
- [11] W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 685–696.
- [12] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 10, 711–800.
- [13] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6723–6737.
- [14] H. C. Brown, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 675–683.
- [15] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3760–3765.
- [16] Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3741–3747.
- [17] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3759–3748.
- [18] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 545–574.
- [19] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612–3676.
- [20] B. Alcaide, P. Almendros, S. P. Luna, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3817–3858.
- [21] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 74, 129–134.
-

LITERATURVERZEICHNIS

- [22] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580–581.
- [23] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.
- [24] W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019–1047.
- [25] U. Schubert, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 136–144.
- [26] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1998**, *99*, 175–292.
- [27] R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.
- [28] N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Kays, D. L. Coombs, A. Rossin, D. J. Willock, J. K. Day, C. Jones, L.-L. Ooi, *Organometallics* **2005**, *24*, 5891–5900.
- [29] M. F. Hawthorne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 97–110.
- [30] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [31] C. E. Housecroft, T. P. Fehlner, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 57–112.
- [32] R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 2012–2013.
- [33] H. Noeth, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 861–862.
- [34] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3010.
- [35] 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.
- [36] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [37] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878–879.
- [38] D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, *10*, 1157–1171.
- [39] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [40] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3509–3510.
- [41] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613–1614.
- [42] H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51*, 1618–1620.
- [43] H. Braunschweig, C. Kollan, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54*, 839–842.
- [44] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 361–364.
- [45] J. M. Burlich, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702–1709.
-

LITERATURVERZEICHNIS

- [46] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761.
- [47] M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 913–916.
- [48] D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. A. P. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626–1634.
- [49] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062–1064.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1897–1907.
- [53] H. Y. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995–1997.
- [54] I. A. I. Mkhalid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.
- [55] J. F. Hartwig, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1992–2002.
- [56] H. Hopf, *Chemie in unserer Zeit* **1970**, *4*, 95–98.
- [57] J. H. Brewster, E. Negishi, *Science* **1980**, *207*, 44–46.
- [58] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [59] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [60] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [61] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [62] D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6509–6517.
- [63] A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, *21*, 1146–1157.
- [64] T. R. Cundari, Y. Zhao, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 70–80.
- [65] K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2541–2547.
-

LITERATURVERZEICHNIS

- [66] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178–4180.
- [67] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605–4610.
- [68] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711–1732.
- [69] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.
- [70] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [71] 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.
- [72] S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559.
- [73] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801.
- [74] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [75] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079.
- [76] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570–9571.
- [77] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713.
- [78] T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606–6610.
- [79] T. Terabayashi, T. Kajiwara, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14162–14163.
- [80] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9201–9203.
- [81] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Organometallics* **2009**, *28*, 6234–6242.
- [82] M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 983–999.
- [83] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [84] P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123.
- [85] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454–455.
- [86] B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 771–772.
-

LITERATURVERZEICHNIS

- [87] H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *18*, 614–615.
- [88] H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403.
- [89] H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192.
- [90] H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133.
- [91] H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroatom Chem.* **2005**, *16*, 566–571.
- [92] H. Braunschweig, C. Kollan, D. Rais, *Angew. Chem. int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [93] C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389.
- [94] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1080–1090.
- [95] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [96] C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12113–12126.
- [97] J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 571–582.
- [98] C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249–276.
- [99] Y. Chen, G. Frenking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 434–440.
- [100] J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683–1693.
- [101] L. Xu, Q.-S. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1046–1055.
- [102] K. K. Pandey, D. G. Musaev, *Organometallics* **2010**, *29*, 142–148.
- [103] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.
- [104] D. Vidovic, M. Findlater, G. Reeske, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2006**, 3786–3787.
- [105] H. Braunschweig, C. Kollan, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [106] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099–1101.
- [107] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollan, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.
- [108] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollan, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *38*, 4198–4200.
- [109] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.

LITERATURVERZEICHNIS

- [110] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [111] G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, D. L. Coombs, A. L. Thompson, E. D. Jemmis, S. De, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 2947–2960.
- [112] D. L. Kays, J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460.
- [113] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825–826.
- [114] H. Braunschweig, M. Burzler, U. Flierler, J. Henn, D. Leusser, H. Ott, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4321–4325.
- [115] K. Götz, M. Kaupp, H. Braunschweig, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 623–632.
- [116] P. Bissinger, H. Braunschweig, F. Seeler, *Organometallics* **2007**, *26*, 4700–4701.
- [117] H. Braunschweig, C. Kollan, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [118] H. Braunschweig, C. Kollan, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523–1529.
- [119] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, 856–857.
- [120] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3851–3858.
- [121] D. L. Kays, A. Rossin, J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2006**, 399–410.
- [122] D. L. Coombs, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 4213–4217.
- [123] H. Braunschweig, M. Colling, C. H. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [124] H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981–5983.
- [125] H. Braunschweig, B. Christ, M. Colling-Hendelkens, M. Forster, K. Götz, M. Kaupp, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7150–7155.
- [126] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [127] 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.
- [128] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [129] S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517–9520.
-

LITERATURVERZEICHNIS

- [130] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [131] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7839–7842.
- [132] H. Braunschweig, K. Radacki, Q. Ye, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701–2703.
- [133] G. R. Clark, G. F. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Contemporary Boron Chemistry* **2006**, 379–385.
- [134] G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950.
- [135] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2002**, *21*, 4862–4872.
- [136] L. R. Martin, F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2777–2785.
- [137] G. Reinhard, B. Hirle, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 173–192.
- [138] G. Cardaci, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C10–C12.
- [139] 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**, *53*, 4240–4243.
- [140] G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12878–12879.
- [141] S. Bertsch, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, C. Saalfrank, B. Wennemann, Q. Ye, *Organometallics* **2014**, *33*, 3649–3651.
- [142] G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, A. Madami, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 554–560.
- [143] N. E. Leadbeater, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **1997**, *106*, 67–74.
- [144] E. Bonnefon, M. Birot, J. Dunogues, J.-P. Pillot, C. Courseille, F. Taulelle, *Main Group Metal Chemistry* **1996**, *19*, 761–767.
- [145] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, B. Wennemann, Q. Ye, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15465–15468.
- [146] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3613–3615.
- [147] G. Schmid, E. Welz, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 929–933.
- [148] R. S. Simons, K. J. Galat, J. D. Bradshaw, W. J. Youngs, C. A. Tessier, G. Aullón, S. Alvarez, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 241–254.
- [149] S. Sakaki, S. Kai, M. Sugimoto, *Organometallics* **1999**, *18*, 4825–4837.
-

LITERATURVERZEICHNIS

- [150] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7593–7595.
- [151] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10657–10660.
- [152] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2541–2542.
- [153] C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6878–6881.
- [154] J. Möbius, G. Kehr, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 632–638.
- [155] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9082–9085.
- [156] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4469–4473.
- [157] E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 479–490.
- [158] D. F. Shriver, M. J. Sailor, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 374–479.
- [159] D. R. Neithammer, T. LaPointe, A. Wheeler, D. S. Richeson, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9056–9072.
- [160] P. J. Bailey, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 420, C21–C23.
- [161] M. H. Chisholm, C. E. Hammond, V. J. Johnston, W. E. Streib, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7056–7065.
- [162] R. L. Miller, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10422–10423.
- [163] R. L. Miller, R. Toreki, R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5570–5588.
- [164] F. Calerazzo, U. Englert, A. Guardini, F. Marchetti, G. Pampaloni, A. Segre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1188–1189.
- [165] L. Busetto, F. Marchetti, S. Zacchini, V. Zanotti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 285–289.
- [166] D. L. Trimm, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1977**, 16, 155–189.
- [167] C. K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 447–474.
- [168] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, F. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9560–9563.
- [169] H. M. Powell, R. V. G. Ewens, *J. Chem. Soc.* **1939**, 286–292.
- [170] A. F. Cotton, J. M. Troup, *J.C.S. Dalton* **1974**, 800–802.
-

LITERATURVERZEICHNIS

- [171] H. Braunschweig, C. Brunecker, R. D. Dewhurst, C. Schneider, B. Wennemann, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 19195–19201.
- [172] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4329–4346.
- [173] H. B. Davies, F. W. B. Einstein, P. G. Glavina, T. Jones, R. K. Pomeroy, P. Rushman, *Organometallics* **1989**, *8*, 1030–1039.
- [174] R. J. Batchelor, H. B. Davies, F. W. B. Einstein, V. J. Johnston, R. Jones, R. K. Pomeroy, A. F. Ramos, *Organometallics* **1992**, *11*, 3555–3565.
- [175] W. Strohmeier, K. Gerlach, D. V. Hobe, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 164–168.
- [176] W. Strohmeier, J. F. Guttenberger, H. Blumenthal, G. Albert, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 3419–3424.
- [177] P. Geymayer, E. G. Rochow, *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 429–436.
- [178] B. L. Li, M. A. Goodman, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1368–1371.
- [179] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [180] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollan, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [181] E. Zysman-Colman, K. Arias, J. S. Siegel, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 440–447.
- [182] N. Anner, U. Klingebiel, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**.
- [183] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *64*, 112–122.
- [184] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [185] C. Cason, *Persistence of Visioin Pty. Ltd.* **2009**.
- [186] Die Daten der Einkristallstrukturanalyse wurden von *Dr. Krzysztof Radacki* gesammelt. Der Kristall wurde bereits im Rahmen meines Master-Praktikums bei *Dr. Qing Ye* erhalten. Die vollständige Charakterisierung der Verbindung gelang erst während der Promotion.
- [187] Die Daten der Einkristallstrukturanalyse wurden von *Dr. Alexander Damme* im Rahmen meiner Masterarbeit gesammelt. Die vollständige Charakterisierung gelang jedoch erst während der Promotion. Die Daten dieses Kristalls sind aufgrund der Qualität des gemessenen Kristalls als vorläufige Ergebnisse zu betrachten.
- [188] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, 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, N. J. Millam, M. Klene,

LITERATURVERZEICHNIS

- 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, D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2015**.
- [189] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [190] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [191] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [192] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.

Anhang

1 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Zur Röntgenstrukturanalyse wurde ein Bruker X8-APEX 2 Diffraktormeter mit NONIUS FR-591 Drehanodengenerator verwendet. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (ShelXS) und intrinsischer Phasenmethode (ShelXT) gelöst und mit Fourier-Expansion erweitert. Zur Verfeinerung wurde das SHELX-Softwarepaket verwendet.^[183] Die Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde anisotrop durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Zusätzliche Informationen über die Verfeinerungen können den CIF-Dateien entnommen werden. Für die Verfeinerung wurde die Softwareoberfläche ShelXLe GUI verwendet.^[184] Die gerenderten Abbildungen der Strukturen wurden mit POV-RAY erstellt.^[185] Publierte Verbindungen wurden in der Cambridge Datenbank (CCDC) hinterlegt und sind abrufbar unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

ANHANG

Verbindung	67	68	84
Datenbanknummer	BeWe047	BeWe001	BeWe050
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₁ BClO ₃ PRuSi	C ₁₉ H ₃₁ BBrO ₃ OsPSi	C ₁₉ H ₃₁ BClO ₃ PRuSi
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	513.83	647.42	513.83
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.5855(8)	15.1330(10)	10.9769(8)
<i>b</i> [Å]	15.0183(14)	16.6206(11)	16.1509(11)
<i>c</i> [Å]	18.8886(18)	19.9181(13)	13.8243(9)
α [°]	91.884(4)	90.00	90
β [°]	93.361(4)	102.215(2)	101.296(2)
γ [°]	90.848(4)	90.00	90
Volumen [Å ³]	2429.6(4)	4896.4(6)	2403.4(3)
<i>Z</i>	4	8	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.405	1.757	1.420
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.886	6.970	0.895
<i>F</i> (000)	1056	2512	1056
Beugungsbereich	1.080 to 26.817°	1.54 to 26.37°	1.961 to 26.799°
Gemessene Reflexe	10358	10136	45724
Unabhängige Reflexe	10358	10306	5126
Min./Max. Transmission	0.553215/0.745428	0.6560/0.7350	0.6320/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	10358 / 508 / 0	10306 / 508 / 152	5126 / 254 / 0
Goodness of fit (GOF) von <i>F</i> ²	0.815	0.864	1.023
R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0562, wR ² = 0.1490	R ₁ = 0.0307, wR ² = 0.1000	R ₁ = 0.0215, wR ² = 0.0561
R-Werte [alle Daten]	R ₁ = 0.0875, wR ² = 0.1799	R ₁ = 0.0390, wR ² = 0.1150	R ₁ = 0.0243, wR ² = 0.0583
Restelektronendichte [e·Å ⁻³] Max./Min.	2.341 / -0.905	1.493 / -1.745	1.065 / -0.229

ANHANG

Verbindung	85 ^[186]	86 ^[187]	94
Datenbanknummer	KR 687	AD180	BeWe028
CCDC-Nummer			1061921
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₁ BBrO ₃ PRuSi	C ₂₁ H ₃₇ BBrO ₂ PRuSi	C ₂₀ H ₃₈ Fe ₂ O ₆ P ₂ Si ₂
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	558.29	572.36	604.32
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.621(3)	8.5900(7)	10.1597(16)
<i>b</i> [Å]	14.560(4)	23.9807(19)	12.900(2)
<i>c</i> [Å]	19.984(6)	12.7989(10)	10.7901(18)
α [°]	83.614(18)	90.00	90
β [°]	79.170(14)	93.164(3)	105.385(5)
γ [°]	87.473(19)	90.00	90
Volumen [Å ³]	2447.8(14)	2632.5(4)	1363.5(4)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.515	1.444	1.472
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.402	2.233	1.301
<i>F</i> (000)	1128	1168	632
Beugungsbereich	1.043 to 26.372°	1.59 to 26.79°	2.449 to 26.365°
Gemessene Reflexe	99056	42893	11947
Unabhängige Reflexe	9977	10790	2785
Min./Max. Transmission	0.5805/0.7454	0.6058/0.7454	0.5920/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	9977 / 507 / 0	10790 / 519 / 1	2785 / 150 / 0
Goodness of fit (GOF) von <i>F</i> ²	1.073	1.139	1.050
R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0203, wR ² = 0.0471	R ₁ = 0.0417, wR ² = 0.0851	R ₁ = 0.0244, wR ² = 0.0634
R-Werte [alle Daten]	R ₁ = 0.0232, wR ² = 0.0480	R ₁ = 0.0524, wR ² = 0.0879	R ₁ = 0.0292, wR ² = 0.0660
Restelektronendichte [e·Å ⁻³] Max./Min.	0.663 / -0.424	1.448 / -0.476	0.503 / -0.241

ANHANG

Verbindung	96	98	100
Datenbanknummer	BeWe032	BeWe038	BeWe040
CCDC-Nummer	1061922	1421498	
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₈ Fe ₂ O ₅ P ₂ Si ₂	C ₄₄ H ₇₄ B ₂ FeN ₂ O ₃ Si ₂	C ₁₆ H ₂₂ B _{1.50} FeN _{0.50} O ₃ Si
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	576.31	812.70	369.49
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 21	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.1382(6)	17.6475(10)	18.670(11)
<i>b</i> [Å]	12.4474(8)	15.0970(9)	12.360(7)
<i>c</i> [Å]	11.8729(8)	18.9015(11)	15.434(10)
α [°]	90	90	90
β [°]	96.852(2)	114.813(2)	94.02(2)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	1340.86(15)	4570.9(5)	3553(4)
<i>Z</i>	2	4	8
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.427	1.181	1.382
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.316	0.421	0.927
<i>F</i> (000)	604	1760	1544
Beugungsbereich	1.728 to 26.874°	1.797 to 26.801°	1.977 to 26.845°
Gemessene Reflexe	25930	75568	28805
Unabhängige Reflexe	5701	9762	3777
Min./Max. Transmission	0.6238/0.7454	0.6118/0.7454	0.5632/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	5701 / 281 / 1	9762 / 507 / 0	3777 / 216 / 0
Goodness of fit (GOF) von <i>F</i> ²	0.992	0.759	0.917
R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0191, wR ² = 0.0426	R ₁ = 0.0448, wR ² = 0.1056	R ₁ = 0.0495, wR ² = 0.1010
R-Werte [alle Daten]	R ₁ = 0.0202, wR ² = 0.0429	R ₁ = 0.0748, wR ² = 0.1291	R ₁ = 0.0892, wR ² = 0.1204
Restelektronendichte [e·Å ⁻³] Max./Min.	0.351 / -0.168	0.545 / -0.366	0.395 / -0.688

ANHANG

Verbindung	103
Datenbanknummer	BeWe002
CCDC-Nummer	
Empirische Formel	$C_{17}H_{27}BMoNO_8OsPSi_2$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	757.50
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	12.5073(8)
b [Å]	15.9935(10)
c [Å]	14.2636(9)
α [°]	90.00
β [°]	105.834(2)
γ [°]	90.00
Volumen [Å ³]	2745.0(3)
Z	4
Berechnete Dichte [$Mg \cdot m^{-3}$]	1.833
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5.265
$F(000)$	1464
Beugungsbereich	1.92 to 26.37°
Gemessene Reflexe	22123
Unabhängige Reflexe	5616
Min./Max. Transmission	0.6019/0.7454
Daten/Parameter/Restraints	5616 / 298 / 91
Goodness of fit (GOF) von F^2	0.832
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0332$, $wR^2 = 0.0983$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0520$, $wR^2 = 0.1137$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$] Max./Min.	2.321 / -1.391

2 Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen zu Verbindung **98** wurden von *Dr. Mehmet Ali Celik* durchgeführt. Hierzu wurde ein Linux-basierter Cluster mit dem Programmpaket Gaussian09^[188] verwendet. Für die Geometrieoptimierung wurde das B3LYP-Dichtefunktional^[189-191] und der def2-SVP-Basissatz^[192] verwendet.

3 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 [(OC)₅W(COCH₃)(CH₃)]
- 2 [Nep₃Ta=C(H)(*t*Bu)]
- 3 [(Ph₃P)₂(Cl)Ru(CO)CH=CHC(Ph₂)OH]
- 4 [(Ph₃P)₂(Cl)Ru(CO)CH=CH₂]
- 5 [(Ph₃P)₂(Cl)Ru(CO)CH=CH(4-MeC₆H₄)]
- 6 [(Ph₃P)₂(Cl)Ru(CO)Ph]
- 7 [(Ph₃P)₂(Cl)Os(CO)Ph]
- 8 [(Ph₃P)₂Ru(CO){B(mt)₃}]
- 9 [(Ph₃P)₂Os(CO){B(mt)₃}]
- 10 [(H)Ir(Bcat)(Cl)(PMe₃)₃]
- 11 [(H)₂Ir(B(C₈H₁₄))(Cl)(PMe₃)₂]
- 12 [CpFe(CO)₂BCl₂]
- 13 [CpFe(CO)₂B(C₆H₇N)Cl₂]
- 14 [ClRh(PPh₃)₃]
- 15 [(Ph₃P)₂RhCl(BCat)₂]
- 16 [[PBP](H)IrCl]
- 17 [[PBP](H)Ir(Cl)(CO)]
- 18 [[PBP](H)Ir(C₂H₄)]
- 19 C₂H₂BF
- 20 C₄H₄B₂F₂
- 21 (SiMe₃)₂C₂BSiPh₃
- 22 K₂[Fe(CO)₄]

- 23 $(C_5Me_5)BCl_2$
- 24 $[Fe(CO)_4(BCp^*)]$
- 25 $[(Cp^*Fe(CO)_2)(BCp^*)][AlCl_4]$
- 26 $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$
- 27 $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$
- 28 $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$
- 29 $[(OC)_5Cr=BSi(SiMe_3)_3]$
- 30 $[(\eta^5-Cp^*Fe(CO)_2)B(Br)Mes]$
- 31 $[(\eta^5-Cp^*Fe(CO)_2)BMe_3][BAr^f_4]$
- 32 $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2B=NMe_2][BAr^f_4]$
- 33 $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2B=NCy_2][BAr^f_4]$
- 34 $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2B=NiPr^c_2][BAr^f_4]$
- 35 $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(CO)_2B=NCy_2][BAr^f_4]$
- 36 $[\mu-BNMe_2\{(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2\}_2]$
- 37 $[\mu-BtBu\{(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2\}_2]$
- 38 $[\mu-BNMe_2\{(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2\}_2]$
- 39 $[(EtC=CEt)\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}]$
- 40 $[(PhC=CPh)\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}]$
- 41 $[(SiMe_3C=CSiMe_3)\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}]$
- 42 $[\{(Me_3SiC=C-)(\mu-BN(SiMe_3)_2)\}_2]$
- 43 $[(OC)_4(\mu-CO)(\mu-Cl)_4Rh_4\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}_2]$
- 44 $[Cp^*Ir\{=BN(SiMe_3)_2\}_2]$
- 45 $[(OC)_3Fe(=BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}]$
- 46 $[\{(OC)_2Fe(\mu-BDur)\{=BN(SiMe_3)_2\}_2]$
- 47 $[(OC)_2Fe(BDur)_2\{BN(SiMe_3)_2\}_2]$
- 48 $[(OC)_3Fe(\eta^4-C_4Me_4\{BN(SiMe_3)_2\}BDur)]$
- 49 $[(OC)_3Fe(\eta^4-C_4Ph_4\{BN(SiMe_3)_2\}BDur)]$
- 50 $K[(OC)_3Fe(PMe_3)(SiMe_3)]$
- 51 Br_2BDur
- 52 $[(OC)_3Fe\{B(Br)Dur\}(PMe_3)(SiMe_3)]$
- 53 $[(OC)_3Fe(=BDur)(PMe_3)]$
- 54 $[(OC)(PPh_3)_2Os(Cl)(BCl_2)]$
- 55 $[(OC)(PPh_3)_2Os(Cl)_2\{B(NHC_9H_6N)\}]$

- 56 [(OC)(PPh₃)₂Os(Cl)(I){B(NHC₉H₆N)}]
- 57 [(OC)(PPh₃)₂Os(Cl){BCl(NHC₅H₄N)}]
- 58 [(OC)₅Cr←Os(CO)₂(PMe₃)₂{BN(SiMe₃)₂}]
- 59 [(OC)₄Os(PMe₃)]
- 60 [(OC)₃Os(PMe₃)₂]
- 61 [(OC)₃Os(H)(PMe₃)(SiMe₃)]
- 62 [(OC)₃Os(H)(PMe₃)(SiEt₃)]
- 63 [(OC)₃Os(H)(PMe₃)(SiPh₃)]
- 64 K[(OC)₃Os(PMe₃)(SiMe₃)]
- 65 K[(OC)₃Os(PMe₃)(SiEt₃)]
- 66 K[(OC)₃Os(PMe₃)(SiPh₃)]
- 67 [(OC)₃Os{B(Cl)Dur}(PMe₃)(SiMe₃)]
- 68 [(OC)₃Os{B(Br)Dur}(PMe₃)(SiMe₃)]
- 69 [RuHCl(H₂)(PCy₃)]
- 70 [RuHCl(BMes)(PCy₃)₂]
- 71 [(OC)₅Cr←Ru(CO)₂(PMe₃)₂{BN(SiMe₃)₂}]
- 72 [(OC)₅Mo←Ru(CO)₂(PMe₃)₂{BN(SiMe₃)₂}]
- 73 [(OC)₅W←Ru(CO)₂(PMe₃)₂{BN(SiMe₃)₂}]
- 74 [(OC)₃Ru(PMe₃)₂]
- 75 [(OC)₄Ru(PMe₃)]
- 76 [Ru₃(CO)₁₂]
- 77 [(OC)₄Ru(C₂H₄)]
- 78 [(OC)₃Ru(H)(PMe₃)(SiMe₃)]
- 79 [(OC)₃Ru(H)(PMe₃)(SiEt₃)]
- 80 [(OC)₃Ru(H)(PMe₃)(SiPh₃)]
- 81 K[(OC)₃Ru(PMe₃)(SiMe₃)]
- 82 K[(OC)₃Ru(PMe₃)(SiEt₃)]
- 83 K[(OC)₃Ru(PMe₃)(SiPh₃)]
- 84 [(OC)₃Ru{B(Cl)Dur}(PMe₃)(SiMe₃)]
- 85 [(OC)₃Ru{B(Br)Dur}(PMe₃)(SiMe₃)]
- 86 [(OC)₂Ru(=BDur)(Br)(PMe₃)(SiEt₃)]
- 87 [(OC)₃Ru{B(Br)Dur}(PMe₃)(SiEt₃)]
- 88 Me₃SiB(Br)Dur
- 89 [(OC)₃Fe{B(Cl)Dur}(PMe₃)(SiMe₃)]
-

- 90** [(OC)₄Fe(PMe₃)]
91 [(OC)₃Fe(H)(PMe₃)(SiEt₃)]
92 K[(OC)₃Fe(PMe₃)(SiEt₃)]
93 [(OC)₃Fe{B(Br)Dur}(PMe₃)(SiEt₃)]
94 [Fe₂(CO)₆(PMe₃)₂(μ-SiEt₂)₂]
95 [(OC)₃Fe(PMe₃)(=SiEt₂)]
96 [Fe₂(CO)₅(μ-CO)(PMe₃)₂(μ-SiEt₂)₂]
97 [(OC)₃Fe(μ-BN(SiMe₃)₂)(μ-BDur)Pt(PCy₃)]
98 [(OC)Fe(κ³-σ_C:σ_C:η_C⁶-C{O}OB{N(SiMe₃)₂}CB{CAAC^{Me}}{2,3,5,6-C₆HMe₄})]
99 [(OC)₂Fe{=BN(SiMe₃)₂}(=GaBr)(PMe₃)]
100 [Fe₂(CO)₆(μ-BDur)₂{μ-BN(SiMe₃)₂}]
101 [(OC)₄(PMe₃)Ru→GaCl₃]
102 [(OC)₃(PMe₃)₂Ru→GaCl₃]
103 [(OC)₅Mo←Os(CO)₃(PMe₃){=BN(SiMe₃)₂}]
104 [(OC)₅Mo←Fe(CO)₃(PMe₃){=BN(SiMe₃)₂}]
105 [(OC)₅Mo←Ru(CO)₃(PMe₃){=BN(SiMe₃)₂}]
106 [Cr(CO)₆]
107 [Mo(CO)₆]
108 [W(CO)₆]
109 [Cr(CO)₅(THF)]
110 [Mo(CO)₅(THF)]
111 [W(CO)₅(THF)]

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

*„Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von
Übergangsmetallborylenkomplexen der Gruppe 8“*

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

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

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

Würzburg, den

Unterschrift
(Benedikt Wennemann)
