

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT
TERMINALER ARYLBOXYLENKOMPLEXE
DER GRUPPE 6



Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Marco Nutz

Würzburg 2017

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT
TERMINALER ARYLBOXYLENKOMPLEXE
DER GRUPPE 6



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

vorgelegt von

Marco Nutz

aus

Tegernsee

Würzburg 2017

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:

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Januar 2014 bis Juli 2017 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

„Multiple complexation of CO and related ligands to a main-group element“

H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, 522, 327.

“Synthesis and Trapping of Iminoboranes by M=B/C=N Bond Metathesis”

M. Nutz, B. Borthakur, R. D. Dewhurst, A. Deußenberger, T. Dellermann, M. Schäfer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 1.

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

Das Copyright liegt weiterhin bei dem entsprechenden Verlag.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich besonders bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Möglichkeit bedanken, diese Dissertation in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Dabei danke ich dir besonders für dein stets offenes Ohr, den freien Umgang mit deinen Mitarbeitern und der daraus folgenden lockeren Atmosphäre in deiner Gruppe. Auch für die Gelegenheit auf zahlreiche Tagungen und sogar nach Indien zu fahren und dort nicht nur meine Ergebnisse zu präsentieren, sondern auch meine Schafkopfqualitäten unter Beweis zu stellen, möchte ich mich bei dir bedanken.

Meinem ehemaligen Laborkollegen Dr. Qing Ye gilt ebenfalls ein großes Dankeschön für die gemeinsame Zeit im 4. Stock und die ausführliche Einweisung in die Welt der Borylenchemie. Für die super Zeit im 2. Stock danke ich der besten Laborkollegin im besten(!!!) Labor der Welt, Julia Schuster. Vielen Dank Julia für die vielen durchweg angenehmen Stunden und vor allem für die Menge an Salamisemmeln (natürlich mit Essiggurke). Vielen Dank!

Bei Felix Lindl, Julia Schuster, Dr. Carsten Kollann und Dr. Rian Dewhurst bedanke ich mich für das gründliche Korrekturlesen dieser Arbeit.

Auch bei meinen ehemaligen Bachelorkollegen und Praktikanten Fabian Glaab, Melanie Thaler und Lisa Gerbig möchte ich mich für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit bedanken.

Für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen möchte ich mich bei allen bedanken, die ich im Laufe meiner Arbeit dazu genötigt habe meine Kristalle aufzusetzen. Besonderer Dank geht hierbei an Dr. Marius Schäfer nicht nur für das gewissenhafte Lösen der Strukturen, sondern auch für die ausgereifte Speicherung der gewonnenen Daten. Danke dafür Marius.

Für diverse andere Messungen (IR, CV, GC/MS, NMR, CHN) und das Bereitstellen von Chemikalien möchte ich mich bei Sascha Stellwag-Konertz, Kai Hammond, Christina Werner, Dr. Ivo Krummenacher, Liselotte Michels, Sabine Timmroth und Marie-Luise Schäfer bedanken.

Ferner möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts für die unterschiedlichsten Reparaturarbeiten, das Anfertigen von Glasgeräten, die Hilfe bei Verwaltungsfragen usw. bedanken: Alfred Schertzer, Berhold Fertig, Wolfgang Obert, Manfred Reinhard, Alois Ruf, Birgit Zepke, Sabine Timmeroth, Cornelia „Conny“ Walter. Vielen Dank für alles!

Dr. Krzysztof Radacki danke ich für den Zugang zum Internet.

Weiter möchte ich mich bei allen übrigen Mitgliedern des Arbeitskreises und des gesamten Instituts für die super Stimmung und grandiose Arbeitsatmosphäre bedanken.

Dr. Rian Dewhurst danke ich nicht nur für die Hilfe beim Anfertigen von Publikation, sondern auch für die lustige Zeit auf unserer dreiwöchigen Indien Forschungsreise. Just put it!

Den Spielkameraden Felix Lindl und Michael Hailmann möchte ich für die bereichernden Stunden nach dem Labor danken. Dank euch ist diese Arbeit später fertig als geplant, aber das war es Wert. TrioInfernale4ever.

Ein Dank geht an meinen Mitbewohner Maximilian „Kuntze“ für die entspannte Stimmung bei uns in der Hood in der Schloßgasse. Du bist ein wahrer Boi.

Der wichtigste Dank gilt meinen Eltern, meinen Geschwistern und meiner Freundin. Anton, Moni, Julia, Fabi und Lena danke für die Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotion. Ohne euch wäre das Ganze höchst wahrscheinlich nichts geworden. Ihr seid die Besten, vielen Dank!

Zuletzt möchte ich mich nochmal bei allen bedanken die einen Teil zu meiner Arbeit und Promotionszeit beigetragen haben. Vielen Dank euch, es war eine überragende Zeit!

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström = 10^{-10} m
Ar	Aryl
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
ber.	Berechnet
br.	Breit
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
CAAC	cyclisches(Alkyl)(Amino)Carben
CAAC ^{Cy}	1-(2,6- <i>Diisopropylphenyl</i>)-3-cyclohexyl-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden
CAAC ^{Me}	1-(2,6- <i>Diisopropylphenyl</i>)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
CCD	Charge-Coupled-Device
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
CIF	Crystallographic Information File
cm	Zentimeter
CO	Kohlenstoffmonoxid
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
d. h.	das heißt
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6- <i>Diisopropylphenyl</i>
DIC	<i>N,N'</i> - <i>Diisopropyl</i> carbodiimid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
Dur	Duryl
E	Hauptgruppenelement
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (lat.: und andere)
Et	Ethyl
exp.	Experimentell
g	Gramm
G	freie Energie, Gibbs-Energie
°	Grad
gef.	gefunden
GOF	Goodness of Fit
Hz	Hertz
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IDipp	1,3- <i>Bis</i> -(2,6- <i>Diisopropylphenyl</i>)-imidazol-2-yliden
IME	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
IPr	1,3- <i>Diisopropyl</i> imidazol-2-yliden
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)

K	Kelvin
kcal	Kilocalorien
L	Ligand
LB	Lewis-Base
LS	Lewis-Säure
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Lut	3,5-Lutidin
M, M'	Metall
m	Multiplett
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mmol	Millimol
mL	Milliliter
μ L	Mikroliter
nm	Nanometer
mol	Mol
MOLP	Metal Only Lewis Pair
NBO	Natural Bond Order
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
q	Quartett (NMR)
R	beliebiger Substituent (sofern nicht anders angegeben)
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)
t	Triplett (NMR)
Tep	1,3,5-Triethylphenyl
THF	Tetrahydrofuran
Tip	1,3,5-Triisopropylphenyl
TMS	Trimethylsilyl
Tp	1,5-Diphenylphenyl
<i>trans</i>	auf der entgegengesetzten Seite liegend
vgl.	vergleiche
UV-Vis	Ultraviolett-Sichtbar (engl. Ultraviolet-Visible)
z.B.	zum Beispiel
δ	chemische Verschiebung
2c2e	zwei-Zentren-zwei-Elektronen
3c2e	drei-Zentren-zwei-Elektronen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Übergangsmetallcarbenkomplexe und freie Carbene	2
1.2	Die Übergangsmetall–Bor-Bindung	4
1.3	Übergangsmetallborankomplexe	6
1.4	Übergangsmetallborylkomplexe	7
1.5	Boridokomplexe.....	10
1.6	Der Borylenligand.....	11
1.6.1	Verbrückende Übergangsmetallborylenkomplexe.....	12
1.6.2	Terminale Borylenkomplexe	15
1.6.3	Metallfreie Borylene	24
2	Allgemeiner Teil	31
2.1	Darstellung neuer Gruppe 6 Arylborylenkomplexe	31
2.1.1	Darstellung von [(CO) ₅ Cr=B(2,6-Ar ₂ C ₆ H ₃)] (Ar = Tep, Mes)	31
2.1.2	Darstellung von [(CO) ₅ Mo=B(2,6-Ar ₂ C ₆ H ₃)] (Ar = Tip, Tep, Mes)	33
2.1.3	Darstellung von [(CO) ₅ W=B(2,6-Ar ₂ C ₆ H ₃)] (Ar = Tip, Tep, Mes).....	35
2.1.4	Darstellung von <i>trans</i> -[(PR ₃)(CO) ₄ Cr=B-Tip ₂ C ₆ H ₃] (R = Ph, OPh)	37
2.1.5	Versuche zur Darstellung weiterer terminaler Chromborylenkomplexe	39
2.2	Reaktivität terminaler Gruppe 6 Arylborylenkomplexe	41
2.2.1	Reaktivität gegenüber Donormolekülen	41
2.2.2	Reaktivität gegenüber Mehrfachbindungssystemen	57
2.2.3	Boryltransferreaktionen	67
2.3	Reaktivität der monovalenten Borverbindung TipB(CNMe) ₂ (13)	71
2.3.1	Reaktivität gegenüber Brønsted-Säuren.....	71
2.3.2	Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren	72
2.3.3	Reaktivität gegenüber Gruppe 6 Carbonylkomplexen.....	73
3	Zusammenfassung.....	79
4	Summary.....	85
5	Experimenteller Teil	91
5.1	Allgemeine Arbeit- und Messtechnik	91
5.1.1	Allgemeine Arbeitstechnik	91
5.1.2	Messtechnik	91
5.2	Synthese und Charakterisierung	93
5.2.1	Darstellung von terminalen Borylenkomplexen der Gruppe 6	93
5.2.2	Reaktivität der terminalen Borylenkomplexe XLII , 2 und 3 gegenüber Donorliganden ..	98
5.2.3	Reaktivität der terminalen Borylenkomplexen XLII und 2 gegenüber Mehrfachbindungssystemen	104

5.2.4	Reaktivität der monovalenten Borverbindung 13	106
5.2.5	Synthese der Terphenyldichlorborane (2,6-Tip ₂ C ₆ H ₃)BCl ₂ , (2,6-Tep ₂ C ₆ H ₃)BCl ₂ und (2,6-Mes ₂ C ₆ H ₃)BCl ₂	108
5.3	Quantenchemische Rechnungen	110
5.4	Kristalldaten und Parameter der Molekülbestimmung	111
6	Literaturverzeichnis	119

1 Einleitung

Verbindungen des Bors sind der Menschheit seit Jahrtausenden bekannt. Schon den Babyloniern soll vor 4000 Jahren das Mineral Borax ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$) als Flussmittel für die Herstellung von Gold gedient haben. Auch bei den alten Ägyptern fanden borhaltige Verbindungen in medizinischen, metallurgischen oder kulturellen Bereichen – wie der Mumifizierung von Toten – Anwendung.^[1]

Auch in der heutigen Zeit werden Borverbindungen in zahlreichen Produkten eingesetzt. Derartige Stoffe werden beispielsweise in Seifen, Kosmetika oder Düngemittel eingesetzt, aber auch als Lebensmittelzusatzstoff oder für die Herstellung von Glas- und Keramikprodukten. Weiterhin konnten borhaltige Materialien synthetisiert werden, welche sich sowohl für die Verwendung als organische Leuchtdioden oder Feldeffekttransistoren (OLEDs, OFETs), als auch für Sensoren und Solarzellen eignen.^[2,3]

Die Molekülchemie des Bors erfuhr, ausgelöst durch das „*space race*“ nach dem 2. Weltkrieg, in den letzten Jahrzehnten eine rasante Entwicklung. Damals suchten die Vereinigten Staaten von Amerika auf der einen, und die Sowjetunion auf der anderen Seite nach Hochenergie-treibstoffen für Trägerraketen.^[4,5] Aufgrund ihres höheren Brennwertes im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen, rückten die Hydride des Bors (Borane) schnell in den Fokus der Forschung. Die beabsichtigte Nutzung konnte jedoch nicht verwirklicht werden, da die Borhydride unter den Bedingungen, die in Raketentriebwerken herrschen, teilweise nur unvollständig verbrennen. Zusätzlich weisen die Verbrennungsprodukte von Boranen, im Gegensatz zu denen der Kohlenwasserstoffe, eine geringere Flüchtigkeit auf. Daher können sie die Antriebsaggregate nicht rückstandslos verlassen, was in der Folge zu einer Beeinträchtigung der Triebwerke führt. Allerdings standen nach diesen „Fehlschlägen“ große Mengen Borhydride für die Grundlagenforschung zur Verfügung. Ausgehend von dieser Substanzklasse wurden weitere Stoffgruppen, deren chemische Eigenschaften sowie grundlegend neue Bindungs- und Reaktionstypen borhaltiger Moleküle entwickelt.^[2,6] Die herausragende Stellung dieser Erkenntnisse zeigt sich nicht zuletzt in der Verleihung des Nobelpreises 1976 an *Lipscomb* (Boranstrukturen und ihre chemische Bindung), 1979 an *Brown* (Hydroborierung), 1981 an *Hoffmann* (Theorien zum Verlauf chemischer Reaktionen), sowie 2010 an *Suzuki* (Kreuzkupplung von Organoborverbindungen) für ihre Arbeiten zur Chemie borhaltiger Verbindungen.^[7-10]

Bis heute setzt sich dieser Trend fort und Borverbindungen sind sowohl in der organischen oder anorganischen Chemie als auch der metallorganischen Chemie eine intensiv untersuchte Stoffgruppe.^[2,4,6] Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Übergangsmetallverbindungen

des Bors und deren Reaktivität gegenüber verschiedenen Substraten, sowie dem chemischen und spektroskopischen Verhalten der erhaltenen Reaktionsprodukte. Im Folgenden werden die klassischen Grundtypen von borhaltigen Komplexen vorgestellt, wobei der Fokus auf dem Gebiet der terminalen Borylenkomplexe liegt.

1.1 Übergangmetallcarbenkomplexe und freie Carbene

Als Carbenkomplexe werden gemeinhin Verbindungen mit einer Übergangsmetall–Kohlenstoff-Doppelbindung bezeichnet. Sie sind die bekanntesten Vertreter von Verbindungen mit elektronenpräzisen Bindungen zwischen einem Übergangsmetall und einem Hauptgruppenelement der Gruppe 14. bis 17.^[11-14] Bereits 1964 konnte *Fischer* und zehn Jahre später *Schrock* die ersten Vertreter dieser Substanzklasse, die sogenannten Fischer(I)- bzw. Schrock(II)-Carbenkomplexe, darstellen (Abbildung 1.1).^[15,16]

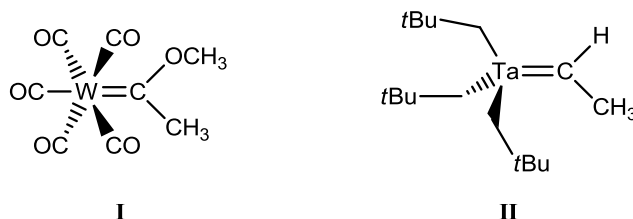


Abbildung 1.1 Übergangmetallcarbenkomplexe nach *Fischer* (I) und *Schrock* (II).

Trotz struktureller Ähnlichkeiten weisen beide Komplextypen große Unterschiede auf. Fischer-Carbenkomplexe zeichnen sich durch ein elektrophiles Reaktionsverhalten des Carbenkohlenstoffes, eine niedrige Oxidationsstufe des Metallzentrums und einem Donorsubstituenten am Carbenkohlenstoff aus. Schrock-Carbenkomplexe hingegen besitzen nukleophilen Charakter, eine höhere Oxidationsstufe des Zentralmetalls und tragen am Carbenkohlenstoff ausschließlich Substituenten ohne Donorcharakter, beispielsweise Wasserstoffe oder Alkylreste.^[17] Aufgrund ihrer herausragenden Stellung als Katalysator in der Metathese von Alkenen (*Grubbs*) sind Verbindungen dieser Substanzklasse aus der heutigen industriellen Anwendungen nicht wegzudenken, was schließlich auch durch die Verleihung des Nobelpreises an *Schrock*, *Chauvin* und *Grubbs* (Entwicklung der Metathesemethoden in der organischen Chemie) im Jahr 2005 gewürdigt wurde.^[18-21]

Die Entdeckung von *N*-heterocyclischen Carbenkomplexen in den 1960er Jahren durch *Wanzlick* (III) und *Öfele* (IV) – und vor allem die Isolierung eines freien *N*-heterocyclischen Carbenes (NHCs) durch *Arduengo* (V) im Jahre 1991 – markieren den Beginn eines Forschungsgebietes, welches die moderne metallorganische Chemie entscheidend geprägt hat (Abbildung 1.2).^[22-24] Verglichen mit klassischen Phosphanliganden haben NHCs neben

einem ausgeprägteren σ -Donorvermögen auch die Möglichkeit, Elektronendichte von dem Metallzentrum in das leere p_z -Orbital des Carbenkohlenstoffes aufzunehmen und in dieser Weise, über eine π -Rückbindung, an das Zentralmetall zu koordinieren. Dadurch sind sie stärker an das Metallzentrum gebunden, als in den entsprechenden Schrock- oder Fischer-Carbenkomplexen und in der Folge ist die Kohlenstoff–Metall-Bindung weniger reaktiv.^[25]

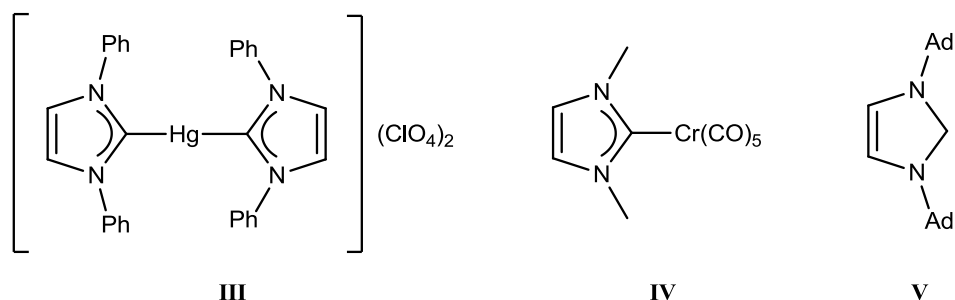


Abbildung 1.2 Übergangmetallcarbenkomplexe nach *Wanzlick* (**III**) und *Öfele* (**IV**); erstes freies *N*-heterocyclische Carben von *Arduengo* (**V**) (Ad = Adamantyl).

Neben der erhöhten Stabilität der Kohlenstoff–Metall-Bindung in NHC-Komplexen, besitzen NHCs herausragende Eigenschaften als Liganden für Übergangsmetalle in der homogenen Katalyse. Auch durch den Einsatz in der Koordinationschemie konnten NHCs dazu beitragen bis dato unbekannte Bindungsmodi zu realisieren.^[25-29]

1.2 Die Übergangsmetall–Bor-Bindung

Um Bindungen auszubilden, stehen dem Element Bor vier Valenzorbitale aber nur drei Valenzelektronen zur Verfügung. Aufgrund dieses Elektronenmangels neigt Bor dazu, Mehrzentrenbindungen auszubilden, weshalb in der Literatur nicht-klassische Metall–Borbindungen bereits vielfältig bekannt sind. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Metallaborane oder Metallacarborane, in denen die Bindungssituation am besten über Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen (3c2e) beschrieben werden kann. Die Strukturen solcher Substanzen lassen sich über die Wade'schen Regeln vorhersagen.^[30-32] Weiterhin ist es durch den tendenziell elektrophilen Charakter von Übergangsmetallen, verbunden mit der relativ geringen Elektronegativität und der hohen Ionisierungsenergie des Bors, kaum verwunderlich, dass Übergangsmetallverbindungen der höheren Homologen (Aluminium, Gallium und Indium) schon lange bekannt sind, jedoch die Synthese von Übergangsmetall-Borverbindungen mit einer Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen (2c2e) hingegen lange Zeit nicht erfolgreich war.^[33,34] Bereits 1963 wurde von *Shriver* über Übergangsmetall-Borkomplexe berichtet, jedoch konnten erst im Jahr 1990 Vertreter dieser Substanzklasse durch *Merola*, *Baker* und *Marder* strukturell aufgeklärt werden.^[35-38] Seitdem hat das Interesse und damit die Anzahl an isolierten Übergangsmetall-Borkomplexen stark zugenommen, sodass – neben neuartigen Borylkomplexen – auch weitere, zuvor unbekannte Koordinationsmodi des Bors an ein Übergangsmetall etabliert werden konnten. Entsprechend der Koordinationszahl des Bors werden vier Untergruppen von Übergangsmetallborverbindungen unterschieden: die Boran-(**A**), Boryl-(**B**), Borylen-(**C**, **D**) und Boridokomplexe (**E**) (Abbildung 1.3).^[34,39-42]

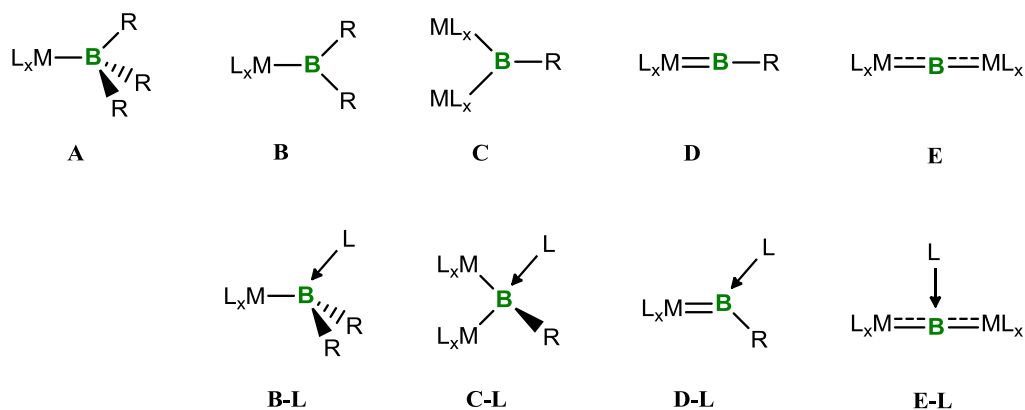


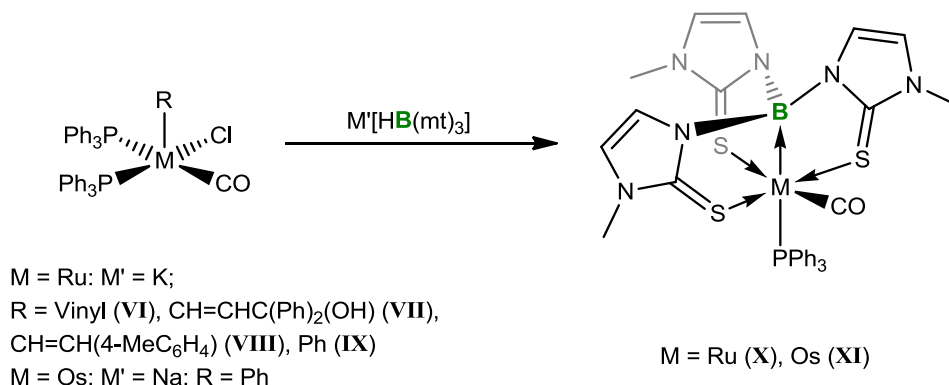
Abbildung 1.3 Einteilung der Übergangsmetallborverbindungen in Boran-(**A**), Boryl-(**B**), Borylen-(**C**, **D**) und Boridokomplexe (**E**), sowie deren Lewis-Base-Addukte (**B-L**, **C-L**, **D-L**, **E-L**) (L=Lewisbase).

Borankomplexe (**A**) können als Lewis-Säure-Base-Addukt zwischen einem basischen

Metallzentrum und einer Lewis-aziden Boraneinheit (BR_3) beschrieben werden. Das Boratom trägt in diesen Verbindungen vier Substituenten und ist tetraedrisch koordiniert. Eine trigonal-planare Geometrie und folglich drei Bindungspartner weist Bor in Borylkomplexen (**B**) auf. Zwei unterschiedliche Koordinationsmodi kann das Boratom in Borylenkomplexen (**C**, **D**) einnehmen. In dieser Substanzklasse wird zwischen verbrückenden (**C**) und terminalen Borylenkomplexen (**D**) differenziert. Die enge elektronische, sowie chemische Verwandtschaft zu Carbonyl- bzw. Carbenkomplexen begründet das grundlegende Interesse an dieser Art von Übergangsmetallborverbindungen.^[43] Im Gegensatz dazu ist das Boratom in Boridokomplexen (**E**) ausschließlich von bis zu vier Metallatomen umgeben. Ferner ist es aufgrund des vakanten p_z -Orbitals und dem daher rührenden elektrophilen Charakters des Boratoms für die Komplexe **B**, **C**, **D** und **E** möglich, mit geeigneten Lewisbasen die Lewis-Base-Addukte dieser Verbindungen zu bilden (**B-L**, **C-L**, **D-L**, **E-L**).

1.3 Übergangsmetallborankomplexe

Zum ersten Mal wurde ein Übergangsmetallborankomplex von *Shriver* in den sechziger Jahren postuliert. Er ging davon aus, dass es bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$ mit BF_3 zu einer Ausbildung einer dativen Metall–Borbindung zwischen dem Lewis sauren Boran und dem Lewis basischen Übergangsmetall kommt.^[38] Allerdings konnten spätere Arbeiten belegen, dass bei dieser Reaktion nicht der gewünschte Borankomplex $[\text{Cp}_2\text{WH}_2(\text{BF}_3)]$ entsteht, sondern – in Abhängigkeit des eingesetzten Borans – entweder zwitterionische Komplexe (z.B. $[(\text{Cp})\text{WH}_3\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{B}t\text{BuCl}_2)\}]$) oder salzartige Verbindungen (z.B. $[\text{Cp}_2\text{WH}_3][\text{BF}_4]$) gebildet werden.^[44-46] Später veröffentlichte Arbeiten von *Parshall* (1964) und *Burlitch* (1979), in welchen eine Dative $\text{M}\rightarrow\text{B}$ -Bindung zwischen einem Übergangsmetall und einem Boratom diskutiert wird. Jedoch konnte keine dieser Verbindungen strukturell gesichert, sondern lediglich durch IR- bzw. NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[47,48]



Schema 1.1 Darstellung der ersten strukturell charakterisierten Metallboratrankomplexe **X** und **XI**.

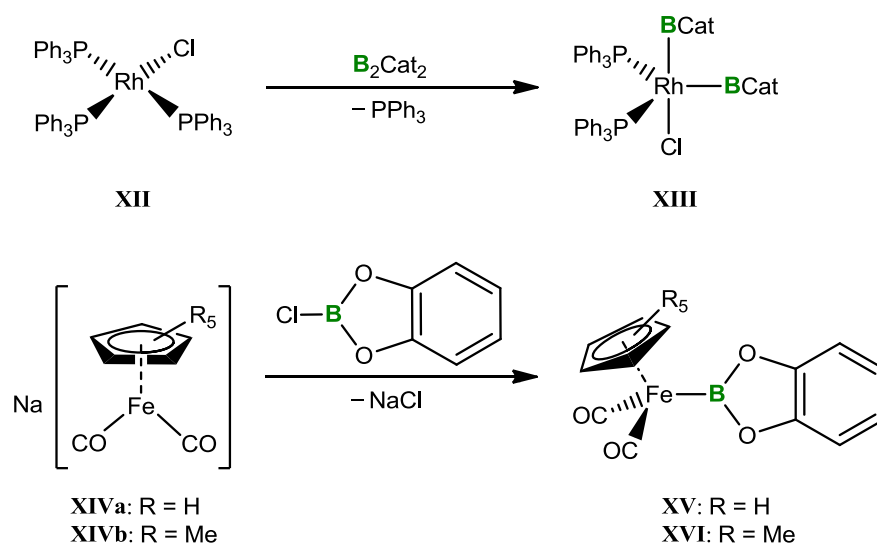
Die erste röntgenkristallographische Charakterisierung und damit den ersten strukturellen Nachweis eines Borankomplexes erbrachte schließlich *Hill* im Jahr 1999. Aus der Reaktion von $[\text{Ru}(\text{R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (R = Allyl (VI), $\text{CH}=\text{CHC}(\text{Ph})_2\text{OH}$ (VII), $\text{CH}=\text{CH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)$ (VIII), Ph (IX)) mit $\text{Na}[\text{HB}(\text{mt})_3]$ (mt = 2-Sulfanyl-1-methylimidazol) kann der Ruthenium-Boratrankomplex **X**, unter Insertion des Rutheniums in die B–H-Bindung und anschließender R-H-Eliminierung gewonnen werden (Schema 1.1).^[49] Da dem Boran weder Elektronen noch geeignete Orbitale für die Ausbildung von weiteren Bindungen zur Verfügung stehen, lässt sich die Bindungssituation in Borankomplexen am besten über eine reine σ -Donation vom Metall zum Boranliganden erklären.^[34]

Bis heute ist es, durch die Verwendung von Pincerliganden mit verschiedenen Donorgruppen (Stickstoff, Phosphor, Schwefel) nicht nur gelungen, den analogen Osmiumkomplex (**XI**), sondern auch die Boratra- bzw. Borankomplexe von Übergangsmetallen der Gruppe 9-11 darzustellen.^[34,50-54]

1.4 Übergangsmetallborylkomplexe

Übergangsmetallborylkomplexe sind nach Anzahl der isolierten und charakterisierten Substanzen die am stärksten untersuchte Gruppe von Übergangsmetallborkomplexen. Durch ihre Anwendungsmöglichkeiten und ihr Auftreten als Intermediate in verschiedenen Übergangsmetallkatalytischen Prozessen, wie der Hydro- bzw. Diborierung von Olefinen, aber auch bei der Funktionalisierung gesättigter organischer Verbindung spielen sie heutzutage eine bedeutende Rolle.^[55-64] Die Bindungssituation in solchen Komplexen lässt sich am besten durch eine σ -Bindung zwischen dem sp^2 -hybridisierten Boratome und dem Zentralmetall und einer zusätzlichen π -Rückbindung in das unbesetzten p-Orbital des Borylliganden erklären. Quantenchemischen Rechnungen zufolge ist der π -Rückbindungs-Anteil im Vergleich zur σ -Bindung zwar schwach ausgeprägt, jedoch leistet dieser Anteil einen entscheidenden Beitrag zur Bindungssituation solcher Moleküle.^[39,65,66]

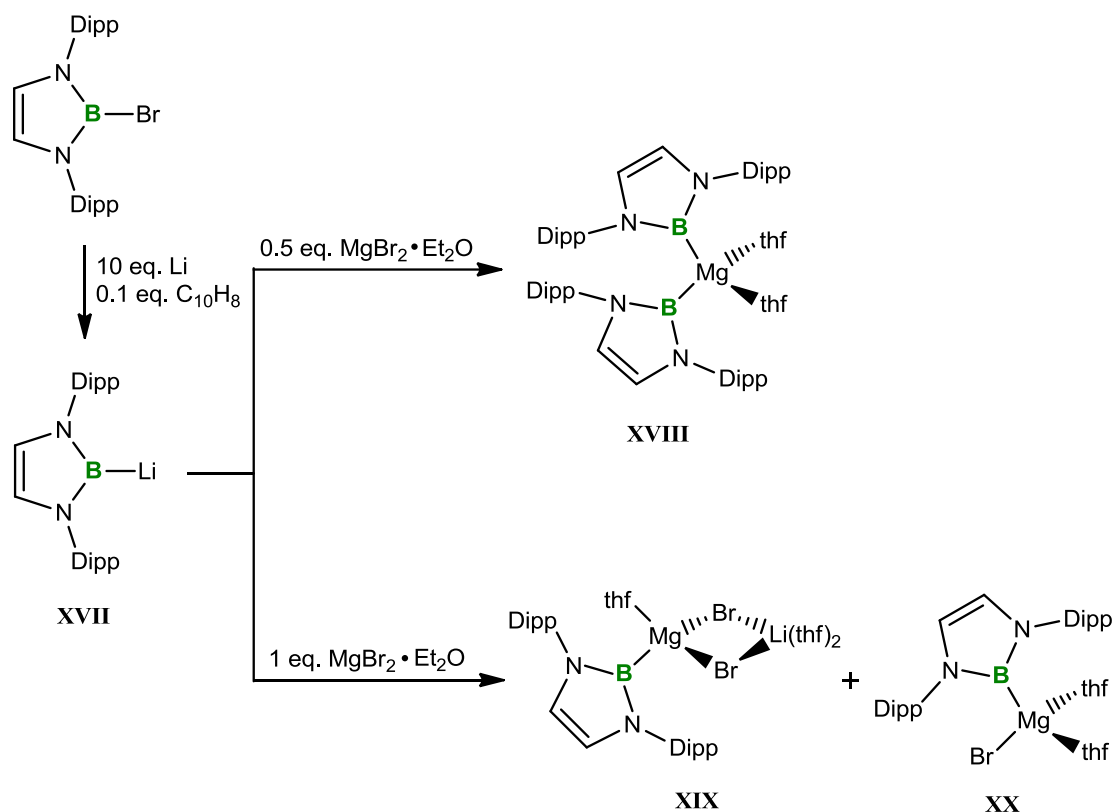
Als Synthesewege für diese Substanzklasse haben sich insbesondere oxidative Additions-, sowie Salzeliminierungsreaktionen etabliert. (Schema 1.2). Die Reaktion von Dicatecholdiboran (B_2Cat_2) mit dem Wilkinson-Katalysator (**XII**) liefert unter Abspaltung eines Phosphanliganden einen Bisborylkomplex (**XIII**).^[67] Werden beispielsweise der anionische Eisenkomplex **XIVa** oder **XIVb** mit geeigneten Halogenboranen umgesetzt, ist es darüber hinaus möglich, Monoborylkomplexe (**XV**, **XVI**) zu erhalten.^[68,69]



Schema 1.2 Darstellung von Borylkomplexen *via* oxidativen Addition (**XIII**) und Salzeliminierung (**XV**, **XIV**).

Die von *Yamashita* 2006 bzw. 2007 publizierten Boryllithium- (**XVII**) und Borylmagnesiumverbindungen (**XVIII**, **XIX**, **XX**) eröffnen einen neuartigen Syntheszugang zu Komplexen mit borzentrierten Liganden (Schema 1.3). Die Lithiumverbindung **XVII** wird durch Reduktion eines entsprechenden Bromdiazaborols (*N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-

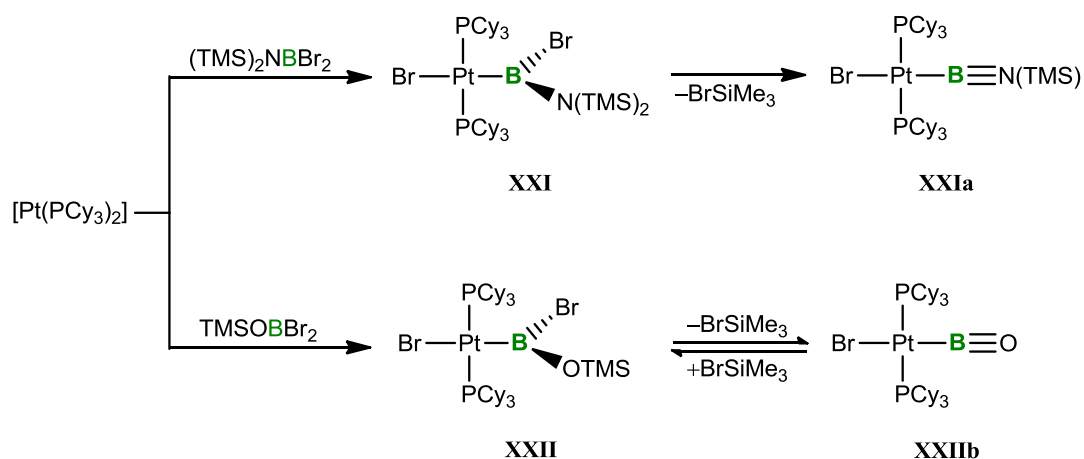
2-bromo-1,3,2-diazaborol) mit elementarem Lithium in Anwesenheit katalytischer Mengen Naphthalin gewonnen und kann durch Behandlung mit Magnesium(II)bromid in die Magnesiumborylkomplexe **VXIII**, **XIX** und **XX** überführt werden.^[70,71]



Schema 1.3 Synthese von borzentrierten, nucleophilen Lithium (**XVII**)- und Magnesiumborylverbindungen (**XVIII**, **XIX**, **XX**).

Die außergewöhnliche Natur dieser Verbindungen liegt in dem nucleophilen Charakter des dreifach koordinierten Boratoms.^[72] Dadurch ist es möglich, über einen Angriff am Zentralmetall und gleichzeitiger Salzmetathese, Metallborylkomplexe zu erzeugen.^[34,73,74] Durch Einsatz dieser Reagenzien konnte nicht nur die Bibliothek an isolierten Übergangsmetallborylkomplexen^[73,75-78] erweitert, sondern auch völlig neuartige Hauptgruppenverbindungen mit Element–Bor-Bindungen dargestellt werden.^[79,80]

Eine Ausnahme innerhalb der Verbindungsklasse der Borylkomplexe stellen die von *Braunschweig* 2006 bzw. 2010 publizierten Imino- (**XXIa**) und Oxoborylkomplexe (**XXIIb**) dar.^[81,82] Synthetisch sind beide Komplexarten durch die Reaktion der Platin(0)verbindung [Pt(PCy₃)₂] mit einem geeigneten Amino- bzw. Siloxyboran zugänglich (Schema 1.4). Im ersten Reaktionsschritt inseriert dabei das Platinzentrum in die Bor–Halogen-Bindung. Anschließend reagieren die entstandene Komplexe (**XXI**, **XXII**) unter Bromsilaneliminierung weiter zu den entsprechenden Reaktionsprodukten (**XXIa**, **XXIIb**).^[83]

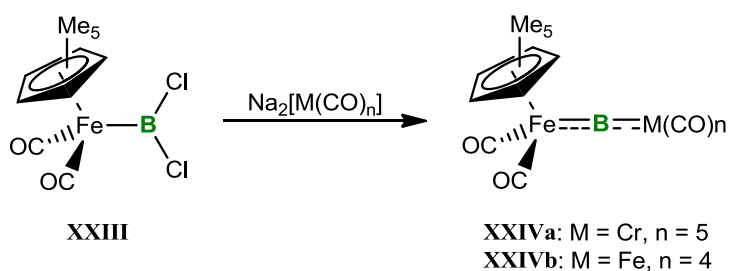


Schema 1.4 Synthese von Iminoboryl- (**XXIa**) und Oxoborylkomplexen (**XXIIb**).

Da das Boratom neben dem Zentralmetall nur noch einen weiteren Bindungspartner besitzt, müssten die Verbindungen **XXIa** und **XXIIb** formal den terminalen Borylenkomplexen zugeordnet werden (vgl. Abbildung 1.2, **D**). Allerdings belegen sowohl spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Rechnungen als auch der Vergleich der M–B-Bindungslängen bereits bekannter Boryl- bzw. Borylenkomplexe, dass hier zwischen dem Metallzentrum und dem Boratom kein Mehrfachbindungscharakter besteht. Daher ist eine Einordnung dieser Molekültypen in die Gruppe der Borylkomplexe sinnvoll.^[81-83]

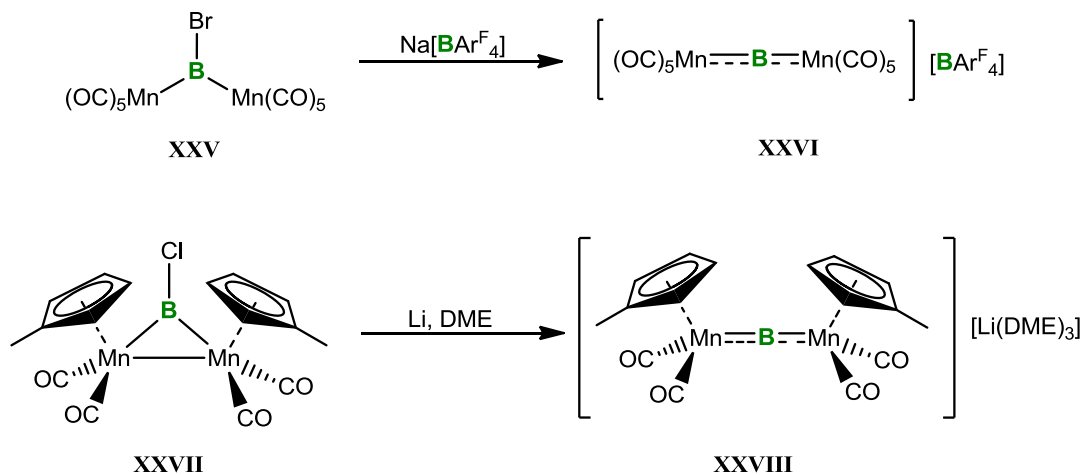
1.5 Boridokomplexe

In Boridokomplexen ist das Boratom ausschließlich an Übergangsmetallatome gebunden. Erstmals wurde im Jahr 2005 von *Braunschweig* über derartige Komplexe berichtet. Ähnlich den Borylenkomplexen können die Boridokomplexe **XXIVa** und **XXIVb** über eine doppelte Salzmetathese, ausgehend von einem Dihalogenborylkomplex (**XXIII**), dargestellt werden (Schema 1.24).^[84]



Schema 1.24 Synthese von Boridokomplexen *via* doppelter Salzeliminierung.

Wie bereits erwähnt, weist das Boratom in diesen Verbindungen ausschließlich Übergangsmetalle als Bindungspartner auf. Dies führt zu einer Entschirmung des Borzentrums und damit zu einer Tieffeldverschiebung der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale (**XXIVa**: $\delta = 204.6$ ppm, **XXIVb**: $\delta = 190.9$ ppm), verglichen mit den Signalen von Borylenkomplexen ($\delta \sim 90$ -150 ppm; vgl. Kapitel 1.6).



Schema 1.25 Synthese von geladenen Boridokomplexen *via* Halogenabstraktion (**XXVI**) oder Reduktion (**XXVIII**).

Solche Boridospezies können auch durch Halogenabstraktionsreaktionen erzeugt werden. Nach Abstraktion des Bromids liefert der Komplex **XXV** die kationische Spezies **XXVI** (Schema 1.25, oben). Wird hingegen der verbrückende Chlorborylenkomplex **XXVII** mit einem starken Reduktionsmittel wie Lithium behandelt, so entsteht die negativ geladene Verbindung **XXVIII** (Schema 1.25, unten).^[85,86] Durch die Nucleophilie des Boratoms in **XXVIII**, kann dieser Komplex selbst wieder als Vorstufe für die Synthese verschiedener Boridokomplexe genutzt werden.^[87-90]

1.6 Der Borylenligand

Im Gegensatz zu den in Kapitel 1.1 vorgestellten Carbenen, ist über die Gruppe 13 analogen Verbindungen, die sogenannten Borylene (:B–R) weit weniger bekannt. Freie Borylene sind hochreaktive Spezies, welche bis heute nur unter drastischen Bedingungen zugänglich sind. Zwar berichtete *Timms* bereits 1967 über die Synthese des Fluoroborylens :BF, konnte dies jedoch nur indirekt durch eine Abfangreaktion mit Acetylen und der beobachteten Bildung eines Borirens bzw. dessen Dimerisierungsprodukte nachweisen.^[91,92] Das große Interesse, das an dieser Verbindungsklasse besteht, resultiert aus ihrer isoelektronischen Verwandtschaft zu den in der Organometallchemie weit verbreiteten Liganden Distickstoff (N₂) und vor allem Kohlenstoffmonoxid (CO). Bei einem Vergleich der Bindungssituation der drei Liganden in Übergangsmetallkomplexen, bleibt festzustellen, dass der Borylenligand –ähnlich dem N₂- und CO-Molekül – über einen σ -Hin- und einen π -Rückbindungsanteil an das Metallzentrum koordiniert ist (Abbildung 1.4). Dabei gibt das Borylen Elektronendichte aus dem besetzten σ -HOMO an das Metallzentrum ab und nimmt gleichzeitig Elektronendichte aus d-Orbitalen (d_{xy} , d_{xz}) des Metalls in die unbesetzten π^* -LUMOs auf.^[34,39-41]

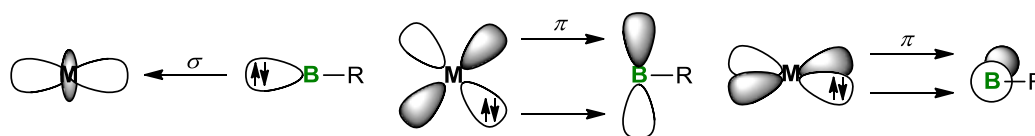


Abbildung 1.4 Orbitalwechselwirkung eines Borylens mit einem Metallfragment.

Aus den berechneten Grenzorbitale geht hervor, dass sowohl die Elektronendichte relativ stark am Boratom lokalisiert ist, als auch das HOMO energetisch höher liegt als die HOMOs von N₂ und CO. Das LUMO hingegen weist für alle drei Verbindungen einen vergleichbaren Wert auf. Dadurch sind Borylene, gegenüber CO und N₂, bessere σ -Donoren und ähnlich gute π -Akzeptoren (Abbildung 1.5).^[93]

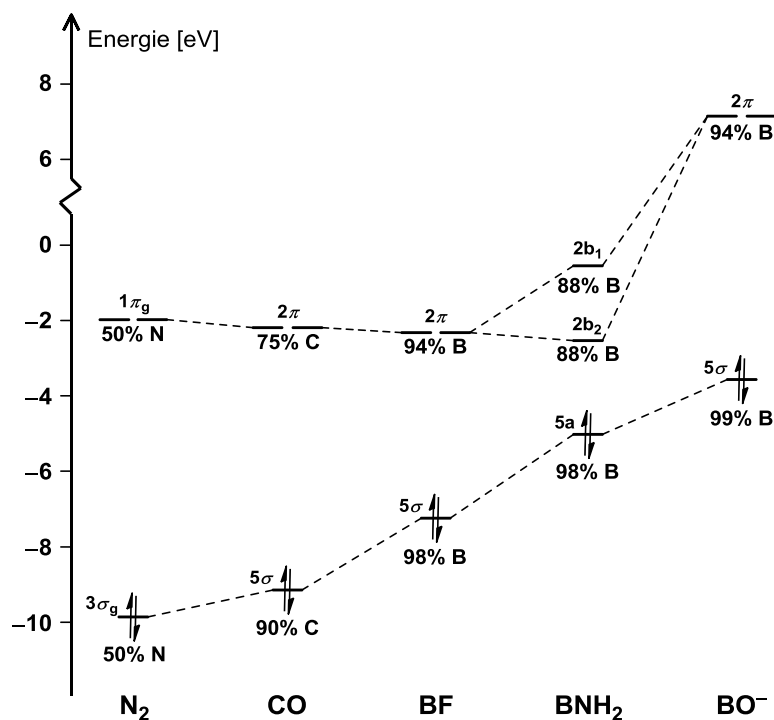
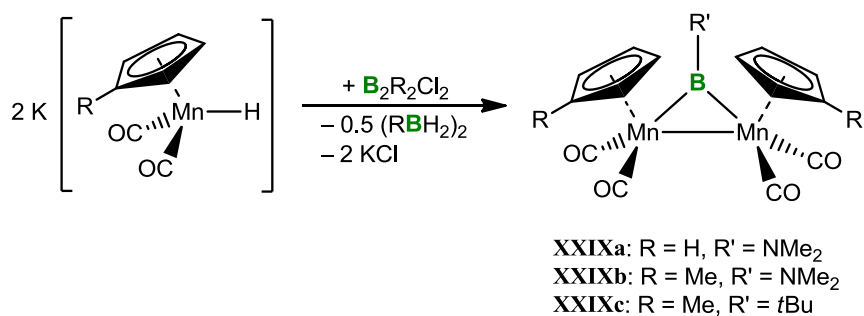


Abbildung 1.5 Valenzorbitalenergien [eV] von N₂, CO, BF, BNH₂ und BO⁻ und Lokalisierung der MOs am ersten Atom [%].

Quantenchemische Rechnungen zeigen zudem, dass die σ -Donorfähigkeit die π -Akzeptoreigenschaften des BF-Borylens übersteigt, was zu einer partiell positiven Ladung am Boratom führt. Daraus resultiert eine gewisse Neigung zur Reaktion gegenüber Nucleophilen und folglich eine kinetische Instabilität. Dieser kann jedoch durch das Einführen von sterisch anspruchsvollen bzw. elektronendonierenden Substituenten am Boratom entgegengewirkt werden.^[34,93,94]

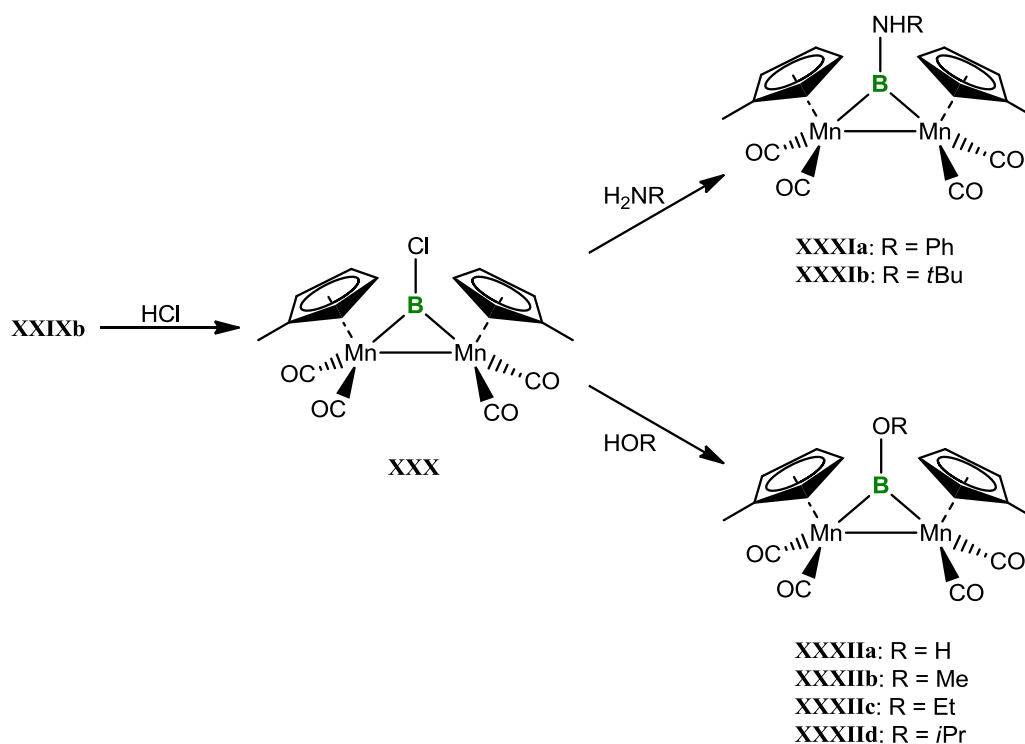
1.6.1 Verbrückende Übergangsmetallborylenkomplexe

Wie in zu Beginn des Kapitels bereits erwähnt, konnten Borylene in freier Form bis heute nicht unter Laborbedingungen isoliert werden. Jedoch können solch reaktive Spezies durch das Einbringen in die Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls stabilisiert und für weitere chemische und spektroskopische Untersuchungen zugänglich gemacht werden. Auf diesem Weg gelang es *Braunschweig* 1995 den ersten Übergangsmetallborylenkomplex zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren.^[95-97] In diesen dinuclearen Mangankomplexen liegt der Borylenligand verbrückend zwischen den zwei Metallzentren vor. Dieses Strukturmotiv beschreibt, neben den terminalen Borylenkomplexen, eine der zwei großen Gruppen von Borylenkomplexen: die verbrückenden Übergangsmetallborylenkomplexe (vgl. Abbildung 1.4, C).



Schema 1.5 Synthese von verbrückten Manganborylenkomplexen (**XXIXa-XXIXc**) via Salzeliminierung.

Als Syntheszugang bieten sich für diese Verbindungen, ähnlich den Borylkomplexen, Salzeliminierungsreaktionen an. Für die ersten isolierten, verbrückenden Komplexe wurde hierbei durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten der monoanionischen Manganverbindungen $K[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) mit einem Äquivalent Dichlordiboran(4), unter Spaltung der B–B-Bindung und der Bildung eines Diboran(6), die Borylenkomplexe **XXIXa**, **XXIXb** und **XXIXc** gewonnen (Schema 1.5). Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz von **XXIXa** und **XXIXb** weisen, im Vergleich zu dem von Verbindung **XXIXc**, eine deutliche Tieffeldverschiebung auf (**XXIXa**: $\delta = 103$ ppm, **XXIXb**: $\delta = 103$ ppm, **XXIXc**: $\delta = 170$ ppm). Dies lässt sich durch das Fehlen von Donorsubstituenten und der damit einhergehenden Entschirmung des Boratoms in **XXIXc** erklären. Durch die vorhandenen Aminogruppen am Boratom sind die Verbindungen **XXIXa** und **XXIXb** deutlich stabiler als der alkylsubstituierte Vertreter, allerdings lässt sich beispielsweise **XXIXb** durch Behandlung mit etherischer HCl zu einem verbrückenden Chloroborylenkomplex (**XXX**) umsetzen, welcher für weitere Funktionalisierungen genutzt werden kann (Schema 1.6).^[34,98] Dabei können durch eine HCl-Eliminierung die verbrückenden Borylenkomplexe **XXXIa** und **XXXIb** und **XXIIa-d** erhalten werden.



Scheme 1.6 Synthese eines verbrückenden Borylenkomplexes und anschließende Funktionalisierung.

Im Jahr 2007 stellte *Braunschweig* zudem die Synthese ähnlicher Halogenborylenkomplexe durch die Umsetzung von Trihalogenboranen (BX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit unterschiedlichen monoanionischen Übergangsmetall-Vorstufen (z.B. $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$) vor.^[99] Die Synthese des ersten verbrückenden Fluoroborylenkomplexes $(\text{Cp})_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\eta\text{-BF})$ (**XXXIII**) gelang *Vidovic* und *Aldridge* 2009 durch die Reaktion von $\text{Na}[\text{CpRu}(\text{CO})_2]$ mit $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ (Abbildung 1.6, links).^[100]

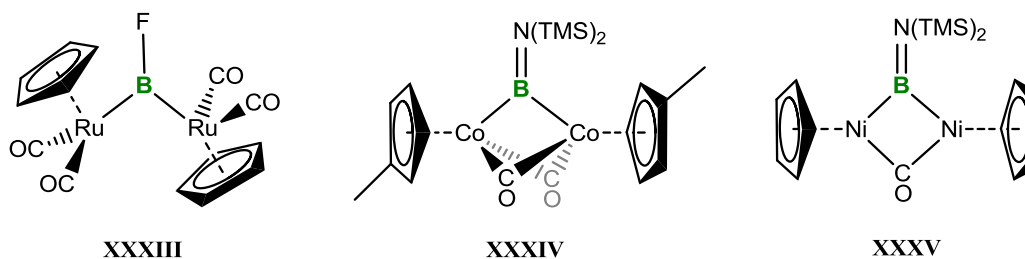
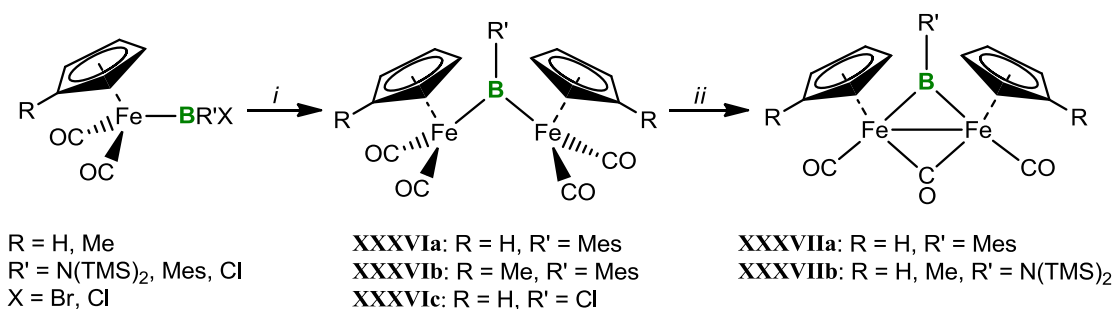


Abbildung 1.6 Erster verbrückender Fluoroborylenkomplex (**XXXIII**) und zwei durch Borylenttransfer dargestellte homodinukleare Borylenkomplexe (**XXXIV**, **XXXV**).

Eine weitere Syntheseroute für verbrückende, homodinukleare Borylenkomplexe stellt der Transfer des Borylenfragments von einem terminalen Borylenkomplex auf einen geeigneten Übergangsmetallkomplex dar. Auf diesem Weg war es möglich, die durch Salzmetathese nicht zugänglichen Cobalt- und Nickelborylenkokomplexe **XXXIV** und **XXXV** zu erhalten (Abbildung 1.6, mitte/rechts).^[101]

Die Reaktion von halogensubstituierten Borylkomplexen mit geeigneten monoanionischen Metallaten bietet eine weitere Möglichkeit, verbrückende Borylenkomplexe zu synthetisieren.

Insbesondere zweikernige Eisenkomplexe konnten auf diese Weise dargestellt werden (Schema 1.7).^[34]



Schema 1.7 Synthese von homodinuklearen Eisenborylenkomplexen ausgehend von einem Borylenkomplex ($i = \text{Na}[\eta^5\text{-CpH}_4\text{R}]\text{Fe}(\text{CO})_2$, $ii = h\nu$ oder ΔT).

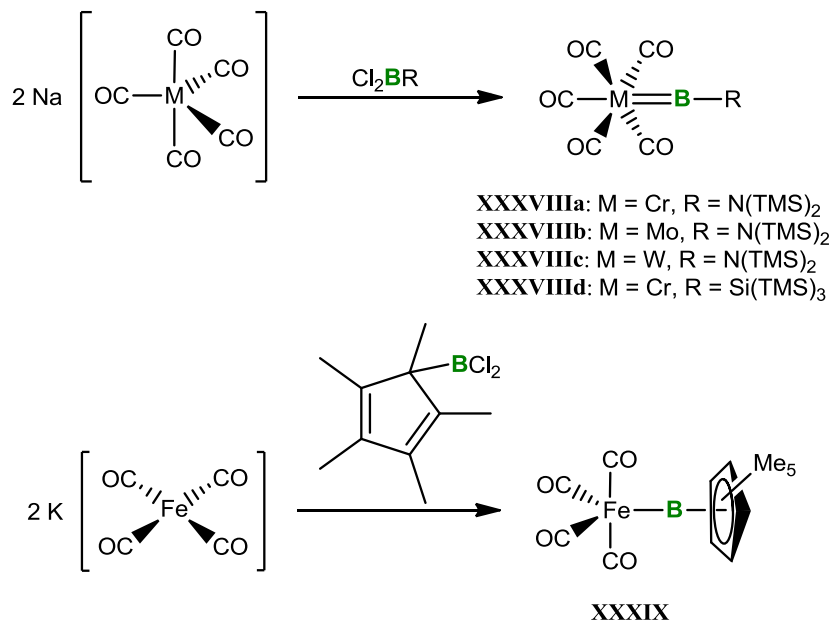
Das Außergewöhnliche an diesen Komplexen ist die Abhängigkeit des Koordinationsmodus von den Substituenten am Boratom bzw. am Cyclopentadienylligand. So bilden sich entweder Tetracarbonyl- (**XXXVIa-c**) oder Tricarbonylkomplexe (**XXXVIIa, XXXVIIb**). Für Komplexe mit sterisch anspruchsvolleren Cyclopentadienylliganden und Halogen- bzw. Arylsubstituentem am Boratom kann keine weitere Reaktion zum CO-verbrückten Produkt beobachtet werden (**XXXVIb, XXXVIc**). Im Gegensatz dazu neigen Verbindungen mit Donorfunktion (z.B. Aminogruppen) am Boratom zur Bildung des Tricarbonylkomplexes (**XXXVIIb**), ohne dass die Tetracarbonylzwischenstufe isoliert werden konnte. Einzig für das Mesitylborylen konnten beide Koordinationsmuster, bei gleicher Zusammensetzung der Liganden, charakterisiert werden (**XXXVIa, XXXVIIa**).^[102-105]

Neben den vorgestellten homodinuklearen, verbrückenden Borylenkomplexen sind in der Literatur auch heterodinucleare Vertreter beschrieben. Verbindungen dieser Art können entweder durch unvollständigen Aminoborylenttransfer, durch die Reaktion von terminalen Borylenkomplexen mit niedervalenten Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 10 oder durch oxidative Additionsreaktionen erzeugt werden.^[34,106-109]

1.6.2 Terminale Borylenkomplexe

Übergangsmetallborverbindungen in denen der Borligand nur einen Substituenten trägt und endständig gebunden ist, werden gemeinhin als terminale Borylenkomplexe bezeichnet (vgl. Abbildung 1.4, **D**). In diesen Komplexen liegt, analog zu den in Kapitel 1.1 beschriebenen Carbenkomplexen, formal eine Doppelbindung zwischen dem Metallzentrum und dem Borylenliganden vor. Die ersten Vertreter aus dieser Substanzklasse wurden nahezu zeitgleich von *Braunschweig* (**XXXVIIIa, XXXVIIIc**) und *Cowley* (**XXXIX**) im Jahr 1998 publiziert. Dabei verwendeten beide Arbeitsgruppen sterisch anspruchsvolle und elektronendonierende

Substituenten am Boratom, um das Borylenfragment (:B-R) zu stabilisieren ($\text{R} = \text{N}(\text{TMS})_2$, Cp^*).^[110,111] Zudem wurden beide Komplexentypen über eine doppelte Salzeliminierung zwischen einem dianionischen Metallat und dem entsprechenden Dihalogenboran gewonnen (Schema 1.8).

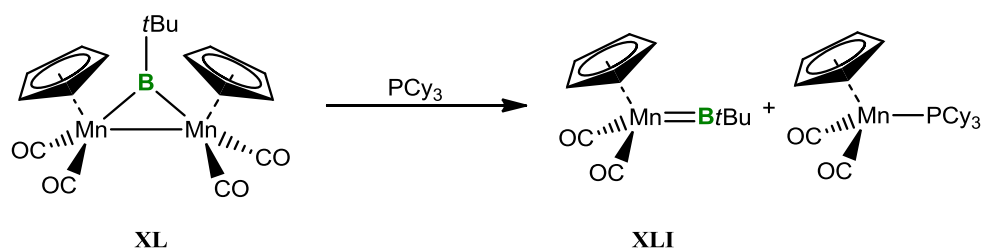


Schema 1.8 Synthese neutralen, terminalen Borylenkomplexe **XXXVIIIa-d** und **XXXIX** via Salzeliminierung.

Deutliche Unterschiede zeigen sich jedoch in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen. Das Signal des Eisenkomplexes (**XXXIX**: $\delta = -35.3$ ppm) ist hier im Vergleich zu den Signalen der Gruppe 6 Komplexe (**XXXVIIIa,c**: $\delta = 87\text{-}90$ ppm) deutlich hin zu hohem Feld verschoben und liegt im Bereich hypervalenter Borspezies. Zudem befindet sich die Metall-Bor-Bindungslänge von Verbindung **XXXIX** ($2.010(3)$ Å) im Bereich einer Fe-B-Einfachbindung, was auch theoretische Untersuchungen (NBO) bestätigen. Daher ist eine Einordnung solcher Komplexe in die Klasse der Borylenkomplexe fraglich.^[34,112,113]

Später gelang auch die Synthese des Molybdänkomplexes **XXXVIIIb** und des Chromborylenkomplexes **XXXVIIId**, einer Borylenverbindung in der das Boratom keinen Donorsubstituenten trägt. Diese Verbindung weist nicht nur ein tieffeldverschobenes $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal im Vergleich zu den aminosubstituierten Vertretern (**XXXVIIIc**: $\delta = 204.3$ ppm) auf, sondern auch eine erhebliche Verkürzung der Metall-Bor-Bindungslänge (**XXXVIIIa-c**: $1.996\text{-}2.152$ Å, **XXXVIIId**: $1.88(1)$ Å). Die Begründung hierfür ist die fehlende elektronische Absättigung des Bors und damit einhergehende starke π -Rückbindung vom Metallzentrum zum Borylenliganden. Allerdings bewirkt dieser Umstand auch eine erhöhte Nucleophilie des Boratoms, weshalb **XXXVIIId** deutlich instabiler ist, als die aminosubstituierten Vertreter.^[114,115]

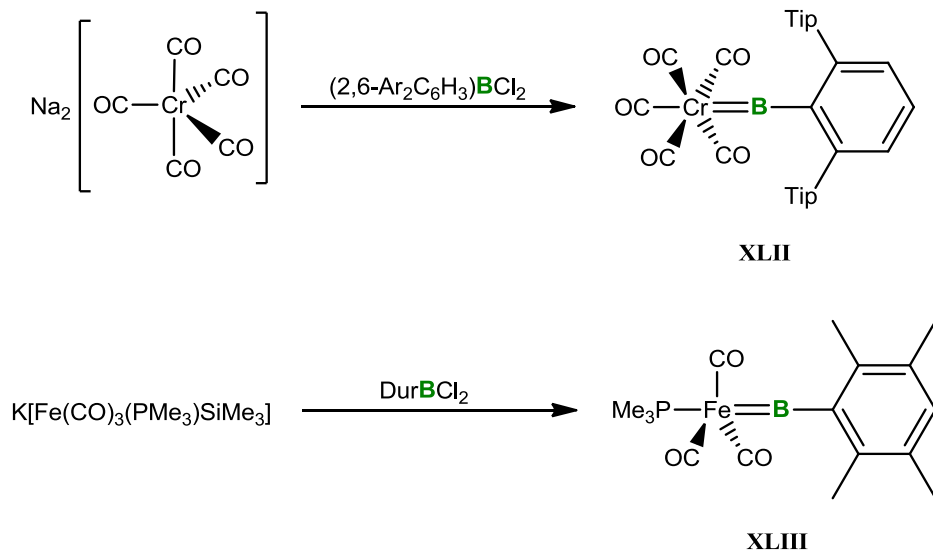
Wie bereits erwähnt, stabilisieren elektronendonierende Reste den Borylenligand, deshalb ist die Anzahl an neutralen, terminalen Borylenkomplexen, ohne eine solche Funktion, auf wenige Beispiele beschränkt. Den ersten alkylsubstituierten Vertreter dieser Art konnte *Braunschweig* aus der Reaktion des verbrückten Komplexes **XL** mit einem Phosphan (PCy_3) gewinnen. Dabei verdrängt das Phosphan den Borylenliganden aus seiner verbrückenden Position und spaltet, unter Bildung von **XLI**, den Komplex (Schema 1.9).



Schema 1.9 Synthese eines neutralen, terminalen Alkylborylenkomplexes.

Die Verbindung **XLI** weist neben einem kurzen M–B-Abstand (1.809(9) Å), ein $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ($\delta = 144$ ppm) auf, welches zwischen dem der Aminoborylen- und dem „supersilyl“-substituierten Komplex liegt.^[116]

In den letzten Jahren publizierte *Braunschweig* zwei weitere neutrale Borylenverbindungen, in welchen das Boratom ohne Donorfunktion vorliegt (Schema 1.10).^[117,118]

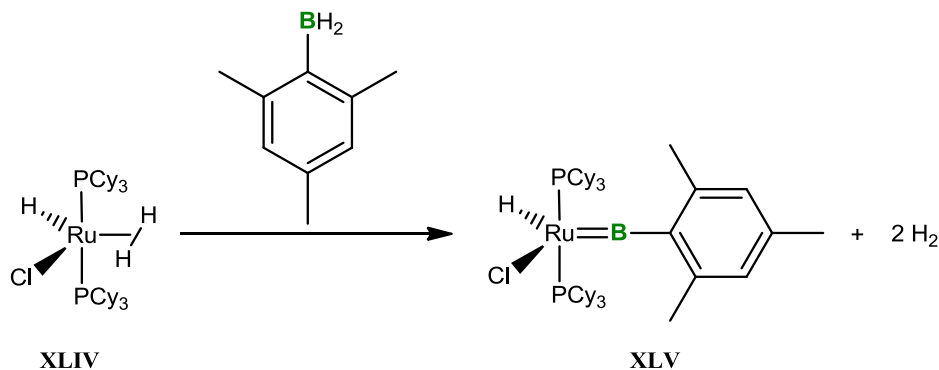


Schema 1.10 Synthese neutraler, terminaler Arylborylenkomplexe *via* Salzeliminierung (Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl).

Durch die Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Terphenylsubstituenten (2,6-Tip $_2$ C $_6$ H $_3$, Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl) wird der Borylenligand im Chromborylenkomplex **XLII** abgeschirmt. Im Eisenkomplex **XLIII** resultiert die Stabilität aus der Verwendung eines elektronenreichen Metallfragments, dessen Basizität durch den Einsatz eines Phosphanliganden *trans* zum Borylen gesteigert ist. Beide Komplexe entstehen durch

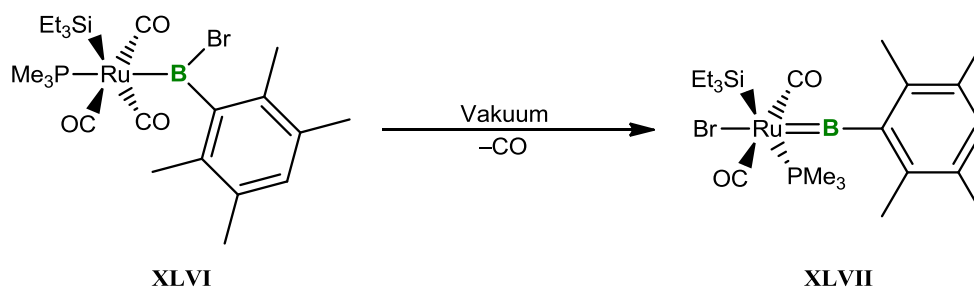
Salzmetathese aus den entsprechenden Metallaten, wobei bei der Synthese von Verbindung **XLIII** zunächst ein Halogenborylkomplex bildet, welcher dann unter Halogensilaneliminierung zum Borylenkomplex weiter reagiert.^[119] Die Metall–Bor-Abstände sind Vergleich zu **XXXVIIIa** (1.996(6) Å) bzw. **XXXIx** (2.010(3) Å) verkürzt (**XLII**: 1.904(5) Å, **XLIII**: 1.7929(13) Å) und untermauern den vorliegenden Mehrfachbindungscharakter. Dies lässt sich, wie schon bei Komplex **XXXVIIIId**, durch einen erhöhten π -Rückbindungsanteil, aufgrund der fehlenden elektronischen Absättigung des Boratoms, erklären.^[117,118] Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale stimmen gut mit den Verschiebungen des terminalen Alkylborylenkomplexes **XLI** überein (**XLII**: $\delta = 150$ ppm, **XLIII**: $\delta = 146$ ppm).

Eine weitere Syntheseroute für Borylenkomplexe fand die Gruppe um *Sabo-Etienne* für die Darstellung eines Rutheniumborylenkomplexes. Durch Umsetzung der Rutheniumverbindung **XLIV** mit Mesitylboran wird unter Abspaltung von zwei Äquivalenten H_2 der Arylborylenkomplex **XLV** gebildet (Schema 1.11).^[120] Zudem konnte ein Gleichgewicht der Reaktion beobachtet werden, welches je nach Reaktionsführung (Vakuum bzw. H_2 -Atmosphäre) verschoben werden kann. Daher bietet dieses System potentielle Anwendungsmöglichkeiten als Wasserstoffspeicher.^[121]



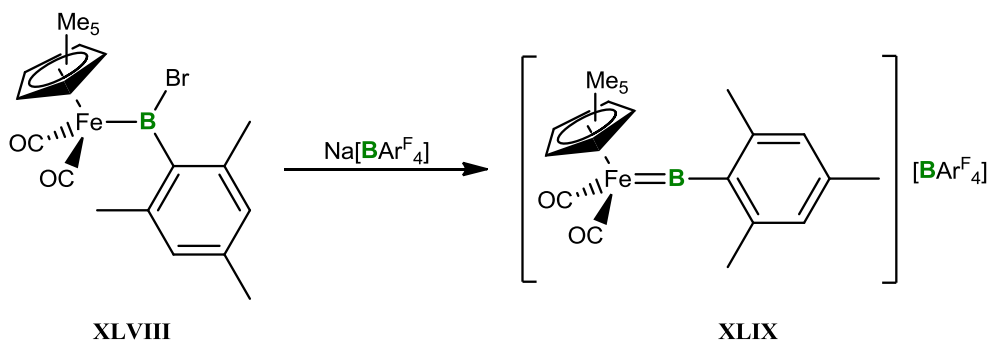
Schema 1.11 Synthese eines neutralen, terminalen Arylborylenkomplexes *via* Wasserstoffeliminierung.

Erst kürzlich gelang die Synthese eines weiteren neutralen, terminalen Rutheniumborylenkomplexes. Dabei reagiert der Borylkomplex **XLVI** unter Verlust eines Carbonylliganden mit anschließender Migration des Halogens vom Boratom zum Metall und der Borylenkomplex **XLVII** wird gebildet (Schema 1.12).^[122]



Schema 1.12 Synthese eines terminalen Arylborylenkomplexes ausgehend von einem Borylkomplex.

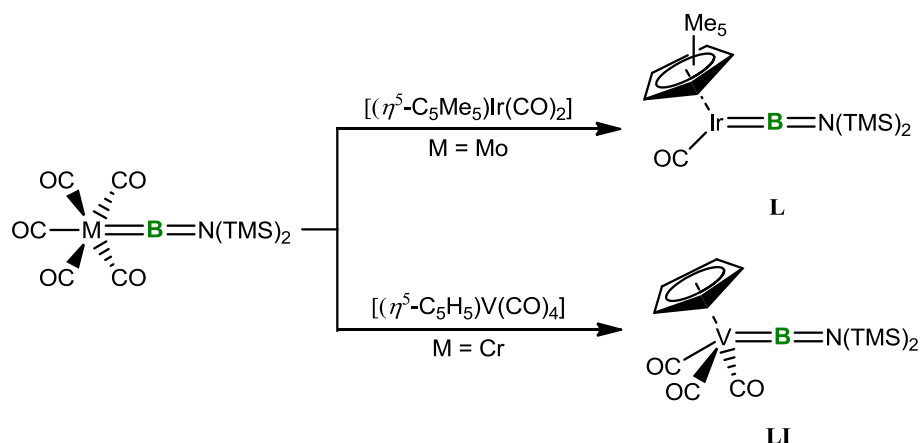
Im Jahr 2003 publizierte *Aldridge* den ersten kationischen Vertreter eines terminalen Borylenkomplexes. Mit Hilfe eines Boratsalzes kann das Halogen aus dem neutralen Borylkomplex **XLVIII** abstrahiert werden, wobei der positiv geladene Eisenborylenkomplex **XLIX** erhalten wird (Schema 1.13).



Schema 1.13 Synthese eines kationischen, terminalen Arylborylenkomplexes *via* Halogenidabstraktion.

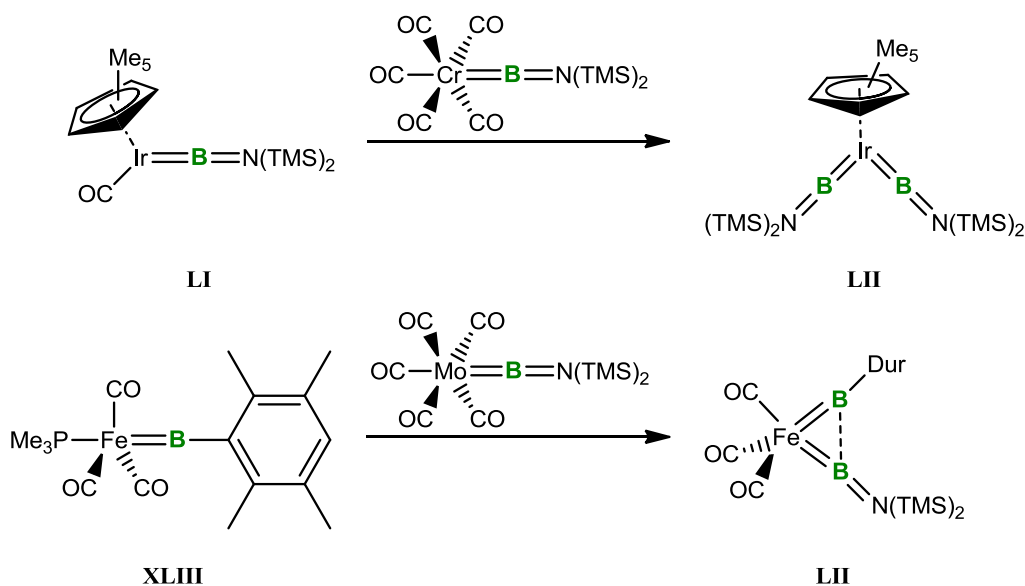
Angelehnt an diese Syntheseroute konnten in der Folge eine Reihe verschiedener kationischer Eisen- bzw. Rutheniumkomplexe dargestellt werden.^[43,123-125] Über einen ähnlichen Syntheseweg gelang es *Braunschweig*, platinanaloge Verbindungen darzustellen. Allerdings war dies zunächst nur bei Zugabe eines Donorliganden erfolgreich, wodurch lediglich basenstabilisierte Borylenkomplexe erhalten wurden.^[126,127] Erst durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste am Boratom (z.B. Mesityl) konnten basenfreie Vertreter isoliert werden.^[128-130]

Wie schon in Kapitel 1.6 angedeutet, ist es möglich, die Boryleneinheit eines terminalen Aminoborylenkomplexes (**XXXVIIIa-c**) auf unterschiedliche Übergangsmetallvorstufen zu übertragen. Dadurch ist es nicht nur gelungen, verschiedene homodinukleare bzw. heterodinukleare, verbrückende Borylenkomplexe zu synthetisieren (vgl. Abbildung 1.6), sondern auch terminale Borylenkomplexe zu erzeugen. Diese nicht über die zuvor vorgestellten Synthesemethoden zugänglich (Schema 1.14, **XLIV**, **XLV**).^[131-133]



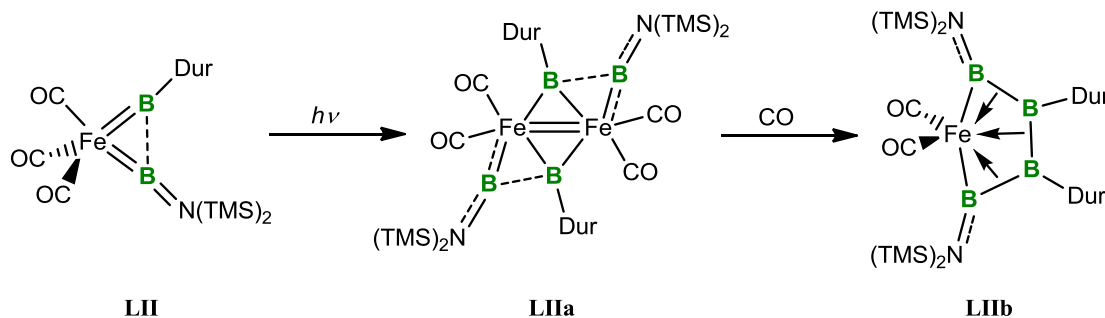
Schema 1.14 Synthese neutraler, terminaler Aminoborylenkomplexe *via* intermetallischem Borylenttransfer.

Die weitere Umsetzung des Iridiumkomplexes **L** mit einem zusätzlichen Äquivalent eines Aminoborylenkomplexes führt zur Substitution des verbliebenen Carbonylliganden und der Bildung eines Bisborylenkomplexes (**LII**).^[131] Auf analogem Weg kann auch der zuvor diskutierte Eisenborylenkomplex **XLIII** in den Eisenbisborylenkomplex **LII** überführt werden (Schema 1.15).^[134] Im Gegensatz zum doppelt aminoborylensubstituierten Komplex **LII**, weist der gemischte Eisenborylenkomplex **LIII** einen deutlich kleineren B-M-B-Winkel (**LII**: 78.4°, **LIII**: 65.9°) und einen signifikant kürzeren Bor-Bor-Abstand (**LII**: 2.36 Å, **LIII**: 1.982(3) Å) auf. Zudem ist das ¹¹B{¹H}-NMR-Signal für den Aminoborylenliganden in Verbindung **LIII** ($\delta = 78$ ppm), verglichen mit dem von Komplex **LII** ($\delta = 69$ ppm), zu tiefen Feld verschoben. Verbunden mit den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen, deutet dies auf eine Wechselwirkung zwischen den beiden Boryleneinheiten und dem Eisenzentrum ähnlich eines *side-on* gebundenen Diborenliganden hin.^[134]



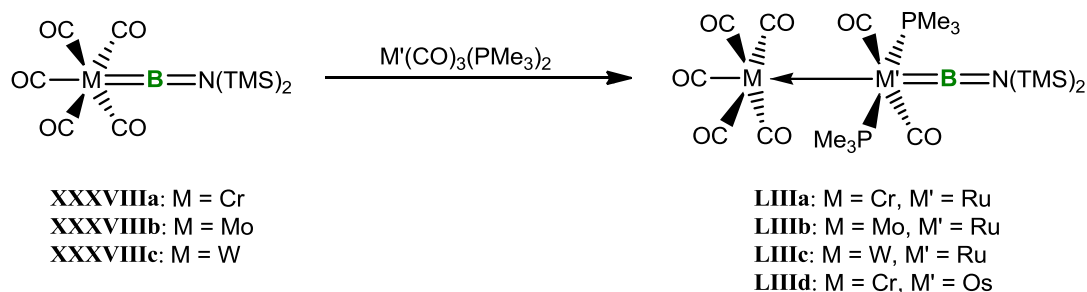
Schema 1.15 Synthese von neutralen, terminalen Bisborylenkomplexen *via* intermetallischen Borylenttransfer.

Daraus resultiert eine bemerkenswerte Reaktivität für diesen Komplex. Bestrahlung von **LII** mit UV-Licht liefert den homodinuklearen Eisentetrakisborylenkomplex **LIIa**, dessen Strukturparameter und die dazu durchgeführten quantenchemischen Rechnungen ebenfalls für eine Wechselwirkung zwischen den benachbarten Boratomen sprechen. Das Erhitzen dieser Verbindung unter Kohlenstoffmonoxidatmosphäre führt schließlich zur vollständigen Kupplung der Boratome in der Koordinationssphäre des Eisens, wobei **LIIb** entsteht (Schema 1.16).^[134]



Schema 1.16 Verkettung von vier Boratomen in der Koordiantionssphäre eines Übergangsmetalls (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl).

Eine weitere aussergewöhnliche Reaktivität zeigen auch die Aminoborylenverbindungen **XXXVIIIa-c** gegenüber Metallkomplexen der Gruppe 8. Unter photolytischen Bedingungen insertiert dabei der Gruppe 8 Komplex in die Metall–Bor-Bindung des Eduktborylens und es bildet sich, unter Abspaltung eines Carbonyls, ein sogenanntes Metal-Only Lewis-Paar (MOLP), in dem das Pentacarbonylmetallfragment des Aminoborylenkomplexes *trans* zum Borylenliganden koordiniert ist (Schema 1.17, **LIIIa-d**).^[135,136] Quantenchemische Rechnungen bestätigen in diesen Verbindungen den dativen Charakter der Metall–Metall-Bindung vom Ruthenium- bzw. Osmiumzentrum hin zur Pentacarbonyleinheit. Weiterhin weist diese Reaktion eine gewisse Reversibilität auf. Dies ist insofern ungewöhnlich, da *bis dato* ein solches Phänomen bei Borylentferreaktionen nicht beobachtet werden konnte.



Schema 1.17 Darstellung von Gruppe 8 MOLPs *via* Borylentferre.

Neben der Borylentferreaktionen auf Übergangsmetallkomplexe sind in der Literatur auch Reaktionen von terminalen Borylenkomplexen gegenüber Alkinen beschrieben. Dabei wird ebenfalls der Borylenligand übertragen und es entstehen dreigliedrige aromatische

Heterocyclen, welche isoelektronisch zu Cyclopropeniumkationen sind: die sogenannten Borirene (Abbildung 1.7).^[137-139] Die Eigenschaft von Borirenen, ihre Aromatizität über die Zugabe von Lewis-Säuren bzw. -Basen zu steuern, macht diese Verbindungen für den Einsatz in borhaltigen Materialien interessant.^[140] Bei der Reaktion des oben erwähnten Arylborylenkomplexes **XLII** mit Diphenylacetylen bildet sich neben einem Boriren auch ein Chromkomplex, in dem erstmals eine η^3 -Koordinat ion der „BCC“-Einheit an ein Metallzentrum beobachtet werden konnte (Abbildung 1.7, rechts).^[139] Zudem sind in der Literatur weitere Eisen- und Platinborirenverbindungen beschrieben, die durch Übertragung eines Borylenliganden auf ein entsprechendes Substrat erhalten werden können.^[141-145]

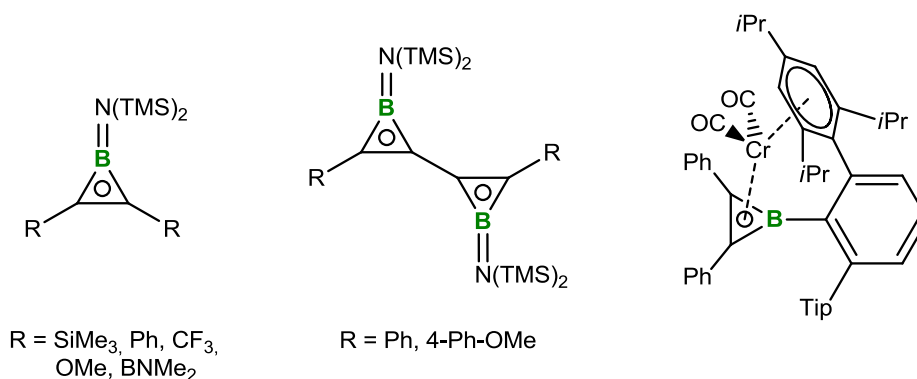
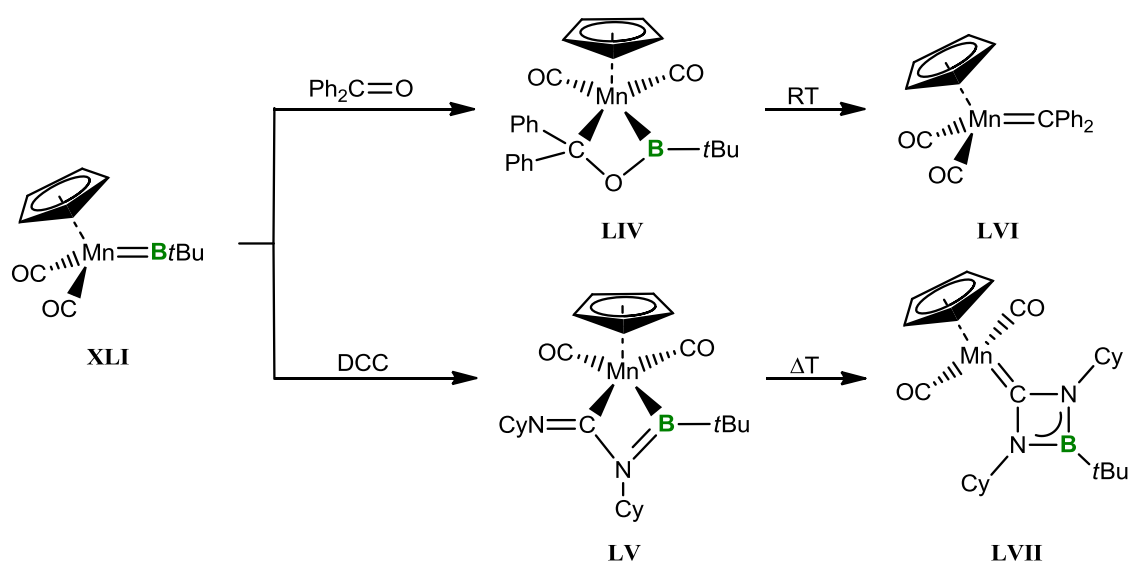


Abbildung 1.7 Beispiele für verschiedene Borirene; erster Übergangsmetallkomplex mit η^3 -koordiniertem Boriren.

Insgesamt zeigen alkyl- oder arylsubstituierte terminale Borylenkomplexe, im Vergleich zu terminalen Aminoborylenkomplexen, unterschiedliche Reaktionsprofile.

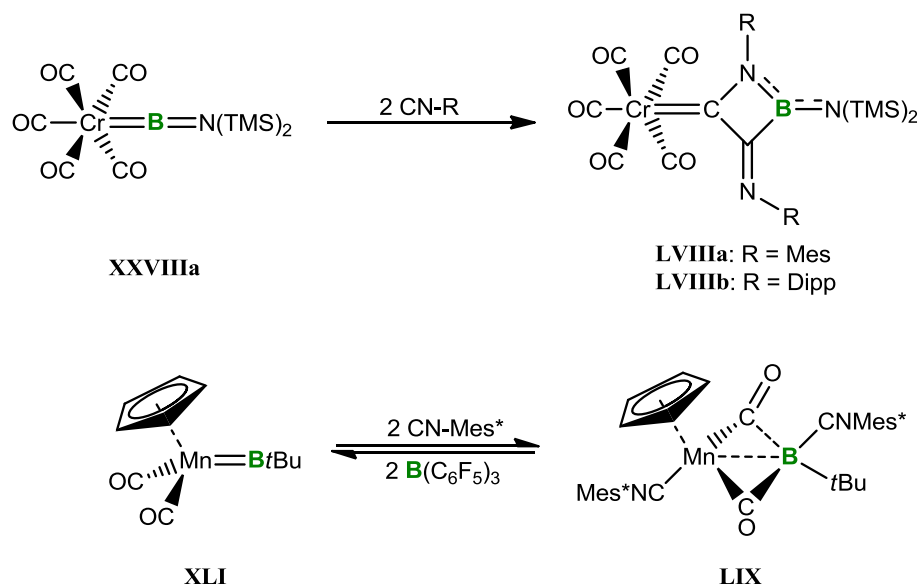


Schema 1.18 Reaktion eines terminalen Alkylborylenkomplexes mit Benzophenon und DCC.

Der Mangankomplex **XLI** liefert durch die Reaktion mit Benzophenon oder *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in einer [2+2]-Cycloaddition die Verbindungen **LIV** und **LV**, wobei **LIV** bei Raumtemperatur in Lösung einer Cycloreversion unterliegt und der

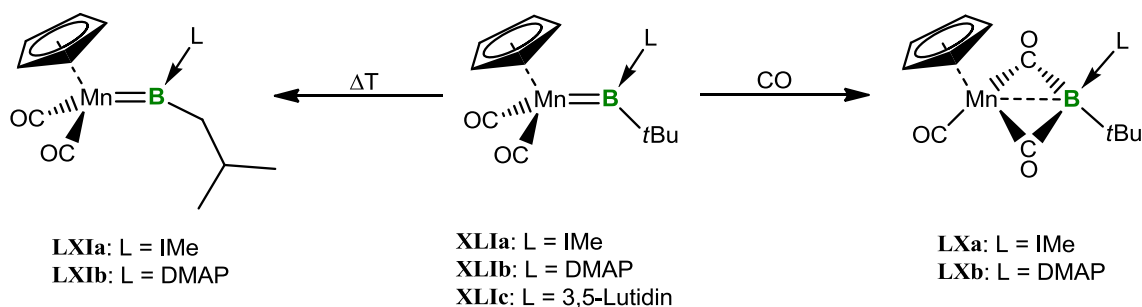
Mangancarbonkomplex **LVI** entsteht (Schema 1.18).^[146] Durch Erhitzen kann **LV** ebenfalls in einen Carbenkomplex überführt werden (**LVII**), allerdings verbleibt hier die Boreinheit im Molekül.^[147] Im Gegensatz dazu weisen Aminoborylenkomplexe mit diesen Substraten kein vergleichbares Reaktionsverhalten auf.

Darüber hinaus zeigen diese Komplextypen auch gegenüber Isonitrilen deutliche Unterschiede in der Reaktivität. Bei der Reaktion des Aminoborylenkomplexes **XXVIIIa** mit verschiedenen *Isocyaniden* konnten von *Braunschweig* im Jahr 2013 die Chromkomplexe **LVIIIa** und **LVIIIb** isoliert werden, welche einen ungewöhnlichen cyclischen Aminio(imino)-carbenliganden tragen (Schema 1.19, oben).^[148] Dem gegenüber reagiert **XLI** mit einem sterisch anspruchsvollen *Isonitril*, unter intermolekularer Kupplung des Borylenfragments mit den Carbonylliganden, zu Verbindung **LIX** (Schema 1.19, unten).^[149] Neben einem bemerkenswert hochfeldverschobenem ¹¹B{¹H}-NMR-Signal ($\delta = -57$ ppm), welches die Wechselwirkung des Boratoms mit seinen fünf Nachbarn gut widerspiegelt, lässt sich die Reaktion durch Zugabe einer starken Lewis-Säure (B(C₆F₅)₃) vollständig umkehren.



Schema 1.19 Reaktivität von terminalen Borylenkomplexen gegenüber Isonitrilen (Mes* = 2,4,6-Tritertbutylphenyl).

In späteren Arbeiten zu diesem Reaktionstyp konnten nicht nur die Basenaddukte **LXIa-c** (vgl. Abbildung 1.3, **D-L**) isoliert und charakterisiert, sondern auch als entscheidende Intermediate für die Kupplungsreaktion identifiziert werden (Schema 1.20; **LXa, b**). Bei längerer Lagerung bei Raumtemperatur oder durch Erhitzen auf 60 °C lassen sich die Verbindungen **LXIa** und **LXIb** in die Isomerisierungsprodukte **LXIa** und **LXIb** überführen. In diesen Komplexen ist der Mn–B-Abstand gegenüber den Edukten leicht verkürzt, was für einen starken Donoreffekt des *iso*-Butylrestes, verglichen mit dem *tert*-Butylrest, spricht und die Triebkraft der Reaktion erklärt.^[150]



Schema 1.20 Synthese und Reaktivität basenstabilisierter, terminaler Borylenkomplexen.

Im Jahr 2012 konnte *Braunschweig* weitere Unterschiede im Bereich der Reduktionschemie von Amino- im Vergleich zu Arylborylenkomplexen herausstellen (Abbildung 1.8). Bei Behandlung der Verbindungen **XXXVIIIa** bzw. **XLII** mit Kaliumgraphit (KC_8) wird für den aminosubstituierten Vertreter eine vollständige Metall–Bor-Bindungsspaltung mit Bildung eines viergliedrigen Diazadiboraetidins (**LXII**) beobachtet (Abbildung 1.8, links). Im Gegensatz dazu liefert die Reaktion von **XLII** das komplexe Dianion **LXIII** (Abbildung 1.8, rechts).^[117]

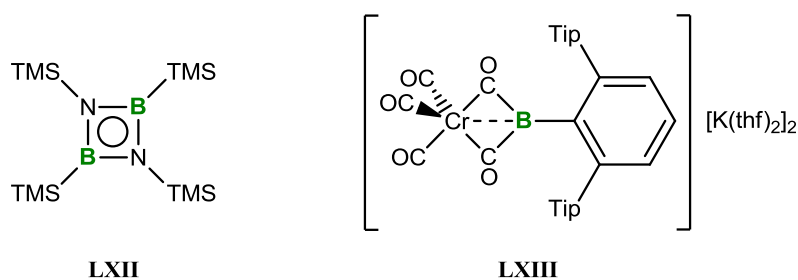
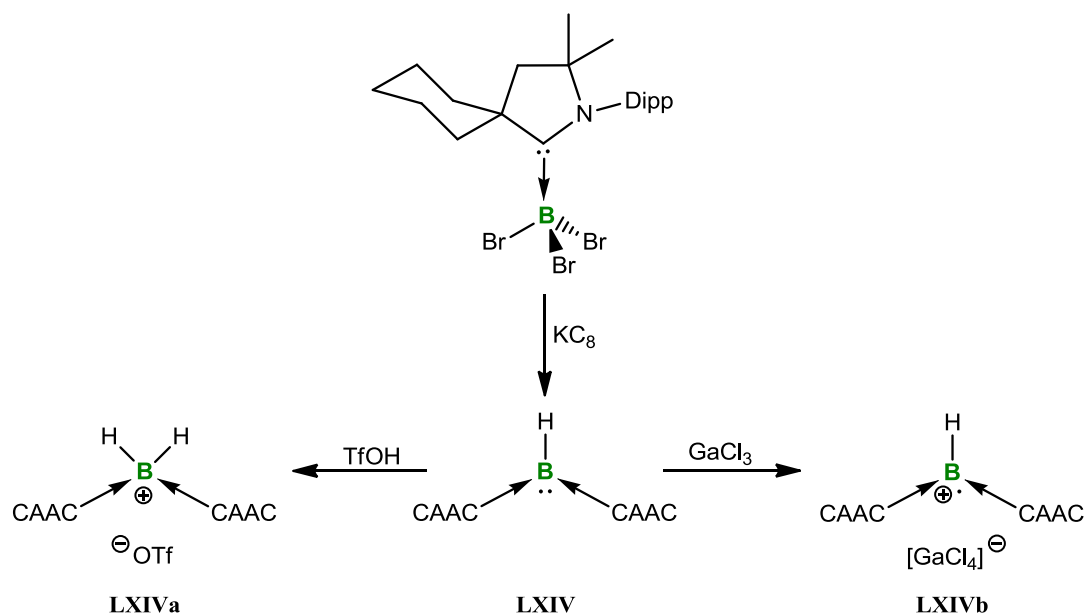


Abbildung 1.8 Reaktionsprodukte der Reduktion von Amino- (links) und Arylborylenkomplexen (rechts).

1.6.3 Metallfreie Borylene

Wie eingangs bereits erwähnt, sind Verbindungen mit metallgebundenen Borylenen seit Mitte der 1990er Jahre bekannt. Neutrale, metallfreie Vertreter sind in der Literatur erst seit Anfang dieses Jahrzehnts beschrieben. Im Jahr 2011 berichtete *Braunschweig* von der Bildung einer NHC-stabilisierten :BH -Spezies, konnte diese jedoch nur über eine Abfangreaktion indirekt nachweisen.^[151] Im selben Jahr gelang es schließlich *Bertrand* eine neutrale monovalente Borverbindung zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren, in der das Boratom nicht mehr an ein Metallzentrum koordiniert ist. Dabei entsteht durch Reduktion eines Trihalogenboran-Basenaddukts ($\text{CAAC}^{\text{Cy}} \rightarrow \text{BBR}_3$) (CAAC^{Cy} : 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-cyclohexyl-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden) ein Molekül, in dem das :BH -Fragment von zwei CAAC^{Cy} -Liganden stabilisiert wird (Schema 1.21, **LXIV**).^[152]

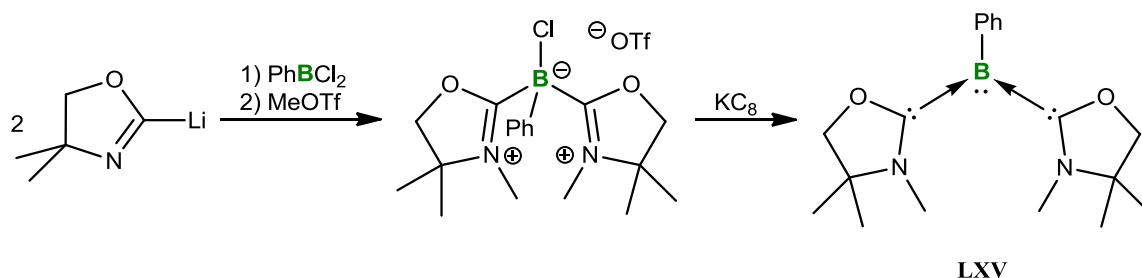


Schema 1.21 Synthese einer neutralen, monovalenten Borverbindung und Reaktivität gegenüber einer Lewis- (GaCl_3) und Brønstedsäure (TfOH).

Die Carbene binden in dieser Verbindung über ihre freien σ -Elektronenpaare in die unbesetzten passenden Orbitale des Borylens. Gleichzeitig findet eine π -Rückbindung der Elektronen aus dem zweifach besetzten Orbital des Boratoms in die freien p-Orbitale der Carbenliganden statt. Dementsprechend liegen auch die Bor–Kohlenstoffabstände im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung (1.5165(4) Å, 1.5175(4) Å). *Bertrand* konnte zudem das Verhalten dieser Bor(I)-verbindung gegenüber einer Lewis- (GaCl_3) und einer Brønstedsäure (TfOH) untersuchen. Für letzteres bildet sich wie erwartet das konjugierte Säure-Base-Paar **LXIVa**. Die Reaktion mit GaCl_3 liefert jedoch nicht das typische Lewis-Säure-Base-Addukt, sondern führt zu einer Einelektronenoxidation und die radikalische Spezies **LXIVb** entsteht – eines der wenigen Beispiele für eine Verbindung, in der das Boratom in der formalen Oxidationsstufe +2 vorliegt.^[152,153]

Da der oben beschriebene Syntheseweg lediglich auf Produkte beschränkt ist, in welchen das Borfragment homoleptisch von zwei identischen Basen koordiniert ist, veröffentlichte die Gruppe um *Bertrand* drei Jahre später eine weitere Syntheseroute, die es erlaubt, basenstabilisierte BH-Borylene zu erhalten, in welchen die Boryleneinheit von zwei unterschiedlichen Carbenliganden substituiert ist.^[154] Nahezu zeitgleich publizierte *Kinjo* eine Phenylborylenverbindung, welche im Gegensatz zu den Substanzen von *Bertrand* nicht mehr von CAACs stabilisiert wird. Durch die Verwendung von zwei Oxazol-2-yliden-Liganden gelang es, die Verbindung **LXV** darzustellen (Schema 1.22). Diese Art von Ligand kann nicht in freier Form isoliert werden. Daher werden zuerst zwei Oxazol-Gruppen mittels einer Salzeliminierung mit Phenyldichlorboran eingeführt und diese anschließend mit Methyltriflat

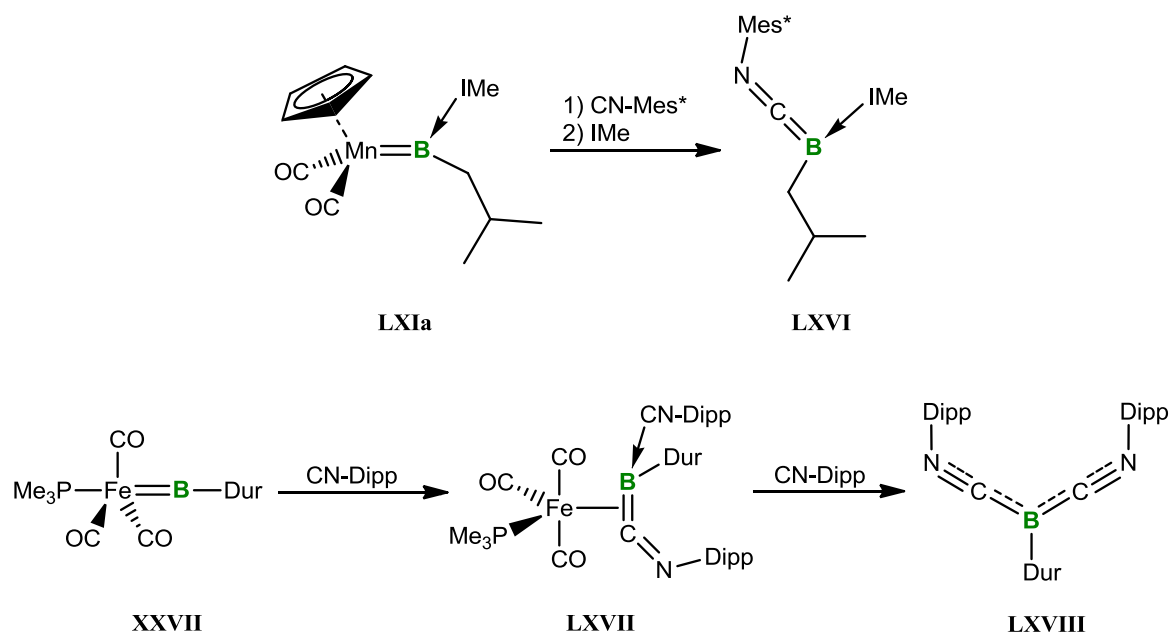
(MeOTf) am Stickstoff alkyliert. Das erhaltene Boroniumsalz liefert nach Reduktion mit Kaliumgraphit die Zielverbindung **LXV**. Der Vorteil gegenüber dem CAAC-stabilisierten Borylenen ist hier der deutlich geringere sterische Anspruch am Borzentrum, bei ähnlichen elektronischen Eigenschaften der Liganden.^[155]



Schema 1.22 Darstellung einer Oxazol(2)yliden-stabilisierten, monovalenten Borverbindung.

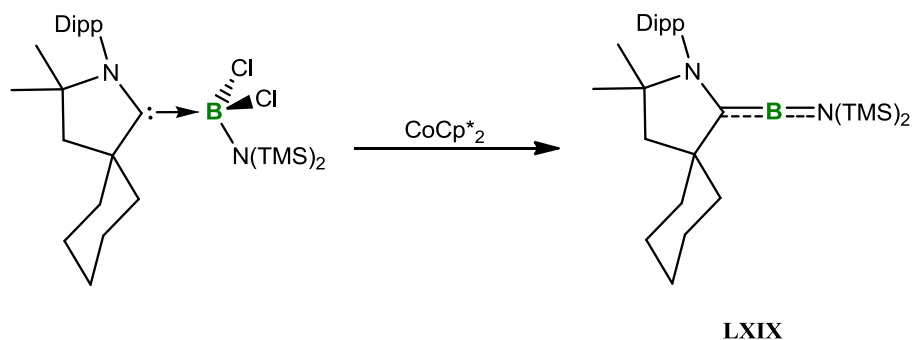
Die Verbindung **LXV** reagiert ebenfalls mit Trifluormethansulfonsäure zum entsprechenden konjugierten Säure-Base-Paar. Allerdings gelang es *Kinjo*, durch Reaktion mit $[(\text{thf})\text{Cr}(\text{CO})_5]$, **LXV** an ein Metallzentrum zu koordinieren und somit den Lewis-basischen Charakter dieser Verbindung nachzuweisen. Diese Reaktion stellt zudem die erste Synthese einer Übergangsmetallborverbindung dar, die durch Umsetzung einer neutralen, metallfreien Borylenspezies mit einer neutralen Übergangsmetallvorstufe realisiert wird.^[34,155] In den folgenden Jahren konnte die außergewöhnliche Natur dieser Verbindung durch den Einsatz als Baustein für Organoborverbindungen, für die Darstellung weiterer Übergangsmetallkomplexe und deren katalytischen Eigenschaften, aber auch in Oxidationsreaktionen unter Beweis gestellt werden.^[156-159]

Die Synthese solcher Verbindung gelang auch ausgehend von verschiedenen terminalen Borylenkomplexen. Sowohl der oben vorgestellte basenstabilisierte Borylenkomplex **LXIa** als auch der terminale Eisenborylenkomplex **XLIII** können als Quelle für diese Art von Molekülen verwendet werden. Durch Umsetzung von **LXIa** mit CN-Mes^* und anschließender Zugabe von IMe wird die Metall-Bor-Bindung vollständig gespalten und die Bor(I)-verbindung **LXVI** erhalten. Die Behandlung von **XLIII** mit zwei Äquivalenten CN-Dipp führt zur Freisetzung der Boryleneinheit, sowie zur Bildung der basenstabilisierten Spezies **LXVIII**. Für die Reaktion des Eisenborylenkomplexes konnte zudem der Komplex **LXVII** als Intermediat identifiziert werden (Schema 1.23).^[160,161] In weiteren Studien wurde das Verhalten von **LXVIII** gegenüber verschiedenen Lewis-Säuren untersucht. Dabei bilden sich, je nach Härte der eingesetzten Säure (GaX_3 , $\text{X} = \text{Cl, Br, I; AlCl}_3$), entweder Lewis-Addukte zwischen dem elektronenreichen Borzentrum oder dem Stickstoffatom eines der Isonitrilliganden.^[162]



Schema 1.23 Synthese monovalenter Borverbindungen ausgehend von terminalen (basenstabilisierten) Borylenkomplexen.

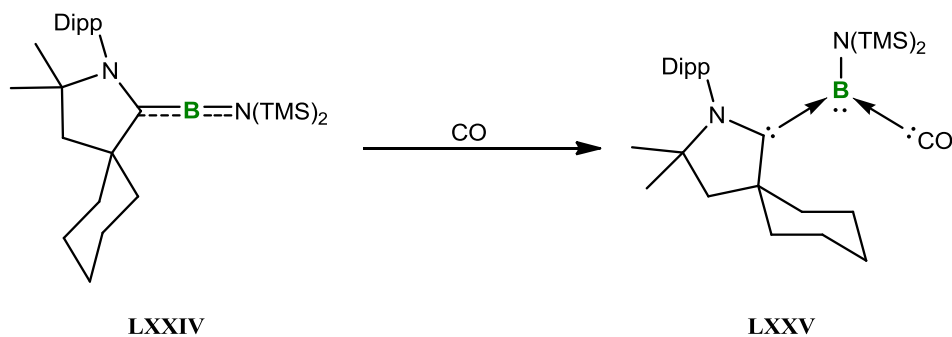
Eine ganz andere metallfreie Borylenverbindung stellten *Stephan* und *Bertrand* im Jahr 2014 vor. Durch Reduktion eines CAAC^{Cy}-Amino(dihalogen)boran-Adduktes gelang es, die lineare Aminoborylenspezies **LXIX** zu generieren, in der das Borzentrum einerseits durch die sehr guten Donor- und Akzeptoreigenschaften des CAAC-Liganden und andererseits durch den elektronenschiebenden Aminosubstituenten stabilisiert wird (Schema 1.24).^[163]



Schema 1.24 Darstellung eines linearen Aminoborylens durch Reduktion eines CAAC-Aminodihalogenboran-Adduktes

Im Vergleich zu den ¹¹B{¹H}-NMR-Signalen der zuvor vorgestellten metallfreien, monovalenten Borylenverbindungen ($\delta = 12.5$ bis -20.8 ppm), weist dieses Molekül ein deutlich tieffeldverschobenes ¹¹B{¹H}-NMR-Signal (**LXIX**: $\delta = 83.7$ ppm) auf, was die Reduktion der Koordinationszahl am Boratom widerspiegelt und im Bereich der ¹¹B{¹H}-NMR-Signale für Aminoborylenkomplexe liegt (vgl. **XXXVIIIa-c**: $\delta = 87-90$ ppm). Durch Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid kann **LXIX** in die zweifach basenstabilisierte Borylenverbindung **LXXV** überführt werden, in der das :BN(TMS)₂-Fragment von einem

Kohlenmonoxid- und einem CAAC-Liganden umgeben ist. Damit entspricht das Strukturmotiv von **LXXV** dem der metallfreien Borylene von *Bertrand, Kinjo*. Auch das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bewegt sich mit $\delta = -3.4$ ppm in dem Bereich für die oben beschriebenen monovalenten Verbindungen (Schema 1.25).^[163]



Schema 1.25 Synthese einer CO-CAAC-stabilisierten, monovalenten Borylenverbindung.

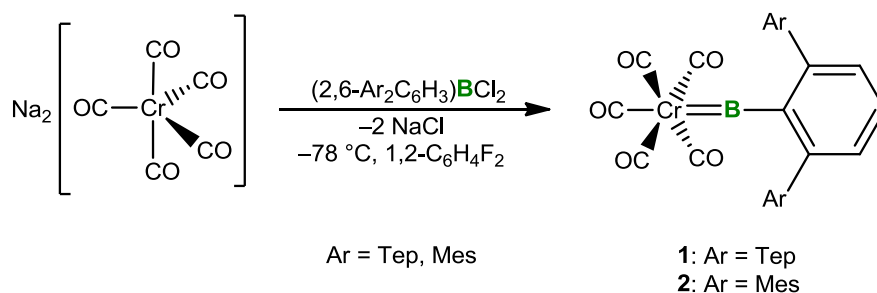
2 Allgemeiner Teil

2.1 Darstellung neuer Gruppe 6 Arylborylenkomplexe

Wie im vorangegangenen Kapitel angedeutet, ist es möglich, einen terminalen Gruppe 6 Borylenkomplex (**XLII**) zu erzeugen, in welchem die Boryleneinheit durch eine sterisch anspruchsvolle Terphenylgruppe abgeschirmt wird.^[117] Da für die Aminoborylenkomplexe **XXXVIIIa-c** Unterschiede bezüglich ihrer Stabilität und damit auch Unterschiede in der Reaktionsführung, beispielsweise in Boryltransferreaktion,^[132] feststellen lassen, sollten in Anlehnung an die Synthese von Verbindung **XLII** die höheren homologen Molybdän- bzw. Wolframkomplexe dargestellt werden. Des Weiteren sollte durch Variation des sterischen Anspruchs am Boratom, weitere Borylenkomplexe zugänglich gemacht und der Einfluss des Substituenten am Bor auf die Stabilität bzw. die Reaktivität der Komplexe untersucht werden.

2.1.1 Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{B}(2,6\text{-Ar}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ (Ar = Tep, Mes)

Als vorrangige Syntheseroute für terminale Gruppe 6 Borylenkomplexe haben sich Salzeliminierungsreaktionen zwischen den entsprechenden dianionischen Metallaten und Dihalogenboranen etabliert.^[110,114,117] Die Umsetzung von $(2,6\text{-Tep}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{BCl}_2$ (Tep = 2,4,6-Triethylphenyl) bzw. $(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{BCl}_2$ mit dem komplexen Dianion $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ in 1,2-Difluorbenzol und anschließender Aufarbeitung, liefert die terminalen Borylenkomplexe **1** und **2** als gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe in mäßigen Ausbeuten von 36% (**1**) bzw. 37% (**2**). Diese sind sowohl als Feststoff als auch in Lösung (1,2-Difluorbenzol, Benzol, Toluol, THF, *n*-Hexan) mehrere Wochen bei Raumtemperatur unter Schutzgas (Argon) lagerbar.



Schema 2.1 Synthese der terminalen Arylborylenkomplexe **1** und **2**.

Auch die Verwendung anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol) als Lösungsmittel führt zur Bildung der Komplexe **1** und **2**. Allerdings bedingt die bessere

Löslichkeit des Metallats in 1,2-Difluorbenzol einen deutlich schnelleren Umsatz und insgesamt eine gesteigerten Selektivität der Reaktion. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für **1** und **2** jeweils ein breites Signal bei $\delta = 145$ ppm (**1**) bzw. $\delta = 147$ ppm (**2**) detektiert. Diese sind im Vergleich zu den Resonanzen der Edukte ($(2,6\text{-Ar}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{BCl}_2$: $\delta = 60$ ppm; Ar = Tep, Mes) zu tiefen Feld verschoben und sind gut vergleichbar mit den chemischen Verschiebungen bereits bekannter terminaler Aryl- bzw. Alkylborylenkomplexe (vgl. Kapitel 1.7, **XLII**: $\delta = 150$ ppm, **XLI**: $\delta = 144$ ppm, **XLIII**: $\delta = 146$ ppm).^[107,117,118] Gegenüber terminalen Aminoborylenkomplexen (**XXXVIIIa-c**: $\delta = 87\text{-}90$ ppm)^[110,114] sind die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale ebenfalls zu tiefem Feld verschoben, was auf die geringere elektronische Absättigung des Boratoms durch das Fehlen eines Aminosubstituenten zurückzuführen ist. Die Signale der Carbonylkohlenstoffatome werden im dafür typischen Bereich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefunden. (**1**: $\delta = 213.5, 214.1$ ppm; **2**: $213.5, 213.9$ ppm)

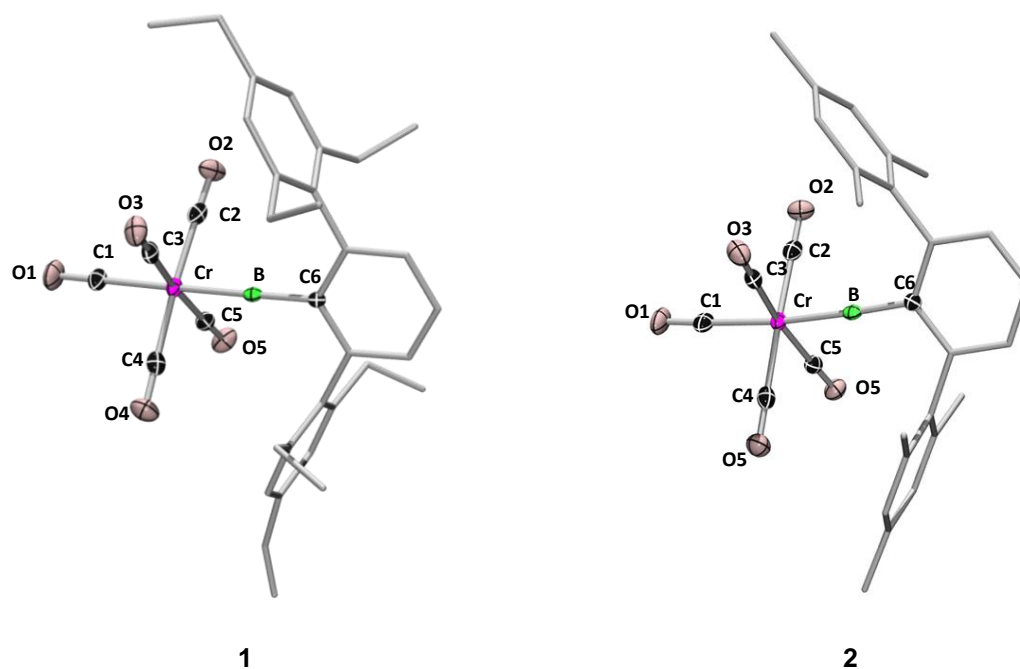


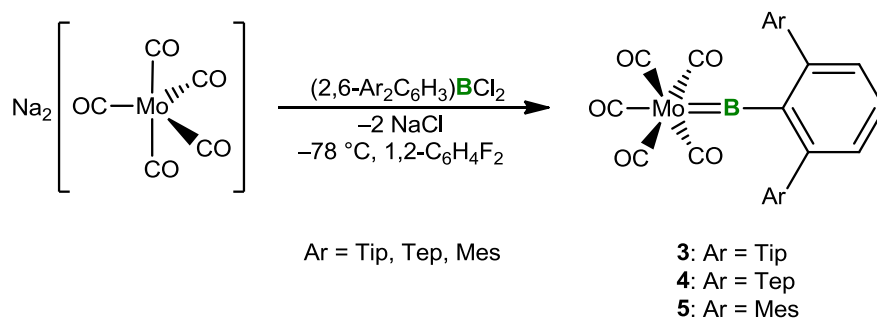
Abbildung 2.1 Molekülstrukturen von **1** und **2** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **1**: B–Cr 1.915(3), B–C6 1.521(3), Cr–C1 1.941(3), Cr–C2 1.886(2), Cr–C3 1.888(3), Cr–C4 1.901(3), Cr–C5 1.898(3), C1–O1 1.131(3), C1–O2 1.144(3), C1–O3 1.138(3), C1–O4 1.135(3), C1–O5 1.139(3), Cr–B–C6 178.0(2), B–Cr–C_{äq} 87.8, Cr–C_{äq}–O 178.7. **2**: B–Cr 1.913(2), B–C6 1.529(3), Cr–C1 1.944(2), Cr–C2 1.904(3), Cr–C3 1.890(2), Cr–C4 1.906(2), Cr–C5 1.908(2), C1–O1 1.134(3), C1–O2 1.138(3), C1–O3 1.143(2), C1–O4 1.139(3), C1–O5 1.139(2), Cr–B–C6 177.7(1), B–Cr–C_{äq} 87.7, Cr–C_{äq}–O 177.8.

Die Konstitution von **1** und **2** im Festkörper wird zudem durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 2.1). In beiden Verbindungen liegt das Boratom nahezu linear vor (**1**: Cr–B–C6 178.0(2)°, **2**: Cr–B–C6 177.7(1)°), während das Metallzentrum

eine oktaedrische Geometrie aufweist. Auch die Cr–B-Abstände von **1** und **2** unterscheiden sich mit 1.941(3) Å bzw. 1.913(2) Å nur geringfügig und stimmen gut mit der Bindungslänge des literaturbekannten Chromkomplexes **XLII** (1.904(5) Å) überein. Zudem liegen die jeweiligen Metall–Bor-Bindungslängen zwischen denen des „Supersilyl“-Borylenkomplexes **XXXVIIIa** (1.878(10) Å) und des Aminoborylenkomplexes **XXXVIIIa** (1.996(6) Å) (vgl. Kapitel 1.6.2).^[110,114,115] Der Elektronenmangel des Bors in beiden Verbindung verursacht eine Orientierung der äquatorialen CO-Liganden hin zum Bor (Regenschirmeffekt), was sich in den B–Cr–C_{äq}- (**1**: 88.3°, **2**: 88.1°) bzw. den Cr–C_{äq}–O-Winkeln (**1**: 178.7°, **2**: 178.2°) widerspiegelt.^[13] Der starke *trans*-Effekt des Borylenliganden äußert sich in beiden Strukturen durch eine aufgeweitete Cr–C1-Bindung (**1**: 1.941(3) Å, **2**: 1.944(2) Å) verglichen mit den Abständen der vier äquatorialen Carbonylliganden (**1**: 1.886(2)-1.901(3) Å, **2**: 1.890(2)-1.908(2) Å). In den IR-Spektren von **1** und **2** werden für beide Komplexe drei ν(C–O)-Banden (**1**: 1941, 1996, 2063 cm⁻¹, **2**: 1923, 2002, 2064 cm⁻¹) detektiert, was erwartungsgemäß mit den Werten von **XLII** (1944, 2005, 2067 cm⁻¹) übereinstimmt.

2.1.2 Darstellung von [(CO)₅Mo=B(2,6-Ar₂C₆H₃)] (Ar = Tip, Tep, Mes)

Die Synthese der Molybdänborylenkomplexe **3-5** gelingt ebenfalls über eine Salzmetathese zwischen dem entsprechenden Dihalogenboran und dem komplexen Anion Na₂[Mo(CO)₅] (Schema 2.2).



Schema 2.2 Synthese der terminalen Arylborylenkomplexe **3-5**.

Alle drei Verbindungen werden nach Aufarbeitung als gelbe Feststoffe isoliert, welche im Vergleich zu den Chromkomplexen **1**, **2** und **XLII** eine deutlich höhere Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit aufweisen. Selbst in Lösung (1,2-Difluorbenzol, Benzol, Toluol, THF, *n*-Hexan) lassen sich für diesen Verbindungstyp bereits nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur Zersetzungsprodukte im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum detektieren, was die sehr schlechten Ausbeuten für **4** und **5** erklärt (≤1%). Lediglich **3** kann in einer Ausbeute von 23% erhalten und vollständig charakterisiert werden. Die Verwendung anderer Lösungsmittel

(THF, Et₂O, Toluol) und Variation der Reaktionstemperatur erbringt keine Verbesserung der Ausbeute oder führt zur vollständigen Zersetzung etwaig entstandener Zielverbindungen während der Synthese. Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum wird, ähnlich den Chromverbindungen **1**, **2** und **XLII**, für alle drei Verbindungen ein breites Signal bei $\delta = 155$ ppm gefunden. Neben diesem Befund belegen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen die Konnektivität dieser Verbindungen im Festkörper (Abbildung 2.2). Geeignete Einkristalle werden durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei tiefen Temperaturen (**3**) bzw. durch langsames Abdampfen einer *n*-Hexanlösung der Rohprodukte (**4**, **5**) erhalten.

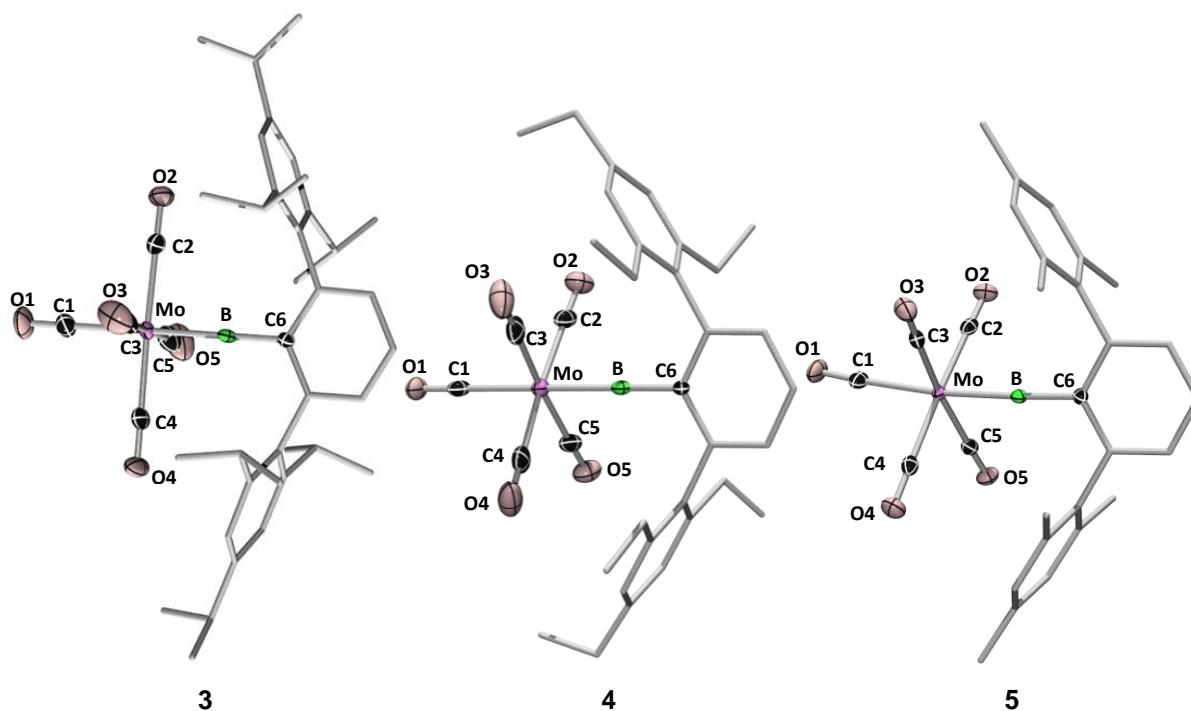


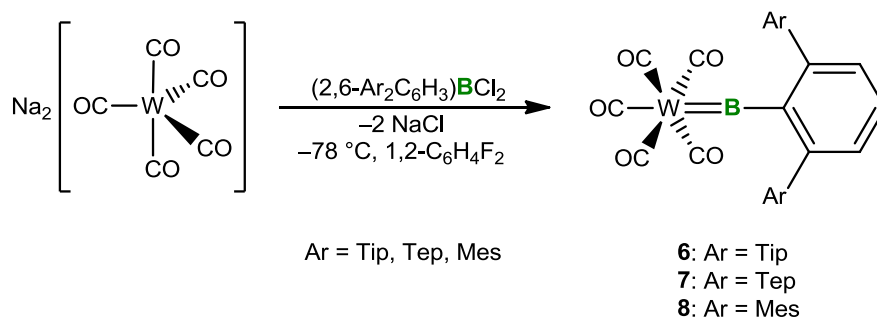
Abbildung 2.2 Molekülstrukturen von **3**, **4** und **5** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **3**: B–Mo 2.063(2), B–C6 1.528(4), Mo–C1 2.131(4), Mo–C2 2.035(3), Mo–C3 2.051(2), Mo–C4 2.048(3), Mo–C5 2.062(2), C1–O1 1.128(5), C1–O2 1.146(4), C1–O3 1.140(3), C1–O4 1.146(4), C1–O5 1.124(3), Mo–B–C6 174.3(1), B–Mo–C_{äq} 88.3, Cr–C_{äq}–O 177.6. **2**: B–Mo 2.062(4), B–C6 1.512(4), Mo–C1 2.128(3), Mo–C2 2.056(2), Mo–C3 2.056(2), Mo–C4 2.057(3), Mo–C5 2.057(3), C1–O1 1.125(3), C1–O2 1.134(3), C1–O3 1.135(3), C1–O4 1.135(3), C1–O5 1.134(3), Mo–B–C6 178.0(2), B–Mo–C_{äq} 87.5, Mo–C_{äq}–O 177.6. **5**: B–Mo 2.057(2), B–C6 1.530(3), Mo–C1 2.130(2), Mo–C2 2.058(2), Mo–C3 2.065(2), Mo–C4 2.060(2), Mo–C5 2.055(2), C1–O1 1.128(3), C1–O2 1.138(2), C1–O3 1.131(2), C1–O4 1.138(2), C1–O5 1.128(2), Mo–B–C6 177.7(1), B–Mo–C_{äq} 88.0, Mo–C_{äq}–O 177.5.

Ähnlich den Borylenkomplexen **1** und **2**, liegt das Boratom in **3**, **4** und **5** linear vor, wohingegen das Metallzentrum oktaedrisch koordiniert ist. Der Winkel um das Boratom ist hier für Verbindung **3** (Mo–B–C6 174.3(1)°) kleiner als der in den Komplexen **4** und **5**, da für Letztere der sterische Anspruch am Bor geringer ausfällt (**4**: Mo–B–C6 177.7(1)°, **5**: Mo–B–C6

178.0(2)°). Aufgrund der unterschiedlichen Kovalenzradien der Zentralmetalle, sind die Bor–Metallabstände, verglichen mit den Bindungslängen der Chromborylenkomplexe **1** und **2**, aufgeweitet (**3**: 2.063(2) Å, **4**: 2.062(4) Å, **5**: 2.057(2) Å), jedoch kürzer als in dem entsprechenden Aminoborylenkomplex **XXXVIIIc** (Mo–B: 2.152(7) Å). Ebenso wie für **1** und **2** äußert sich der Einfluss des Borylenfragments in den Verbindungen **3–5** auf den *trans*-ständigen Carbonylliganden in einem verlängerten Mo–C1-Abstand gegenüber den Bindungslängen der äquatorialen gebundenen Carbonylliganden (**3**: Mo–C1 2.131(4) Å, Mo–C_{äq} 2.035(3)–2.062(2) Å; **4**: Mo–C1 2.128(3) Å, Mo–C_{äq} 2.056(3)–2.057(3) Å; **5**: Mo–C1 2.130(2) Å, Mo–C_{äq} 2.055(2)–2.065(2) Å). Des Weiteren verursacht der Elektronenmangel am Boratom auch in diesen Verbindungen einen Regenschirmeffekt, welcher sich in den B–Mo–C_{äq}- (**3**: 88.3°, **4**: 87.5°, **5**: 88.0°) bzw. den Mo–C_{äq}–O-Winkeln (**3**: 177.6°, **4**: 177.6°, **5**: 177.5°) ausdrückt. Im IR-Spektrum werden für **3** vergleichbare Werte für die $\nu(\text{C–O})$ -Banden (1949, 1997, 2078 cm^{-1}) gefunden, wie bereits für die analogen Chromkomplexe **1**, **2** und **XLII**.

2.1.3 Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{B}(2,6\text{-Ar}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ (Ar = Tip, Tep, Mes)

Im Gegensatz zu den Molybdänkomplexen **3–5** lassen sich die drei analogen Wolframverbindungen **6–8** in Ausbeuten von 22–36% (**6**: 36%, **7**: 22%, **8**: 36%) als gelbe Feststoffe aus der Reaktion von $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ mit $(2,6\text{-Ar}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{BCl}_2$ isolieren und vollständig charakterisieren (Schema 2.3). Die Stabilität dieser Komplexe im Feststoff oder in Lösung ist im Allgemeinen vergleichbar zur Stabilität der Chromborylenverbindungen **XLII**, **1** und **2**. Auch im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird, wie erwartet, ein breites Signal für **6**, **7** und **8** bei $\delta = 145$ ppm gefunden, welches sich nur geringfügig von dem der niedrigeren Homologen unterscheidet (Cr: $\delta = 145\text{--}150$ ppm, Mo: $\delta = 155$ ppm). Für die Carbonylkohlenstoffe können im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale detektiert werden (**6**: $\delta = 195.3, 193.2$ ppm, **7**: $\delta = 195.5, 193.4$ ppm, **8**: $\delta = 195.4, 193.4$ ppm).



Schema 2.3 Synthese der terminalen Arylborylenkomplexe **6–8**.

Für die Komplexe **7** und **8** werden durch Kristallisation bei tiefen Temperaturen geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen. Die Ergebnisse aus den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **7** und **8**, unterscheiden sich nur unwesentlich zu den für die Molybdänkomplexe **3-5** erhaltenen Parametern (Abbildung 2.3). Sowohl die Bor-Metall-Bindungslängen (**7**: 2.078(5) Å, **8**: 2.06(1) Å), als auch die W-B-C1-Winkel sind nahezu identisch (**7**: 177.3(3)°, **8**: 176.4(8)°). Zudem wird auch hier ein *trans*-Einfluss der Boryleneinheit (W-C1: **7**: 2.099(5) Å **8**: 2.09(1) Å; W-C_{äq}: **7**: 2.046(3)-2.47(3) Å, **8**: 2.03(1)-2.05(1) Å), sowie ein leichter Regenschirmeffekt der Carbonylliganden beobachtet (**7**: B-W-C_{äq} 88.0°; W-C_{äq}-O 177.8°, **8**: B-W-C_{äq} 88.4°, W-C_{äq}-O 177.1°). Weiterhin stimmen auch die im IR-Spektrum detektierten $\nu(\text{C-O})$ -Banden mit denen der Chrom- bzw. Molybdänkomplexe **1-3** und **XLII** gut überein (**6**: 1949, 1997, 2078 cm^{-1} , **7**: 1940, 1984, 2073 cm^{-1} , **8**: 1921, 1985, 2073 cm^{-1}).

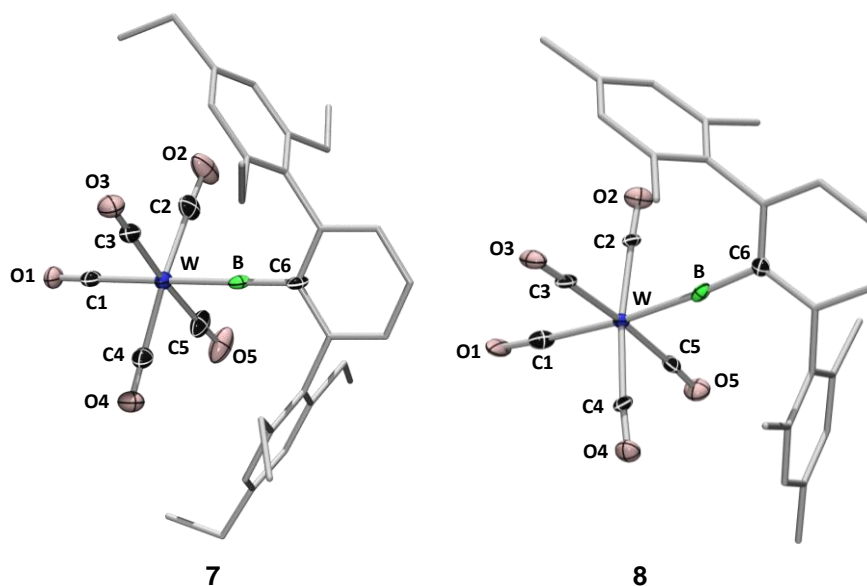
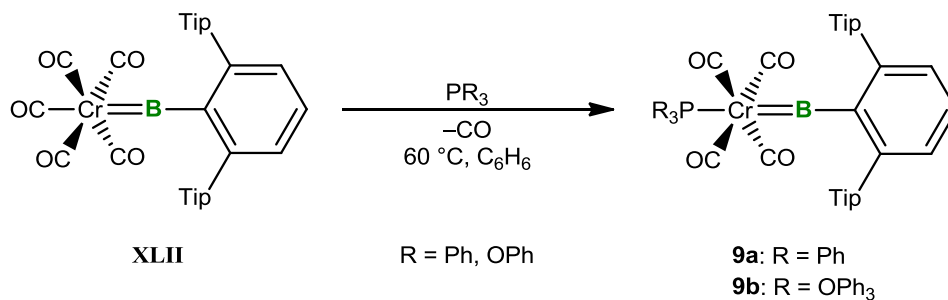


Abbildung 2.3 Molekülstrukturen von **7** und **8** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **7**: B-W 2.078(5), B-C6 1.514(6), W-C1 2.099(5), W-C2 2.047(3), W-C3 2.046(3), W-C4 2.046(3), W-C5 2.047(3), C1-O1 1.127(6), C1-O2 1.140(4), C1-O3 1.144(5), C1-O4 1.144(5), C1-O5 1.40(4), W-B-C6 177.3(3), B-W-C_{äq} 88.0, W-C_{äq}-O 177.8. **8**: B-W 2.06(1), B-C6 1.54(2), W-C1 2.09(1), W-C2 2.045(9), W-C3 2.05(1), W-C4 2.044(9), W-C5 2.03(1), C1-O1 1.14(2), C1-O2 1.13(1), C1-O3 1.16(1), C1-O4 1.14(1), C1-O5 1.16(1), W-B-C6 176.4(8), B-W-C_{äq} 88.4, W-C_{äq}-O 177.1.

2.1.4 Darstellung von *trans*-[(PR₃)(CO)₄Cr=B-Tip₂C₆H₃] (R = Ph, OPh)

Gruppe 6 Aminoborylenkomplexe mit *trans*-ständigen Phosphanliganden konnten erstmals aus der thermischen bzw. photolytischen Spaltung eines heterodinuklearen, verbrückenden Borylenkomplexes erzeugt werden.^[164] Die Synthese solcher Komplexe gelingt auch durch die direkte Umsetzung von Aminoborylenkomplexen mit einem Phosphan.^[114]



Schema 2.4 Synthese der terminalen Arylborylenkomplexe **9a** und **9b**.

Erhitzen des Arylborylenkomplexes **XLII** über mehrere Tage in Gegenwart von Phosphanen (PR₃, R = Ph, OPh) führt zur Entstehung von **9a** und **9b** (Schema 2.4). In beiden Molekülen wird der durch den starken *trans*-Effekt der Boryleneinheit labilisierte Carbonylligand, gegen das entsprechende Phosphan ersetzt. Nach Aufarbeitung werden die Komplexe als gelbe Feststoffe in mäßigen Ausbeuten gewonnen (**9a**: 37%, **9b**: 36%), was durch die gute Löslichkeit der Verbindungen in gängigen organischen Lösungsmitteln und den damit verbundenen Verlusten bei der Kristallisation erklärt werden kann. Die ¹¹B{¹H}-NMR-Signale werden im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum für **9a** und **9b** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 150$ ppm detektiert. Damit bleiben sie unverändert zu der Verschiebung des Eduktes (**XLII**: $\delta = 150$ ppm), allerdings sind die Resonanzen von **9a** und **9b** im Vergleich zu **XLII** verbreitert. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum weist jeweils ein Signal bei $\delta = 55.1$ ppm (**9a**) und $\delta = 178.4$ ppm (**9b**) für das Phosphoratom des Phosphanliganden auf. Im Gegensatz zu den Pentacarbonylborylenkomplexen der vorherigen Kapitel wird im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum für **9a** und **9b** lediglich jeweils ein Duplett-Signal für die vier Carbonylkohlenstoffe gefunden (**9a**: $\delta = 215.4$, $^2J_{\text{PC}} = 16.8$ Hz, **9b**: $\delta = 217.5$, $^2J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz).

Durch Röntgendiffraktometrie geeigneter Einkristalle kann die *trans*-Anordnung des Phosphans in Bezug auf den Borylenliganden, sowie die oktaedrische Geometrie der Komplexe bestätigt werden (Abbildung 2.4). Der Chrom–Bor-Abstand ist in **9a** und **9b** nahezu identisch (**9a**: 1.862(3) Å, **9b**: 1.877(3) Å), im Hinblick auf die Chromkomplexe **1**, **2** und **XLII** allerdings verkürzt (1.904(5)–1.941(3) Å). Eine Erklärung liefern die unterschiedlichen Donor- und Akzeptoreigenschaften von Carbonylen gegenüber Phosphanen. Phosphane sind einerseits gute σ -Donoren, aber im Gegensatz zu

Kohlenstoffmonoxid schwache π -Akzeptoren. Dadurch steht dem Metall in **9a** und **9b** mehr effektive Elektronendichte zur Ausbildung der Rückbindung als in den übrigen Borylenkomplexen (vgl. Kapitel 2.1.1-2.1.3) zur Verfügung. Dies führt zu einer Verstärkung der Chrom–Bor-Bindung und damit zu einer Abnahme der Bindungslänge. Auch die Metall–Phosphor-Bindung in **9b** ist im Vergleich zu **9a** verkürzt, was die leicht besseren π -Akzeptoreigenschaften des Triphenoxyphosphans gegenüber Triphenylphosphan widerspiegelt (**9a**: 2.431(2) Å, **9b**: 2.3093(6) Å). Die stärkere Metall–Bor-Rückbindung verursacht zudem einen, bezogen auf die zuvor vorgestellten Borylenkomplexe, stärkeren Regenschirmeffekt, welcher sich in den kleineren B-W-C_{äq}- und Cr-C_{äq}-O-Winkeln äußert (**9a**: B-W-C_{äq} 85.7°, Cr-C_{äq}-O 176.0°; **9b**: B-W-C_{äq} 86.2°, Cr-C_{äq}-O 175.4°). Allerdings beruht dieser Effekt hauptsächlich auf der Beugung der C1–O1- und C3–O3-Carbonylliganden hin zum Boratom (**9a**: B-W-C(1,3) 80.7°, Cr-C(1,3)-O(1,3) 174.0°, **9b**: B-W-C(1,3) 82.7°, Cr-C(1,3)-O(1,3) 174.7°), da die restlichen beiden Carbonylliganden durch den räumlich fordernden Terphenylrest an dieser Orientierung gehindert sind (**9a**: B-W-C(2,4) 90.9°, Cr-C(2,4)-O(2,4) 178.1°, **9b**: B-W-C(1,3) 90.8°, Cr-C(1,3)-O(1,3) 177.8°). Die P-Cr-B- (**9a**: 178.67(8)°, **9b**: 167.84(7)°) bzw. Cr-B-C1-Winkel (**9a**: 174.4(2)°, **9b**: 171.5(2)°) sind in **9b** kleiner als in **9a** und weichen deutlich von einer linearen Geometrie ab, was auf den erhöhten sterischen Anspruch des Phosphans in **9b** zurückgeht. Die Verbindungen **9a** und **9b** weisen im IR-Spektrum, aufgrund der Abwesenheit des *trans*-ständigen Carbonyls, gegenüber den Komplexen **XLII**, **1-3** und **6-8** lediglich zwei Banden für die Carbonylstreckschwingungen auf (**9a**: 1892, 1935 cm⁻¹, **9b**: 1911, 1957 cm⁻¹), welche gut mit den Daten literaturbekannter Phosphan-Aminoborylenkomplexe übereinstimmen.^[114,164]

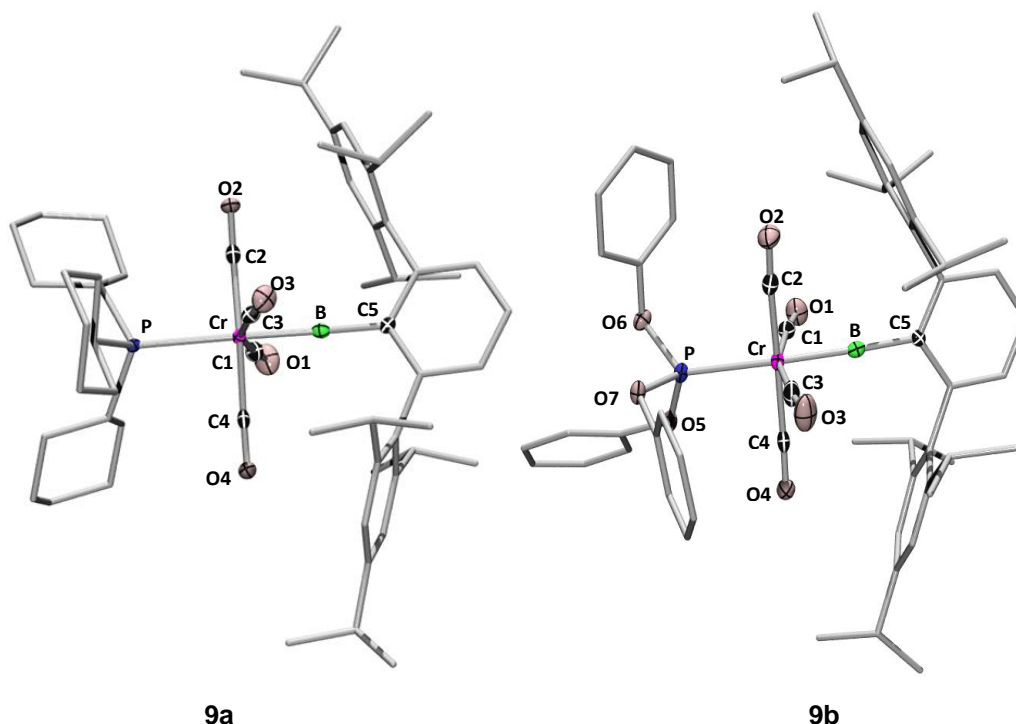
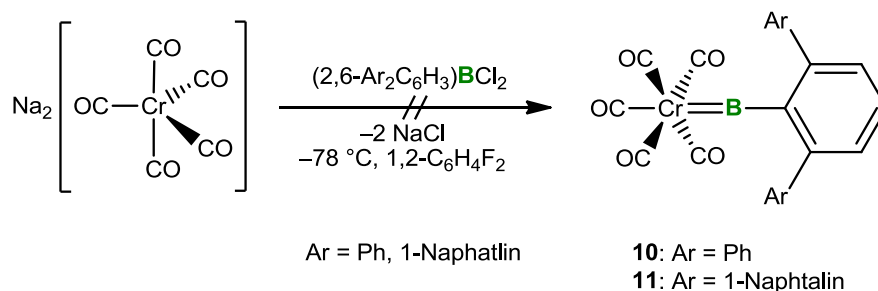


Abbildung 2.4 Molekülstrukturen von **9a** und **9b** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **9a**: Cr–B 1.862(3), B–C5 1.534(4), Cr–P 2.431(2), Cr–C1 1.863(3), Cr–C2 1.881(2), Cr–C3 1.873(2), Cr–C4 1.881(2), O1–C1 1.145(3), O2–C2 1.136(3), O3–C3 1.153(3), O4–C4 1.139(3), P–Cr–B 178.67(8), Cr–B–C5 174.4(2), B–Cr–C_{äq} 85.7, Cr–C_{äq}–O 176.0. **9b**: Cr–B 1.877(2), B–C5 1.533(3), Cr–P 2.3093(6), Cr–C1 1.874(2), Cr–C2 1.901(3), Cr–C3 1.897(2), Cr–C4 1.896(3), O1–C1 1.146(2), O2–C2 1.143(3), O3–C3 1.146(3), O4–C4 1.144(4), P–O5 1.599(2), P–O6 1.614(2), P–O7 1.629(1), P–Cr–B 167.84(7), Cr–B–C5 171.5(2), B–Cr–C_{äq} 86.2, Cr–C_{äq}–O 175.4.

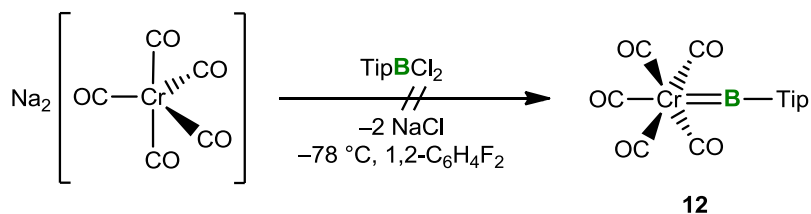
2.1.5 Versuche zur Darstellung weiterer terminaler Chromborylenkomplexe

Um den sterischen Einfluss des Restes am Boratom auf die Stabilität des gebildeten Borylenkomplexes zu untersuchen, wird das komplexe Dianion $\text{Na}_2[(\text{Cr}(\text{CO})_5)]$ mit den, im Vergleich zu den in den vorigen Kapiteln verwendeten Dihalogoboranen, weniger raumfordernden Terphenylboranen $(2,6\text{-Ar}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{BCl}_2$ (Ar = Ph, 1-Naphthalin) bei tiefen Temperaturen umgesetzt (Schema 2.5). Allerdings führt die Reaktion nicht zur Bildung der gewünschten Produkte **10** und **11**. Nach Aufarbeitung werden lediglich die entsprechenden protonierten Terphenyle $2,6\text{-Ar}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (Ar = Ph, 1-Naphthalin) erhalten.



Schema 2.5 Versuchte Darstellung der terminalen Arylborylenkomplexe **10** und **11**.

Auch die Umsetzung des Metallats mit 2,4,6-TipBCl₂ liefert nicht die erwartete Verbindung **12**. Im ¹¹B{¹H}-Spektrum lassen sich für diese Reaktion lediglich Zersetzungsprodukte des eingesetzten Dihalogenborans detektieren.



Schema 2.6 Versuchte Darstellung des terminalen Arylborylenkomplexes **12**.

2.2 Reaktivität terminaler Gruppe 6 Arylborylenkomplexe

Terminale Borylenkomplexe weisen eine weitläufige Reaktivität gegenüber unterschiedlichen Substraten auf (vgl. Kapitel 1.8).^[34,40,165] Besonderes Augenmerk liegt in dieser Arbeit auf den Untersuchungen zur Reaktivität der terminalen Arylborylenkomplexe des vorangegangenen Kapitels. Dabei wird vor allem das Verhalten gegenüber Donormolekülen (z.B. Isonitrile, NHCs, CAAC, Kohlenstoffmonoxid, Stickstoffbasen) und Mehrfachbindungssystemen (*N,N'*-Carbodiimide, Azide, Alkine), aber auch die Übertragungen der Boryleneinheit auf weitere Metallkomplexe untersucht.

Vorwiegend werden in diesem Kapitel die Chromkomplexe **XLII** und **2** für die Reaktivitätsstudien verwendet. Dies begründet sich zum einen in ihrer einfachen Zugänglichkeit und Handhabung im Vergleich zu den Molybdänvertretern. Zum anderen bedingt der deutliche Unterschied des sterischen Anspruchs der Terphenylreste in **XLII** und **2** eine gute Vergleichbarkeit des Einflusses des borgebundenen Substituenten auf das Reaktionsverhalten und die Produktbildung.

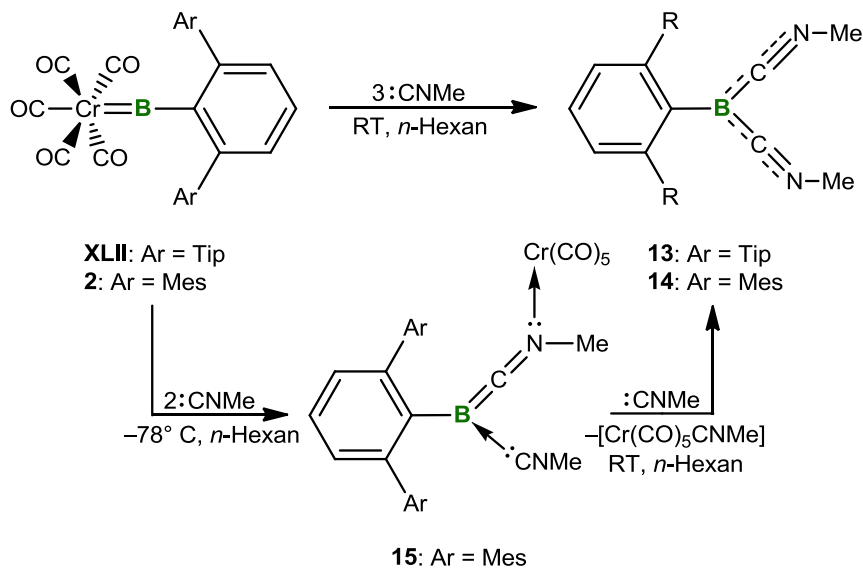
2.2.1 Reaktivität gegenüber Donormolekülen

Aufgrund der partiellen positiven Ladung am Boratom in Borylenkomplexen ist es möglich, diese mit Nucleophilen zur Reaktion zu bringen. Dabei können entweder die Lewis-Basenaddukte der entsprechenden Verbindungen erhalten (vgl. Kapitel 1.6.2, Schema 1.18),^[150] aber auch die Boryleneinheit vollständig vom Metallzentrum abgespalten werden (vgl. Kapitel 1.6.2, Schema 1.21).^[160,161] Die dabei entstehenden Verbindungen sind sowohl im Hinblick auf ihre für Borverbindungen außergewöhnliche elektronische Struktur als auch ihre weiterführende Reaktivität von Interesse.

2.2.1.1 Reaktionen mit Isonitrilen

Die Zugabe von drei Äquivalenten Methylisonitril zu einer gelben *n*-Hexan Lösung der Chromkomplexe **XLII** bzw **2** führt bei Raumtemperatur zu einem sofortigen Farbumschlag der Reaktionslösung nach rot und im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum lassen sich die Verbindungen **13** und **14** jeweils mit einer Verschiebung von $\delta = -18.8$ ppm detektieren (Schema 2.7). Damit liegen die Resonanzen in einem ähnlichen Bereich, wie die der Bor(I)-Verbindung, welche aus einer analogen Reaktion des Eisenborylenkomplexes **XLIII** mit 2,6-Diisopropylisonitril hervorgeht (vgl. Kapitel 1.6.3, **LXVIII**: $\delta = -20.8$ ppm). Im Vergleich zu den NHC/CAAC^{Cy}

bzw. Oxazolyliiden-substituierten Verbindungen dieses Typs sind die Signale jedoch zu hohem Feld verschoben (vgl. Kapitel 1.6.3, **LXIV**: $\delta = 12.5$, **LXV**: $\delta = -1.1$ ppm).



Schema 2.7 Darstellung der monovalenten Borverbindungen **13** bzw. **14** und Synthese des Boraketeneiminkomplexes **15**.

Wird die Reaktion bei tiefen Temperaturen durchgeführt, so kann der Boraketeneiminkomplex **15** (**15**: $\delta = -16.8$ ppm) als Zwischenstufe für die Bildung der monovalenten Borverbindungen **14** isoliert und charakterisiert werden. Dabei entsteht **15** durch eine Insertion eines Isonitrils in die Metall–Bor-Bindung. Allerdings koordiniert nun der Stickstoff dieses Isonitrils an das Pentacarbonylchromfragment, während die Boraketeneimineinheit von einem weiteren Donormolekül stabilisiert wird. Erwartungsgemäß kann **15** durch Zugabe eines weiteren Äquivalents des Isonitrils in **14** überführt werden. Verbindungen **13** und **15** werden hierbei in guten bzw. moderaten Ausbeuten erhalten (**13**: 71%, **15**: 56%). Die Isolierung von **14** scheitert, da es bei der Aufarbeitung entweder zur gleichzeitigen Kristallisation (z.B. $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNMe}]$) weiterer Nebenprodukte, oder zur Zersetzung im Zuge von Sublimationsversuchen kommt.

Die Struktur im Festkörper kann für alle drei Verbindungen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 2.5 und 2.6). Allerdings reicht die Qualität der erhaltenen Daten für **14** nicht aus, um verlässliche Aussagen über die Bindungslängen- bzw. Winkel zu treffen.

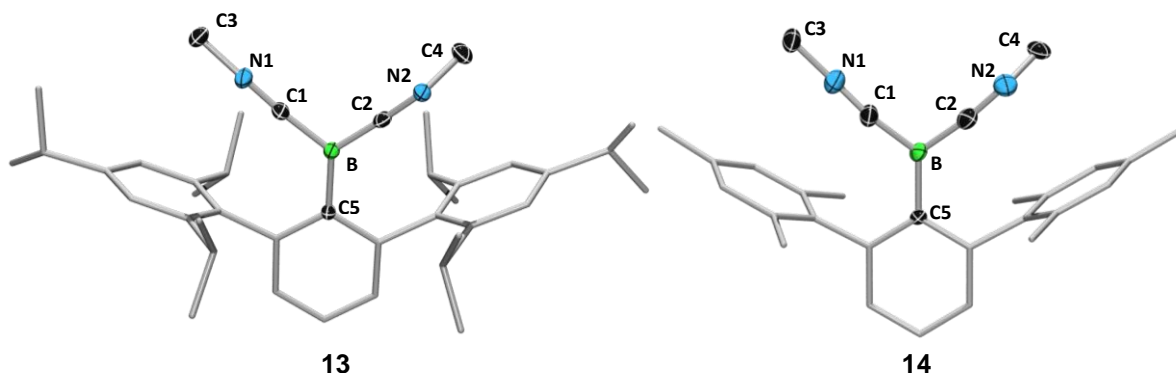


Abbildung 2.5 Molekülstrukturen von **13** und **14** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **13**: B–C1 1.504(3), B–C2 1.450(3), C5–B 1.569(3), N1–C1 1.153(3), N1–C3 1.399(3), N2–C2 1.210(3), N2–C4 1.465(3), C1–N1–C3 171.2(3), C2–N2–C4 126.3(2). Σ_B 360.1.

Das Borzentrum trägt in beiden Verbindungen drei Bindungspartner und ist trigonal-planar koordiniert, was auch die Winkelsumme um das Boratom von **13** bestätigt ($\Sigma_B = 360.1^\circ$). Die Bor–Kohlenstoffabstände der Isonitrilliganden (B–C1 1.504(3) Å, B–C2 1.450(3) Å) liegen im Bereich zwischen einer Einfachbindung und einer Doppelbindung (B–C 1.61 Å, B=C 1.40 Å).^[166] Die N(1,2)–C(1,2)-Bindungslängen (N1–C1 1.153(3) Å, N2–C2 1.210(3) Å) fallen in der Region zwischen einer N–C-Zweifach- bzw. Dreifachbindung (N=C 1.22 Å, N≡C 1.11 Å).^[166] Beides, die Verkürzung der B–C(1,2)- und die Aufweitung der C–N-Bindung, wird durch die Rückbindung des formal freien Elektronenpaares am Boratom in die π^* -Orbitale der Liganden verursacht. Dadurch kommt es einerseits zu einer Verstärkung der Bor–Kohlenstoffbindung, andererseits werden gleichzeitig antibindende Orbitale der Liganden besetzt, was folglich eine Aufweitung der C–N-Dreifachbindung hervorruft. Allerdings unterscheiden sich die entsprechenden Bindungspaare von **13** auch in ihrer Länge (B–C1 1.504(3) Å, B–C2 1.450(3) Å, N1–C1 1.153(3) Å, N2–C2 1.210(3) Å). Zusammen mit den Unterschieden in den C1–N1–C3- und C2–N2–C4-Winkeln (C1–N1–C3 171.1(3)°, C2–N2–C4 126.3(2)°) lässt dies auch eine Diskussion der Struktur im Festkörper als basenstabilisiertes Boraketinimin zu, in dem ein Isonitril als Lewis-Base und das Übrige als Keteniminbaustein fungiert (vgl. Verbindung **15**).

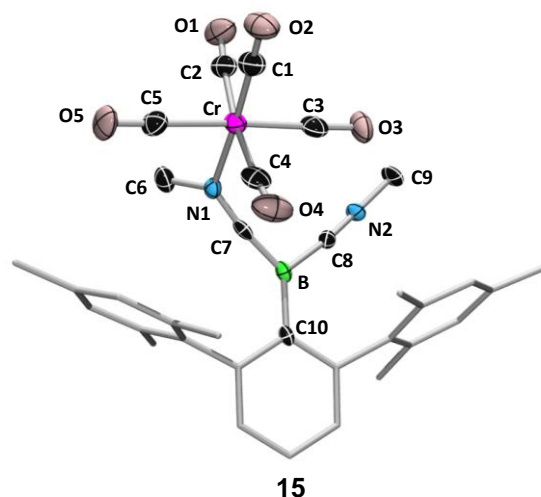
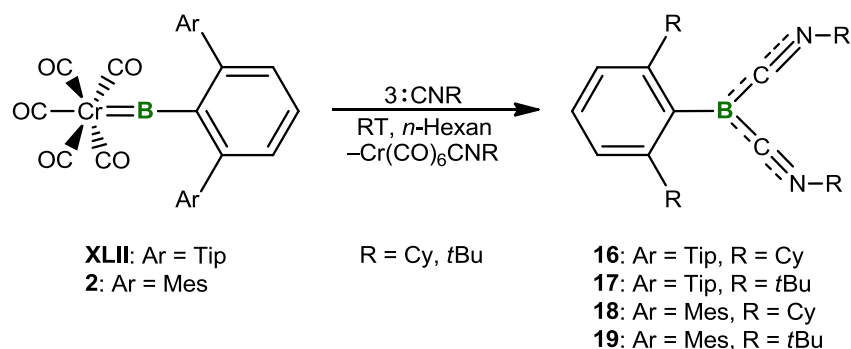


Abbildung 2.6 Molekülstruktur von **15** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–C7 1.434(7), B–C8 1.552(6), B–C10 1.544(5), Cr–N1 2.159(4), Cr–C1 1.840(5), Cr–C2 1.906(4), Cr–C3 1.900(5), Cr–C4 1.905(4), Cr–C5 1.901(5), O1–C1 1.145(6), O2–C2 1.139(5), O3–C3 1.151(6), O4–C4 1.147(6), O5–C5 1.151(6), N1–C6 1.481(6), N1–C7 1.233(6), N2–C8 1.138(5), N2–C9 1.432(5), N1–C7–B 171.8(4), C7–N1–C6 117.1(4), N2–C8–B 173.7(4), C8–N2–C9 174.9(4), C7–B–C8 104.3(3), C7–B–C10 131.2(4), C8–B–C10 124.4(3), Σ_{N1} 359.7, Σ_B 359.9.

Auch in Verbindung **15** findet sich dieses Strukturmotiv. In diesem Molekül liegt sowohl das Boratom und als auch einer der Stickstoffe (N1) trigonal-planar koordiniert vor ($\Sigma_B = 359.9^\circ$, $\Sigma_N = 359.7^\circ$). Das Chromzentrum weist eine oktaedrische Struktur auf und ist von fünf Carbonyl- und einem Stickstoffliganden umgeben. Die Bor–Kohlenstoffabstände sind mit B–C7 1.434(7) Å und B–C8 1.552(6) Å im Vergleich zu **13** nur leicht unterschiedlich und vergleichbar zu den Bindungslängen der literaturbekannten Zwischenstufe für die Freisetzung solcher Verbindungen, ausgehend von dem Eisenborylenkomplex **XLIII**, in der das Boraketeniminfragment über eine B=C-Doppelbindung *side on* an das Metallzentrum koordiniert (vgl. Kapitel 1.6.3, **LXVII**).^[160] Der N1–C7- bzw. N2–C8-Abstand ist nahezu identisch zu den entsprechenden Bindungslängen der monovalenten Verbindung **13** (**15**: N1–C7 1.233(6) Å, N2–C8 1.138(5) Å); **13**: N1–C1 1.153(3) Å, N2–C2 1.210(3) Å). Lediglich der C6–N1–C7-Winkel der Boraketenimineinheit in **15** ist deutlich kleiner als der äquivalente Winkel in **13** (**15**: C1–N1–C3 117.1(4)°; **13**: C2–N2–C4 126.3(2)°). Der N1–Cr-Abstand liegt mit 2.159(4) Å im Bereich für bekannte Chromaminkomplexe.^[167] Die Koordination des freien Elektronenpaares des Stickstoffs an das Metallzentrum führt, aufgrund des besseren π -Akzeptorvermögens des Carbonylliganden *trans* zum Stickstoff, zu einer Verkürzung der Cr–C1-Bindung im Vergleich zu den C(2–5)–M-Abständen der übrigen Carbonylliganden (Cr–C1 1.840(5) Å, Cr–C2 1.906(4) Å, Cr–C3 1.900(5) Å, Cr–C4 1.905(4) Å, Cr–C5 1.901(5) Å). Auch die CO-Banden von **15** werden im IR-Spektrum im

erwarteten Bereich gefunden ($\nu = 1882, 1918 \text{ cm}^{-1}$).



Schema 2.8 Darstellung der monovalenten Borverbindungen **16-19**.

Die Synthese weiterer monovalenten Borverbindungen dieser Art gelingt analog durch die Umsetzung verschiedener Isonitrile mit **XLII** und **2** (Schema 2.8). Nach Zugabe des Isonitrils ist auch hier ein sofortiger Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach rot zu beobachten. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die für doppelt basenstabilisierte Borylene die typischen Signale detektiert (**16**: $\delta = -17.0 \text{ ppm}$, **17**: $\delta = -18.0 \text{ ppm}$, **18**: $\delta = -17.8 \text{ ppm}$, **19**: $\delta = -18.1 \text{ ppm}$). Die Verbindungen **16** und **18** können nach Aufarbeitung als rote Feststoffe in mäßigen Ausbeuten (**16**: 40%, **18**: 39%) gewonnen werden. Aufgrund der guten Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol, Et_2O) und der gleichzeitigen Kristallisation etwaiger Nebenprodukte können **17** und **19** nicht als analysenreine Substanzen erhalten werden. Allerdings werden durch langsames Abdampfen einer *n*-Hexanlösung der jeweiligen Rohprodukte geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse für die Verbindungen **16**, **17** und **18** erhalten (Abbildung 2.7).

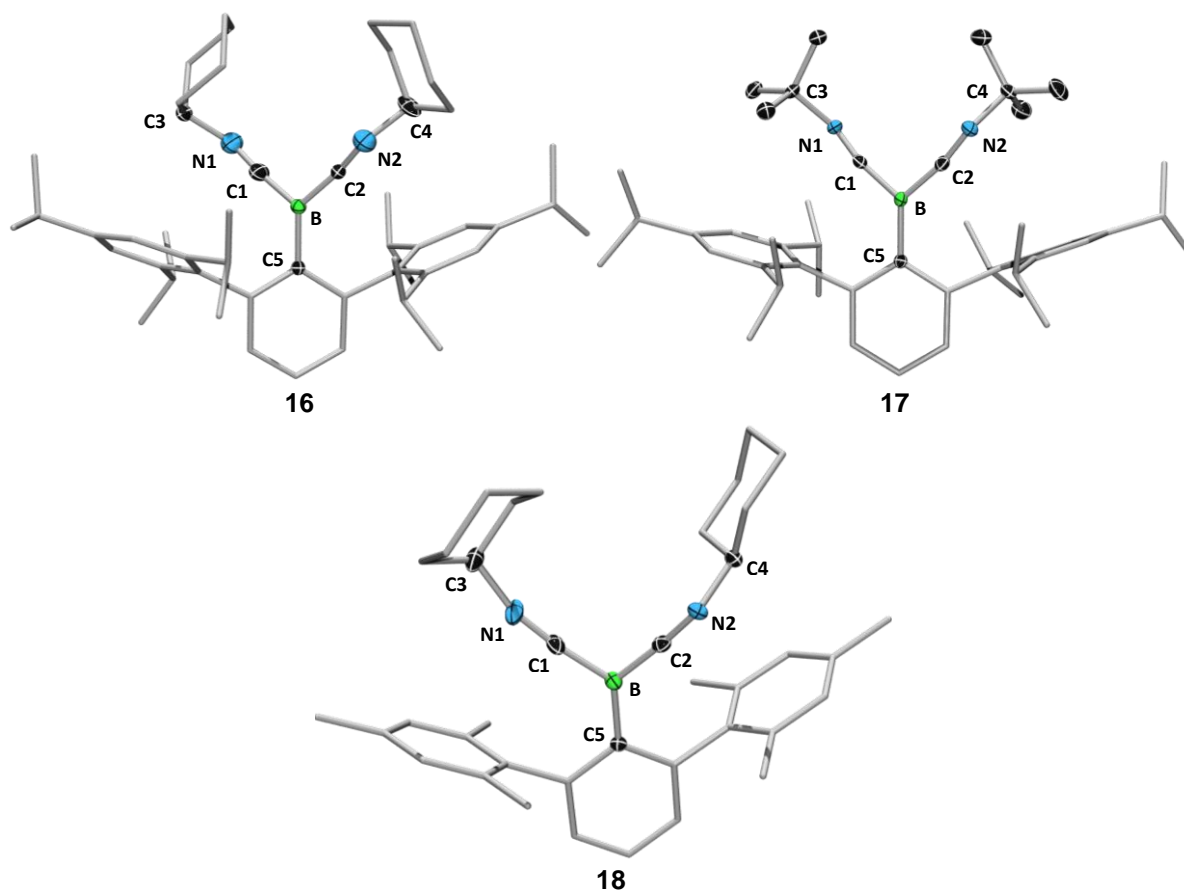
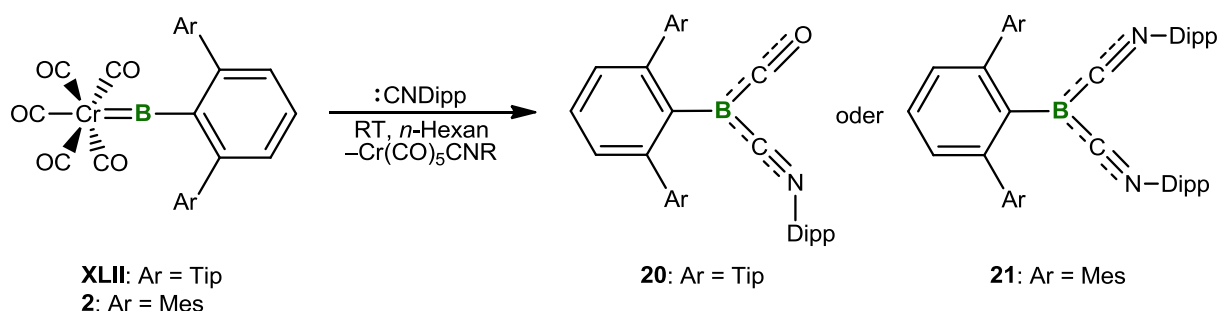


Abbildung 2.7 Molekülstrukturen von **16**, **17** und **18** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **16**: C1–B 1.471(3), C2–B 1.489(3), C5–B 1.580(2), N1–C1 1.191(3), N2–C2 1.200(4), C1–N1–C3 136.5(5), C2–N2–C4 135.1(3), Σ_B 360.0. **17**: C1–B 1.479(2), C2–B 1.483(2), C5–B 1.579(2), N1–C1 1.198(1), N2–C2 1.197(2), C1–N1–C3 134.4(1), C2–N2–C4 136.0(1), Σ_B 360.0. **18**: B–C1 1.455(4), B–C2 1.501(3), B–C5 1.1.575(3), N1–C1 1.214(3), N2–C2 1.155(3), C1–N1–C3 126.5(2), C2–N2–C4 159.9(3), Σ_B 360.0.

Auch in diesen Verbindung trägt das Bor drei Bindungspartner und ist trigonal-planar koordiniert (Σ_B 360.0°). Ferner verursacht die π -Rückbindung des Borylens in die Orbitale der Liganden eine Verstärkung der B–C(1,2)-Bindung und damit eine Verkürzung des Abstandes (1.455(3) Å bis 1.501(3) Å). Gleichzeitig führt die Besetzung von antibindenden Orbitalen der Liganden zu einer Aufweitung der C(1,2)–N-Bindung (1.155(3) Å bis 1.214(3) Å). Auffällig ist zudem, dass beide Isonitril liganden in den Verbindungen **16** und **17** eine deutliche Abwinkelung, bezogen auf die C(1,2)–N(1,2)–C(3,4)-Winkel, erfahren (**16**: C1–N1–C3 136.5(5)°, C2–N2–C4 135.1(3)°; **17**: C1–N1–C3 134.4(1)°, C2–N2–C4 136.0(1)°, wohingegen in **18** – ähnlich den Methyl-substituierten Vertreter **13** – zwar die entsprechenden Winkel ebenfalls deutlich von einer linearen Anordnung abweichen, jedoch nur einer dieser Winkel eine Stauchung in dieser Größenordnung vorweist (**18**: C1–N1–C3 126.45(2)°, C2–N2–C4 159.9(3)°). Vermutlich verhindert der sterische Anspruch des Arylrestes in **16** und

17 eine Orientierung der Liganden in dieser Art.

Die Umsetzung von **XLII** und **2** mit dem sterisch anspruchsvollen *Isonitril* DippNC: führt in beschriebener Weise zur Bildung von monovalenten Borverbindungen (Schema 2.9). Im Falle des Borylenkomplex **2** entsteht hierbei wieder ein doppelt *isonitril*stabilisiertes Borylen (**21**) mit einer $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Verschiebung von $\delta = -21.0$ ppm. Die Reaktion mit **XLII** liefert hingegen eine Verbindung in der das Borylenfragment von je einem DippNC: und einem CO heteroleptisch koordiniert ist (**20**). Die Resonanz im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum ist im Vergleich zu den übrigen Vertretern zu hohem Feld verschoben ($\delta = -28.4$ ppm). Im Gegensatz zu **2** ist es, aufgrund der größeren Sterik des Terphenylrestes in **XLII**, nicht möglich, zwei derartige, räumlich fordernde *Isonitrilliganden* an das Borzentrum zu koordinieren, weshalb das deutlich kleinere Kohlenstoffmonoxid als Bindungspartner bevorzugt wird. Als CO-Quellen kommen bei dieser Reaktion ausschließlich die in der Mischung vorhandenen Chromcarbonylkomplexe in Frage. Beide Verbindungen können als analysenreine blaue (**20**) bzw. grüne (**21**) Feststoffe in moderaten Ausbeuten von 56% (**20**) bzw. 46% (**21**) erhalten werden.



Schema 2.9 Darstellung der monovalenten Borverbindungen **20** und **21**.

Die Molekülstrukturen von **20** und **21** im Festkörper belegen die Koordination der Lewis Basen an das Borzentrum (Abbildung 2.8). Durch die π -Rückbindung des freien Elektronenpaares am Boratom in die Orbitale der Liganden kommt es, wie schon in den zuvor diskutierten Komplexen, zu B–C(1,2)-Bindungslängen (**20**: B–C1 1.467(2) Å, B–C2 1.485(3) Å; **21**: B–C1 1.496(2) Å, B–C2 1.499(2) Å), welche im Bereich zwischen einer B–C-Doppel- und Dreifachbindung liegen.^[166] Entsprechend sind auch die Bindungen zwischen den jeweiligen Heteroatomen und C(1,2) aufgeweitet (**20**: O–C1 1.158(2) Å, N1–C2 1.177(3) Å; **20**: N1–C1 1.179(2) Å, N2–C2 1.235(3) Å). Die C(1,2)-N(1,2)-C(3,4)-Winkel in **21** (C1-N1-C3 160.8(1)°, C2-N2-C4 138.2(1)°) belegen die boraketeniminartige Struktur, welches von einer weiteren Base stabilisiert wird. Die C2NC3-Einheit in **20** ist leicht abgewinkelt (C2-N-C3 162.4(2)°) und legt damit ebenfalls eine Delokalisierung des Elektronenpaares des Boratoms in die Ligandenorbitale nahe. Im IR-Spektrum von **20** werden die $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden bei Wellenzahlen von 1930 cm^{-1} und 2094 cm^{-1} detektiert. Im Vergleich

zu den Banden literaturbekannter CO-Boran-Addukte, in denen eine reine σ -Bindung ohne Rückbindungsanteile vorliegt, ist die $\nu(\text{C-O})$ -Bande von **20** deutlich zu niedriger Energie verschoben, was die ausgeprägte π -Rückbindung des Borylens in die Ligandenorbitale ebenso dokumentiert. [168,169]

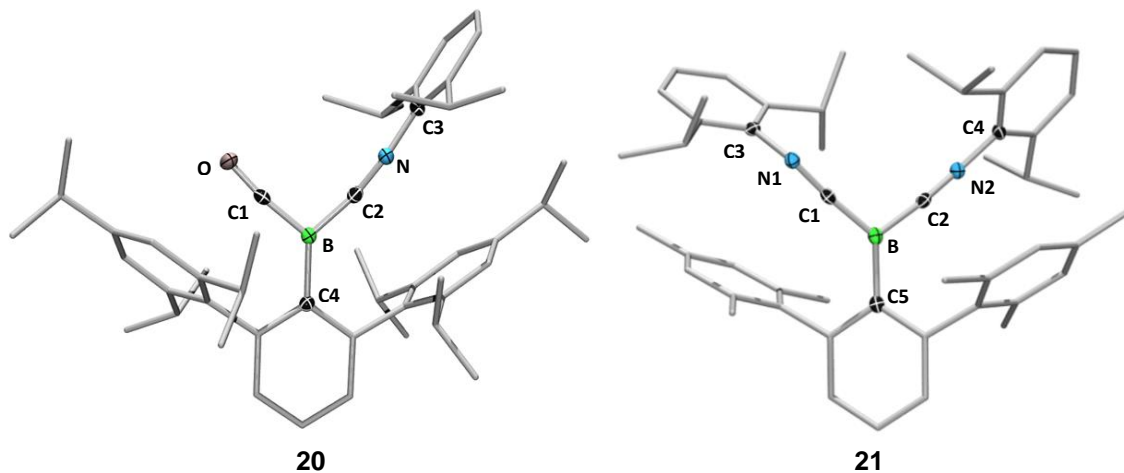
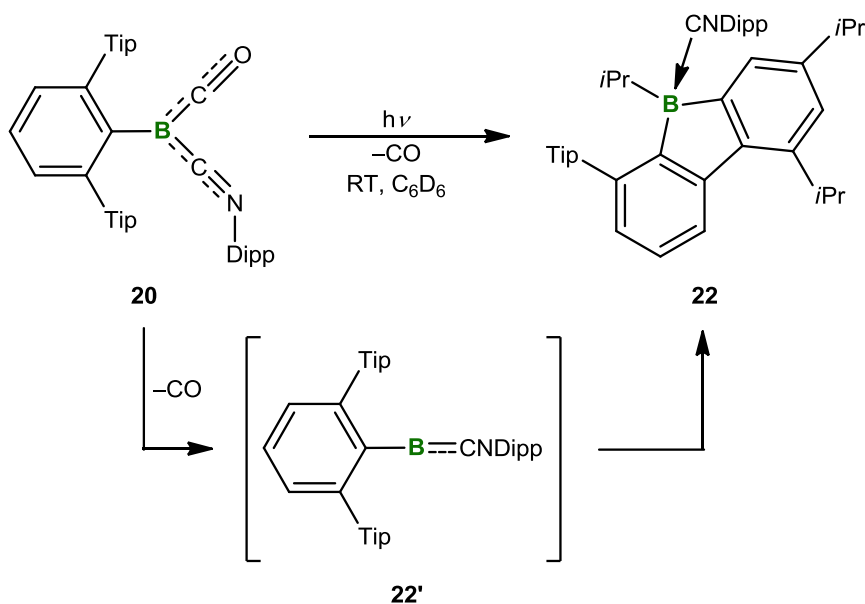


Abbildung 2.8 Molekülstrukturen von **20** und **21** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **20**: B–C1 1.467(2), B–C2 1.485(3), B–C5 1.574(3), O–C1 1.158(2), N–C2 1.177(3), N–C3 1.397(3), O–C1–B 172.4(2), N–C2–B 168.9(2), C2–N–C3 162.4(2), Σ_B 360. **21**: B–C1 1.496(2), B–C2 1.499(2), B–C5 1.642(2), N1–C1 1.179(2), N2–C2 1.235(2), C1–N1–C3 160.8(1), C2–N2–C4 138.2(1), Σ_B 359.9.

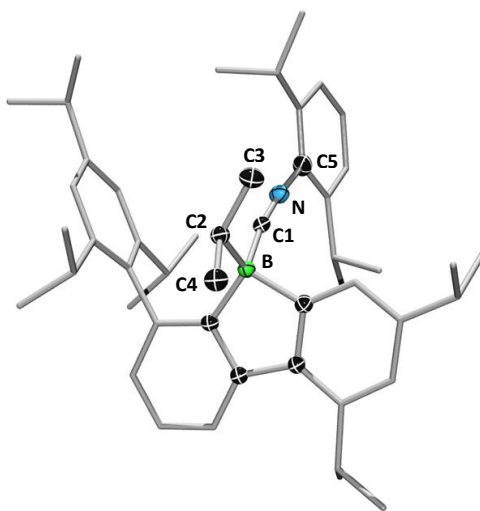
Im Vergleich zu der in Kapitel 1.6.3 vorgestellten Monocarbonylverbindung **LXXV**, besitzt **20** zwar ein ähnliches Strukturmotiv ($\text{L} \rightarrow \text{B}(\text{R})(\text{CO})$), allerdings belegen die kürzeren C–O bzw. längeren B–C-Bindungslängen in **LXXV** (C–O 1.091(3) Å, 1.529(5) Å), einen weit weniger ausgeprägten π -Rückbindungsanteil in dieser Verbindung. Hauptsächlich werden solch starken Rückbindungseffekte in Übergangsmetall-Carbonylkomplexen gefunden, weshalb **20** als eine hauptgruppenanaloge Verbindung angesehen werden kann, welche dazu in der Lage ist, charakteristische Eigenschaften von klassischen Übergangsmetallkomplexen zu imitieren. Im Allgemeinen hat das Interesse an niedervalenten Hauptgruppenspezies, welche solche Fähigkeiten besitzen, in den letzten Jahren stark zugenommen. Dabei steht besonders ihr Einsatz für die Aktivierung kleiner Moleküle, wie beispielsweise H_2 , CO oder auch Phosphor, im Vordergrund. [170-175]

Gleichermaßen unterliegt auch **20** bei Bestrahlung einem solchen Aktivierungsprozess. Nach dem Belichten einer blauen Lösung aus **20** in Deuterobenzol mit UV-Licht wird eine farblose Lösung erhalten, welche im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -16.0$ ppm aufweist (Schema 2.10).



Schema 2.10 C–C-Bindungsaktivierung bei Photolyse von **20**.

Nach Kristallisation wird die Verbindung **22** in mäßigen Ausbeuten von 38% gewonnen. Das *isonitril*stabilisierte Boran **22** wird, im Zuge der photolytischen Aktivierung, durch die Insertion des vermutlich intermediär gebildeten Borylens **22'** in die C–C-Bindung eines der *ortho*-Isopropylreste des Terphenylsubstituenten erzeugt. Gerade für Terphenyl-substituierte Borverbindungen ist eine solche Reaktionsfolge typisch für während der Reaktion *in-situ* gebildete Borylene.^[176] Zudem untermauert die Eigenschaft der photolytischen Freisetzung eines Carbonylliganden und Aktivierung einer starken Element–Element-Bindung den Vergleich von Verbindung **20** mit Übergangsmetall-Carbonylkomplexen. Röntgendiffraktometrie an geeigneten Einkristallen bestätigt die Struktur von **22** als basenstabilisiertes cyclisches Boran (Abbildung 2.9). Erwartungsgemäß ist die B–C1-Bindung in **22** im Vergleich zu der des Eduktes aufgeweitet und liegt im Bereich einer B–C-Einfachbindung, was die Natur von **22** als konventionelles Boran-Basenaddukt widerspiegelt. Ferner entsprechen auch die übrigen Strukturparameter den erwarteten Werten für Verbindungen dieser Art.



22

Abbildung 2.9 Molekülstruktur von **22** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–B 1.585(2), C2–B 1.635(3), C6–B 1.614(2), C9–B 1.620(2), N–C1 1.147(2), N1–C5 1.405(2), B–C1–C5 170.8(2), C1–N–C5 171.9(2).

Um die elektronische Struktur der niedervalenten Borylenverbindungen **13** und **20** weiter zu untersuchen, wurden quantenchemische Rechnungen von *Dr. Alfredo Vargas* auf B3LYP/6–311G*-Niveau^[177] durchgeführt. Die aus der NBO-Analyse^[178,179] gefundenen Parameter für die Wibergindizes^[180] belegen die höhere Bindungsordnung zwischen den *sp*-Kohlenstoffatomen und dem Borzentrum (**13**: 1.29, **20**: 1.30, 1.23). Zusammen mit den Werten für die Bindungsordnung zwischen dem entsprechenden Kohlenstoffatom und dem gebundenen Heteroatom (**13**: 2.15, **20**: 2.03, 2.11) stützt dies das Vorliegen einer π -Rückbindung des Borylens in die Ligandenorbitale. Dies wird zudem durch die in Abbildung 2.10 dargestellten Grenzorbitale ersichtlich. Für beide Moleküle wird eine bindende π -Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Boratom über die CBC-Einheit im HOMO beobachtet, was zu einer Bindungsverstärkung in diesem Strukturfragment führt. Gleichzeitig werden für die C–O/N-Bindungen antibindende Anteile gefunden, was auch die experimentell beobachtete Aufweitung dieser Abstände bestätigt. Die berechneten Ladungen am Boratom für **13** und **20** unterscheiden sich leicht (**13**: –0.04 a.u., **20**: –0.13 a.u.) und unterstreichen das bessere Donorvermögen von Carbonylliganden gegenüber Isonitrilen.

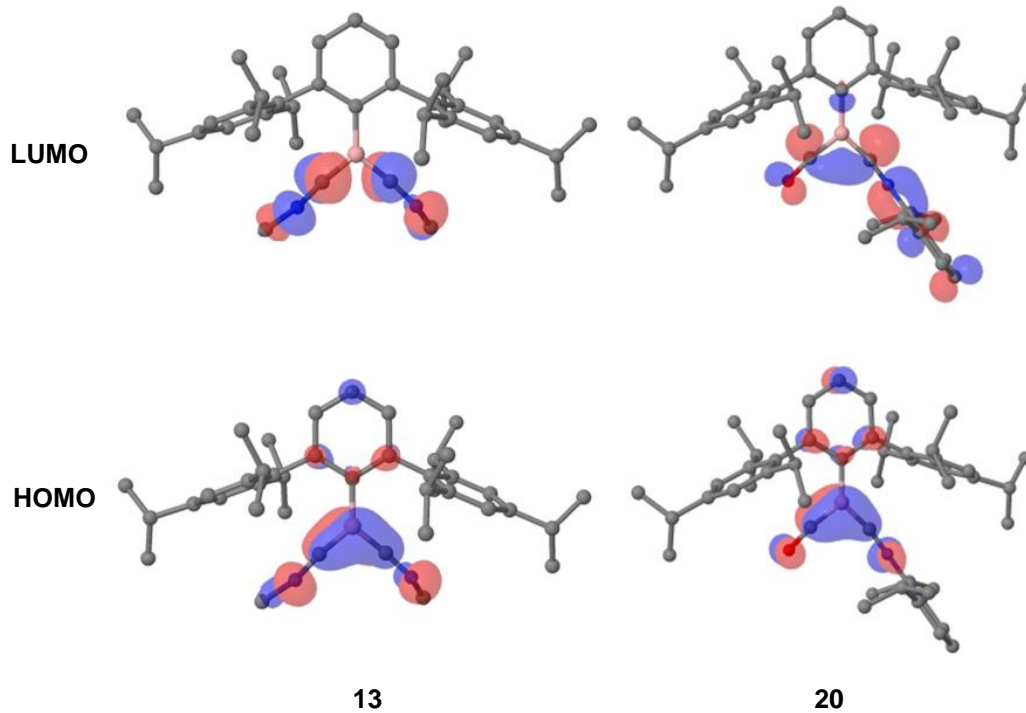


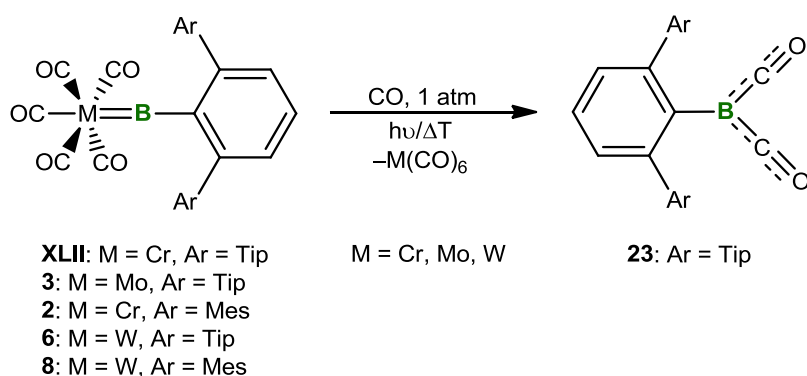
Abbildung 2.10 Berechnete Grenzorbitale (HOMO/LUMO) von **13** und **20** (B3LYP/6–311G*).

2.2.1.2 Reaktionen mit Kohlenstoffmonoxid

Neben einigen Beispielen für Monoaddukte zwischen Kohlenstoffmonoxid und einem Element außerhalb des *d*-Blocks (z.B. Phosphor,^[181] Borane,^[168,169] Polyborane,^[182] Carbene^[183]), sind in der Literatur nur zwei Verbindungen strukturell gesichert, in welchen das Hauptgruppenatom an zwei CO-Moleküle gebunden ist: Kohlenstoffsuboxid (OCCCO)^[184] und das Kation des Salzes [OCNCO][Sb₃F₁₆]^[185]. Allerdings kann das entsprechende Strukturfragment in beiden Verbindungen nicht durch direkte Umsetzung eines geeigneten Precursors mit CO gewonnen werden.

Bei der Umsetzung einiger der in Kapitel 2.1 vorgestellten terminalen Borylenkomplexe mit Kohlenstoffmonoxid, wird im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum für alle Komplexe ein neues Signal bei $\delta = -32.2$ ppm detektiert, welches der Verbindung **23** zugeordnet werden kann (Schema 2.11). Damit ist die Resonanz von **23** im Vergleich zur Monoadduktverbindung **20** ($\delta = -28.4$ ppm) leicht, im Gegensatz zu den äquivalenten Isonitrilverbindungen ($\sim \delta = -18$ ppm) jedoch deutlich hin zu hohem Feld verschoben. Für die Reaktionen der Chrom- bzw. Wolframkomplexe wird neben sehr langen Reaktionszeiten (> 20 d), anhand von ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie, kein vollständiger Umsatz beobachtet. Bei Bestrahlung der jeweiligen Reaktionsmischungen mit UV-Licht wird die Reaktion zwar beschleunigt, allerdings treten zusätzlich unerwünschte Nebenreaktionen auf und in der Folge können keine

Produkte isoliert werden. Lediglich für die Molybdänverbindung **3** kann nach Erhitzen unter CO-Atmosphäre für 18 h ein vollständiger Umsatz einhergehend mit einem Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach tiefblau beobachtet werden. Nach Aufarbeitung kann **23** als blauer kristalliner Feststoff in moderaten Ausbeuten von 23% isoliert werden. Verbindung **23** erweist sich als bemerkenswert stabil gegenüber Feuchtigkeit und Luft. So zersetzt sich **23** erst nach Lagerung über mehrere Tage an Luft vollständig zu nicht weiter identifizierbaren Spezies. Unter Argonatmosphäre ist **23** als Feststoff für nahezu unbegrenzte Zeit (> 2 Jahre) stabil.



Schema 2.11 Darstellung der monovalenten Borverbindungen **23**.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Abspaltung des Borylenfragments vom Metallzentrum und die Koordination von zwei Kohlenstoffmonoxidmolekülen an die Boreinheit (Abbildung 2.11). Die B-C-O-Bindungsachsen in **23** sind nahezu linear angeordnet (B-C1-O1 173.9(2)°, B-C2-O2 174.2(2)°) und das Borzentrum liegt trigonal-planar koordiniert vor (Σ_B 360.0°). Ferner liegen die C-O- bzw. B-C-Abstände – wie schon die entsprechenden Abstände der monovalenten Isonitrilverbindungen des vorangegangenen Kapitels – im Bereich zwischen Dreifach- und Doppel- bzw. Einfach- und Doppelbindungen (B-C(1,2) 1.457(3) Å, 1.472(3) Å; C(1,2)-O(1,2) 1.152(2) Å, 1.150(3) Å), welche auch hier die π -Rückbindung belegen.^[166] Die im IR-Spektrum gefundenen $\nu(\text{C-O})$ -Banden bei $\nu = 1942 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 2060 \text{ cm}^{-1}$ sind ein weiteres Indiz für die starke π -Wechselwirkung und sind nahezu identisch mit den für **20** gefundenen Werten. Zudem liegen sie im Bereich für klassische Übergangsmetallcarbonylkomplexe.^[186] Damit stellt **23** das erste Beispiel für eine – aus der direkten Umsetzung mit CO erhaltenen – Verbindung eines Elements außerhalb des *d*-Blocks dar, in der das Zentralatom zwei Carbonylliganden trägt.

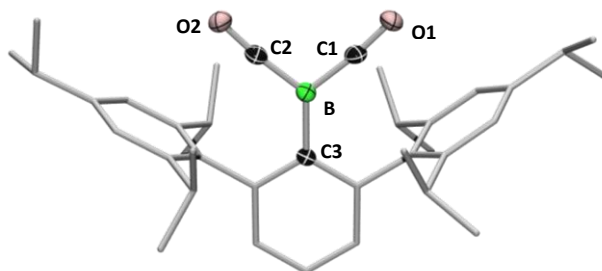
**23**

Abbildung 2.11 Molekülstruktur von **23** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–B 1.475(3), C2–B 1.472(3), C3–B 1.571(3), O1–C1 1.152(2), O1–C1 1.150(3), B–C1–O1 173.9(2), B–C2–O2 174.2(2), Σ_B 360.0.

Zu Verbindung **23** wurden ebenfalls quantenchemische Rechnungen von *Dr. Alfredo Vargas* auf B3LYP/6–311G*-Niveau^[177] durchgeführt. Ähnlich zu den Verbindungen **13** und **20**, beschreibt das HOMO eine bindende π -Wechselwirkung des Elektronenpaares am Boratom in die entsprechenden Orbitale der beiden CO-Liganden, bei gleichzeitig antibindenden Anteilen in Bezug auf die C–O-Bindungen (Abbildung 2.12). Auch die Wibergindizes^[180] spiegeln die π -Rückbindung in die Ligandenorbitale wider (C–B 1.29, C–O 2.07). Ein Vergleich der zuvor diskutierten Verbindungen **13** und **20** mit **23** zeigt, dass die berechnete Ladung am Boratom mit der Anzahl der am Bor koordinierten Kohlenmonoxidmoleküle (**13**: –0.04 a.u., **20**: –0.13 a.u., **23**: –0.21 a.u.) steigt, was durch die bessere σ -Donorstärke des CO-Liganden gegenüber Isonitrilen erklärt werden kann.

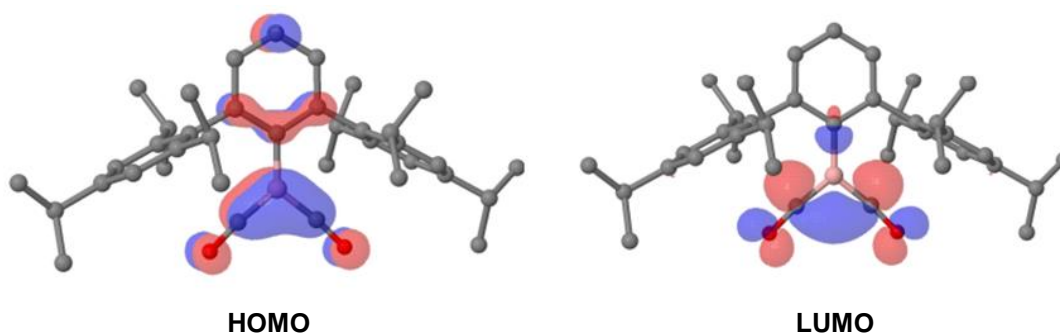
**HOMO****LUMO**

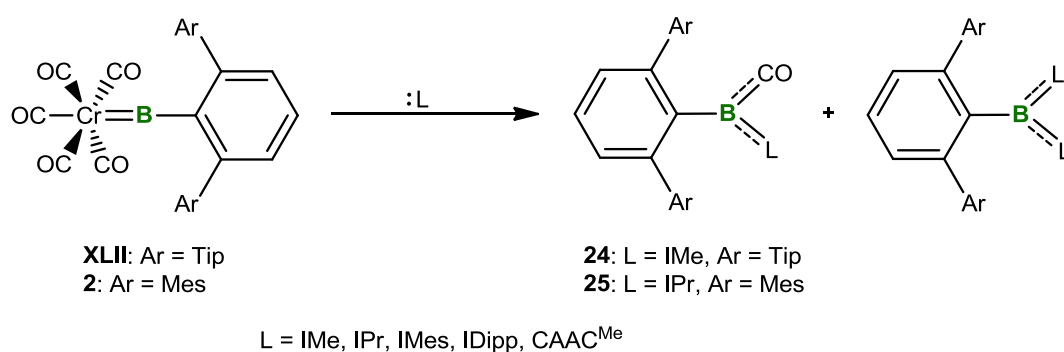
Abbildung 2.12 Berechnete Grenzorbitale (HOMO/LUMO) von **23** (B3LYP/6–311G*).

2.2.1.3 Reaktionen mit NHCs und CAAC

Eine weitere Gruppe von Lewis-Basen, welche prinzipiell in der Lage sein sollte, die Boryleneinheit vom Metallzentrum freizusetzen und die entstehenden Borylenverbindungen zu stabilisieren, stellen *N*-heterocyclische Carbene (NHC's) oder cyclische-(Alkyl)(Amino)carbene (CAAC's) dar. Weiterhin zeigen jüngste Arbeiten, dass die

Abspaltung des Borylenfragments ausgehend von dem Eisenborylenkomplex **XLIII**, durch den Einsatz eines CAACs durchaus möglich ist.^[187]

Analog zu den zuvor vorgestellten Reaktionen mit *Isonitrilen* und Kohlenmonoxid werden **XLII** und **2** mit verschiedenen Carbenen (IMe, IPr, IMes, IDipp, CAAC^{Me}) zur Reaktion gebracht (Schema 2.11). Eine Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen und der erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten ist in Tabelle 2.1 dargestellt.



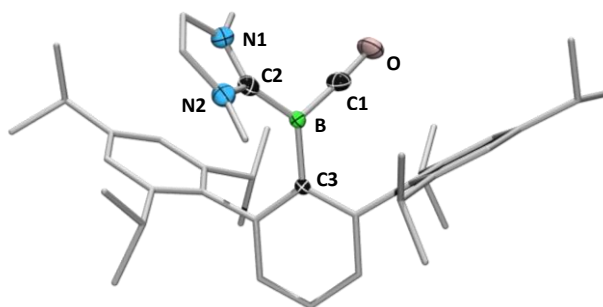
Schema 2.12 Umsetzung von **XLII** und **2** mit verschiedenen NHCs und CAAC^{Me}.

Tabelle 2.1 Reaktionsbedingungen und erhaltene ¹¹B{¹H}-NMR-Signale aus der Umsetzung von **XLII** und **2** mit NHCs und CAAC^{Me}.

Borylenkomplex	Base	Äq. Base	Temperatur [°C]	δ(¹¹ B{ ¹ H}) [ppm]
XLII	IMe	2	RT	8.0, -13.2, -22.8
XLII	IPr	2	60	—
XLII	IMes	2	80	Zers.
XLII	IDipp	2	80	Zers.
XLII	CAAC ^{Me}	2	RT/60	150.4
2	IMe	2	RT	Zers.
2	IPr	2	RT	28.8, -3.9, -22.3
2	IMes	3	60	41.1
2	IDipp	3	60/80	150.2, Zers.
2	CAAC ^{Me}	3	60	42.0

Bei der Reaktion zwischen **XLII** und IMe werden im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum drei Signale bei δ = 8.0 ppm, -13.2 ppm, -22.8 ppm gefunden, wobei das Signal bei δ = -22.8 ppm der Verbindung **24** zugeordnet werden kann und das Hauptprodukt der Umsetzung darstellt. Verbindung **24** kann nach Aufarbeitung in schlechten Ausbeuten von 4% als grüner Feststoff gewonnen werden. Die niedrige Ausbeute begründet sich sowohl durch die Vielzahl der während der Reaktion entstanden Nebenprodukte als auch durch die gute Löslichkeit von **24** in gängigen organischen Lösungsmitteln (*n*-Hexan, Benzol, Toluol, THF). Zudem bedingt das gebundene IMe in **24** – im Vergleich zur analogen *Isonitril*verbindung **20** – eine verringerte Stabilität der Verbindung gegenüber Licht und Wärme, was auf beschleunigte Decarbonylierungs- und Aktivierungsprozesse hindeutet. Daher ist **24** auch unter Inertgasatmosphäre als Feststoff und in Lösung nur bei tiefen Temperaturen (-30 °C) über

einen längeren Zeitraum lagerbar. Die Molekülstruktur von **24** bestätigt die erwartete Koordination von je einem IMe-Molekül und einem Carbonylliganden an das Borylenfragment (Abbildung 2.13. Allerdings reicht die Qualität der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten nicht für eine seriöse Diskussion der Bindungslängen und -winkel aus.



24

Abbildung 2.13 Molekülstruktur von **24** im Festkörper. Wegen unzureichender Qualität der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten wird auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet.

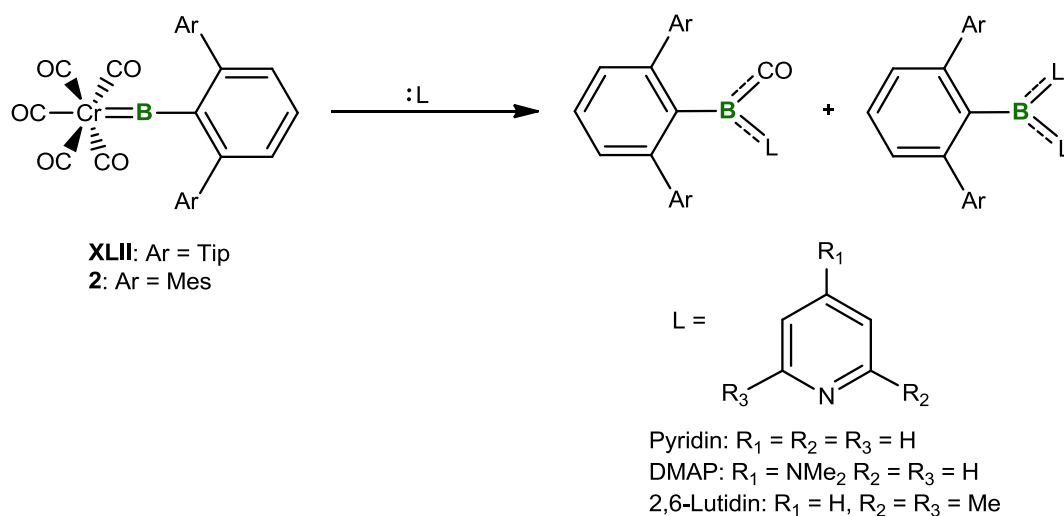
Werden sterisch anspruchsvollere NHCs (IPr, IMes, IDipp) für diese Reaktion verwendet, lässt sich bei Raumtemperatur keine Reaktion zwischen den NHCs und **XLII** beobachten. Erst bei erhöhten Temperaturen (60°/80° C) findet ein Farbumschlag der gelben Reaktionslösung zu grün-braun statt. Für die sterisch fordernden NHCs IMes und IDipp werden anschließend lediglich ein Vielzahl von Signal im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum gefunden, was auf einen unselektiven Verlauf der Reaktion unter diesen Bedingungen hindeutet. Bei der Umsetzung von **XLII** mit IPr wird nach Erhitzen auf 60° C kein Signal im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert. Allerdings kann durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie der Komplex *cis*-[(IPr)₂Cr(CO)₄] als ein Produkt der Reaktion identifiziert werden. Umsetzung von **XLII** mit CAAC^{Me} bei Raumtemperatur bzw. 60° C führt zu keiner Verschiebung, sondern lediglich zu einer, im Vergleich zum Eduktkomplex, Verbreiterung des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals ($\delta = 150.4$ ppm), was für einen Austausch des *trans* zum Borylen gebundenen Carbonylliganden gegen einen CAAC^{Me}-Liganden hindeutet. Allerdings gelingt keine Isolierung der entstandenen Verbindungen.

Bei Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen Borylenkomplexes **2** für diese Reaktion werden im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum deutlich unterschiedliche Signale in Abhängigkeit des eingesetzten NHCs detektiert. Für das sehr kleine IMe und das sterisch überfrachtete IDipp werden bei Raumtemperatur (IME) oder bei erhöhter Temperatur (IDipp) unselektive Reaktionen beobachtet. Im Gegensatz dazu werden bei Umsetzung von **2** mit IPr drei Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefunden ($\delta = 28.8$ ppm, -3.9 ppm, -22.3 ppm).

Das Signal bei $\delta = -22.3$ ppm kann der Verbindung **25** zugeordnet werden, jedoch scheitern alle Versuche, **25** von den gebildeten Nebenprodukten abzutrennen und zu charakterisieren. Wird **2** mit IMes oder CAAC^{Me} umgesetzt, lässt sich im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur je ein Signal bei $\delta = 41.1$ ppm (IMes) und $\delta = 42.0$ ppm (CAAC^{Me}) beobachten. Für einen vollständigen Umsatz von **2** ist in beiden Fällen die Verwendung von drei Äquivalenten Base notwendig. Allerdings ist es nicht möglich, die entstandenen Verbindungen durch Sublimation oder Kristallisation abzutrennen und eindeutig zu identifizieren. Als Nebenprodukt der Reaktion von **2** mit IMes kann lediglich der Komplex *trans*- $[(\text{IMes})_2\text{Cr}(\text{CO})_4]$ röntgenkristallographisch nachgewiesen werden.

2.2.1.4 Reaktionen mit Stickstoffbasen

Auf gleich Weise sollte die Umsetzung von **2** und **XLII** mit geeigneten Stickstoffbasen zur Bildung entsprechender monovalenter Borylenverbindungen führen (Schema 2.13). In der Literatur ist *bis dato* lediglich eine solche Borylenverbindung beschrieben, welche einen Stickstoffliganden trägt.^[187]



Schema 2.13 Umsetzung von **XLII** und **2** mit verschiedenen Stickstoffbasen.

Tabelle 2.2 Reaktionsbedingungen und erhaltene $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale aus der Umsetzung von **XLII** und **2** mit Stickstoffbasen.

Borylenkomplex	Base	Äq. Base	Temperatur [C]	$\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\})$ [ppm]
XLII	Pyridin	3	80°	Zers.
XLII	DMAP	3	RT/80°	29.2
XLII	2,6-Lutidin	3	80°	Keine Reaktion
2	Pyridin	3	RT	Zers.
2	DMAP	3.	RT	29.1
2	2,6-Lutidin	exc.	40°	-0.8

Der Tabelle 2.2 kann entnommen werden, dass auch es auch hier, in Abhängigkeit des

eingesetzten Borylenkomplexes und der jeweiligen Lewis-Base, zu Unterschieden in der Produktbildung kommt. Bei der Reaktion von Pyridin wird, unabhängig vom verwendeten Borylenkomplex, eine Vielzahl borhaltiger Verbindungen im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet, was auf einen unselektiven Reaktionsverlauf schließen lässt. Die Umsetzung von **XLII** mit DMAP führt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 80°C zur Bildung einer neuartigen Borspezies mit einer $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung bei $\delta = 29.2$ ppm. Allerdings kann kein Reaktionsprodukt isoliert werden. Dagegen kommt es für die Kombination von **XLII** und 2,6-Lutidin – vermutlich aufgrund der zu großen Sterik beider Moleküle – selbst bei erhöhten Temperaturen nicht zur Reaktion.

Bei der Umsetzung von **2** mit DMAP wird nach vier Tagen bei Raumtemperatur im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal detektiert ($\delta = 29.1$ ppm), welches nahezu identisch zu dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal der analogen Reaktion von **XLII** ist. Wird die Umsetzung mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie über die Reaktionszeit verfolgt, so lässt sich die Entstehung von Zwischenprodukten beobachten. Unmittelbar nach Zugabe der Base werden, neben dem Produkt- $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal, zwei weitere $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale bei $\delta = -6.8$ ppm und $\delta = 8.7$ ppm gefunden. Nach zwei Stunden Reaktionszeit bei RT sind lediglich die Signale bei $\delta = 8.7$ ppm und $\delta = 29.1$ ppm zu finden. Nach mehreren Tagen bei RT findet sich $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ausschließlich das Signal des Produktes bei $\delta = 29.1$ ppm. Eine Isolierung der Produktverbindung oder etwaiger Zwischenstufen scheitert jedoch an der hervorragenden Löslichkeit dieser Verbindungen in gängigen organischen Lösungsmitteln (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Et_2O , Benzol, Toluol) und der Zersetzung der Verbindungen bei Sublimationsversuchen.

Wird der Borylenkomplex **2** mit einem deutlichen Überschuss an 2,6-Lutidin versetzt, wird nach viertägigem Erhitzen bei 40°C ausschließlich eine borhaltige Verbindung mit einer Verschiebung von $\delta = -0.8$ ppm im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefunden, welche in dem Bereich für monovalente Borverbindungen liegt. Allerdings scheitert auch hier die Isolierung aufgrund der guten Löslichkeiten und der Zersetzung des Produkts bei der Aufarbeitung.

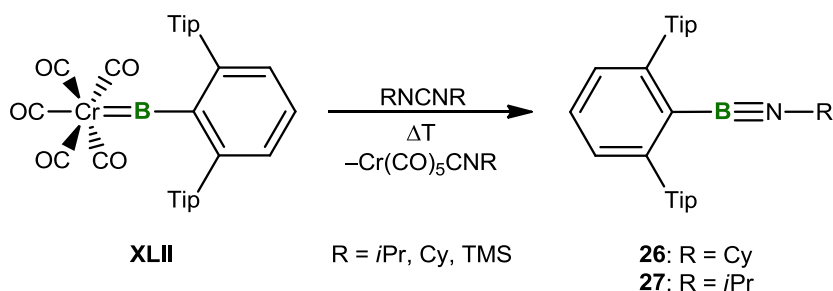
2.2.2 Reaktivität gegenüber Mehrfachbindungssystemen

Neben der Übertragung des Borylenfragments auf zahlreiche ungesättigte organische und anorganische Substrate,^[34,40,41] spielen $\text{M}=\text{B}/\text{E}=\text{E}$ -Metathesreaktionen in der Chemie der Borylenkomplexe eine herausragende Rolle.^[43,147,188] Seit den ersten Arbeiten von *Aldrige* im Jahr 2005 wurde eine Reihe neutraler und kationischer Borylenkomplexe vorgestellt, welche durch Einsatz geeigneter Reagenzien solchen Metathesreaktionen unterliegen (vgl. Kapitel

1.6.2 Schema 1.17).^[146,189,190] Dabei sind besonders Reaktionen mit Carbodiimiden (RN=C=NR) gut untersucht, wobei es bis jetzt nicht gelang, eine vollständige M=B/C=N-Metathese herbeizuführen. Jüngste Versuche diesen Reaktionstyp zwischen einem Borylenkomplex und einem Iminophosphan zu bewerkstelligen, resultieren zwar in der Bildung einer B–N-Bindung, allerdings entsteht dabei kein Iminoboran, sondern ein aminoboran-substituierter Phosphinidenkomplex.^[191] Aus diesem Grund sollen die Borylenkomplexe **XLII** und **2** auf ihre Reaktivität gegenüber verschiedenen *N,N'*-Carbodiimiden untersucht und ihre Metatheseeigenschaften gegenüber diesen Substraten aufgeklärt werden. Ferner soll das Verhalten dieser Komplexe gegenüber Azidverbindungen analysiert werden.

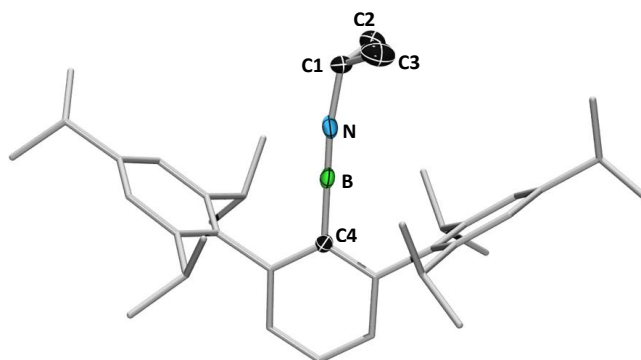
2.2.2.1 Reaktionen mit *N,N'*-Carbodiimiden

Die Umsetzung von **XLII** in THF mit DIC (*N,N'*-Diisopropylcarbodiimid) oder DCC (*N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid) führt in beiden Fällen nach Erhitzen unter Rückfluss für 18 h zu einem Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach braun-rot (Schema 2.14). Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum wird anschließend je ein Signal bei $\delta = 2.8$ ppm (DIC) und $\delta = 3.1$ ppm (DCC) detektiert, welche den Verbindungen **26** und **27** zugeordnet werden können und gut mit dem Signal des literaturbekannten Iminoborans Mes*BN*t*Bu übereinstimmt ($\delta = 4.3$ ppm).^[192] Bei der Reaktion eines TMS-substituierten Verbindung *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ist auch bei erhöhten Temperaturen (80°), sowie der Bestrahlung mit UV-Licht keine Reaktion festzustellen, was vermutlich durch den erhöhten sterischen Anspruch am *N,N'*-Carbodiimid erklärt werden kann. Nach Kristallisation kann **27** als analysenreiner weißer Feststoff in 23%iger Ausbeute erhalten werden. Die Isolierung für **26** scheitert, da es bei der Aufarbeitung nicht möglich ist etwaige Nebenprodukte abzutrennen. Verbindung **27** ist unter Argonatmosphäre als Feststoff nahezu unbegrenzt lagerbar und zeigt auch nach Monaten keine Anzeichen für die Bildung der für Iminoborane typischen Oligomerisierungsprodukte.



Schema 2.14 Umsetzung von **XLII** und **2** mit verschiedenen *N,N'*-Carbodiimiden.

Die Analyse der Festkörperstruktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Konnektivität von **27** als Iminoboran (Abbildung 2.14). Neben einer kurzen B–N-Bindung (1.190(4) Å) weist **27** eine nahezu lineare Anordnung in Bezug auf die CBN-Achse auf (N–B–C4 179.7(3)°, C1–N–B 172.0(3)°). Die im IR-Spektrum detektierte Bande für die B–N-Streckschwingung liegt mit 1879 cm⁻¹ bei niedrigeren Energien als die literaturbekannter Iminoborane ($\nu(\text{BN})$ 2015-2070 cm⁻¹).^[193] Zudem stellt **27** das erste Metatheseprodukt einer Reaktion eines terminalen Borylenkomplexes dar, bei der die direkte B_{sp}E_{sp}-hybridisierte Spezies, aus der formalen Reaktion eines Nitrens (::N–R) mit einem Borylen (:B–R), erhalten werden kann. Dies bestätigt außerdem die mögliche Nutzung von terminalen Borylenkomplexen als Quelle für solche hochreaktiven Borylenspezies. Ferner ist zu erwähnen, dass Iminoborane zwar synthetisch wertvolle Bausteine sind, die Synthese jedoch zumeist in speziellen Öfen bei sehr hohen Temperaturen (>500° C) erfolgt und daher zum Teil nur schwer zugänglich sind.^[194] Daher bieten gerade Borylenkomplexe eine wertvolle Alternative, Iminoborane unter Laborbedingungen darzustellen.



27

Abbildung 2.14 Molekülstruktur von **27** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N–B 1.190(4), C4–B 1.534(4), N–C1 1.447(4), N–B–C4 179.7(3), C1–N–B 172.0(3).

Bei der Umsetzung des sterisch etwas weniger anspruchsvollen Chromborylenkomplexes **2** mit einem Äquivalent DIC bzw. DCC lassen sich im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum ebenfalls neue Signale im Bereich für die entsprechenden Iminoborane finden (DIC: δ = 2.4 ppm, DCC: δ = 1.9 ppm) (Schema 2.15). Allerdings werden auch Signale für ein weiteres Produkt bei δ = 39 ppm (DIC) bzw. δ = 40 ppm (DCC) detektiert, welche den 1,3-Diazaboretidinen **30** und **31** zugeordnet werden können. Durch die Zugabe eines weiteren Äquivalents des entsprechenden Carbodiimids gelingt eine vollständige Umsetzung und nach Aufarbeitung kann die Verbindung **30** als farbloser Feststoff in 38%iger Ausbeute erhalten werden. Die Isolierung von **31** scheiterte aufgrund der gleichzeitigen Kristallisation etwaiger

M062X-Funktional^[195] in Verbindung mit den def2-SVP- und def2-TZVP-Basissätzen^[196,197] für Nichtmetallatome bzw. Chrom durchgeführt (Abbildung 2.16). Um die Rechendauer zu verkürzen, wurden die sterisch anspruchsvollen Arylgruppen von **XLII** zu 2,6-(2,6-Diisopropylphenyl)phenyl vereinfacht und die entsprechenden Modellmoleküle im Folgenden mit **XLII'** und **27'** bezeichnet. Wie aus Abbildung 2.16 ersichtlich, verläuft die Bildung von **27'** ausgehend von **XLII'** insgesamt stark exergonisch (−47.9 kcal/mol). Dabei erfolgt zunächst ein Angriff eines der Carbodiimid-Stickstoffatome am Borzentrum und es entsteht ein basenstabiler Borylenkomplex (**Int-1**) als erstes Intermediat der Reaktion. Dabei muss ein Übergangszustand (**TS1**) mit einer Aktivierungsenergie von 22.5 kcal/mol überwunden werden. Anschließend koordiniert das quartäre Kohlenstoffatom des DIC an das Chromzentrum und ein zweites Intermediat (**Int-2**) wird gebildet. In diesem füngliedrigen Metallacyclus (CrCNBC-Ring) nimmt einer der vormals terminal gebundenen Carbonylliganden eine verbrückende Position zwischen dem Zentralmetall und dem Boratom ein. Die Bildung von **Int-2** aus **Int-1** verläuft exergonisch (−20.4 kcal/mol) und frühere Studien lassen auf eine niedrige Aktivierungsbarriere zwischen diesen Intermediaten schließen.^[147] Im letzten Schritt wird das Iminoboran, über einen weiteren Übergangszustand (**TS2**) mit einer Aktivierungsbarriere von 11.4 kcal/mol, vom Metallkomplex abgespalten und die restliche Energie des Systems wird freigesetzt (−37.7 kcal/mol). Somit verlaufen alle Schritte, abgesehen von dem initialen nucleophilen Angriff des Carbodiimids am Boratom, exergonisch. Dies steht im Einklang mit den im Experiment benötigten erhöhten Temperaturen.

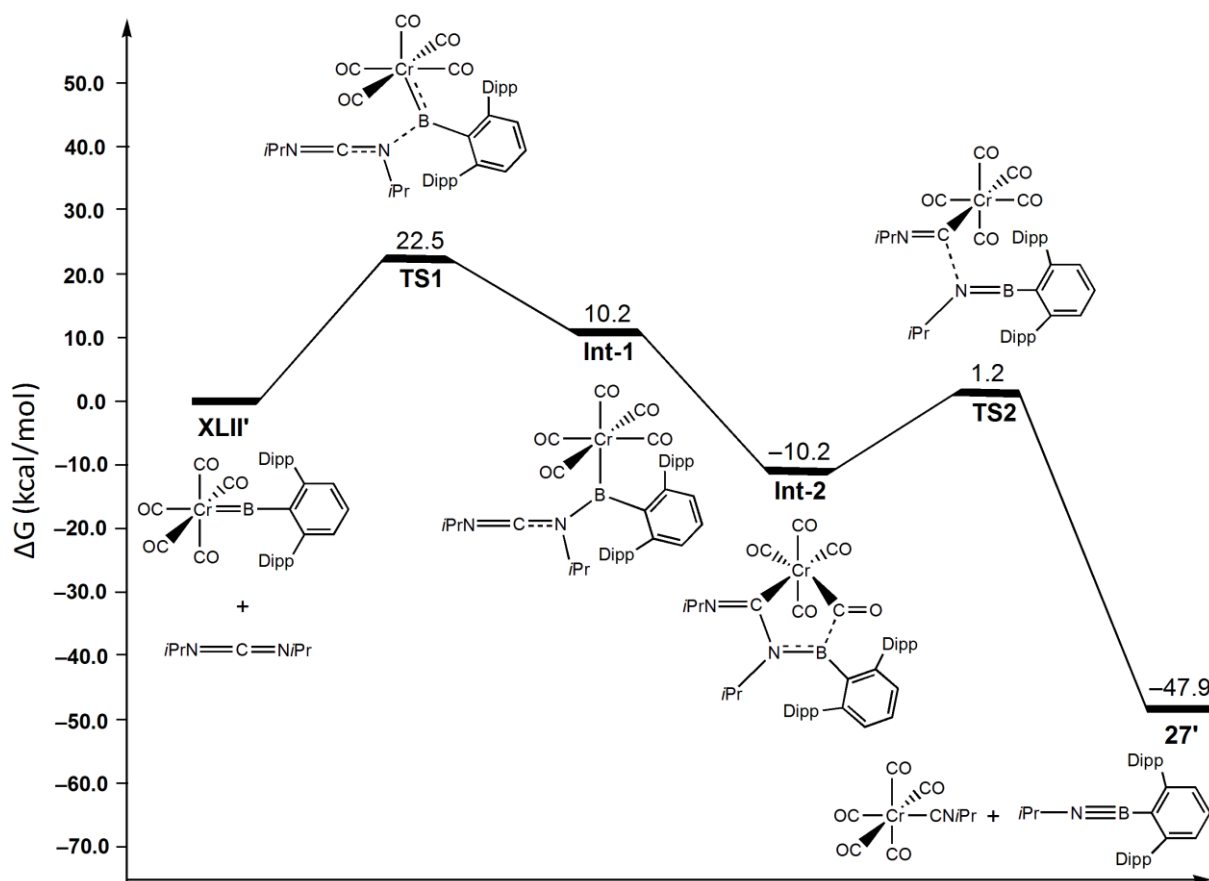


Abbildung 2.16 Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **27'** ausgehend von **XLII'**.

Um die mögliche Entstehung weiterer Cr=B/C=N-Metatheseprodukte (**32'** und **33'**) neben **27'** zu untersuchen, wurden die Gibbs-Energien (ΔG in kcal/mol) für die entsprechende Produktbildung berechnet (Abbildung 2.18). Diese quantenchemischen Rechnungen zeigen, dass die Bildung des Diazaboraetidins **27'** sowohl gegenüber dem Cr=B- (**33'**), als auch dem B-C-Insertionsprodukt (**32'**) energetisch bevorzugt ist (-10.2 kcal/mol gegenüber **33'**, -26.3 kcal/mol gegenüber **32'**). Die Bildung von **33'** wiederum ist um 16 kcal/mol im Vergleich zu der Entstehung von **32'** begünstigt.

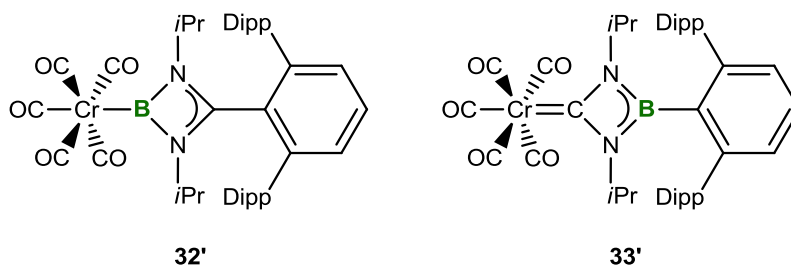


Abbildung 2.17 Weitere mögliche Produkte der Insertion von DCC in die Cr=B- bzw. B-C-Bindung.

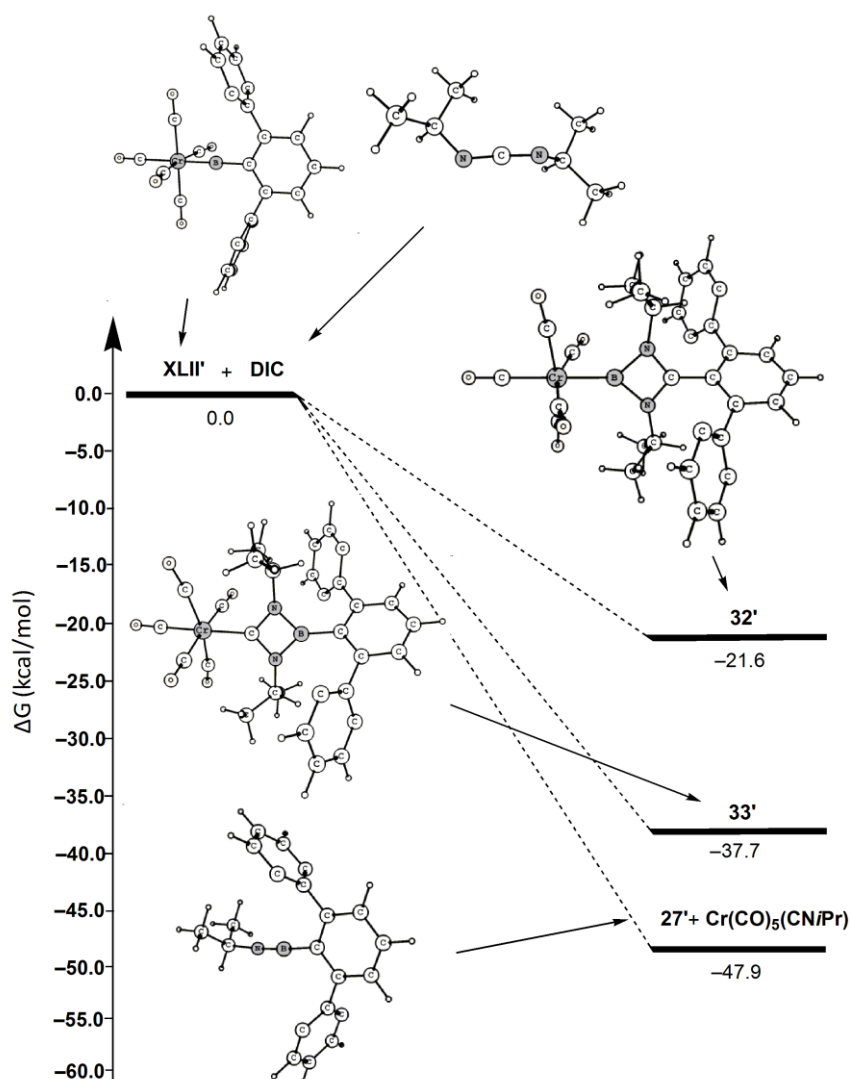


Abbildung 2.18 Relative Änderungen der Gibbs-Energien für die Bildung von **27'**, **32'** und **33'**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die *iPr*-Gruppen der Phenylringe nicht abgebildet.

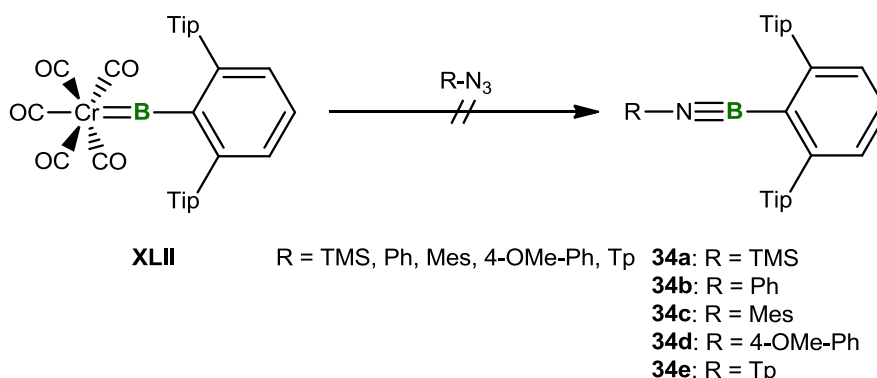
Weitere Rechnungen zeigen außerdem, dass auch die Bildung des 1,3-Diazaboretidins **30** energetisch um 47.0 kcal/mol gegenüber den entsprechenden Ausgangsverbindungen (**2** und DCC) bevorzugt ist. Ferner belegen Analysen zur elektronischen Struktur von **30** die Delokalisierung der Stickstoff-Elektronenpaare über das unbesetzte p -Orbital des Boratoms. Für die mittlere Delokalisierungsenergie (DE) und den berechneten Besetzungsgrad des $p\pi$ -Orbitals am Boratom werden hierbei Werte von 70.2 kcal/mol bzw. 0.356 gefunden.

2.2.2.2 Reaktionen mit Aziden

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, entstehen die Iminoborane **26-29** formal aus der Kombination eines Nitrens mit einem Borylen. Daher soll das Verhalten der Borylenkomplexe **2** und **XLII** gegenüber Aziden als klassische Nitrenquelle untersucht

werden.

Die Umsetzungen von **XLII** mit verschiedenen Aziden sind in Schema 2.16 dargestellt. Allerdings lassen sich bei allen Versuchen anschließend keine Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektieren, welche den entsprechenden Iminboranspezies **34a-e** zuzuordnen sind. Die Reaktionsbedingungen und die aus den Umsetzungen erhaltenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.



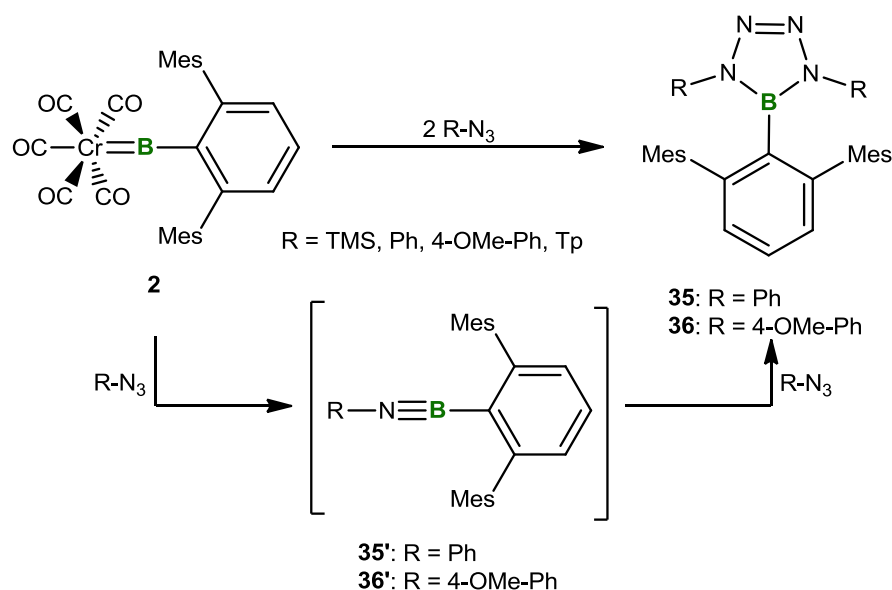
Schema 2.16 Umsetzung von **XLII** mit verschiedenen Aziden.

Tabelle 2.3 Reaktionsbedingungen und erhaltene $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Umsetzung von **XLII** mit verschiedenen Aziden.

Borylenkomplex	Azid	Temperatur [C]	$\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\})$ [ppm]
XLII	TMS	RT/80°	18.0, 29.6, 33.4, 38.0.
XLII	Ph	RT/80°	28.1
XLII	Mes	80°	29.3
XLII	4-OMe-Ph	RT/80°	29.0
XLII	Tp	RT/80°	---

Für alle Azide, mit Ausnahme des Tp-N₃ (Tp = 2,6-(Diphenyl)phenyl), wird ein Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach schwarz-braun beobachtet, wobei ein vollständiger Umsatz erst bei Verwendung von zwei Äquivalenten Azid erreicht wird. Für das sterisch sehr anspruchsvolle Tp-N₃ wird sowohl unter thermischen als auch unter photolytischen Bedingungen keine Reaktion festgestellt. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird nach beendeter Reaktion bei der Verwendung von Phenyl- bzw. Mesitylazid oder *p*-Azidoanisol ein Signal bei circa $\delta = \sim 29$ ppm detektiert. Lediglich bei der Reaktion von TMS-N₃ wird eine Vielzahl von Signalen gefunden, was neben einem unselektiven Reaktionsverlauf, auf eine Zersetzung bzw. Oligomerisierung etwaiger Iminboranzwischenstufen schließen lässt. Eine Isolierung der entstanden Reaktionsprodukte scheitert an der guten Löslichkeit der entstanden Verbindungen in gängigen organischen Lösungsmitteln (*n*-Pentan, Et₂O, Benzol, Toluol). Auch Säulenchromatographie an Al₂O₃ führt nicht zur Auftrennung des entstandenen Produktgemisches.

Die Umsetzung der Azide mit dem Borylenkomplex **2** führt zu vergleichbaren Ergebnissen (Schema 2.17). Neben einem unselektiven Reaktionsablauf bei Einsatz des TMS-Azides, lässt sich für die Umsetzung von Tp-N₃ mit **2** keine Reaktion feststellen. Für die Arylazide Phenyl- und *p*-Azidoanisol werden im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum – wie schon für **XLII** – breite Signale bei $\delta = 29.0$ ppm gefunden, welche den 1,4-Tetraazaborolen **35** und **36** zugeordnet werden können und im Vergleich zu den Signalen der Edukte deutlich zu hohem Feld verschoben sind (**2**, **XLII**: $\delta \sim 150$ ppm). Nach Aufarbeitung können beide Verbindungen, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol, in moderaten Ausbeuten von 45% (**35**) bzw. 40% (**36**) als analysenreine, farblose Feststoffe erhalten werden.



Schema 2.17 Umsetzung von **XLII** mit verschiedenen Aziden.

Die Verbindungen **35** und **36** entstehen dabei vermutlich über eine [2+3]-Addition eines Azides an ein intermediär gebildetes Iminoboran (**35'**, **36'**), welches jedoch NMR-spektroskopisch während der Reaktion nicht zu detektieren ist. Allerdings zeigen schon frühere Arbeiten von *Paetzold*, dass Tetraazaborole durch die Reaktion von Iminoboranen mit Aziden zugänglich sind.^[198,199]

Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen bestätigt die Konnektivität der Verbindung **35** und **36** als füngliedrige N₄B-Heterocyclen (Abbildung 2.19). Dabei unterscheiden sich die Verbindungen nur marginal in den entsprechenden Bindungslängen. Die B–N-Abstände liegen, wie schon für das 1,3-Diazaboretidin **31**, im Bereich zwischen einer Bor–Stickstoff-Einfach- bzw. Doppelbindung (**35**: N1–B 1.433(2) Å, N4–B 1.434(2) Å, **36**: N1–B 1.430(3) Å, N4–B 1.424(2) Å), was eine Delokalisierung der freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffe in das leere p-Orbital des Boratoms nahe legt. Dies wird zusätzlich durch DFT-Rechnungen unterstützt (Funktional: M062X^[195]; Basissatz:

def2-SVP^[196,197]), welche für die mittlere Delokalisierungsenergie und den Besetzungsgrad des p_π -Orbitals am Bor die Werte 145.0 kcal/mol bzw. 0.456 liefern. Die Abstände zwischen den Rückgrat-Stickstoffatome sind nahezu identisch und unterstreichen den hier vorliegenden Doppelbindungscharakter (**35**: N2–N3 1.270(2) Å, **36**: N2–N3 1.273(2) Å).^[166] Auch im Vergleich zu dem zuvor einzigen strukturell charakterisierten Tetraazaborol – dem 1,5-Diisopropyl-4-phenyltetraazaborol – unterscheiden sich die Bindungslängen nur unwesentlich.^[200] Auffällig ist in beiden Molekülen die Verdrehung der BN₄-Einheit gegenüber der Ebene des borgebundenen Arylrings (**35**: 49°, **36**: 52°). Dies ermöglicht eine sekundäre π - π -Wechselwirkung zwischen den Mesitylgruppen des Terphenylsubstituenten und den stickstoffgebundenen Phenylresten des BN₄-Fragments (Centroidabstand: **35**: 3.56–3.92 Å; **36**: 3.49–3.79 Å).^[201]

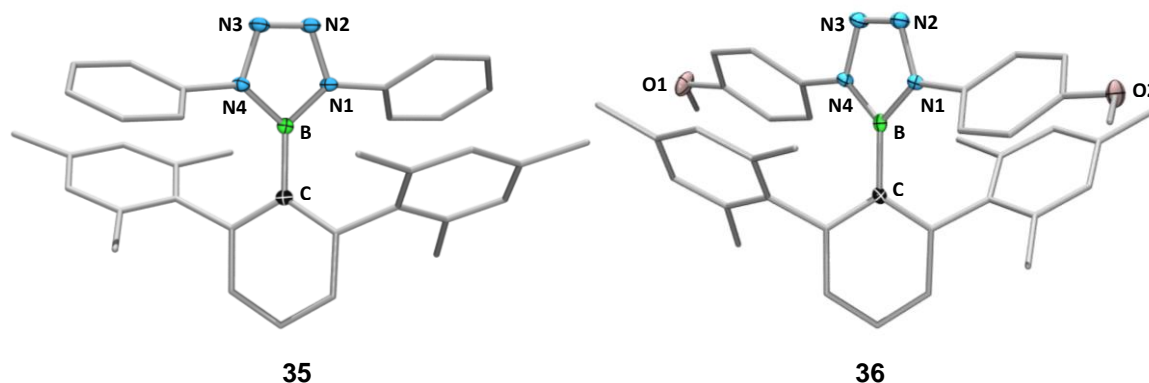
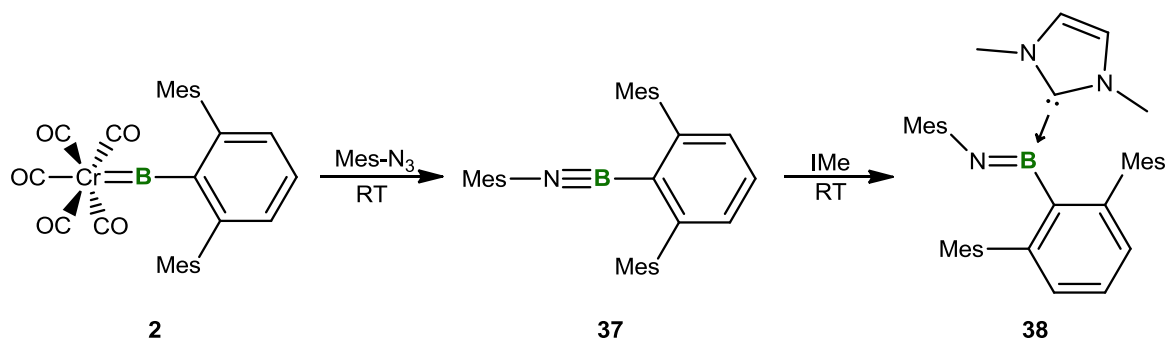


Abbildung 2.19 Molekülstrukturen von **35** und **36** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **35**: N1–B 1.433(2), N4–B 1.434(2), C–B 1.578(2), N1–N2 1.392(2), N2–N3 1.270(2), N3–N4 1.385(2). **36**: N1–B 1.430(3), N4–B 1.424(2), C–B 1.566(3), N1–N2 1.384(2), N2–N3 1.273(2), N3–N4 1.384(2).

Ein leicht anderes Reaktionsprofil wird bei der Umsetzung von **2** mit Mesitylazid beobachtet. Zwar wird auch hier ein Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb nach schwarz-braun festgestellt, allerdings führt hier schon der Einsatz von einem Äquivalent Azid zum vollständigen Umsatz. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal wird anschließend einzig ein Signal bei $\delta = 11.2$ ppm gefunden, welches für die Bildung des Iminoborans **37** spricht (Schema 2.18). Jedoch scheitert auch hier die Isolierung an der guten Löslichkeit des entstanden Produkts in organischen Lösungsmitteln (*n*-Pentan, Benzol, Toluol, Et₂O, THF).



Schema 2.18 Umsetzung von **2** mit Mesitylazid.

Sowohl Säulenchromatographie über Al₂O₃ als auch eine Reaktionsführung unter CO-Atmosphäre, um eine definierte Bildung der Nebenprodukte (z.B. Cr(CO)₆) zu erreichen, führt zu keiner Verbesserung bei anschließenden Kristallisationsversuchen. Um weitere Informationen über die Identität von **37** zu gewinnen, wird zu der erhaltenen Reaktionslösung ein Äquivalent IMe zugegeben. Im Anschluss wird im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei $\delta = 22.3$ ppm gefunden, welches der Adduktverbindung **38** zugeordnet werden kann. Dies steht im Einklang mit Arbeiten von *Braunschweig*, welche die Adduktbildung von Iminoboranen mit verschiedenen NHCs ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 22$ ppm) bzw. CAAC ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: $\delta = 24$ ppm) belegen.^[202] Auch hier bedingen Schwierigkeiten bei der Abtrennung der Nebenprodukte ein Scheitern der Isolierung von Verbindung **38**.

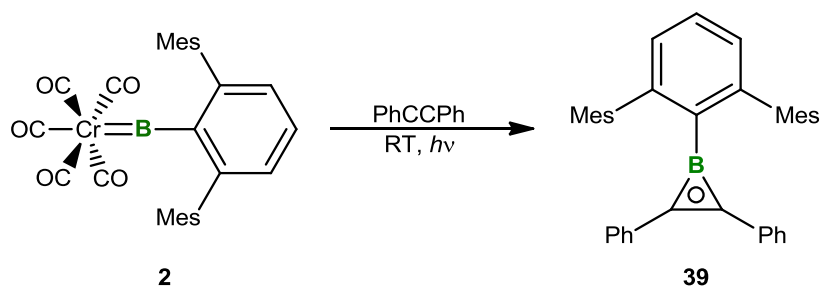
2.2.3 Boryltransferreaktionen

Der Transfer der Boryleneinheit von terminalen Borylenkomplexen auf verschiedene organische oder anorganische Systeme beschreibt ein zentrales Reaktivitätsmerkmal von Borylenkomplexen (vgl. Kapitel 1.6.2). Dabei können einerseits Borirene (Boracyclopropene) aus der Übertragung des Borylenfragments auf C–C-Dreifachbindungen, andererseits völlig neue – auf konventionellem Weg nicht zugängliche – terminale oder verbrückende Borylenkomplexe erhalten werden.^[131,137,138,140,145] Zudem erwies sich in jüngeren Arbeiten der Chromborylenkomplex **XLII** als geeigneter Überträger der Boryleneinheit auf ein

ungesättigtes organisches Substrat.^[139] Daher soll der Borylenkomplex **2** ebenfalls auf dieses Reaktionsverhalten geprüft werden. Ferner sollen die Komplexe **2** und **XLII** auf ihre Reaktivität gegenüber verschiedenen Übergangsmetallkomplexen untersucht, und ihr etwaiges Potential als Edukt für die Synthese neuer Borylenkomplexe aufgeklärt werden.

2.2.3.1 Reaktivität von **2** gegenüber Phenylacetylen

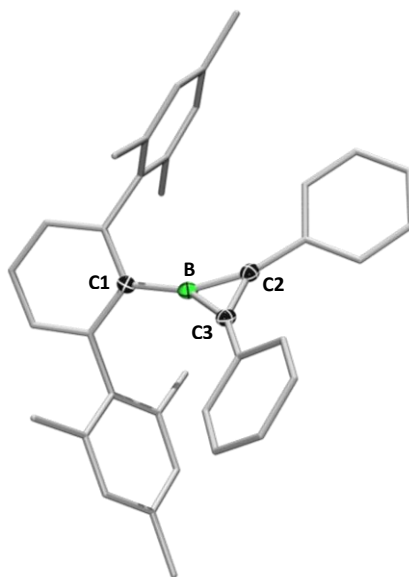
Die photochemische Umsetzung von **2** mit einem Äquivalent Phenylacetylen liefert das Boriren **39** (Schema 2.19).



Schema 2.19 Umsetzung von **2** mit Phenylacetylen.

Im Gegensatz zu der literaturbekannten, analogen Reaktion des Borylenkomplexes **XLII**, wird hierbei keine Bildung eines η^3 -Komplexes zwischen dem erzeugten Boriren und dem Metallfragment beobachtet.^[139] Die Verbindung **39** wird nach Aufarbeitung zwar als brauner Feststoff gewonnen, allerdings wird **39** auch nach mehrmaliger Umkristallisation nicht in ausreichender Reinheit erhalten, um eine vollständige Charakterisierung zu gewährleisten. Dennoch ist es möglich die Struktur von **39** durch Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen zu bestätigen (Abbildung 2.20). Das Boratom bildet in diesem Fall mit den beiden Kohlenstoffatomen des Substrats den zentralen Dreiring und ist trigonal-planar koordiniert

(Σ_B 358.9°). Die Bindungslängen von **39** liegen in dem für diese Verbindungen typischen Bereich und auch die Verdrehung des zentralen Phenylrestes am Boratom gegenüber der Borireneinheit ist mit 28.2° nur leicht abweichend zu dem in der Literatur beschriebenen Wert (32.0°).^[139]

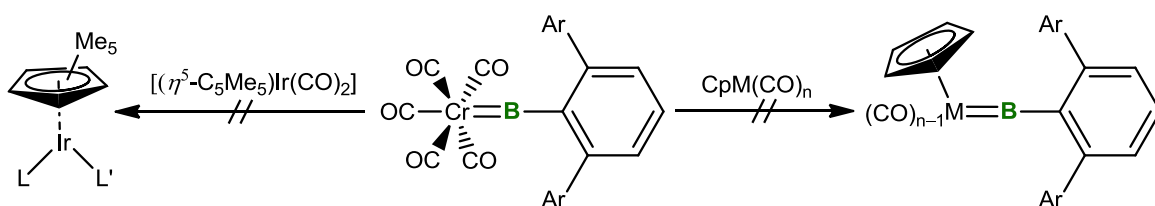


39

Abbildung 2.20 Molekülstruktur von **39** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B–C1 1.551(3), B–C2 1.482(3), B–C3 1.477(3), C2–C3 1.367(3), Σ_B 358.9.

2.2.3.2 Versuche zur Transmetallierung des Borylenfragments

Terminale Borylenkomplexe der Gruppe VI können als Borylenquellen für die Synthese weiterer Borylenkomplexe dienen, welche durch klassische Salzeliminierungsreaktionen nicht zugänglich sind. Dabei wird zumeist ein Carbonylsubstituent des entsprechenden Eduktes durch den Borylenliganden ersetzt. Aus diesem Grund werden die Verbindungen **XLII** und **2** mit unterschiedlichen Übergangsmetallcarbonylkomplexen umgesetzt (Schema 2.20).



39a: L = B(2,6-Tip₂C₆H₃), L' = CO

39b: L = B(2,6-Tip₂C₆H₃), L' = B(2,6-Tip₂C₆H₃)

40a: L = B(2,6-Mes₂C₆H₃), L' = CO

40b: L = B(2,6-Mes₂C₆H₃), L' = B(2,6-Mes₂C₆H₃)

XLII: Ar = Tip

2: Ar = Mes

40a: M = V, n = 4, Ar = Tip

40b: M = V, n = 4, Ar = Mes

41a: M = Mn, n = 3, Ar = Tip

41b: M = Mn, n = 3, Ar = Mes

42a: M = Co, n = 2, Ar = Tip

42b: M = Co, n = 2, Ar = Mes

Schema 2.20 Umsetzung von **XLII** und **2** mit verschiedenen Übergangsmetallcarbonylkomplexen.

Zusammenfassend lässt sich für alle Reaktionen, selbst bei Variation der Reaktionsbedingungen (ΔT , $h\nu$) und des Lösungsmittels (Benzol, THF, Toluol), kein Borylenttransfer feststellen. In den ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren werden lediglich die Signale der

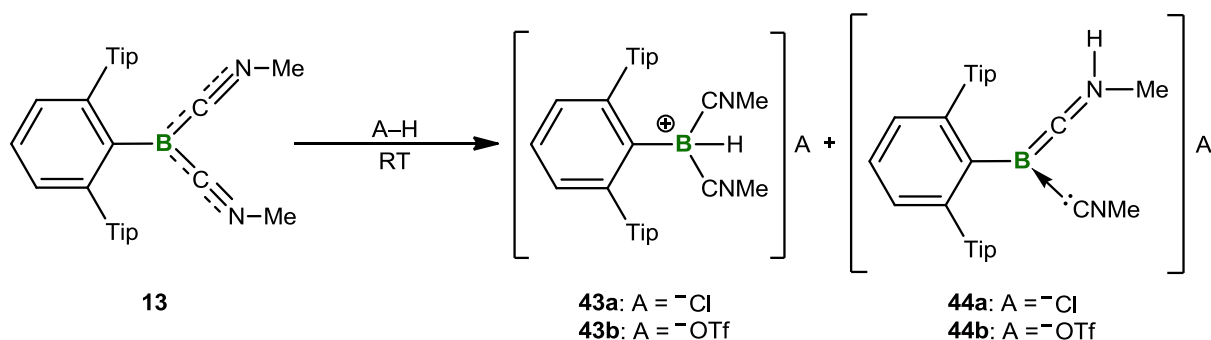
Edukte **XLII** und **2** bzw. Zersetzungsprodukte beobachtet. Vermutlich verhindert die enorme Sterik des Substituenten am Boratom von **XLII** und **2** die Bildung des bei der Transferreaktion auftretenden, intermediären verbrückenden Borylenkomplexes.^[106]

2.3 Reaktivität der monovalenten Borverbindung TipB(CNMe)₂ (**13**)

Seit der ersten Synthese einer metallfreien, doppelt-basenstabilisierten, monovalenten Borverbindung durch *Bertrand* im Jahr 2011, hat das Interesse an dieser Substanzklasse stark zugenommen.^[152] Im Gegensatz zu konventionellen dreifach-koordinierten Boranen, besitzt in diesen Verbindungen das Boratom formal ein freies Elektronenpaar und liegt in der Oxidationsstufe +1 vor. *Bertrand* und *Kinjo* konnten auf diesem Gebiet schon beeindruckende Ergebnisse in Bezug auf die Reaktivität solcher Verbindungen gegenüber Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln,^[158,159] Brønsted-Säuren bzw. Lewis-Säuren,^[152,155] aber auch gegenüber diversen Übergangsmetallkomplexvorstufen vorstellen (vgl. Kapitel 1.6.3).^[155,159] Auch die – zu den isonitrilsubstituierten Bor(I)-verbindungen dieser Arbeit verwandte – Verbindung **LXVIII** von *Braunschweig*, reagiert mit Lewis-Säuren zu Adduktverbindungen, in welchen das Boratom bzw. eines der Stickstoffatome als Elektronenpaardonor fungiert.^[162] Folglich soll auch die monovalente Borverbindung **13** auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber verschiedenen Brønsted- und Lewis-Säuren, sowie unterschiedlichen Gruppe 6 Carbonylkomplexen getestet werden. Verbindung **13** wurde exemplarisch aufgrund des geringen sterischen Anspruches der Isonitrilliganden und dem einfachen synthetischen Zugang, als Modellverbindung ausgewählt.

2.3.1 Reaktivität gegenüber Brønsted-Säuren

Die Umsetzung von **13** mit Brønsted-Säuren (TfOH, HCl) führt in beiden Fällen zu einer Entfärbung der ursprünglich rotgefärbten Reaktionslösung. Dabei ist prinzipiell die Bildung von zwei verschiedenen Produkten, je eingesetzter Säure, denkbar. Neben der Möglichkeit das elektronenreiche Borzentrum zu protonieren (**43a**, **43b**), ist auch die Übertragung des Protons auf eines der Stickstoffatome (**44a**, **44b**) der Isonitrilliganden möglich (Schema 2.21).



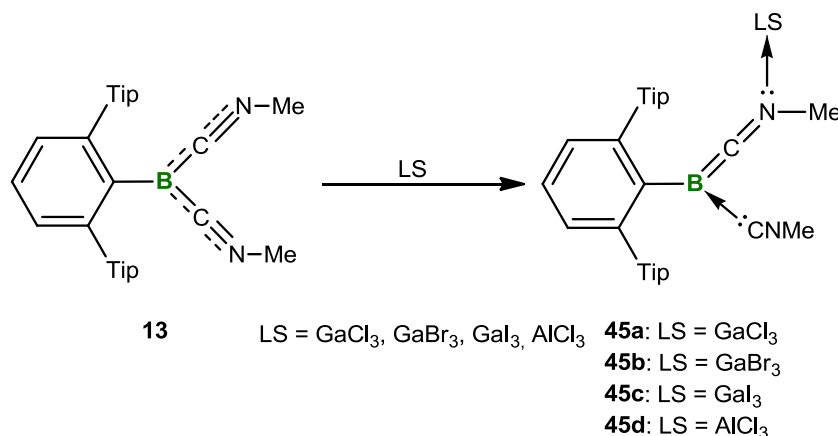
Schema 2.21 Umsetzung von **13** mit verschiedenen Brønsted-Säuren.

Bei Zugabe der Trifluormethansulfonsäure zu **13** ist nach beendeter Reaktion kein Signal im

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu detektieren und das ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine Zersetzung der Ausgangsverbindung **13**, weshalb dieser Ansatz verworfen wurde. Wird Verbindung **13** hingegen mit Hydrogenchlorid in Diethylether zur Reaktion gebracht, wird sowohl im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - als auch im ^{11}B -NMR-Spektrum lediglich ein breites Signal für eine neue borhaltige Verbindung bei $\delta = -29.9$ ppm gefunden, welches im Vergleich zu dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Eduktes zu hohem Feld verschoben ist. Eine Die entstandene Verbindung kann dabei nach Aufarbeitung als farbloser Feststoff in 54%iger Ausbeute erhalten werden. Auch die von *Kinjo* und *Bertrand* vorgestellten, zu **43a** bzw. **43b** analogen Verbindungen, zeigen im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gegenüber der Ausgangsverbindung eine ähnliche Resonanz bei hohem Feld ($\delta = -21.2$ ppm bzw. -21.8 ppm).^[152,155] Zusätzlich spricht eine solche Verschiebung für eine Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom und folglich für die Bildung von **43a**. Ferner wird im ^1H -NMR-Spektrum – neben den Signalen des Terphenylrestes und einer breiten Resonanz für die Methylgruppen – ein weiteres Signal bei $\delta = 14.97$ ppm für ein einzelnes Proton detektiert, welches vermutlich dem B–H-Proton des Boroniumkations zugeordnet werden kann. Zudem untermauert sowohl das berechnete $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal (**43a**: $\delta = -26.3$ ppm, **44a**: 7.8 ppm; B3LYP/6-311G*)^[203-209], als auch die im IR-Spektrum detektierte Bande bei $\nu = 2067$ cm^{-1} die Existenz einer B–H-Einheit gegenüber eines N–H-Fragments. Allerdings gelingt es, aufgrund der schlechten Kristallisationseigenschaften von **43a**, nicht, die Konnektivität von **43a** über Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu bestätigen.

2.3.2 Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren

Die Umsetzung von **13** mit verschiedenen Lewis-Säuren (LS) geht mit einer Verschiebung des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von $\delta = -18.8$ ppm zu tiefen Feld einher (GX₃: $\delta = -5.3$ ppm bis -7.1 ppm (X = Cl, Br, I), AlCl₃ $\delta = -4.2$ ppm) (Schema 2.22).

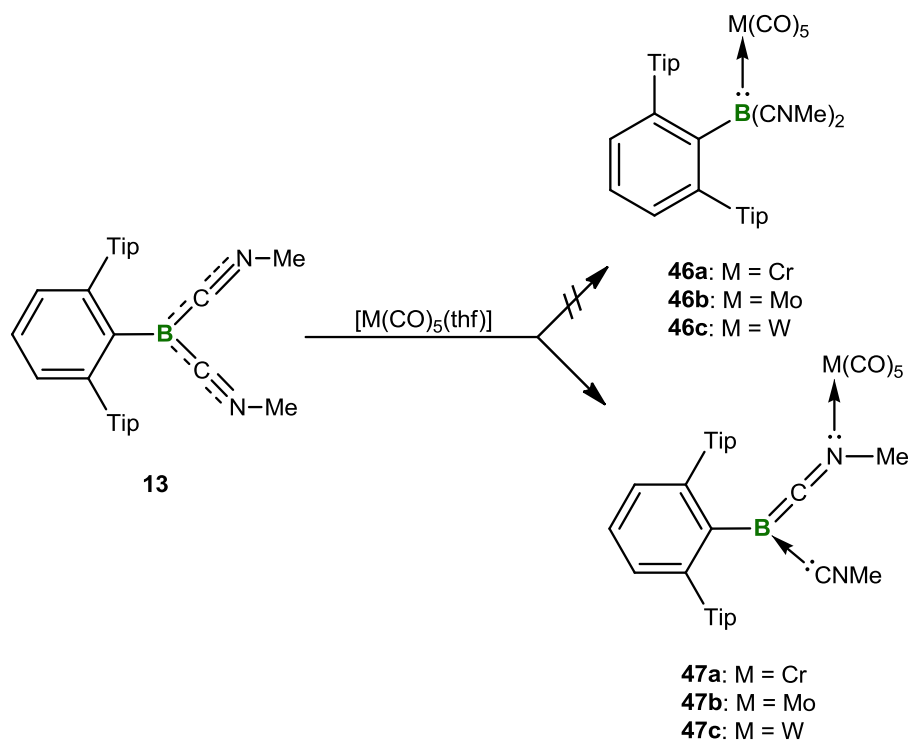


Schema 2.22 Umsetzung von **13** mit verschiedenen Lewis-Säuren.

Damit sprechen die Resonanzen gegen die von *Braunschweig* für diese Reaktion gefundene Koordination des Boratoms an das Metallzentrum der Lewis-Säure ($\delta = -27.1$ ppm bis $\delta = -32.2$ ppm) und für die Ausbildung einer dativen Bindung zwischen einem der Isonitrilstickstoffatome und der eingesetzten Lewis-Säure (**45a-d**).^[162] Verantwortlich hierfür ist einerseits der große sterische Anspruch am Borzentrum im Vergleich zur literaturbekannten Verbindung **LXVII**, andererseits wurde *bis dato* auch keine Koordination einer härteren Lewis-Säure wie AlCl_3 an das Borzentrum beobachtet, sondern ebenfalls eine Adduktbildung am ebenfalls härteren Stickstoffatom (**45d**).^[162] Aufgrund der guten Löslichkeit der entstandenen Verbindungen in gängigen organischen Lösungsmitteln (*n*-Pentan, Benzol, Toluol, Et_2O , THF) und der langsamen Zersetzung bei der Aufarbeitung, gelingt weder eine Bestimmung der Strukturen im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, noch eine Isolierung der Verbindungen in analysenreiner Form.

2.3.3 Reaktivität gegenüber Gruppe 6 Carbonylkomplexen

Wie in den Kapiteln 1.2-1.6 dargestellt, sind eine Vielzahl an verschiedenen Übergangsmetallborverbindungen beschrieben und unterschiedliche Synthesewege bekannt, allerdings wird der entsprechende Borligand – anders als beispielweise Phosphane oder NHCs – zumeist direkt am Metallzentrum erzeugt und ist in seiner freien Form nicht zugänglich. Zwar haben gerade die Arbeiten von *Yamashita* zu einem deutlichen Entwicklungssprung in der Chemie niedervalenter Borverbindungen geführt (vgl. Kapitel 1.4), jedoch ist die Synthese von Übergangsmetallborkomplexen nach wie vor hauptsächlich auf Salzeliminierungsreaktionen beschränkt.^[72,74,210] Daher bieten monovalente Borverbindungen des Typs R-BL_2 eine Möglichkeit, neuartige borhaltige Komplexe, ausgehend von neutralen Vorstufen darzustellen. Aus diesem Grund wird **13**, analog zur Reaktivität der Oxazolyriden-stabilisierten Bor(I)-verbindung von *Kinjo*^[155,156], mit $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) umgesetzt (Schema 2.23).



Schema 2.23 Umsetzung von **13** mit Gruppe 6 Carbonylkomplexen.

In allen drei Fällen wird nach beendeter Reaktion eine leichte Verschiebung des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals zu tiefen Feld, im Vergleich zu dem des Edukts (**13**: $\delta = -18.8$ ppm), gefunden ($\delta = -15.6$ ppm (M = Cr, Mo, W)). Zwar wird für die Bildung von **46a-c** die Koordinationszahl am Boratom erhöht, was im Allgemeinen eine Verschiebung der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz zu hohem Feld zur Folge hat, allerdings gibt das Boratom bei der Bildung von **46a-c** auch einen signifikanten Teil an Elektronendichte an das Metallfragment ab, was wiederum in einer Tieffeldverschiebung des Signals resultieren sollte. Daher ist eine präzise Aussage zu den etwaig gebildeten Reaktionsprodukten (**46** oder **47**) anhand der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten in diesem Fall nicht möglich. In den ^1H -NMR-Spektren werden dagegen jeweils zwei unterschiedliche Signale für die Methylgruppen der Isonitrilliganden gefunden, was für eine Koordination eines der Stickstoffatome an das Metallzentrum, sowie die Bildung der Boraketeniminkomplexe **47a-c** spricht. Nach Kristallisation kann **47a** in 41%iger Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden. Allerdings reagiert Verbindung **47a** in Lösung wieder zurück zu Verbindung **13**, was eine NMR-spektroskopische Charakterisierung erschwert. Ursache hierfür sind vermutlich aus dem Carbonylkomplex freigesetzte Kohlenmonoxidmoleküle, welche anschließend die Abspaltung des Borfragments initiieren. Gleichwohl sprechen die aus der Elementaranalyse erhaltenen Daten für das Vorliegen von Verbindung **47a** (**47a**: ber. C 70.49%, H 7.23%, N 3.65%; gef. C 70.12%, H 7.01%, N 3.94%).

Für **47b** und **47c** scheitert die Isolierung an der guten Löslichkeit der Produkte in gängigen organischen Lösungsmitteln (*n*-Pentan, Toluol, Et₂O, THF) oder an der Zersetzung bei der Aufarbeitung (besonders **47b**). Ungeachtet dessen ist es möglich, die Strukturen von **47a** und **47c** durch Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen – welche durch langsames Abdampfen einer *n*-Hexanlösung der jeweiligen Verbindung erhalten werden – aufzuklären (Abbildung 2.21). In beiden Fällen liegt das Boratom trigonal-planar koordiniert vor (Σ_B 360.0), wohingegen das Metallzentrum mit seinen Liganden einen Oktaeder bildet. Eines der Stickstoffatome (N2) verbleibt dabei in einer linearen Geometrie (**47a**: C8-N2-C9 176.3(2)°, **47c**: C8-N2-C9 177.2(2)°), während das Zweite (N1) durch die Koordination an das Metall eine Abwinkelung erfährt (**47a**: C6-N2-C7 116.5(2)°; **47c**: C6-N2-C7 118.2(2)°). Damit entsprechen die Struktur motive in guter Übereinstimmung denen von Verbindung **15**: einem basenstabilisierten Boraketeniminkomplex (vgl. Kapitel 2.2.1.1). Auch in den Bindungslängen unterscheiden sich die Verbindung **47a** und **47c** nur marginal. So ist auch in diesem Fall die M–C1-Bindung (**47a**: Cr–C1 1.851(3) Å; **47c**: W–C1 1.973(2) Å), infolge des schwächeren *trans*-Effekts des Stickstoffliganden, im Gegensatz zu den restlichen Carbonylabständen, verkürzt (**47a**: 1.903(3) Å–1.920(3) Å, **47c**: 2.028(2) Å–2.056(2) Å). Lediglich die Metall–Ligandabstände von **47c** unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Kovalenzradien von denen der Verbindungen **15** und **47a**.^[166]

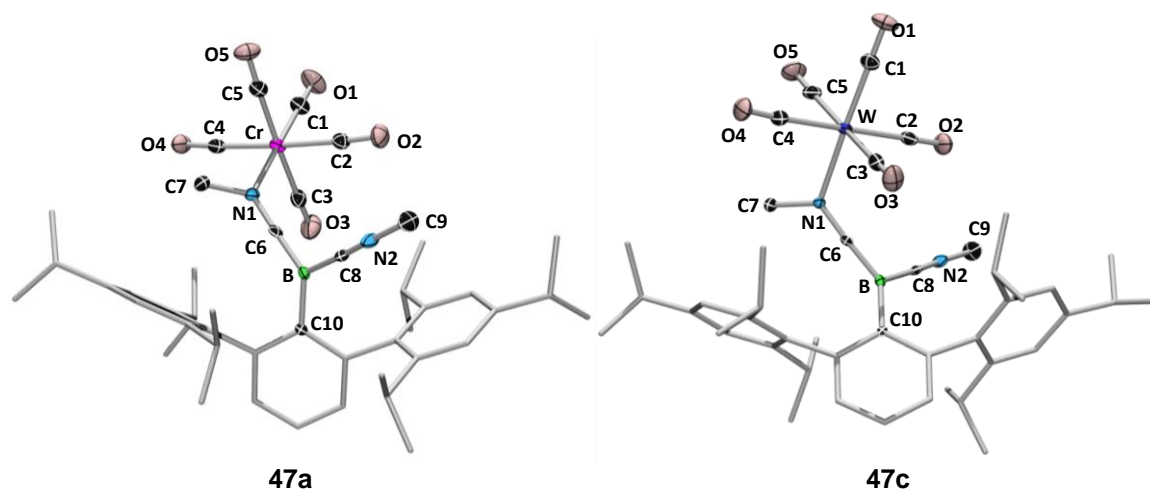
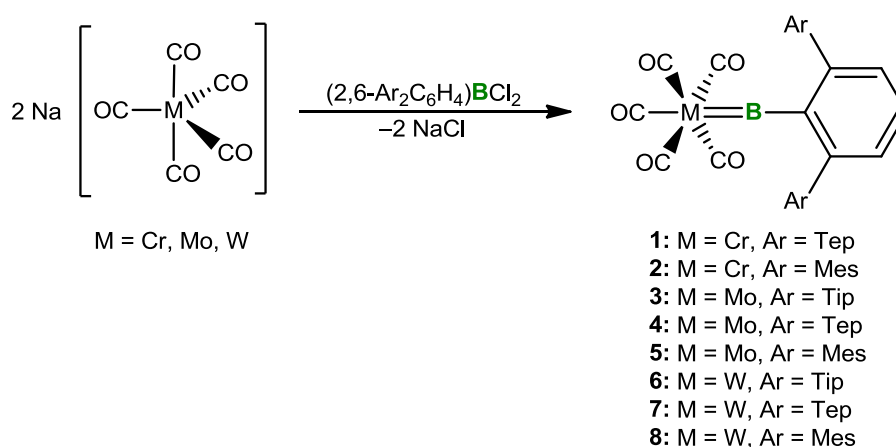


Abbildung 2.21 Molekülstrukturen von **47a** und **47c** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **47a**: B–C7 1.428(4), B–C8 1.539(4), B–C10 1.581(4), Cr–N1 2.174(2), Cr–C1 1.851(3), Cr–C2 1.912(3), Cr–C3 1.920(3), Cr–C4 1.907(3), Cr–C5 1.903(3), O1–C1 1.153(3), O2–C2 1.143(4), O3–C3 1.136(4), O4–C4 1.141(3), O5–C5 1.145(4), N1–C6 1.499(3), N1–C7 1.240(3), N2–C8 1.147(3), N2–C9 1.434(3), N1–C7–B 178.1(2), C6–N1–C6 116.5(2), N2–C8–B 177.3(3), C8–N2–C9 176.3(3), Σ_B 360.0. **47c**: B–C7 1.427(3), B–C8 1.529(3), B–C10 1.579(3), W–N1 2.276(2), W–C1 1.973(2), W–C2 2.056(2), W–C3 2.052(2), W–C4 2.028(2), W–C5 2.041(2), O1–C1 1.153(3), O2–C2 1.140(4), O3–C3 1.138(3), O4–C4 1.145(3), O5–C5 1.140(3), N1–C6 1.246(2), N1–C7 1.492(3), N2–C8 1.144(3), N2–C9 1.427(3), N1–C7–B 176.8(2), C6–N1–C7 118.2(2), N2–C8–B 177.2(3), C8–N2–C9 175.8(3), Σ_B 360.0.

3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Gruppe 6 Borylenkomplexe vom Typ $[\text{CO}_5\text{M}=\text{B}(\text{Ar}_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ ($\text{M} = \text{Cr}$: $\text{Ar} = \text{Tep}$ (**1**), Mes (**2**); $\text{M} = \text{Mo}$: $\text{Ar} = \text{Tip}$ (**3**), Tep (**4**), Mes (**5**); $\text{M} = \text{W}$: $\text{Ar} = \text{Tip}$ (**6**), Tep (**7**), Mes (**8**)) dargestellt (Schema 3.1). Dabei wurde die Stabilität dieser Komplexe über den sterischen Anspruch des Terphenylsubstituenten am Bor erreicht und die erhaltenen Komplexe zeigen aufgrund der fehlenden elektronischen Absättigung des Boratoms zu tiefen Feld verschobenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale bei $\delta \sim 150$ ppm. Ferner konnten alle Chrom-(**1**, **2**) wie auch Wolframvertreter (**6-8**) und die Molybdänverbindung **3** durch NMR- und IR-Spektroskopie, sowie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert werden. Generell konnte eine geringere Stabilität der Molybdänkomplexe gegenüber den Chrom- und Wolframvertretern festgestellt werden. Daher scheiterte die Isolierung und vollständige Charakterisierung Molybdänverbindungen **4** und **5** mit sterisch weniger anspruchsvolleren Resten am Boratom. Die Bor–Metall-Bindungslängen unterscheidet sich in den jeweiligen Komplextypen nur marginal und liegen im typischen Bereich von Bor–Metall-Doppelbindungen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (Tabelle 3.1).

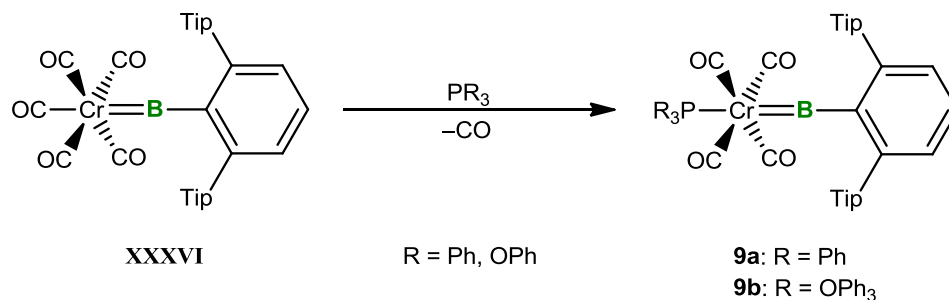


Schema 3.1 Darstellung von Terphenyl-substituierten, terminalen Borylenkomplexen

Tabelle 3.1 B–M-Bindungslängen der Gruppe 6 Borylenkomplexe **1-9**.

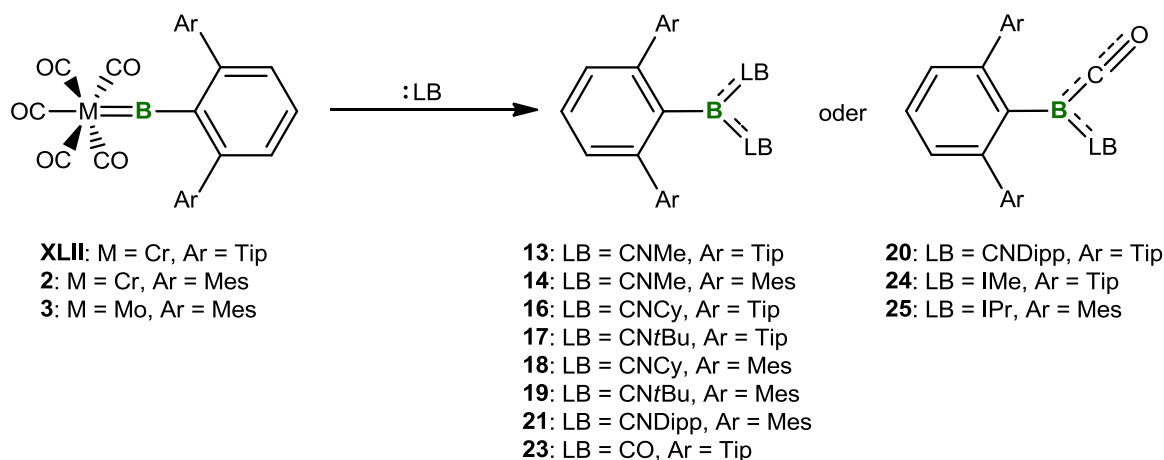
Borylenkomplex	M=B [Å]
1	1.915(3)
2	1.913(2)
3	2.063(2)
4	2.062(4)
5	2.057(2)
7	2.078(5)
8	2.06(1)

Zudem gelang durch Umsetzung des Chromborylenkomplexes **XLII** mit Phosphanen (PR_3 , $\text{R} = \text{Ph}$, OPh) der Austausch des durch den starken *trans*-Effektes des Borylens labilisierten Carbonylliganden (Schema 3.2). Die dabei entstehenden Phosphan-Borylenkomplexe **9a** und **9b** weisen, aufgrund der schlechteren π -Akzeptorfähigkeit des Phosphans gegenüber Carbonylen, kleinere B–Cr-Abstände (**9a**: 1.862(3) Å, **9b**: 1.877(2) Å) auf.



Schema 3.2 Synthese der terminalen Arylborylenkomplexe **9a** und **9b**.

Des Weiteren wurde die Reaktivität der erhaltenen Borylenkomplexe untersucht. Dabei stand besonders ihr Reaktionsverhalten gegenüber verschiedenen Donorliganden, wie Isonitrilen, Kohlenstoffmonoxid und unterschiedlichen Carbenen (NHCs, CAAC^{Me}) im Vordergrund (Schema 3.3).

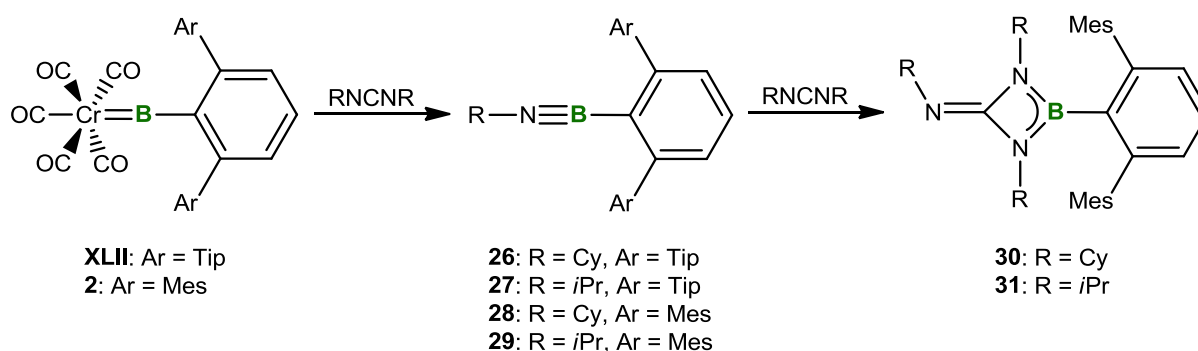


Schema 3.3 Reaktivität der terminalen Borylenkomplexe **XLII**, **2** und **3** gegenüber verschiedenen Donorliganden.

Für den Einsatz von Isonitrilen, Kohlenstoffmonoxid und einiger Carbene konnte eine Abspaltung des Borylenfragment vom Metallzentrum und die Bildung dreifach-koordinierter, monovalenter Borverbindungen beobachtet werden. In Abhängigkeit des sterischen Anspruchs des eingesetzten Donorliganden bzw. Borylenkomplexes entstanden entweder symmetrisch koordinierte Verbindungen (**13**, **14**, **16**, **17**, **18**, **19**, **21**, **23**), oder unsymmetrische Vertreter, in welchen zwei unterschiedliche Lewis-Basen an das Borzentrum gebunden sind (**20**, **24**, **25**). Im Zuge der Synthese von **14** wurde zudem ein basenstabilisierter Boraketeniminkomplex als Zwischenstufe der Reaktion identifiziert. Das Boratom trägt in

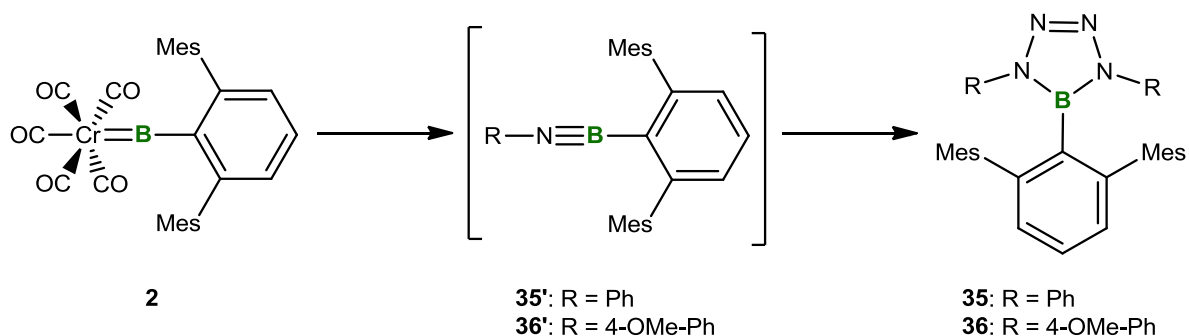
diesen Verbindungen formal ein freies Elektronenpaar und liegt daher – im Gegensatz zu klassischen Boranen – in der Oxidationsstufe +1 vor. Dies spiegelt sich sowohl in den deutlich zu hohem Feld verschobenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen ($\delta = -17.0$ ppm bis -32.2 ppm) als auch in den Bor–Ligand-Abständen in den Festkörperstrukturen wider. Diese legen eine ausgeprägte π -Rückbindung des Borylens in die Ligandenorbitale nahe und unterstreichen den monovalenten Charakter dieser Verbindungsklasse. Dieser Umstand wurde ferner durch quantenchemische Rechnungen bestätigt.

Bei der Verwendung von sterisch anspruchsvolleren NHCs, CAAC^{Me} und unterschiedlichen Stickstoffbasen konnte entweder keine Reaktion festgestellt, oder die entstandene borhaltige Verbindung nicht isoliert werden.



Schema 3.4 Umsetzung von **XLII** und **2** mit N,N' -Carbodiimiden.

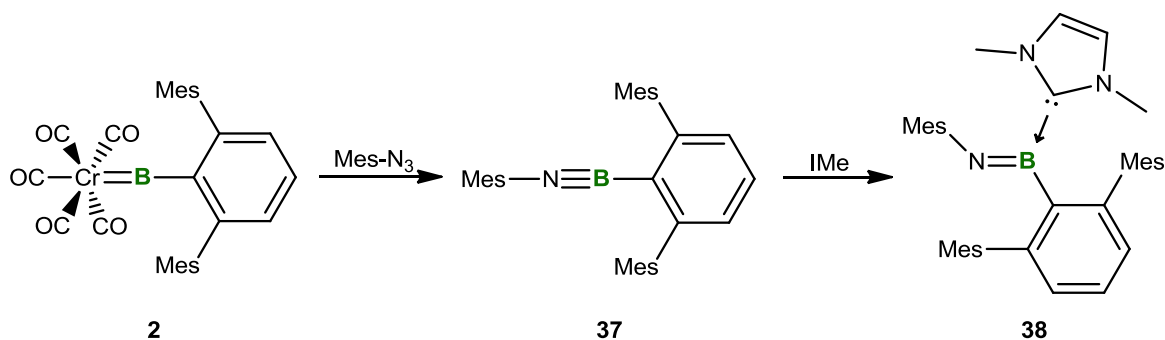
Der Umsatz der Borylenkomplexe **XLII** und **2** mit N,N' -Carbodiimiden lieferte die Iminoborane **26-29**, wobei lediglich **27** isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Des Weiteren stellt **27** das erste Metatheseprodukt einer Reaktion eines terminalen Borylenkomplexes dar, bei dem die reaktive $\text{B}_{\text{sp}}\text{E}_{\text{sp}}$ -hybridisierte Spezies aus der formalen Reaktion eines Nitrens ($::\text{N}-\text{R}$) mit einem Borylen ($:\text{B}-\text{R}$) erhalten werden konnte. Bei der Kombination des Komplexes **2** mit N,N' -Carbodiimiden wurden die Iminoborane **28** und **29** zwar NMR-spektroskopisch beobachtet, allerdings konnten die Cycloadditionsprodukte **30** und **31** ebenfalls in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden. Die Reaktion konnte durch Zugabe eines weiteren Äquivalents N,N' -Carbodiimid vervollständigt und das Diazaboraehtidin **30** erhalten werden. Ferner wurden DFT-Rechnungen bezüglich des Mechanismus der Bildung von **27** und der bevorzugten Bildung von **30** gegenüber weiteren, denkbaren Metatheseprodukte angefertigt.



Schema 3.5 Umsetzung von **2** mit Aziden.

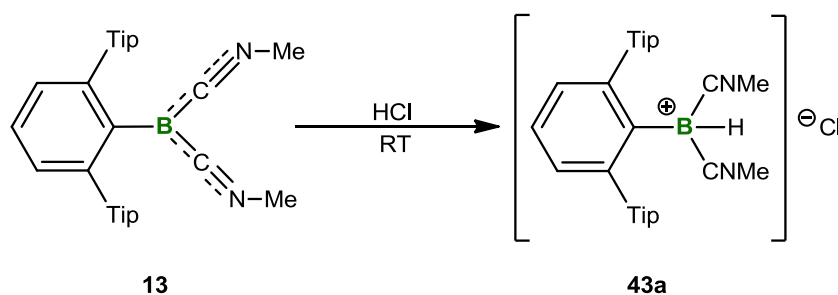
Darüber hinaus wurde das Reaktionsverhalten von **XLII** und **2** gegenüber Aziden untersucht. Dabei entstehen bevorzugt Tetraazaborole (**35**, **36**), welche aus einer [2+3]-Cycloaddition eines intermediär gebildeten Iminoborans (**35'**, **36'**) – das NMR-spektroskopisch nicht detektiert werden konnte – mit einem weiteren Äquivalent Azid hervorgehen (Schema 3.5).

Einzig bei der Umsetzung von **2** mit Mesitylazid wurde im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal gefunden, welches dem eines Iminoborans entspricht (**37**: $\delta = 11.2$ ppm). Allerdings waren alle Versuche, diese Verbindung zu isolieren erfolglos, stattdessen konnte ein indirekter Hinweis auf das Iminoboran durch eine Adduktbildung (**38**: $\delta = 22.3$ ppm) mit einem NHC erbracht werden (Schema 3.6).



Schema 3.6 Umsetzung von **2** mit Mesitylazid.

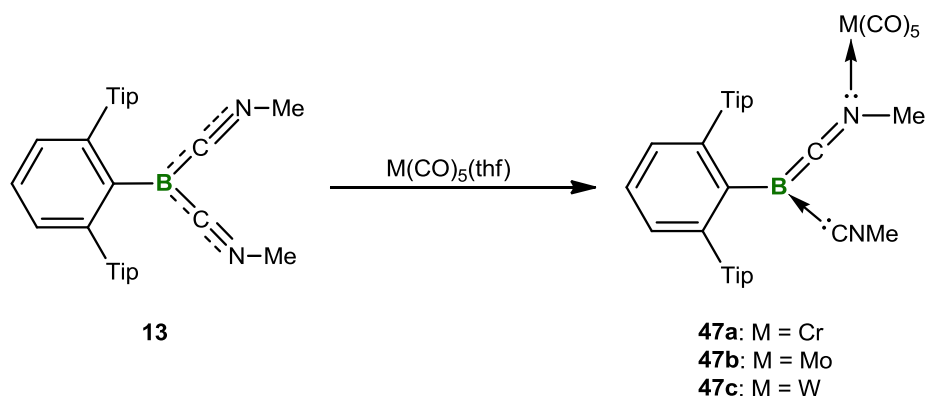
Versuche, die Komplexe **XLII** und **2** als Borylenquelle für die Synthese neuartiger Borylenkomplexe in Transferreaktionen zu verwenden, blieben ohne Erfolg. Jedoch konnte die Übertragung des Borylenfragments und die Bildung eines Borirens bei der Umsetzung von **2** mit Phenylacetylen beobachtet werden.



Schema 3.7 Umsetzung von **13** mit einer Brønsted-Säure.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden Reaktivitätsstudien zu der monovalenten Borverbindung **13** angestellt. Dabei wurde das Verhalten dieser Verbindung gegenüber verschiedenen Brønsted- und Lewis-Säuren, sowie die Reaktivität von **13** gegenüber Gruppe 6 Carbonylkomplexen untersucht. Bei der Umsetzung von **13** mit einer geeigneten Brønstedsäure wird vermutlich das erwartete Boroniumion **43a** gebildet, was das Vorliegen eines elektronenreichen Borzentrums in dieser Verbindung bestätigen würde (Schema 3.7). Dies wurde sowohl durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen als auch durch DFT-Rechnungen unterstützt. Der strukturelle Nachweis dieser Verbindung noch aus.

Eine andere Produktbildung wurde hingegen bei der Reaktion von **13** mit diversen Lewis-Säuren festgestellt. Hier deuteten die NMR-spektroskopischen Daten ausschließlich auf eine Koordination eines der Stickstoffatome der Isonitrilliganden an die entsprechende Säure hin, was wahrscheinlich auf den großen sterischen Anspruch des borgebundenen Terphenylsubstituenten zurückzuführen ist. Jedoch scheiterte eine Isolierung der jeweiligen Zielverbindung.

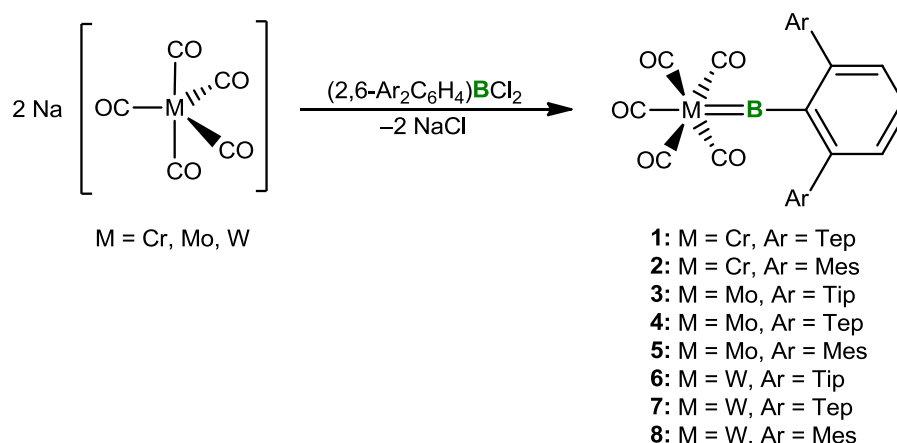


Schema 3.8 Umsetzung von **13** mit Gruppe 6 Carbonylkomplexen.

Ein grundsätzlich ähnliches Reaktionsverhalten konnte auch bei der Umsetzung von **13** mit Gruppe 6 Carbonylkomplexen beobachtet werden. Die Koordination erfolgt hier ebenfalls nicht über das Borzentrum, sondern von einem der Stickstoffatome, wodurch basenstabilisierte Boraketeniminkomplexe entstehen (Schema 3.8). Der Chromvertreter konnte vollständig charakterisiert werden, wohingegen der Molybdän- bzw. Wolframkomplex NMR-spektroskopisch bzw. röntgenkristallographisch nachgewiesen werden konnte.

4 Summary

Within the scope of this work a variety of group 6 borylene complexes of the type $[(OC)_5M=B(2-6-Ar_2C_6H_3)]$ ($M = Cr$: $Ar = Tep$ (**1**), Mes (**2**); $M = Mo$: $Ar = Tip$ (**3**), Tep (**4**), Mes (**5**); $M = W$: $Ar = Tip$ (**6**), Tep (**7**), Mes (**8**)) were synthesized (Scheme 3.1). The stability of these complexes was achieved by the use of bulky terphenyl groups at boron. Because of the electron deficiency at boron, these complexes show downfield-shifted $^{11}B\{^1H\}$ NMR signals at around $\delta \sim 150$ ppm. Furthermore, all chromium (**1**, **2**) and tungsten complexes (**6**–**8**), as well as the molybdenum compound **8**, were fully characterized by NMR and IR spectroscopy as well as single-crystal X-ray crystallography and elemental analysis. In general, the molybdenum complexes show lower stability than the chromium and tungsten compounds. Therefore, isolation and characterization of the molybdenum complexes **4** and **5**, bearing a smaller substituent at boron, was not successful. The boron–metal bond distances do not differ much for the different types of complexes and are in the typical range of B–M double bonds. ($M = Cr, Mo, W$) (Table 3.1).



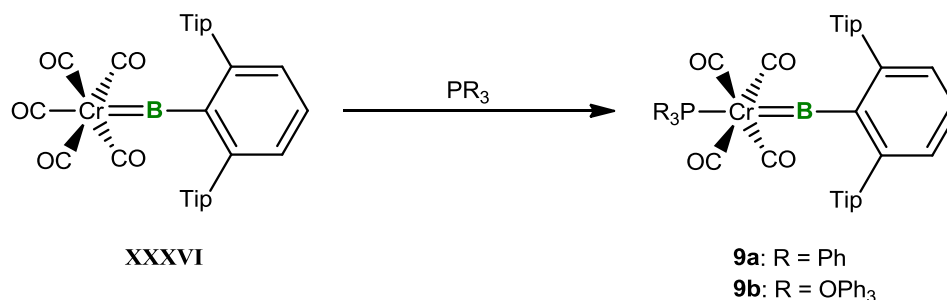
Scheme 3.1 Synthesis of terphenyl-substituted, terminal borylene complexes.

Table 3.1 B–M bond lengths of group 6 borylene complexes **1–9**.

borylene complex	M–B [Å]
1	1.915(3)
2	1.913(2)
3	2.063(2)
4	2.062(4)
5	2.057(2)
7	2.078(5)
8	2.06(1)

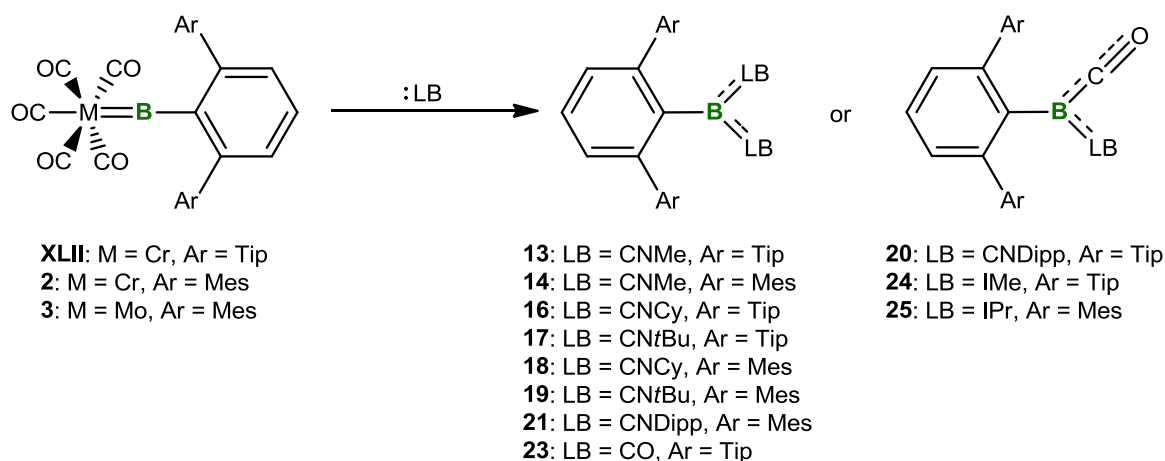
Additionally, the carbonyl ligand of the chromium complex **XLII**, which is labialized due to the strong *trans* effect of the borylene, was replaced by phosphines (PR_3 , $R = Ph, OPh$) (Scheme 3.2). The resulting phosphine-borylene complexes **9a** and **9b** show smaller B–Cr

distances (**9a**: 1.862(3) Å, **9b**: 1.877(2) Å) due to the lower π -acceptor capability of phosphines compared to carbonyls.



Scheme 3.2 Synthesis of the terminal arylborylene complexes **9a** and **9b**.

The reactivity of the borylene complexes was also studied. In particular, their behavior towards different donor ligands such as *is*onitriles, carbon monoxide and various carbenes (NHCs, CAAC^{Me}) was investigated (Scheme 3.3).

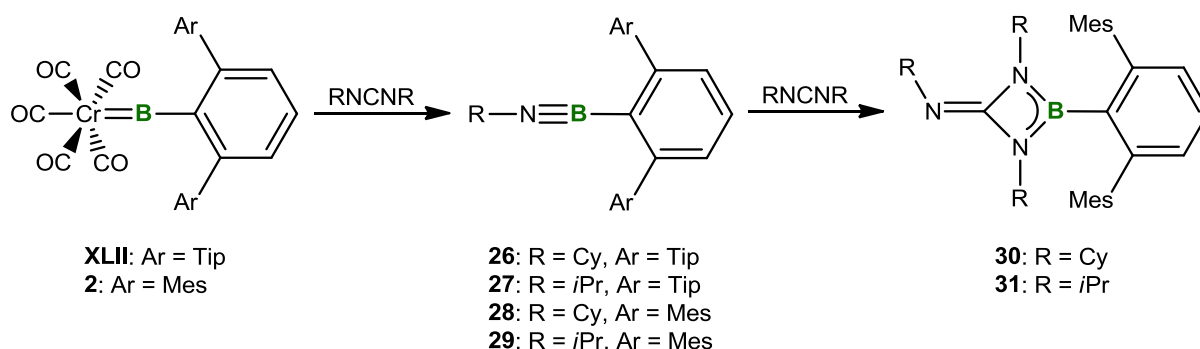


Scheme 3.3 Reactivity of the borylene complexes **XLII**, **2** and **3** towards various donor ligands.

Reaction of *is*onitriles, carbon monoxide and certain carbenes led to liberation of the borylene fragment from the metal center and the formation of tricoordinate monovalent boron species. Depending on the steric bulk of the donor ligand or borylene complex, either symmetrically (**13**, **14**, **16**, **17**, **18**, **19**, **21**, **23**) or unsymmetrically substituted compounds (**20**, **24**, **25**) were obtained, in which the boron center is bound to two different Lewis bases. The boron atom in these compounds formally bears a lone pair and therefore has – in contrast to conventional boranes – an oxidation state of +1. This is both reflected by the highfield NMR shifts ($\delta = -17.0$ ppm to -32.2 ppm) and the boron–ligand distances in the solid-state structures. This reveals strong π backbonding of the borylene into the orbitals of the ligands and underlines the monovalent character of these types of compounds. These results were supported by quantum chemical calculations.

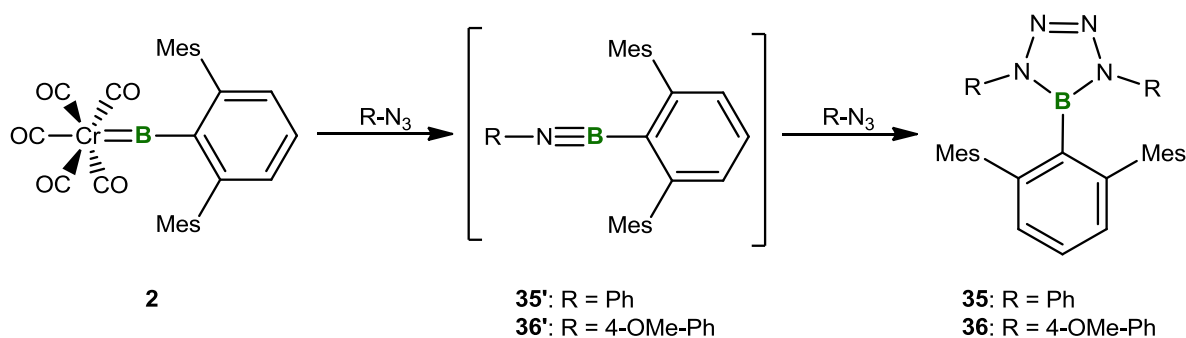
Attempts using sterically more demanding NHCs, CAAC^{Me}, or different nitrogen bases, to liberate the borylene fragment failed. Either no reaction was observed or the boron-containing

compound could not be isolated.



Scheme 3.4 Reaction of **XLII** and **2** with N,N' -carbodiimides.

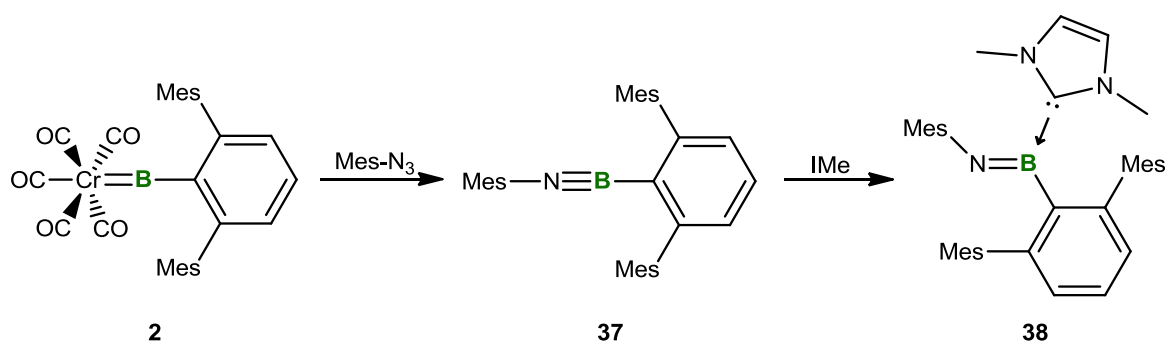
Reaction of the borylene complexes **XLII** and **2** with N,N' -carbodiimides yielded the iminoboranes **26–29**, from which only **27** could be isolated and fully characterized. Moreover, **27** represents the first product of a metathesis reaction of a borylene complex where the reactive $B_{sp}E_{sp}$ -hybridized species of the formal reaction of a nitrene ($::N-R$) with a borylene ($:B-R$) was obtained. After combination of **2** with N,N' -carbodiimides, the iminoboranes **28** and **29** and the cycloaddition products **30** and **31** were observed by NMR spectroscopy in a 1:1 ratio. By adding another equivalent of the N,N' -carbodiimides, the reaction was completed and the diazaboraehtidine **30** was isolated. In addition, DFT calculations were carried out concerning the mechanism of the formation of **27** and the preferred formation of **30** over further plausible metathesis products.



Scheme 3.5 Reaction of **2** with azides.

Furthermore, the reactivity of **XLII** and **2** towards azides was studied. In the case of the borylene complex **2**, tetraazaboroles (**35**, **36**) were formed, which are the products of a [2+3] cycloaddition of an intermediate iminoborane (**35'**, **36'**) with another equivalent of azide (Scheme 3.5).

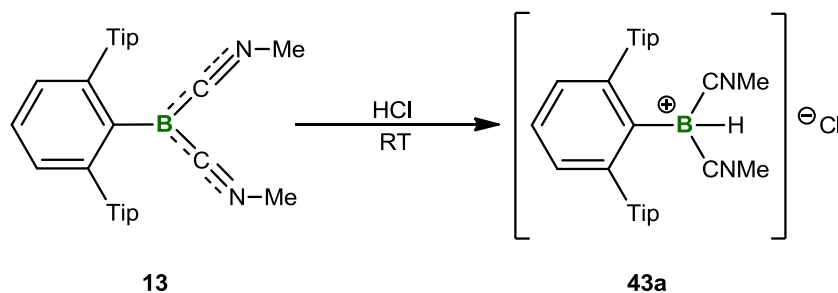
Only the reaction of **2** with mesityl azide provided a signal in the $^{11}B\{^1H\}$ NMR spectrum consistent with the presence of an iminoborane (**37**: $\delta = 11.2$ ppm). All attempts to isolate this compound failed but an indirect proof for the iminoborane could be obtained by forming an adduct (**38**: $\delta = 22.3$ ppm) via reaction with an NHC (Scheme 3.6).



Scheme 3.6 Reaction of **2** with mesityl azide.

Attempts to use the borylene complexes **XLII** and **2** as a source for the synthesis of new borylene complexes in transfer reactions were not successful. However, transfer of the borylene moiety and the formation of a borirene could be observed by reaction of **2** with phenyl acetylene.

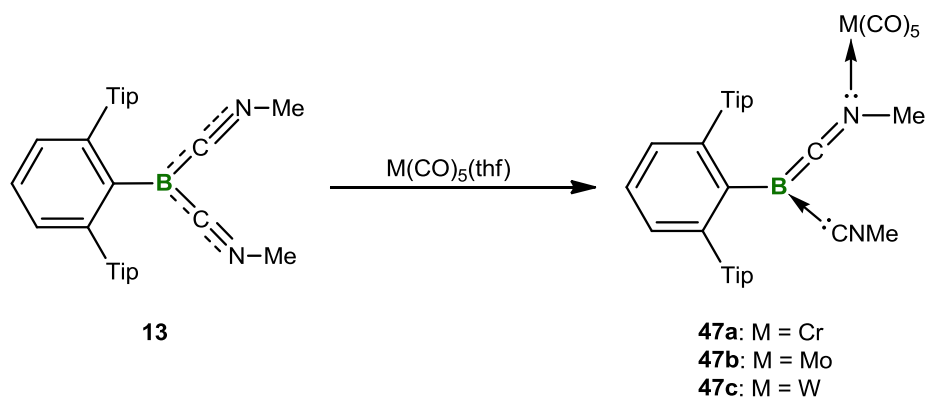
In the last part of this work, reactivity studies were carried out on the monovalent boron compound **13**. Within these studies the compound was reacted with various Brønsted and Lewis acids, as well as group 6 carbonyl complexes. The reaction with an appropriate Brønsted acid presumably led to the formation of the boronium ion **43a**, which would indicate the presence of an electron rich boron center in the precursor (Scheme 3.7). This was furthermore supported by IR and NMR spectroscopy as well as DFT calculations. However, single crystals suitable for X-ray analysis could not be obtained.



Scheme 3.7 Reaction **13** with a Brønsted acid.

The formation of other products was observed when **13** was reacted with Lewis acids. In this case, NMR data indicated a coordination between one of the nitrogens of the isonitrile ligands and the corresponding acid, which can be attributed to the steric bulk of the boron-bound terphenyl substituent. An isolation of the desired target compound was not successful.

A nearly identical reaction pattern was observed from the reaction of **13** with group 6 carbonyl complexes. The nitrogen atom rather than the boron atom coordinates to the metal, which results in the formation of base-stabilized boraketimine complexes (Scheme 3.8). The chromium compound could be fully characterized, whereas the molybdenum and tungsten complexes were identified by NMR spectroscopy or X-ray diffraction, respectively.



Scheme 3.8 Reaction of **13** with group 6 carbonyl complexes.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeit- und Messtechnik

5.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Synthesen wurden in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argonatmosphäre (Reinheitsgrad 5.0) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter einer trockenen Argonatmosphäre über Molekularsieb (3 Å oder 4 Å) aufbewahrt. Es wurden gängige Schlenk- und Gloveboxtechniken angewandt. Die eingesetzten, kommerziell erhältlichen Chemikalien besaßen p.a.-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Bestrahlungsexperimente wurden mit einer 500 W Quecksilber-Xenon-Lampe Thermo der Firma Oriol mit IR-Filter durchgeführt.

5.1.2 Messtechnik

NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 400 (^1H : 400.1 MHz, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: 128.4 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 162.0 MHz) und einem Bruker Avance 500 (^1H : 500.1 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 125.8 MHz, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: 160.4 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 202.5 MHz) Gerät gemessen. Die erhaltenen Angaben der chemischen Verschiebung δ in ppm beziehen sich auf TMS für ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Messungen, auf $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$ für $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen und auf 85%ige H_3PO_4 als externen Standard. Als Standard der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren diente das Restprotonensignal des Lösungsmittels (^1H) bzw. das Lösungsmittelsignal selbst ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Falls nicht anders angegeben, wurden alle Messungen bei Raumtemperatur, in Lösung und unter ^1H -Breitbandentkopplung durchgeführt. Alle angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben.

IR-Spektren wurden an einem Jasco FT/IR-6200 Gerät aufgenommen. Die Substanzen wurden, falls nicht anders angegeben, als Feststoffe auf einem ATR-Probenkopf in einer Glovebox gemessen.

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

Die Kristalldaten wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines *Bruker D8-*

QUEST Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden durch Verwendung direkter Methoden gelöst, durch die „*full-matrix-least squares on F²*“-Methode mit dem *ShelX-Software-Paket* verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt.^[211] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder wenn möglich direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt. Die Messungen sowie die Auswertung der erhaltenen Datensätze der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen dieser Arbeit wurden von *Dr. T. Kupfer, Dr. M. Schäfer, Dr. F. Hupp, Dr. T. Dellermann, M.Sc. V. Paprocki, M.Sc. L. Winner, M.Sc. A. Deißberger, M.Sc. J. Schuster, M.Sc. J. Böhnke* und *M.Sc. J. Müssig* durchgeführt.

5.2 Synthese und Charakterisierung

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

$[(\text{NMe}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und $[(\text{NMe}_3)\text{Mo}(\text{Cr})_5]$,^[212] $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_5]$ (M = Cr, Mo, W),^[212] 2,6-Dichlor-1-Iodobenzol,^[213] 2,4,6-Triethylphenylbromid,^[214] Phenylazid und Mesitylazid,^[215] Methylisonitril.^[216]

Folgende Verbindungen wurden von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

$[(\text{NMe}_3)\text{W}(\text{CO})_5]$, 2.7 M etherische HCl, $\text{P}(\text{OPh})_3$, 2,6-Diisopropylphenylisonitril, IMe, IMes, IDipp, CAAC^{Me} .

Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben und wie erhalten eingesetzt:

$\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, PPh_3 , *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid, *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, Cyclohexylisonitril, *tert*-Butylisonitril.

5.2.1 Darstellung von terminalen Borylenkomplexen der Gruppe 6

$[(2,6\text{-Tep}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}=\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**1**):

Zu einer Lösung aus $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (779 mg, 3.10 mmol) in Benzol (20 mL) wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ $(2,6\text{-Tep}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{BCl}_2$ (1.00 g, 2.22 mmol) zugegeben und 1 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert. Die erhaltene Lösung wird auf ca. 2 mL eingeeengt und 20 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, um **1** in 36%iger Ausbeute (295 mg, 455 μmol) als gelben, kristallinen Feststoff zu erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.17$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 12H, CH_3), 1.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 6H, CH_3), 2.55-2.57 (m, 8H, CH_2), 2.74-2.75 (m, 4H, CH_2), 6.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, CH_{ar}), 7.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, CH_{ar}), 7.07 (s, 4H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 15.56$ (4C, CH_3), 16.07 (2C, CH_3), 27.92 (4C, CH_2), 29.37 (2C, CH_2), 126.32 (CH_{ar}), 129.54 (CH_{ar}), 132.61 (CH_{ar}), 136.32 ($\text{C}_{q,ar}$), 142.57 ($\text{C}_{q,ar}$), 144.90 ($\text{C}_{q,ar}$), 148.30 ($\text{C}_{q,ar}$), 213.53 (CO), 214.11 (CO)ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 148$ (br.) ppm.

IR (Feststoff): $\nu = 1941, 1996, 2063\text{ cm}^{-1}$

EA $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{BCrO}_5$ (600.45 g/mol):	ber.	C 70.01	H 6.21
	gef.	C 70.17	H 6.35

[(2,6-Mes₂C₆H₃)B=Cr(CO)₅] (**2**):

Zu einer Lösung von Na₂[Cr(CO)₅] (422 mg, 1.77 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (5 mL) wird bei –30 °C eine Lösung von (2,6-Mes₂C₆H₃)BCl₂ (500 mg, 1.27 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (10 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf RT erwärmt. Anschließend wird für weitere 30 min bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert, die erhaltene Lösung im Vakuum eingengt (ca. 5 mL) und 20 h bei –30 °C gelagert, um **2** in 37%iger Ausbeute (240 mg, 465 μmol) als gelben, kristallinen Feststoff zu erhalten.

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 2.20 (s, 12H, CH₃), 2.24 (s, 6H, CH₃), 6.67 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), (s, 4H, CH_{ar}), (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 21.24 (2C, CH₃), 21.34 (4C, CH₃), 128.48 (CH_{ar}), 129.23 (CH_{ar}), 134.01 (CH_{ar}), 136.40 (C_{q,ar}), 137.29 (C_{q,ar}), 137.76 (C_{q,ar}), 149.43 (C_{q,ar}), 213.49 (CO), 213.91 (CO) ppm.

¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 147 (br.) ppm.

IR (Feststoff): ν = 1923, 2002, 2064 cm⁻¹.

EA C ₂₉ H ₂₅ BO ₅ Cr (516.32 g/mol):	ber.	C 67.46	H 4.88
	gef.	C 67.46	H 4.97

[(2,6-Tip₂C₆H₃)B=Mo(CO)₅] (**3**):

Zu einer Lösung aus Na₂[Mo(CO)₅] (748 mg, 2.65 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (5 mL) wird bei –30 °C eine Lösung aus (2,6-Tip₂C₆H₃)BCl₂ (1.30 g, 2.31 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (15 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wird für weitere 60 min bei RT gerührt und danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert, die erhaltene Lösung im Vakuum eingengt (ca. 5 mL) und anschließend 2 d bei –30 °C gelagert. Die überstehende Lösung wird vom entstandenen Feststoff abgetrennt. Der Feststoff wird in *n*-Hexan (2 mL) aufgenommen und die erhaltene Lösung 1 d bei –30 °C gelagert, um **3** als gelben, kristallinen Feststoff in 26%iger Ausbeute (436 mg, 597 μmol) zu erhalten.

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.10 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH₃), 1.31 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH₃), 1.54 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH₃), 2.90 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH, *i*Pr), 3.06 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4H, CH, *i*Pr), 6.86 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 6.96 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.26 (s, 4H, CH_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 23.75$ (4C, CH_3), 24.27 (4C, CH_3), 25.35 (4C, CH_3), 31.40 (4C, CH, *iPr*), 35.04 (2C, CH, *iPr*), 121.64 (CH_{ar}), 130.41 (CH_{ar}), 131.81 (CH_{ar}), 135.71 ($\text{C}_{q,ar}$), 147.00 ($\text{C}_{q,ar}$), 147.51 ($\text{C}_{q,ar}$), 149.63 ($\text{C}_{q,ar}$), 202.84 (CO), 204.29 (CO) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 155$ (br.) ppm.

IR (Feststoff): $\nu = 1952, 2013, 2077 \text{ cm}^{-1}$.

EA $\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{BO}_5\text{Mo}$ (730.27 g/mol):	ber.	C 67.59	H 6.78
	gef.	C 67.38	H 6.70

[(2,6-Tip₂C₆H₃)B=W(CO)₅] (**6**):

Zu einer Lösung aus $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ (514 mg, 1.39 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (5 mL) wird bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung aus (2,6-Tip₂C₆H₃)BCl₂ (500 mg, 1.27 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (15 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch 60 min bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert, die erhaltene Lösung im Vakuum eingengt (ca. 5 mL) und anschließend 1 d bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, um **6** als gelben, kristallinen Feststoff in 36%iger Ausbeute (295 mg, 455 μmol) zu erhalten.

^1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.10$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 1.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 2.88 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 2H, CH, *iPr*), 3.02 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, 4H, CH, *iPr*), 6.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, CH_{ar}), 6.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, CH_{ar}), 7.26 (s, 4H, CH_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 23.80$ (4C, CH_3), 24.26 (4C, CH_3), 25.30 (4C, CH_3), 31.42 (4C, CH, *iPr*), 35.04 (2C, CH, *iPr*), 121.66 (CH_{ar}), 130.43 (CH_{ar}), 131.97 (CH_{ar}), 135.53 ($\text{C}_{q,ar}$), 146.93 ($\text{C}_{q,ar}$), 147.75 ($\text{C}_{q,ar}$), 149.66 ($\text{C}_{q,ar}$), 193.24 (CO), 195.26 (CO) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 145$ (br.) ppm.

IR (Feststoff): $\nu = 1949, 1997, 2078 \text{ cm}^{-1}$.

EA $\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{BO}_5\text{W}$ (816.49 g/mol):	ber.	C 60.19	H 6.00
	gef.	C 60.31	H 6.05

[(Tep₂C₆H₃)B=W(CO)₅] (**7**):

Zu einer Lösung aus Na₂W(CO)₅ (1.19 mg, 3.10 mmol) in Benzol (20 mL) wird bei –30 °C (2,6-Tep₂C₆H₃)BCl₂ (1.00 g, 2.22 mmol) zugegeben und 1 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert. Die erhaltene Lösung wird auf ca. 2 mL eingeeengt und 20 h bei –30 °C gelagert, um **7** in 22%iger Ausbeute (352 mg, 480 μmol) als gelben, kristallinen Feststoff zu erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.18 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 12H, CH₃), 1.24 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 6H, CH₃), 2.54-2.65 (m, 8H, CH₂), 2.64-2.72 (m, 4H, CH₂), 6.83 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.05-7.09 (m, 5H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 24.05 (CH₃), 24.10 (CH₃), 24.43 (CH₃), 26.42 (CH), 30.85 (CH), 34.51 (CH), 120.50 (CH_{ar}), 127.33 (CH_{ar}), 129.74 (CH_{ar}), 137.57 (C_{q,ar}), 146.52 (C_{q,ar}), 148.45 (C_{q,ar}), 148.85 (C_{q,ar}) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 145 (br.) ppm.

IR (Feststoff): ν = 1940, 1984, 2073 cm⁻¹

EA C ₃₅ H ₃₇ BWO ₅ (732.29 g/mol):	ber.	C 57.40	H 5.09
	gef.	C 57.36	H 5.08

[2,6-Mes₂(C₆H₃)B=W(CO)₅] (**8**):

Zu einer Lösung von Na₂[W(CO)₅] (514 mg, 1.39 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (5 mL) wird bei –30 °C eine Lösung von (2,6-Mes₂C₆H₃)BCl₂ (500 mg, 1.27 mmol) in 1,2-Difluorbenzol (10 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf RT erwärmt. Anschließend wird für weitere 30 min bei RT gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert, die erhaltene Lösung im Vakuum eingeeengt (ca. 5 mL) und 20 h bei –30 °C gelagert, um **8** in 36%iger Ausbeute (295 mg, 455 μmol) als gelben, kristallinen Feststoff zu erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 2.18 (s, 12H, CH₃), 2.26 (s, 6H, CH₃), 6.69 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 6.97 (s, 4H, CH_{ar}), 7.12 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 21.24 (2C, CH₃), 21.37 (4C, CH₃), 128.32 (CH_{ar}), 129.18 (CH_{ar}), 134.11 (CH_{ar}), 136.30 (C_{q,ar}), 137.24 (C_{q,ar}), 137.59 (C_{q,ar}), 149.36 (C_{q,ar}), 193.42 (CO), 195.39 (CO) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 145 (br.) ppm.

IR (Feststoff): $\nu = 1921, 1985, 2073 \text{ cm}^{-1}$.

EA $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{BO}_5\text{W}$ (648.16 g/mol): ber. C 53.74 H 3.89
gef. C 53.90 H 4.15

trans-[(2,6-Tip₂C₆H₃)B=Cr(CO)₄(PPh₃)] (**9a**):

Eine Lösung aus **XLII** (50.0 mg, 73.0 μmol) und PPh₃ (57.0 mg, 219 μmol) in Benzol (5 mL) wird für 7 d auf 60 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand 2 h bei 90 °C getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus *n*-Hexan (2 mL) umkristallisiert, um **9a** als gelben, kristallinen Feststoff in 37%iger Ausbeute (37.0 mg, 40.4 μmol) zu erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 1.16$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 12H, CH₃), 1.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 12H, CH₃), 1.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 12H, CH₃), 2.87 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, CH, *iPr*), 3.32 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, CH, *iPr*), 6.86-6.94 (m, 8H, CH_{ar}), 7.00-7.06 (m, 4H, CH_{ar}), 7.30 (s, 4H, CH_{ar}), 7.37-7.40 (m, 6H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 23.35$ (4C, CH₃), 23.96 (4C, CH₃), 25.47 (4C, CH₃), 31.02 (4C, CH, *iPr*), 34.63 (2C, CH, *iPr*), 128.11 (CH_{ar}), 128.19 (CH_{ar}), 129.42 (CH_{ar}), 129.44 (CH_{ar}), 129.90 (CH_{ar}), 130.09 (CH_{ar}), 132.77 (CH_{ar}), 132.86 (CH_{ar}), 135.44 (C_{q,ar}), 135.71 (C_{q,ar}), 136.73 (C_{q,ar}), 146.66 (C_{q,ar}), 146.82 (C_{q,ar}), 148.67 (C_{q,ar}), 217.47 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.5 \text{ Hz}$, CO) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 150$ (br.) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 296 K): $\delta = 55.06$ ppm.

IR (Feststoff): $\nu = 1892, 1935 \text{ cm}^{-1}$.

EA $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{BPCr}$ (918.92 g/mol): ber. C 75.81 H 7.02
gef. C 74.84 H 7.00

trans-[(2,6-Tip₂C₆H₃)B=Cr(CO)₄(P(OPh)₃)] (**9b**):

Eine Lösung aus **XLII** (100.0 mg, 146 μmol) und P(OPh)₃ (45.3 mg, 146 μmol) in Benzol (5 mL) wird für 7 d auf 60 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand 2 h bei 80 °C getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird aus *n*-Hexan (2 mL) umkristallisiert, um **9b** als gelben, kristallinen Feststoff in 36%iger Ausbeute (51.0 mg, 52.7 μmol) zu erhalten.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.10$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 1.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 2.90 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, CH , *iPr*), 3.14 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, CH , *iPr*), 6.81-6.86 (m, 3H, CH_{ar}), 6.91-7.01 (m, 9H, CH_{ar}), 7.11-7.16 (m, 6H, CH_{ar}), 7.25 (s, 4H, CH_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 23.65$ (4C, CH_3), 23.37 (4C, CH_3), 25.74 (4C, CH_3), 31.33 (4C, CH , *iPr*), 35.06 (2C, CH , *iPr*), 121.58 (CH_{ar}), 121.67 (CH_{ar}), 121.72 (CH_{ar}), 125.16 (CH_{ar}), 129.98 (CH_{ar}), 130.44 (CH_{ar}), 130.84 (CH_{ar}), 136.48 (CH_{ar}), 147.09 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 147.28 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 149.19 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 151.56 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 151.61 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 215.40 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.8$ Hz, CO) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 150$ (br.) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 178.43$ ppm.

IR (Feststoff): $\nu = 1911, 1957\text{cm}^{-1}$.

EA $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{O}_7\text{BPCr}$ (966.91 g/mol):	ber.	C 72.05	H 7.02
	gef.	C 72.06	H 7.30

5.2.2 Reaktivität der terminalen Borylenkomplexe **XLII**, **2** und **3** gegenüber Donorliganden

(2,6-Tip₂C₆H₃)B(CNMe)₂ (**13**):

Zu einer Lösung aus **XLII** (50.0 mg, 73.0 μmol) in *n*-Hexan (5 mL) wird bei RT Methylisocyanid (90.0 μg , 219 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend für 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Die erhaltene Reaktionslösung wird im Vakuum eingengt (ca. 1 mL) und für 1 d bei -30 °C gelagert, um **13** als roten, kristallinen Feststoff in 71%iger Ausbeute (30.0 mg, 52.2 μmol) zu erhalten.

^1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.24$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, CH_3 , *iPr*), 1.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, CH_3 , *iPr*), 1.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, CH_3 , *iPr*), 2.44 (s, 6H, CH_3 , MeNC), 2.82 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, CH , *iPr*), 3.17 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, CH , *iPr*), 7.04-7.06 (m, 2H, CH_{ar}), 7.11-7.14 (m, 1H, CH_{ar}), 7.17 (s, 4 H, CH_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 24.19$ (4C, CH_3 , *iPr*), 25.20 (4C, CH_3 , *iPr*), 24.32 (4C, CH_3 , *iPr*), 30.91 (4C, CH , *iPr*), 34.78 (2C, CH , *iPr*), 36.44 (2C, CH_3 , MeNC), 120.94 (CH_{ar}), 124.45 (CH_{ar}), 128.46 (CH_{ar}), 140.95 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 144.09 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 147.32 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 147.43 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -18.8$ (s) ppm.

IR (Feststoff): $\nu = 1891, 2121 \text{ cm}^{-1}$.

EA $\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{BN}_2$ (574.45 g/mol):	ber.	C 83.60	H 9.65	N 4.87
	gef.	C 83.53	H 9.40	N 4.91

(2,6-Mes₂C₆H₃)B(CNMe)₂ (**14**):

Zu einer Lösung aus **2** (50.0 mg, 97.8 μmol) in *n*-Hexan (5 mL) wird bei RT Methylisocyanid (11.9 mg, 291 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend für 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Die erhaltene rote Reaktionslösung wird langsam im Vakuum eingengt (ca. 1 mL) und für 1 d bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Der Feststoff wird nicht analysenrein erhalten. Eine Auftrennung *via* Sublimation scheitert ebenfalls.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -18.8$ (s) ppm.

Boraketeniminkomplex **15**:

Zu einer Lösung aus **2** (100 mg, 194 μmol) in *n*-Pentan (10 mL) wird bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ Methylisonitril (34.0 μL , 581 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird in der Kälte filtriert und mit *n*-Pentan gewaschen (2 \times 5 mL), um **15** als gelben, pulvrigen Feststoff in 56%iger Ausbeute (64.7 mg, 108 μmol) zu erhalten. Durch Kristallisation aus einer gesättigten *n*-Pentan Lösung können geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.94$ (s, 3H, CH_3 , Me), 2.12 (s, 6H, CH_3 , Mes), 2.14 (s, 6H, CH_3 von Mes), 2.17 (s, 6H, CH_3 von Mes), 2.56 (s, 3H, CH_3 von Me), 6.75 (s, 2H, CH_{ar}), 6.85 (s, 2H, CH_{ar}), 6.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ 2H, CH_{ar}), 7.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ 1 H, CH_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 20.71$ (2 C, CH_3 , Mes), 21.04 (2 C, CH_3 , Mes), 21.08 (2 C, CH_3 , Mes), 29.37 (1 C, CH_3 , Me), 56.24 (1C, CH_3 , Me), 127.75 (CH_{ar}), 128.37 (CH_{ar}), 128.71 (CH_{ar}), 136.31 ($\text{C}_{q,ar}$), 136.43 ($\text{C}_{q,ar}$), 136.91 ($\text{C}_{q,ar}$), 141.82 ($\text{C}_{q,ar}$), 146.07 ($\text{C}_{q,ar}$), 215.18 (CO), 221.58 (CO) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -15.4$ ppm.

IR (Feststoff): $\nu = 1882, 1918 \text{ cm}^{-1}$.

EA $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{BN}_2\text{CrO}_5$ (598.43 g/mol):	ber.	C 66.23	H 5.22	N 4.68
	gef.	C 65.71	H 5.49	N 4.44

(2,6-Tip₂C₆H₃)B(CNCy)₂ (**16**):

Zu einer Lösung **XLII** (150 mg, 219.1 μ mol) in *n*-Hexan (10 mL) wird bei RT Cyclohexylisocyanid (71.8 μ g, 657 μ mol) zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend für 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Die erhaltene Reaktionslösung wird langsam im Vakuum eingengt (ca. 3 mL) und für 1 d bei -30 °C gelagert, um **16** als roten, kristallinen Feststoff in 40%iger Ausbeute (62.0 mg, 87.2 μ mol) zu erhalten.

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.99-1.29 (m, 25H), 1.33 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH₃, *i*Pr), 1.39-1.56 (m, 19H), 2.90 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH, *i*Pr), 3.16-3.27 (m, 6H), 7.01-7.04 (m, 2H, CH_{ar}), 7.07-7.11 (m, 1H, CH_{ar}), 7.21 (s, 4H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 23.83, 24.09, 24.39, 25.37, 25.65, 30.95 (CH), 33.23 (CH), 34.66 (CH), 120.89 (CH_{ar}), 124.29 (CH_{ar}), 128.80 (CH_{ar}), 141.33 (C_{q,ar}), 144.00 (C_{q,ar}), 147.23 (C_{q,ar}), 147.46 (C_{q,ar}) ppm.

¹¹B{¹H} NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -17.0 (s) ppm.

IR (Feststoff): ν = 1861, 1881 cm⁻¹.

EA C ₅₀ H ₇₁ BN ₂ (710.94 g/mol):	ber.	C 84.47	H 10.07	N 3.94
	gef.	C 83.50	H 10.44	N 3.67

(2,6-Tip₂C₆H₃)B(CN*t*Bu)₂ (**17**):

Zu einer Lösung aus **XLII** (50.0 mg, 102 μ mol) in *n*-Hexan (5 mL) wird bei RT Methylisocyanid (25.6 mg, 307 μ mol) zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend für 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Die erhaltene rote Reaktionslösung wird langsam im Vakuum eingengt (ca. 1 mL) und für 1 d bei -30 °C gelagert. Der Feststoff wird nicht analysenrein erhalten. Eine Auftrennung *via* Sublimation scheitert ebenfalls.

¹¹B{¹H} NMR (128.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -17.0 (s) ppm.

(2,6-Mes₂C₆H₃)B(CNCy)₂ (**18**):

Zu einer Lösung von **2** (100 mg, 194 μ mol) in *n*-Hexan (10 mL) wird Cyclohexylisonitril (63.0 mg, 581 μ mol) zugegeben. Die Reaktion wird 2 h bei RT gerührt und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird aus einer Mischung von Toluol und *n*-Hexan (5 mL, Verhältnis 1:4) umkristallisiert, um **18** in 39%iger Ausbeute (41.0 mg, 75.6 μ mol) als roten, kristallinen Feststoff zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 0.96\text{--}1.08$ (m, 6H, CH_2 , Cy), 1.16–1.25 (m, 6H, CH_2 , Cy), 1.40–1.48 (m, 4H, CH_2 , Cy), 1.49–1.56 (m, 4H, CH_2 , Cy), 2.26 (s, 6H, CH_3), 2.28 (s, 12H, CH_3), 3.06–3.13 (m, 2H, CH, Cy), 6.89 (s, 4H, CH_{ar}), 7.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, CH_{ar}), 7.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, CH_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 21.09$ (4C, CH_3), 21.33 (2C, CH_3), 24.21 (2C, CH_2 , Cy), 25.63 (4C, CH_2 , Cy), 33.27 (4C, CH_2 , Cy), 60.68 (2C, CH, Cy), 126.27 (CH_{ar}), 127.63 (CH_{ar}), 128.39 (CH_{ar}), 135.53 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 136.74 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 143.04 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 145.65 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -17.8$ (s) ppm.

IR (Feststoff): $\nu = 1881, 2064, \text{cm}^{-1}$.

EA $\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{B}$ (542.38 g/mol):	ber.	C 84.11	H 8.73	N 5.16
	gef.	C 83.81	H 8.70	N 4.87

(2,6-Tip₂C₆H₃)B(CNDipp)(CO) (**20**):

Zu einer Lösung aus **XLII** (50.0 mg, 73.0 μmol) in *n*-Hexan (5 mL) wird bei RT 2,6-Diisopropylphenylisocyanid (41.0 mg, 220 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum eingengt (ca. 2 mL) und 1 d bei -30 °C gelagert, um **20** als blauen, kristallinen Feststoff in 56%iger Ausbeute (29.0 mg, 41.0 μmol) zu erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.02$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, CH_3 , CNDipp), 1.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H, CH_3 , Tip), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, CH_3 , Tip), 1.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, CH_3 , Tip), 2.74 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, CH, Tip), 3.18 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, CH, Tipp), 3.22 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, CH, CNDipp), 6.78–6.81 (m, 2H, CH_{ar}), 6.91 (m, 1H, CH_{ar}), 7.15 (s, 4H, CH_{ar}), 7.17–7.22 (m, 3H, CH_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 22.80$ (CH_3 , CNDipp), 23.78 (CH_3 , Tip), 24.01 (CH_3 , Tip), 25.24 (CH_3 , Tip), 29.25 (CH, CNDipp), 30.97 (CH, Tip), 34.82 (CH, Tip), 121.14 (CH_{ar}), 123.52 (CH_{ar}), 124.31 (CH_{ar}), 127.64 (CH_{ar}), 130.04 (CH_{ar}), 141.13 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 143.80 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 146.23 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 147.57 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$), 149.16 ($\text{C}_{\text{q,ar}}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -28.4$ (s) ppm.

IR (Feststoff): $\nu = 1930, 2094 \text{cm}^{-1}$.

EA $\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{BNO}$: (707.52 g/mol):	ber.	C 84.84	H 9.40	N 1.98
	gef.	C 85.15	H 9.56	N 2.02

(2,6-Mes₂C₆H₃)B(CNDipp)₂ (**21**):

Zu einer Lösung von **2** (100 mg, 194 μmol) in 5 mL *n*-Hexan wird 2,6-Diisopropylphenylisocyanid (109 mg, 581 μmol) zugegeben. Die Lösung wurde für 30 min bei RT gerührt und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird aus einer Mischung von Toluol und *n*-Hexan (5 mL, Verhältnis 1:4) umkristallisiert, um **21** als grünen, kristallinen Feststoff in 46%iger Ausbeute (62 mg, 88.7 μmol) zu erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.13 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 24H, CH₃, *i*Pr), 1.72 (s, 6H, CH₃, Me), 2.35 (s, 12H, CH₃, Me), 3.36-3.45 (m, 4H, CH, *i*Pr), 6.70 (s, 4H, CH_{ar}), 6.88-6.94 (m, 6H, CH_{ar}), 7.06 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.26 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 20.78 (2C, CH₃, Me), 21.09 (4C, CH₃, Me), 23.35 (8C, CH₃, *i*Pr), 29.22 (4C, CH, *i*Pr), 123.27 (CH_{ar}), 125.67 (CH_{ar}), 127.51 (CH_{ar}), 128.31 (CH_{ar}), 128.41 (CH_{ar}), 130.28 (C_{q,ar}), 136.31 (C_{q,ar}), 136.46 (C_{q,ar}), 142.44 (C_{q,ar}), 144.46 (C_{q,ar}), 145.29 (C_{q,ar}) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = -21.0 (s) ppm.

IR (Feststoff): ν = 1891, 2093 cm⁻¹.

EA C ₅₀ H ₅₉ N ₂ B (698.83 g/mol):	ber.	C 85.93	H 8.51	N 4.01
	gef.	C 85.69	H 8.37	N 3.88

Aktivierungsprodukt **22**:

Eine Lösung aus **20** (49.0 mg, 690 μmol) in C₆D₆ (1 mL) wird 4 d bei RT bestrahlt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan (1 mL) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird 5 d bei -30 °C gelagert, um **22** als farblosen, kristallinen Feststoff in 38%iger Ausbeute (18.0 mg, 265 μmol) zu erhalten.

¹H NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.77 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 0.81 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 0.85 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 0.91 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 1.16 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.28-1.37 (m, 15H, CH₃), 1.42-1.51 (m, 12H, CH₃, *i*Pr), 1.52-1.62 (m, 1H, CH), 2.79-3.01 (m, 4H, CH), 3.10-3.21 (m, 2H, CH), 4.09 (sept, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1H, CH), 6.71 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 6.87 (t, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.70 (s, 1H, CH_{ar}), 7.20 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.32-7.44 (m, 3H, CH_{ar}), 7.60 (s, 1H, CH_{ar}), 8.15 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, CH_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 19.89, 22.09, 22.38, 22.56, 22.84, 23.00, 23.48, 23.87, 24.10, 24.49, 24.77, 24.85, 27.04, 29.70, 30.95, 31.10, 34.65, 34.80, 120.00, 120.56, 123.90, 126.18, 126.35, 128.99, 131.38, 140.44, 142.81, 143.96, 144.90, 145.84, 145.95, 146.38, 147.35, 148.31, 151.53$ ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -16.0$ (s) ppm.

EA $\text{C}_{49}\text{H}_{66}\text{BN}$ (679.88 g/mol):	ber.	C 86.57	H 9.78	N 2.06
	gef.	C 86.37	H 9.64	N 2.04

(2,6-Tip₂C₆H₃)B(CO)₂ (**23**):

Der Molybdänkomplex **3** (400 mg, 549 μmol) wird in Benzol (5 mL) vorgelegt. Nach dem Austauschen der Argonatmosphäre gegen Kohlenmonoxid (1 atm) wird die Reaktionsmischung für 18 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel entfernt und Toluol (2 mL) zugegeben. Die erhaltene Suspension wird solange erhitzt, bis eine klare Lösung erhalten wird. Anschließend wird die Lösung auf RT abgekühlt und 2 h bei -78 °C gelagert. Der ausgefallene weiße Feststoff wird durch Filtration abgetrennt, mit kaltem Pentan (2 mL) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereinigt und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird 1 h bei 40 °C im Vakuum getrocknet und anschließend mit *n*-Hexan (1 ml) versetzt. Die erhaltene Lösung wird 17 h bei -30 °C gelagert um **23** als blauen, kristallinen Feststoff in 23%iger Ausbeute (70.0 mg, 128 μmol) zu erhalten.

^1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.15$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, CH_3 , *iPr*), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, CH_3 , *iPr*), 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, CH_3 , *iPr*), 2.89 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, CH , *iPr*), 2.91 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, CH , *iPr*), 7.10-7.16 (m, 3H, CH_{ar}), 7.17 (s, 4H, CH_{ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 23.85$ (4C, CH_3 , *iPr*), 24.47 (4C, CH_3 , *iPr*), 25.14 (4C, CH_3 , *iPr*), 30.84 (4C, CH , *iPr*), 35.12 (2C, CH , *iPr*), 121.53 (CH_{ar}), 125.81 (CH_{ar}), 127.37 (CH_{ar}), 140.78 ($\text{C}_{q,ar}$), 144.27 ($\text{C}_{q,ar}$), 147.87 ($\text{C}_{q,ar}$), 151.17 ($\text{C}_{q,ar}$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -32.2$ (s).

IR (Feststoff): $\nu = 1942, 2060$ cm^{-1} .

EA $\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{BO}_2$ (548.37 g/mol):	ber.	C 83.19	H 9.00
	gef.	C 83.12	H 9.04

5.2.3 Reaktivität der terminalen Borylenkomplexen **XLII** und **2** gegenüber Mehrfachbindungssystemen

(2,6-Tip₂C₆H₃)B≡NiPr (**27**):

Eine Lösung aus **XLII** (100 mg, 146 μmol) und *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (20.3 mg, 161 μmol) in THF (5 mL) wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand 2 h bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird in *n*-Hexan (1 mL) aufgenommen, filtriert und 1 d bei -30 °C gelagert, um **27** als farblosen, kristallinen Feststoff in 29%iger Ausbeute (23.0 mg, 41.8 μmol) zu erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.69 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 6H, CH₃, NiPr), 1.22 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH₃, Tip), 1.26 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH₃, Tip), 1.40 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH₃, Tip), 2.85 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH, *i*Pr-Tip), 2.91 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4H, CH, *i*Pr-Tip), 3.05 (sept, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1H, CH, NiPr), 7.12-7.14 (m, 2H, CH_{ar}), 7.20 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, CH_{ar}), 7.21(s, 4H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 24.05 (CH₃), 24.10 (CH₃), 24.43 (CH₃), 26.42 (CH), 30.85 (CH), 34.51 (CH), 120.50 (CH_{ar}), 127.33 (CH_{ar}), 129.74 (CH_{ar}), 137.57 (C_{q,ar}), 146.52 (C_{q,ar}), 148.45 (C_{q,ar}), 148.85 (C_{q,ar}) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 2.8 (br.) ppm.

IR (Feststoff): ν = 1879 cm⁻¹.

EA C ₃₉ H ₅₆ BN (549.69 g/mol):	ber.	C 84.83	H 10.48	N 2.66
	gef.	C 85.22	H 10.27	N 2.55

Diazaboretidin **30**:

Eine Lösung aus **2** (250 mg, 484 μmol) und *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (210 mg, 1.02 mmol) in *n*-Hexan (5 mL) wird 10 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in *n*-Hexan (2 mL) aufgenommen, filtriert und 1 d bei -30 °C gelagert, um **30** als farblosen, kristallinen Feststoff in 38%iger Ausbeute (114 mg, 182 μmol) zu erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 0.99-1.80 (m, 30H, CH₂, Cy), 2.15 (s, 6H, CH₃), 2.23 (s, 12H, CH₃), 2.31-2.36 (m, 1H, CH, Cy), 2.54-2.79 (m, 2H, CH, Cy), 6.83 (s, 4H, CH_{ar}), 6.98 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.24 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 13.91, 20.67, 21.31, 22.36, 24.74, 25.98, 26.47, 26.87, 31.83, 32.96, 34.97, 128.61$ (CH_{ar}), 128.79 (CH_{ar}), 129.33 (CH_{ar}), 136.29 ($\text{C}_{q,ar}$), 139.89 ($\text{C}_{q,ar}$), 145.75 ($\text{C}_{q,ar}$), 148.74 ($\text{C}_{q,ar}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 40$ (br.) ppm.

EA $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{BN}$ (549.69 g/mol):	ber.	C 81.76	H 9.38	N 6.29
	gef.	C 82.27	H 9.31	N 6.69

Tetraazaborol **35**:

Zu einer Lösung aus **2** (100 mg, $193 \mu\text{mol}$) in *n*-Hexan (10 mL) wird Phenylazid (69.2 mg, $581 \mu\text{mol}$) zugegeben und die Reaktionsmischung für 3 d bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen (2×3 mL). Der Rückstand wird in Toluol (1 mL) aufgenommen, filtriert und 1 d bei -30°C gelagert, um **35** als farblosen, kristallinen Feststoff in 45%iger Ausbeute (47.0 mg, $87.9 \mu\text{mol}$) zu erhalten.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.86$ (s, 6H, CH_3), 2.04 (s, 6H, CH_3), 6.39 (s, 4H, CH_{ar}), 6.89 - 6.94 (m, 6H, CH_{ar}), 7.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, CH_{ar}), 7.02 - 7.06 (m, 4H, CH_{ar}), 7.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, CH_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 22.70$ (2C, CH_3), 20.79 (4C, CH_3), 123.64 (CH_{ar}), 126.42 (CH_{ar}), 128.35 (CH_{ar}), 128.74 (CH_{ar}), 128.83 (CH_{ar}), 130.73 (CH_{ar}), 135.69 ($\text{C}_{q,ar}$), 136.23 ($\text{C}_{q,ar}$), 138.58 ($\text{C}_{q,ar}$), 141.06 ($\text{C}_{q,ar}$), 146.86 ($\text{C}_{q,ar}$), ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 29$ (br.) ppm.

EA $\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{BN}_4$ (534.30 g/mol):	ber.	C 80.90	H 6.67	N 10.42
	gef.	C 81.13	H 6.60	N 10.48

Tetraazaborol 36:

Zu einer Lösung aus **2** (100 mg, 193 μmol) in *n*-Hexan (10 mL) wird *p*-Azidoanisol (57.8 mg, 387 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 3 d bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen (2 \times 3 mL). Der Rückstand wird in Toluol (1 mL) aufgenommen, filtriert und 1 d bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, um **36** als farblosen, kristallinen Feststoff in 40%iger Ausbeute (49.0 mg, 77.2 μmol) zu erhalten.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 29$ (br.) ppm.

Boriren 39:

Eine Lösung aus **2** (50.0 mg, 97.0 μmol) und Diphenylacetylen (17.0 mg, 97.0 μmol) in Benzol (2 mL) wird für 2 d bei RT in einem Quarzkolben bestrahlt. Eine Reaktionskontrolle mittel $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ergibt keine vollständige Umsetzung weshalb weiteres Diphenylacetylen (5 mg) zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 4 d bei RT bestrahlt wird. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff wird aus einer Mischung von Toluol und *n*-Hexan (3 mL, Verhältnis 1:4) umkristallisiert, um **39** als braunen, kristallinen Feststoff zu erhalten. Die erhaltene Reinheit reicht auch nach mehrmaligen Umkristallisieren nicht für eine vollständige Charakterisierung aus.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 2.14$ (s, 6H, CH_3), 2.16 (s, 12H, CH_3), 6.78 (s, 4H, CH_{ar}), 7.00-7.05 (m, 10H, CH_{ar}), 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, CH_{ar}), 7.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, CH_{ar}) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 34.0$ (s) ppm.

5.2.4 Reaktivität der monovalenten Borverbindung 13**Boroniumion 43a:**

Eine Lösung aus **13** (100 mg, 174 μmol) in Diethylether (5 mL) wird bei 0°C mit einer 2.7 M Lösung HCl in Diethylether (64.4 μL , 174 μmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 h bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (2 \times 5 mL) gewaschen, um **43a** als farbloses Pulver in 54%iger Ausbeute zu erhalten.

^1H NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.06$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 1.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 2.67 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, CH , *iPr*), 2.80 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, CH , *iPr*), 2.98 (s, br., 6H, Me), 6.99-7.05 (m, 5H, CH_{ar}), 7.07-7.14 (m, 2H, CH_{ar}), 14.87 (s, br., 1H, BH) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -29.9$ (s, br.) ppm.

IR (Feststoff): $\nu = 2067$ cm^{-1} .

Boraketeniminkomplex **47a**:

Eine Lösung aus Chromhexacarbonyl (198 mg, 890 μmol) in THF (10 mL) wird 16 h bei RT in einem Quarzkolben bestrahlt. Die erhaltene Lösung wird bei RT zu einer Lösung aus **13** (50.0 mg, 87.0 μmol) in THF (2 mL) gegeben und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in *n*-Hexan (5 mL) aufgenommen und filtriert. Die Lösung wird im Vakuum eingeeengt (ca. 2 mL) und 1 d bei -30 °C gelagert, um **47a** als gelben, kristallinen Feststoff in 41%iger Ausbeute (32.0 mg, 41.7 μmol) zu erhalten.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.09$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3 , *iPr*), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 18H, CH_3 , *iPr*), 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3 , *iPr*), 1.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3 , *iPr*), 2.04 (s, 3H, CH_3 , Me), 2.54 (s, 3H, CH_3 , Me), 7.00-7.04 (m, 2H, CH_{ar}), 7.07-7.12 (m, 5H, CH_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 23.65$ (CH_3 , *iPr*), 24.16 (CH_3 , *iPr*), 24.22 (CH_3 , *iPr*), 24.31 (CH_3 , *iPr*), 25.38 (CH_3 , *iPr*), 25.58 (CH_3 , *iPr*), 29.66 (CH_3 , Me), 30.84 (CH , *iPr*), 30.90 (CH , *iPr*), 34.67 (CH , *iPr*), 55.32 (CH_3 , Me), 120.88 (CH_{ar}), 121.30 (CH_{ar}), 126.26 (CH_{ar}), 129.45 (CH_{ar}), 140.20 ($\text{C}_{q,ar}$), 145.25 ($\text{C}_{q,ar}$), 146.75 ($\text{C}_{q,ar}$), 147.74 ($\text{C}_{q,ar}$), 148.03 ($\text{C}_{q,ar}$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = -16.1$ ppm.

IR (*n*-Hexanlösung): $\nu = 1908, 1927, 1934, 1958$ cm^{-1} .

EA $\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{BN}_2\text{CrO}_5$ (766.73 g/mol):	ber.	C 70.49	H 7.23	N 3.65
	gef.	C 70.12	H 7.01	N 3.94

5.2.5 Synthese der Terphenyldichlorborane (2,6-Tip₂C₆H₃)BCl₂, (2,6-Tep₂C₆H₃)BCl₂ und (2,6-Mes₂C₆H₃)BCl₂

(2,6-Ar₂C₆H₃)I (Ar = Tip, Tep, Mes):

Zu einer Lösung aus 1,3-Dichlor-1-iodbenzol (15.0 g, 54.7 mmol) in THF (100 mL) wird bei -78 °C eine zuvor hergestellte Ethylmagnesiumbromid-Lösung (54.8 mmol) in THF (100 mL) zugetropft und 30 Minuten bei RT gerührt. Anschließend wird eine zuvor hergestellte 1,3,5-Arylmagnesiumbromid-Lösung (120 mmol) in THF (200 mL) bei RT hinzugegeben und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe von Iod (20.0 g, 80.0 mmol) wird die Mischung mit einer Natriumsulfit-Lösung (ca. 250 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit Diethylether (3x20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, vom Trockenmittel abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile werden Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert, um (2,6-Ar₂C₆H₃)I als farblosen, pulverigen Feststoff zu erhalten (Ausbeute: 68% (Ar = Mes), 55% (Ar = Tep), 70% (Ar = Tip)).

(Mes)¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 2.07 (s, 12H, CH₃), 2.21 (s, 6H, CH₃), 6.86 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 6.89 (s, 4H, CH_{ar}), 7.09 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{ar}) ppm.

(Tep)¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.17-1.24 (m, 18H, CH₃), 2.40-2.62 (m, 12H, CH₂), 6.98 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.04-7.09 (m, 5H, CH_{ar}) ppm.

(Tip)¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.17 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃, *i*Pr), 1.27 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃, *i*Pr), 1.45 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃, *i*Pr), 2.74-2.93 (m, 6H, CH, *i*Pr), 7.05 (s, 3H, CH_{ar}), 7.24 (s, 4 H, CH_{ar}) ppm.

(2,6-Ar₂C₆H₃)BCl₂ (Ar = Tip, Tep, Mes):

Zu einer Lösung aus (2,6-Ar₂C₆H₃)I (33.9 mmol) in einer Mischung aus *n*-Pentan (200 mL) und Diethylether (25 mL) wird bei -78 °C eine 1.6 M Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (25.4 mL, 40.7 mmol) zugetropft und anschließend 2 h bei RT gerührt. Eine Lösung aus Bortrichlorid (11.9 g, 102 mmol) in *n*-Pentan (10 mL) wird bei -78 °C hinzugegeben und die Reaktionsmischung wird 16 h bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Toluol (ca. 200 mL) aufgenommen und heiß filtriert. Die Lösung wird im Vakuum eingedunstet (ca. 80 mL) und 16 h bei -30 °C gelagert, um (2,6-Ar₂C₆H₃)BCl₂ als farblosen, kristallinen Feststoff zu erhalten (Ausbeute: 59% (Ar = Mes), 55% (Ar = Tep), 62% (Ar = Tip)).

(2,6-Mes₂C₆H₃)BCl₂:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 2.14 (s, 6H, CH₃), 2.15 (s, 12H, CH₃), 6.82 (s, 4H, CH_{ar}), 6.91 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.20 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 21.00 (4C, CH₃), 21.18 (2C, CH₃), 128.66 (CH_{ar}), 130.78 (CH_{ar}), 136.51 (C_{q,ar}), 136.70 (C_{q,ar}), 138.06 (C_{q,ar}), 143.57 (C_{q,ar}) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 58 (br.) ppm.

EA C ₂₄ H ₂₅ BCl ₂ (395.17 g/mol):	ber.	C 73.37	H 6.41
	gef.	C 72.94	H 6.38

(2,6-Tep₂C₆H₃)BCl₂:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.13-1.17 (m, 18H, CH₃), 2.50-2.54 (m, 4H, CH₂), 2.55-2.59 (m, 8H, CH₂), 6.99 (s, 4H, CH_{ar}), 7.09(d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.21 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 15.76 (4C, CH₃), 15.82 (2C, CH₃), 27.65 (4C, CH₂), 29.22 (2C, CH₂), 125.50 (CH_{ar}), 128.65 (CH_{ar}), 129.57 (CH_{ar}), 136.94 (C_{q,ar}), 142.60 (C_{q,ar}), 142.80 (C_{q,ar}), 144.71 (C_{q,ar}) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 58 (br.) ppm.

EA C ₃₀ H ₃₇ BCl ₂ (479.33 g/mol):	ber.	C 75.17	H 7.78
	gef.	C 75.67	H 7.61

(2,6-Tip₂C₆H₃)BCl₂:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 1.11 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃), 1.23 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃), 1.38 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃), 2.83 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH, *i*Pr), 2.97 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, CH, *i*Pr), (m, 7H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 22.45 (4C, CH₃), 24.30 (4C, CH₃), 26.46 (4C, CH₃), 31.25 (4C, CH, *i*Pr), 34.80 (2C, CH, *i*Pr), 120.99(CH_{ar}), 129.07 (CH_{ar}), 129.32 (CH_{ar}), 136.23 (C_{q,ar}), 142.73 (C_{q,ar}), 147.42 (C_{q,ar}) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (160.4 MHz, C₆D₆, 296 K): δ = 60 (br.) ppm.

EA C ₃₆ H ₄₉ BCl ₂ (563.50 g/mol):	ber.	C 76.73	H 8.76
	gef.	C 77.49	H 8.57

5.3 Quantenchemische Rechnungen

Rechnungen zu **13**, **20** und **23** wurden von *Dr. Alfredo Vargas* angefertigt. Hierbei wurden die Geometrien von **13**, **20** und **23** mit dem Gaussian03 Programmpaket^[177] vollständig ohne Symmetriebeschränkungen optimiert. DFT-Rechnungen auf B3LYP-Niveau wurden unter Verwendung des 6-311+G(d,p)^[203-209,217] Basissatzes durchgeführt. Frequenzrechnungen bestätigten, dass die erhaltenen Geometrien Energieminima repräsentieren. Die Wiberg Indizes (WBI)^[218] und die natürlichen Ladungen wurden durch „Natural Bond Orbital“-Analyse (NBO)^[179,219] erhalten. Die Abbildungen der Orbitale wurden mit Jmol^[220] erzeugt.

Rechnungen zu **27'**, **22'** und **33'** wurden von *Prof. Ashwini Phukan* angefertigt. Hierbei wurden die Geometrien von **27'**, **22'** und **33'** mit dem Gaussian09^[221] Programmpaket vollständig ohne Symmetriebeschränkungen optimiert. DFT-Rechnungen auf M062X-Niveau^[195] wurden unter Verwendung des Def2-SVP oder Def2-TZVP Basissatzes^[196,197] durchgeführt. Frequenzrechnungen bestätigten, dass die erhaltenen Geometrien Energieminima repräsentieren. NBO-Analysen wurden über das Partitionierungsschema,^[179,222] welches in Gaussian 09 implementiert ist, durchgeführt.

5.4 Kristalldaten und Parameter der Molekülbestimmung

Tabelle 5.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **1**, **2** und **3**.

Verbindung	1	2	3
CCDC-Nummer		1541202	
Empirische Formel	C ₃₅ H ₃₇ BCrO ₅	C ₂₉ H ₂₅ BCrO ₅	C ₄₁ H ₄₉ BMoO ₅
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	600.45	516.30	728.55
Temperatur [K]	296(2)	296(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.251(3)	9.347(8)	28.5585(13)
<i>b</i> [Å]	13.237(3)	9.641(8)	13.8909(6)
<i>c</i> [Å]	20.542(3)	16.091(13)	20.9876(10)
α [°]	97.94(2)	96.317(14)	90.00
β [°]	103.570(12)	102.450(16)	111.3670(10)
γ [°]	90.193(19)	111.061(13)	90.00
Volumen [Å ³]	3204.8(11)	1293.1(18)	7753.6(6)
<i>Z</i>	4	2	8
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.244	1.326	1.248
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.396	0.479	0.379
<i>F</i> [000]	1264	536	3056
Beugungsbereich	1.554 to 26.431°	2.313 to 26.370°	2.12 to 26.37°
Gesammelte Reflexe	27008	24026	83106
Unabhängige Reflexe	13182	5286	15870
Minimale/maximale Transmission	0.6224/0.7454	0.6343/0.7454	0.7067/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	13182 / 777 / 24	5286 / 331 / 0	15870 / 865 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.022	1.027	1.045
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0487, wR ² = 0.1095	R ₁ = 0.0381, wR ² = 0.1005	R ₁ = 0.0426, wR ² = 0.0929
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0818, wR ² = 0.1235	R ₁ = 0.0451, wR ² = 0.1050	R ₁ = 0.0625, wR ² = 0.1002
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.388 / -0.418	0.551 / -0.438	1.150 / -0.612

Tabelle 5.2 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **4**, **5** und **7**.

Verbindung	4	5	7
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₃₅ H ₃₇ BMoO ₅	C ₂₉ H ₂₅ BMoO ₅	C ₃₅ H ₃₇ BO ₅ W
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	644.39	560.24	732.30
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	296(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic	Triclinic	Orthorhombic
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P</i> -1	<i>Pnma</i>
<i>a</i> [Å]	16.460(8)	9.4424(5)	16.481(3)
<i>b</i> [Å]	21.933(9)	9.7461(5)	21.883(3)
<i>c</i> [Å]	8.917(3)	16.0958(9)	8.9104(16)
α [°]	90	96.595(2)	90
β [°]	90	101.736(2)	90
γ [°]	90	111.830(2)	90
Volumen [Å ³]	3219(2)	1316.38(12)	3213.6(9)
<i>Z</i>	4	2	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.330	1.413	1.514
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.447	0.535	3.634
<i>F</i> [000]	1336	572	1464
Beugungsbereich	2.466 to 26.021°	1.321 to 26.764°	2.472 to 26.369°
Gesammelte Reflexe	26782	10675	27789
Unabhängige Reflexe	3228	5592	3376
Minimale/maximale Transmission	0.6720/0.7454	0.6368/0.7454	0.4844/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	3228 / 202 / 0	5592 / 331 / 0	3376 / 202 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.079	1.046	1.033
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0332, wR ² = 0.1163	R ₁ = 0.0244, wR ² = 0.0620	R ₁ = 0.0252, wR ² = 0.0618
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0386, wR ² = 0.1235	R ₁ = 0.0259, wR ² = 0.0627	R ₁ = 0.0279, wR ² = 0.0638
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.655 / -0.721	0.490 / -0.282	2.964 / -0.621

Tabelle 5.3 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **8**, **9a** und **9b**.

Verbindung	8	9a	9b
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₂₉ H ₂₅ BO ₅ W	C ₅₈ H ₈₂ BCrO ₄ P	C ₅₈ H ₆₄ BCrO ₇ P
Molekulargewicht [g·mol]	648.15	937.01	483.43
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.427(2)	11.284(7)	14.1777(7)
<i>b</i> [Å]	9.746(2)	13.833(9)	18.9859(9)
<i>c</i> [Å]	16.062(3)	18.987(12)	21.3342(10)
α [°]	96.834(5)	72.68(2)	98.8020(10)
β [°]	101.257(5)	73.57(2)	93.5880(10)
γ [°]	112.175(5)	81.73(2)	110.8870(10)
Volumen [Å ³]	1309.8(5)	2708(3)	5259.3(4)
<i>Z</i>	2	2	8
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.643	1.149	1.221
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.446	0.284	0.299
<i>F</i> [000]	636	1012	2048
Beugungsbereich	2.406 to 26.020°	1.545 to 27.234°	1.169 to 26.747°
Gesammelte Reflexe	13407	45883	73321
Unabhängige Reflexe	5081	11598	22340
Minimale/maximale Transmission	0.4234/0.6029	0.6069/0.7454	0.7057/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	5081 / 331 / 0	11598 / 598 / 0	22340 / 1249 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.095	1.019	1.017
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0745, wR ² = 0.2045	R ₁ = 0.0538, wR ² = 0.1433	R ₁ = 0.0444, wR ² = 0.1153
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0756, wR ² = 0.2061	R ₁ = 0.0806, wR ² = 0.1616	R ₁ = 0.0651, wR ² = 0.1271
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.251 / -2.497	0.641 / -0.722	1.453 / -0.532

Tabelle 5.4 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **13**, **15** und **16**.

Verbindung	13	15	16
CCDC-Nummer	1049465		
Empirische Formel	C ₄₀ H ₅₅ BN ₂	C ₃₃ H ₃₁ BCrN ₂ O ₅	C ₅₈ H ₆₄ BCrO ₇ P
Molekulargewicht [g·mol]	574.67	598.41	483.43
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	13.032(6)	12.394(6)	14.1777(7)
<i>b</i> [Å]	15.957(6)	11.726(7)	18.9859(9)
<i>c</i> [Å]	17.779(7)	21.455(15)	21.3342(10)
α [°]	90.00	90	98.8020(10)
β [°]	109.511(15)	101.02(3)	93.5880(10)
γ [°]	90.00	90	110.8870(10)
Volumen [Å ³]	3485(2)	3061(3)	5259.3(4)
<i>Z</i>	4	4	8
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.095	1.299	1.221
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.062	0.417	0.299
<i>F</i> [000]	1256	1248	2048
Beugungsbereich	1.66 to 26.37°	1.674 to 26.819°	1.169 to 26.747°
Gesammelte Reflexe	64818	14940	73321
Unabhängige Reflexe	7122	6395	22340
Minimale/maximale Transmission	0.6752/0.7454	0.5508/0.7454	0.7057/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	7122 / 465 / 407	6395 / 387 / 0	22340 / 1249 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.031	1.034	1.017
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0472, wR ² = 0.1209	R ₁ = 0.0779, wR ² = 0.1912	R ₁ = 0.0444, wR ² = 0.1153
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0570, wR ² = 0.1283	R ₁ = 0.1233, wR ² = 0.2207	R ₁ = 0.0651, wR ² = 0.1271
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.328 / -0.352	2.166 / -0.575	1.453 / -0.532

Tabelle 5.5 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **17**, **18** und **20**.

Verbindung	17	18	20
CCDC-Nummer			1049464
Empirische Formel	C ₄₆ H ₆₇ BN ₂	C ₃₈ H ₄₇ BN ₂	C ₅₀ H ₆₆ BNO
Molekulargewicht [g·mol]	658.82	542.58	707.84
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Orthorhombic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 212121	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.6092(4)	10.3935(16)	9.623(3)
<i>b</i> [Å]	13.6245(5)	12.975(3)	13.214(4)
<i>c</i> [Å]	26.6645(9)	23.613(4)	17.777(4)
α [°]	84.2960(12)	90	82.765(10)
β [°]	84.4350(12)	90	82.212(9)
γ [°]	88.4070(12)	90	77.587(15)
Volumen [Å ³]	4176.1(3)	3184.3(11)	2176.4(10)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.048	1.132	1.080
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.059	0.064	0.062
<i>F</i> [000]	1448	1176	772
Beugungsbereich	2.230 to 26.372°	1.725 to 26.760°	2.181 to 26.373°
Gesammelte Reflexe	147152	26499	43053
Unabhängige Reflexe	17045	6777	8884
Minimale/maximale Transmission	0.7191/0.7454	0.6085/0.7454	0.6909/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	17045 / 919 / 0	6777 / 376 / 0	8884 / 498 / 45
GOF von <i>F</i> ²	1.012	1.013	1.024
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0428, wR ² = 0.1092	R ₁ = 0.0430, wR ² = 0.0976	R ₁ = 0.0605, wR ² = 0.1520
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0615, wR ² = 0.1167	R ₁ = 0.0537, wR ² = 0.1038	R ₁ = 0.0751, wR ² = 0.1629
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.307 / -0.222	0.223 / -0.212	1.183 / -0.576

Tabelle 5.6 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **20**, **21** und **23**.

Verbindung	21	22	23
CCDC-Nummer		1049466	1049463
Empirische Formel	C ₅₀ H ₅₉ BN ₂	C ₄₉ H ₆₆ BN	C ₃₈ H ₄₉ BO ₂
Molekulargewicht [g·mol]	698.80	679.84	548.58
Temperatur [K]	103(2)	296(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1	<i>P2₁/n</i>
a [Å]	16.033(3)	9.917(3)	13.1501(10)
b [Å]	16.799(3)	11.811(3)	16.2055(11)
c [Å]	31.092(6)	19.497(5)	16.0752(17)
α [°]	90	89.820(9)	90.00
β [°]	90	86.637(9)	105.042(3)
γ [°]	90	66.956(8)	90.00
Volumen [Å³]	8374(2)	2097.4(9)	3308.3(5)
Z	8	2	4
Berechnete Dichte [g·cm⁻³]	1.109	1.076	1.101
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.063	0.060	0.065
F[000]	3024	744	1192
Beugungsbereich	1.825 to 28.096°	1.05 to 26.68°	1.79 to 26.37°
Gesammelte Reflexe	64302	49158	47306
Unabhängige Reflexe	8926	8790	6515
Minimale/maximale Transmission	0.6137/0.7454	0.6767/0.7454	0.5615/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	8926 / 492 / 0	8790 / 492 / 96	6515 / 382 / 0
GOF von <i>F</i>²	1.012	1.021	1.122
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0476, wR ² = 0.1127	R ₁ = 0.0485, wR ² = 0.1200	R ₁ = 0.0488, wR ² = 0.1235
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0683, wR ² = 0.1238	R ₁ = 0.0667, wR ² = 0.1321	R ₁ = 0.0580, wR ² = 0.1289
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.272 / -0.262	0.363 / -0.388	0.344 / -0.219

Tabelle 5.7 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **27**, **30** und **35**.

Verbindung	27	30	35
CCDC-Nummer	1541202	1541203	1541200
Empirische Formel	C ₃₉ H ₅₆ BN	C ₄₃ H ₅₈ BN ₃	C ₃₆ H ₃₅ BN ₄
Molekulargewicht [g·mol]	549.65	648.83	534.49
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic	Tetragonal	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	8.696(3)	37.664(10)	9.695(3)
<i>b</i> [Å]	16.151(5)	37.664(10)	13.090(3)
<i>c</i> [Å]	24.883(9)	11.000(5)	23.716(7)
α [°]	90	90	104.402(16)
β [°]	90	90	98.459(9)
γ [°]	90	90	96.508(9)
Volumen [Å ³]	3495(2)	15604(11)	2848.0(14)
<i>Z</i>	4	16	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.045	1.105	1.247
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.058	0.063	0.073
<i>F</i> [000]	1208	5668	1136
Beugungsbereich	1.503 to 26.371°	2.418 to 26.372°	2.061 to 26.022°
Gesammelte Reflexe	39610	116081	61065
Unabhängige Reflexe	7125	7962	11175
Minimale/maximale Transmission	0.5969/0.7454	0.6543/0.7459	0.6394/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	7125 / 384 / 0	7962 / 551 / 465	11175 / 752 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.051	1.031	0.996
Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0525, wR ² = 0.1341	R ₁ = 0.0503, wR ² = 0.1237	R ₁ = 0.0434, wR ² = 0.0989
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0608, wR ² = 0.1397	R ₁ = 0.0620, wR ² = 0.1324	R ₁ = 0.0661, wR ² = 0.1133
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.561 / -0.270	0.409 / -0.311	0.234 / -0.235

Tabelle 5.8 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **36**, **47a** und **47b**

Verbindung	36	47a	47b
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₄₁ H ₄₂ BN ₄ O ₂	C ₄₅ H ₅₅ BCrN ₂ O ₅	C ₄₅ H ₅₅ BN ₂ O ₅ W
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	633.59	766.72	898.57
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	11.2543(7)	12.112(4)	20.363(10)
<i>b</i> [Å]	12.8721(8)	14.342(4)	12.542(5)
<i>c</i> [Å]	13.2552(8)	12.814(3)	17.493(4)
α [°]	112.146(2)	90	90
β [°]	100.682(2)	97.696(13)	96.24(3)
γ [°]	96.369(2)	90	90
Volumen [Å ³]	1712.92(18)	2205.9(10)	4441(3)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.228	1.154	1.344
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.076	0.303	2.644
<i>F</i> [000]	674	816	1832
Beugungsbereich	2.295 to 26.022°	1.604 to 26.751°	2.183 to 26.370°
Gesammelte Reflexe	13844	22212	43074
Unabhängige Reflexe	6607	7820	9069
Minimale/maximale Transmission	0.6334/0.7457	0.6058/0.7454	0.6462/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares von <i>F</i> ²
Daten/Parameter/Einschränkungen	6607 / 441 / 0	7820 / 514 / 37	9069 / 501 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.017	1.027	1.046
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0426, wR ² = 0.1021	R ₁ = 0.0314, wR ² = 0.0806	R ₁ = 0.0189, wR ² = 0.0450
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0691, wR ² = 0.1133	R ₁ = 0.0336, wR ² = 0.0822	R ₁ = 0.0232, wR ² = 0.0469
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.266 / -0.243	0.564 / -0.370	1.085 / -0.818

6 Literaturverzeichnis

- [1] W. G. Woods, *Environ. Health Perspect.* **1994**, *102*, 5.
- [2] P. Paetzold, *Chemie in unserer Zeit* **1975**, *9*, 67.
- [3] D. Li, H. Zhang, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8416.
- [4] A. M. Spokoyny, *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85.
- [5] K. Niedenzu, *Naturwissenschaften* **1977**, *64*, 378.
- [6] K. Wade, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 92.
- [7] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722.
- [8] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 711.
- [9] H. C. Brown, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 675.
- [10] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047.
- [11] P. S. Braterman, R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.* **1973**, *2*, 271.
- [12] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545.
- [13] G. Frenking, N. Frohlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- [14] W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.
- [15] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645.
- [16] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [17] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Auflage ed., B. G. Teubner, Wiesbaden, **2003**.
- [18] B. Alcaide, P. Almendros, A. Luna, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3817.
- [19] Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740.
- [20] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760.
- [21] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748.
- [22] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [23] K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032.
- [24] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129.
- [25] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247.
- [26] S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.
- [27] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687.
- [28] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256.
- [29] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485.
- [30] R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2012.

- [31] M. F. Hawthorne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 97.
- [32] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [33] R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830.
- [34] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924.
- [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.
- [36] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008.
- [37] H. Nöth, G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 623.
- [38] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3509.
- [39] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1.
- [40] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197.
- [41] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254.
- [42] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786.
- [43] D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, 1157.
- [44] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613.
- [45] H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*.
- [46] H. Braunschweig, C. Kollann, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*.
- [47] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 361.
- [48] J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702.
- [49] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759.
- [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.
- [51] M. Sircoglou, S. b. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729.
- [52] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062.
- [53] D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626.
- [54] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056.
- [55] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957.
- [56] J. H. Brewster, E. Negishi, *Science* **1980**, *207*, 44.

- [57] H. Chen, *Science* **2000**, 287, 1995.
- [58] J. F. Hartwig, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1992.
- [59] H. Hopf, *Chemie in unserer Zeit* **1970**, 4, 95.
- [60] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11018.
- [61] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, 15, 713.
- [62] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, 5, 63.
- [63] D. Mannig, H. Noth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 878.
- [64] I. A. Mkhalid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 890.
- [65] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, 23, 4178.
- [66] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, 25, 4605; *Organometallics*.
- [67] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4623.
- [68] J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4908.
- [69] K. M. Waltz, C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1999**, 18, 3383.
- [70] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, 314, 113.
- [71] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9570.
- [72] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16069.
- [73] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 5595.
- [74] M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **2010**, 68, 359.
- [75] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6710.
- [76] T. Terabayashi, T. Kajiwara, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14162.
- [77] T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6606.
- [78] A. V. Protchenko, D. Dange, A. D. Schwarz, C. Y. Tang, N. Phillips, P. Mountford, C. Jones, S. Aldridge, *Chem. Comm.* **2014**, 50, 3841.
- [79] T. Arnold, H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kramer, J. Mies, J. K. Schuster, *Chem. Comm.* **2015**, 51, 737.

- [80] N. Dettenrieder, H. M. Dietrich, C. Schadle, C. Maichle-Mossmer, K. W. Tornroos, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4461.
- [81] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *45*, 162.
- [82] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345.
- [83] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7974.
- [84] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658.
- [85] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650.
- [86] H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931.
- [87] H. Braunschweig, W. C. Ewing, S. Ghosh, T. Kramer, J. D. Mattock, S. Östreicher, A. Vargas, C. Werner, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 109.
- [88] H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kramer, J. D. Mattock, A. Vargas, C. Werner, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12347.
- [89] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, S. Östreicher, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2313.
- [90] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Müller, S. Östreicher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9735.
- [91] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629.
- [92] P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118.
- [93] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210.
- [94] F. Matthias Bickelhaupt, U. Radius, A. W. Ehlers, R. Hoffmann, E. Jan Baerends, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1.
- [95] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825.
- [96] H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 163.
- [97] H. Braunschweig, M. Koster, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 231.
- [98] H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295.
- [99] P. Bissinger, H. Braunschweig, F. Seeler, *Organometallics* **2007**, *26*, 4700.
- [100] D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3669.
- [101] H. Braunschweig, B. Christ, M. Colling-Hendelkens, M. Forster, K. Götz, M. Kaupp,

- K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7150.
- [102] D. L. Coombs, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 4213.
- [103] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3851.
- [104] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 465.
- [105] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 1523.
- [106] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212.
- [107] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785.
- [108] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Kramer, E. Siedler, *Organometallics* **2014**, *33*, 3877.
- [109] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1875.
- [110] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179.
- [111] A. H. Cowley, V. Lomelí, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401.
- [112] P. Greiwe, A. Bethäuser, H. Pritzkow, T. Kühler, P. Jutzi, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000, 1927.
- [113] C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12113.
- [114] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770.
- [115] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198.
- [116] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785.
- [117] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Horl, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10120.
- [118] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 2701.
- [119] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, B. Wennemann, Q. Ye, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 15465.
- [120] G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12878.
- [121] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1893.

- [122] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Weissenberger, B. Wennemann, Q. Ye, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8471.
- [123] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356.
- [124] D. L. Kays, J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457.
- [125] S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118.
- [126] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27*, 6005.
- [127] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651.
- [128] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979.
- [129] N. Arnold, H. Braunschweig, P. B. Brenner, R. Dewhurst, T. Kramer, K. Radacki, *Organometallics* **2015**, *34*, 2343.
- [130] N. Arnold, H. Braunschweig, P. Brenner, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1897.
- [131] S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517.
- [132] H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981.
- [133] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205.
- [134] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563.
- [135] S. Bertsch, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, C. Saalfrank, B. Wennemann, Q. Ye, *Organometallics* **2014**, *33*, 3649.
- [136] 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.
- [137] 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.
- [138] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461.
- [139] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, *Angew. Chem.*

- Int. Ed.* **2014**, *53*, 6263.
- [140] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Ghosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1903.
- [141] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, H. Kelch, B. B. Macha, K. Radacki, A. Vargas, Q. Ye, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2277.
- [142] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, P. Brenner, G. Frenking, S. De, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 62.
- [143] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Comm.* **2009**, 6979.
- [144] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215.
- [145] H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, K. Radacki, F. Weissenberger, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8596.
- [146] H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071.
- [147] J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, J. O. Jimenez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8726.
- [148] H. Braunschweig, T. Herbst, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 1702.
- [149] H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, C. W. Tate, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 729.
- [150] H. Braunschweig, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, C. Werner, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2271.
- [151] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704.
- [152] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610.
- [153] R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hubner, R. Acharyya, H. J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9110.
- [154] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 7837.
- [155] L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280.
- [156] L. Kong, W. Lu, L. Yongxin, R. Ganguly, R. Kinjo, *Inorg. Chem.* **2017**.
- [157] L. Kong, R. Ganguly, Y. Li, R. Kinjo, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1922.
- [158] L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8623.

- [159] L. Kong, R. Ganguly, Y. Li, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2893.
- [160] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327.
- [161] H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, A. Hermann, J. O. Jimenez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, F. Weissenberger, C. Werner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11736.
- [162] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 436.
- [163] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159.
- [164] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159.
- [165] D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Comm.* **2009**, 1157.
- [166] N. W. A. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage* **2007**, deGruyter.
- [167] H. G. A. R. D. Rogers, *J. Cryst. Spec. Res.* **1992**, *23*.
- [168] M. Gerken, G. Pawelke, E. Bernhardt, H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7527.
- [169] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385.
- [170] S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 2169.
- [171] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025.
- [172] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [173] Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337.
- [174] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171.
- [175] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232.
- [176] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981.
- [177] M. J. Frisch, *Gaussian 03, Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT* **2004**.
- [178] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 28.
- [179] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [180] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- [181] F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Z. A. Gal, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8420.

- [182] J. D. Gloré, J. W. Rathke, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2175.
- [183] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488.
- [184] A. Ellern, T. Drews, K. Seppelt, *ZAAC* **2001**, *627*, 73.
- [185] I. Bernhardt, T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2232.
- [186] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432.
- [187] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M. A. Legare, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802.
- [188] G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. L. Thompson, E. D. Jemmis, S. De, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 2947.
- [189] G. A. Pierce, S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2043.
- [190] G. A. Pierce, N. D. Coombs, D. J. Willock, J. K. Day, A. Stasch, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2007**, 4405.
- [191] H. Braunschweig, J. O. Jimenez-Halla, K. Radacki, R. Shang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12673.
- [192] G. Elter, M. Neuhaus, A. Meller, D. Schmidt-Bäse, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 299.
- [193] C. von Plotho, P. Paetzold, *Chem. Eur. J.* **1982**, *115*.
- [194] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123.
- [195] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *120*, 215.
- [196] F. Weigend, *Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [197] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [198] H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954.
- [199] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schüfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089.
- [200] W. A. Brett, P. Rademacher, R. Boese, *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 689.
- [201] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885.
- [202] H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Geetharani, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1662.
- [203] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [204] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [205] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [206] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377.

- [207] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033.
- [208] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **2008**, *4*, 294.
- [209] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*.
- [210] M. Yamashita, K. Nozaki, *Top. Organomet. Chem.* **2015**, *49*, 1.
- [211] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 122.
- [212] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cooper, *Organometallics* **1985**, *4*, 1354.
- [213] A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, *1996*, 1455.
- [214] R. Hanes, E. Anslyn, J. Morey, K. V. Kilway, J. Siegel, *Synthesis* **2005**, *12*, 2080.
- [215] S. W. Kwok, J. R. Fotsing, R. J. Fraser, V. O. Rodionov, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4217.
- [216] R. E. Schuster, James E. Scott, J. Casanova, *Org. Synth.* **1996**, *46*.
- [217] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*.
- [218] K. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- [219] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective* **2005**, Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- [220] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D, www.jmol.org.
- [221] 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. E. M. Hada, 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, 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, **2015**, *Gaussian 09, Revision E.01, Inc., Wallingford CT*.
- [222] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Program 3.1* **1988**.