

# **Synthese, Struktur und Reaktivität von Boryl- und Borylenübergangsmetallkomplexen**

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

vorgelegt von

Fabian Seeler

aus

Burgberg

Würzburg 2007



Eingereicht am: \_\_\_\_\_

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Braunschweig  
2. Gutachter: Prof. Dr. W. A. Schenk  
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. H. Braunschweig  
2. Prüfer: Prof. Dr. W. A. Schenk  
3. Prüfer: Prof. Dr. V. Engel  
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 29. Juni 2007

Doktorurkunde ausgehändigt am: \_\_\_\_\_



*Für Kristina  
und meine Familie*



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von März 2004 bis April 2007 im Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.





Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178–4180.
- H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *120*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605–4610.
- H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5307–5310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218.



## **Mein Dank gilt:**

Prof. Dr. Holger Braunschweig für die interessante Themenstellung, die sehr angenehmen Arbeitsbedingungen, seine stete Diskussionsbereitschaft und rundum vorbildliche Betreuung.

Dr. Krzysztof Radacki für die angenehme Atmosphäre im Labor 211, die große Hilfsbereitschaft und die stets kompetente Unterstützung bei kristallographischen oder Computer-Problemen.

Dr. Justin Wolf für viele wertvolle labortechnische und chemische Ratschläge.

Rainer Dörfler, Christian Albert, Thilo Waag, Julian Wagenhöfer und Philipp Bissinger für die rege Mitarbeit im Rahmen ihres F-Praktikums.

Dr. Krzysztof Radacki und Thomas Kupfer für die Durchführung einiger Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. Rüdiger Bertermann und Frau M.-L. Schäfer für den NMR-Service und Herrn C. P. Kneiß und Frau M. Michels für die Elementaranalysen.

Dr. Carsten Kollann, Thomas Kupfer, Dr. Krzysztof Radacki, Dr. Holger Bera und Melanie Forster für die Durchsicht und zuverlässige Korrektur dieses Manuskripts.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises Braunschweig für die lockere Atmosphäre und die stets gute Zusammenarbeit.

Meiner Freundin Kristina, die mich besonders während der letzten Monate mit großer Geduld unterstützt hat.



# Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Bu	Butyl
<i>t</i> Bu	Tertiärbutyl
Cat	Phenylen-1,2-dioxo
Cat'	Phenylen-3,5-dimethyl-1,2-dioxo
Cat*	Phenylen-3-tertiärbutyl-1,2-dioxo
Cent	Zentroid
Cy	Cyclohexyl
Fc	Ferrocenyl
d	Tag
EDA	Energy Decomposition Analysis
ELF	Elektronenlokalisierungsfunktion
Gl.	Gleichung
h	Stunde
HV	Hochvakuum
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
M	Metall
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minute
mt	2-Sulfanyl-methylimidazol
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
NMR	Kernmagnetische Resonanz
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
br	breit



# Inhaltsverzeichnis

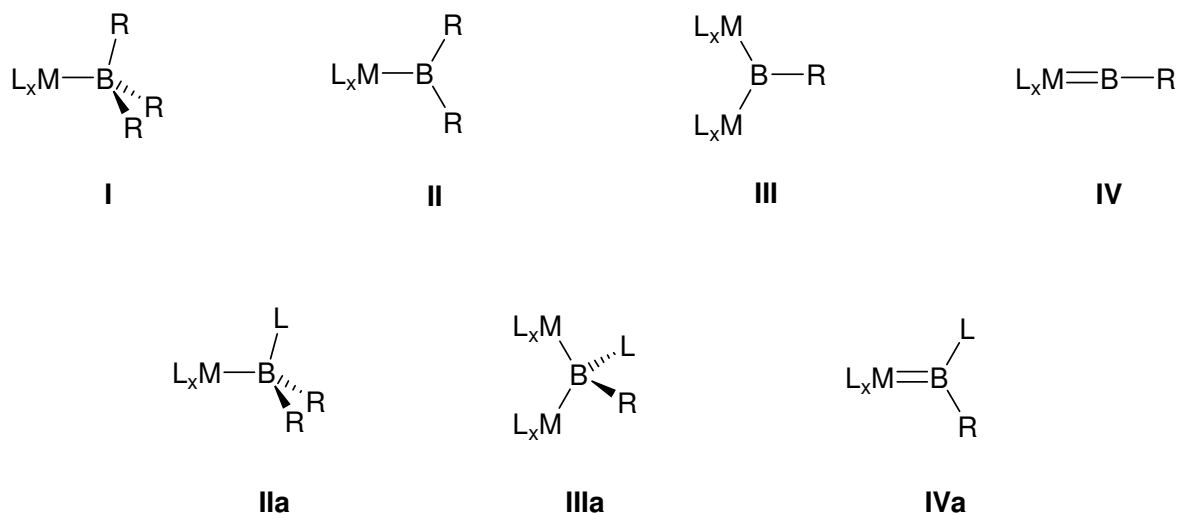
A	EINLEITUNG	1
<b>I</b>	<b>Borankomplexe</b>	<b>2</b>
<b>II</b>	<b>Borylkomplexe</b>	<b>5</b>
	1. Darstellung und Reaktivität	6
	1.1 Catecholborylkomplexe	6
	1.2 Amino(halogen)borylkomplexe	7
	1.3 Aryl- und Aryloxy(halogen)borylkomplexe	8
	1.4 Dihalogenborylkomplexe	9
	1.5 Diboran(4)ylkomplexe	10
	1.6 Basenstabilisierte Borylkomplexe	11
	1.7 Verbrückte Borylkomplexe	12
	1.8 Iminoborylkomplexe	13
	2. Spektroskopische und strukturelle Eigenschaften	14
	3. Anwendungen	15
	3.1 Metallkatalysierte Hydro- und Diborierung	15
	3.2 C-H-Aktivierung unter photochemischen Bedingungen	17
<b>III</b>	<b>Borylenkomplexe</b>	<b>18</b>
	1. Terminale Borylenkomplexe	19
	1.1 Neutrale, terminale Borylenkomplexe	19
	1.2 Kationische, terminale Borylenkomplexe	21
	2. Verbrückte Borylenkomplexe	22
	1.1 Homodinukleare Borylenkomplexe	22
	1.2 Komplexe mit halb- und dreifach verbrückenden Borylenliganden	23
	1.3 Bisborylenkomplexe	26
	3. Basenstabilisierte Borylenkomplexe	26
B	ALLGEMEINER TEIL	29
<b>I</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von Ferrocenyl(halogenboryl)komplexen</b>	<b>29</b>
	1. Reaktionen von $M'[(\eta^5-C_5R_5)M(CO)_n]$ mit $FcBBr_2$	30
<b>II</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von Dihalogenborylkomplexen</b>	<b>34</b>
	1. Reaktionen von $M[(\eta^5-C_5R_5)Fe(CO)_2]$ ( $M = Na, K; R = H, Me$ ) mit $[BF_3 \cdot OEt_2]$ und $BX_3$ ( $X = Cl, Br, I$ )	35
	2. Reaktionen von $Na[(\eta^5-C_5H_4Me)Ru(CO)_2]$ mit $BX_3$ ( $X = Cl, Br$ )	41
	3. Reaktionen von $Na[(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3]$ mit $BX_3$ ( $X = Cl, Br$ )	42
	4. Reaktionen von $K[Mn(CO)_5]$ mit $[BF_3 \cdot OEt_2]$ und $BX_3$ ( $X = Cl, Br, I$ )	42
<b>III</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von homodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen</b>	<b>46</b>
	1. Reaktionen von $K[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]$ mit $[BF_3 \cdot OEt_2]$ und $BX_3$ ( $X = Cl, Br$ )	46
	2. Reaktion von $Na[Mn(CO)_5]$ mit $BX_3$ ( $X = Cl, Br$ )	49
<b>IV</b>	<b>Reaktivität von Dihalogenborylkomplexen</b>	<b>51</b>
	1. Reaktionen mit 4-Methylpyridin	51
	2. Versuche zur Synthese von heterodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen durch Salzeliminierung	57
	3. Versuche zur Synthese von heterodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen durch oxidative Addition	57
	4. Versuche zur Synthese von Metalloborylenkomplexen	60
<b>V</b>	<b>Reaktivität von verbrückten Bromborylenkomplexen</b>	<b>61</b>

1. Reaktionen mit ZnF <sub>2</sub>	61
2. Versuche zur Synthese von Trimetalloboranen	62
3. Versuche zur Synthese von kationischen Borylenkomplexen	67
<b>VI Reaktivität des Metalloborylenkomplexes <math>[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2](\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}</math></b>	<b>69</b>
1. Reaktion mit [Pd(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	69
2. Versuche zum Borylenttransfer	71
<b>C ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>75</b>
<b>D SUMMARY</b>	<b>83</b>
<b>E EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>91</b>
<b>I Allgemeine Verfahrensweisen</b>	<b>91</b>
1. Arbeitstechnik und Analytik	91
2. Ausgangsverbindungen	91
<b>II Versuche zur Synthese von Ferrocenyl(halogenboryl)komplexen</b>	<b>92</b>
<b>III Versuche zur Synthese von Dihalogenborylkomplexen</b>	<b>94</b>
1. Reaktionen von $M[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (M = K, R = H; M' = Na, R = Me) mit [BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> ] und BX <sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)	94
2. Reaktionen von Na[( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ )Ru(CO) <sub>2</sub> ] mit BX <sub>3</sub> (X = Cl, Br)	97
3. Reaktionen von Na[( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )W(CO) <sub>3</sub> ] mit BX <sub>3</sub> (X = Cl, Br)	98
4. Reaktionen von K[Mn(CO) <sub>5</sub> ] mit [BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> ] und BX <sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)	99
<b>IV Versuche zur Synthese von homodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen</b>	<b>100</b>
1. Reaktionen von K[( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Fe(CO) <sub>2</sub> ] mit BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> und BX <sub>3</sub> (X = Cl, Br)	100
2. Reaktion von Na[Mn(CO) <sub>5</sub> ] mit BX <sub>3</sub> (X = Cl, Br)	101
<b>V Reaktivität von Dihalogenborylkomplexen</b>	<b>102</b>
1. Reaktionen mit 4-Methylpyridin	102
2. Versuche zur Synthese von heterodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen durch Salzeliminierung	104
3. Versuche zur Synthese von heterodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen durch oxidative Addition	105
4. Versuche zur Synthese von Metalloborylenkomplexen	107
<b>VI Reaktivität von verbrückten Borylenkomplexen</b>	<b>108</b>
1. Reaktionen mit ZnF <sub>2</sub>	108
2. Versuche zur Synthese von Trimetalloboranen	108
3. Versuche zur Synthese von kationischen Borylenkomplexen	109
<b>VII Reaktivität des Metalloborylenkomplexes <math>[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2](\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}</math></b>	<b>110</b>
1. Reaktion mit [Pd(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	110
2. Versuche zum Borylenttransfer	111
<b>F ANHANG ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE</b>	<b>113</b>
<b>G LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>119</b>



## A Einleitung

Seit der 1990 veröffentlichten vollständigen Charakterisierung verschiedener Iridiumkomplexe mit  $BR_2$ -Liganden durch die Gruppen von Baker und Marder<sup>[1]</sup> sowie Merola,<sup>[2]</sup> hat sich die Forschung an Übergangsmetallkomplexen des Bors mit elektronenpräzisen  $2e2c$ -Bindungen in den letzten 15 Jahren stark weiterentwickelt. Für andere Hauptgruppenelemente wie Kohlenstoff, Silizium oder auch die schweren Elemente der Gruppe 13 sind derartige Verbindungen seit langem bekannt und gut untersucht, wie z.B. Alkyl-,<sup>[3,4]</sup> Alkyliden-,<sup>[5,6]</sup> Silyl-<sup>[7,8]</sup> oder Silylenkomplexe.<sup>[9,10]</sup> Im Falle des Bors ist der Zugang erschwert, da viele Reaktionen mit Übergangsmetallen zu clusterartigen Verbindungen mit nichtklassischen Mehrzentrenbindungen, wie Metallboranen oder zu Festkörperstrukturen, wie Metallboriden, führen. Bis heute hat die Anzahl an Übergangsmetallkomplexen des Bors jedoch stark zugenommen. Eine systematische Einordnung dieser Verbindungen kann nach Art der Liganden und der Koordinationszahl am Boratom erfolgen (Abb. 1).



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

Borankomplexe (I)  $M-BR_3$  können als Lewis-Säure-Base-Addukte zwischen einem sauren Boran  $BR_3$  und einem basischen Übergangsmetallfragment angesehen werden. Es gibt bis heute nur sehr wenige Beispiele für diese Substanzklasse. Borylkomplexe (II) zeichnen sich durch einen metallgebundenen  $BR_2$ -Liganden aus und sind von allen Übergangsmetall-Bor-Komplexen am besten erforscht. Dies liegt vor allem an ihrer Schlüsselrolle in der metallkatalysierten Hydroborierung und ihrer erfolgreichen Anwendung zur

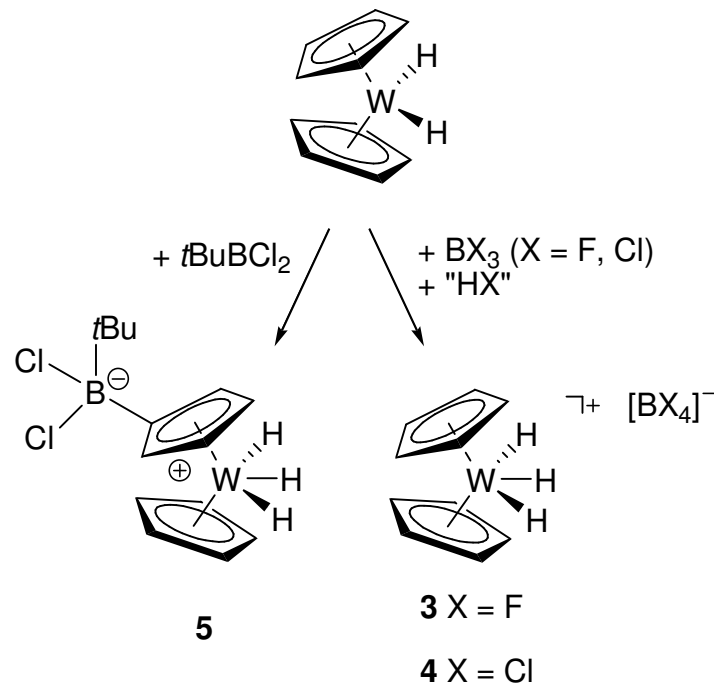
## Einleitung

Funktionalisierung von gesättigten, organischen Verbindungen durch C–H-Aktivierung. Basenstabilisierte Borylkomplexe (**IIa**) besitzen zusätzlich ein neutrales Donormolekül und somit ein vierfach koordiniertes Boratom. Borylene B–R können sowohl verbrückend (**III**) zwischen zwei Übergangsmetallzentren, als auch terminal (**IV**) an ein Metallfragment koordinieren. Das wachsende Interesse an diesen relativ schwer zugänglichen Verbindungen ist durch die große Ähnlichkeit des Borylens mit dem Carbonylliganden begründet. Auch für diese Verbindungen ist eine Basenstabilisierung möglich, welche zu einem vierfach- (**IIIa**) bzw. dreifach-koordinierten (**IVa**) Boratom führt.

### I Borankomplexe

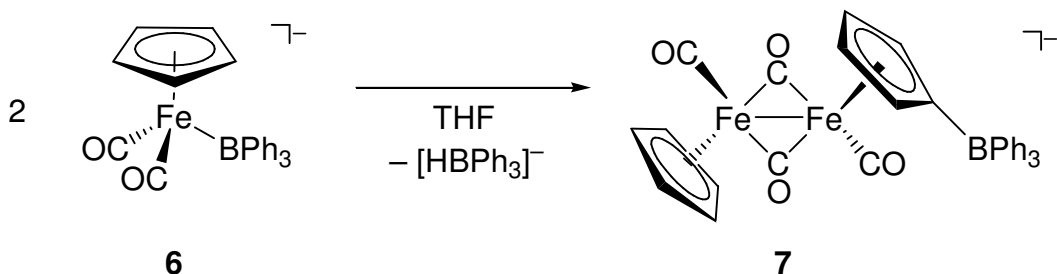
Die Synthese der ersten Borankomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2(\text{BF}_3)]$  (**1**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2\{\text{B}(t\text{Bu})\text{Cl}_2\}]$  (**2**) aus dem neutralen, basischen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2]$  und  $\text{BF}_3$  bzw.  $t\text{BuBCl}_2$  wurde bereits 1966 publiziert.<sup>[11,12]</sup> Die Konstitution der Verbindungen wurde aus IR-Daten und einer Elementaranalyse bestimmt. Das Vorliegen einer W–B-Bindung in diesen Verbindungen konnte durch später erfolgte NMR-spektroskopische Untersuchungen und Röntgenstrukturanalysen widerlegt werden. Im Fall von  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) bilden sich in einer nicht stöchiometrischen Reaktion, mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2]$  als Protonenquelle, die ionischen Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_3][\text{BX}_4]$  (**3**:  $\text{X} = \text{F}$ ; **4**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ).<sup>[13]</sup> Mit Alkyldihalogenboranen, wie  $t\text{BuBCl}_2$  findet die Substitution eines Protons am  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring mit gleichzeitiger Protonierung des Wolframatoms statt und man erhält die zwitterionische Verbindung **5** (Abb. 2).<sup>[14]</sup>

## Einleitung



**Abb. 2:** Reaktionen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2]$  mit Alkyldihalogen- und Trihalogenboranen

Eine erfolgreiche Darstellungsmethode stellt die Reaktion von anionischen Übergangsmetallkomplexen mit Boranen dar. So wurde aus der Reaktion von  $[\text{NEt}_4][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  mit  $\text{BPh}_3$  in Diethylether ein Produkt mit einem Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -28.8$  erhalten.<sup>[15]</sup> Dieses hochfeldverschobene Signal ist charakteristisch für ein vierfach koordiniertes Boratom, und es wurde aus NMR- und IR-Daten auf das Vorliegen des Borankomplexes **6** mit einer Fe–B-Bindung geschlossen. Die Reaktion von **6** mit THF liefert den Zweikernkomplex **7**, der durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte und bei dem die  $\text{BPh}_3$ -Gruppe am  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring gebunden ist (Abb. 3).

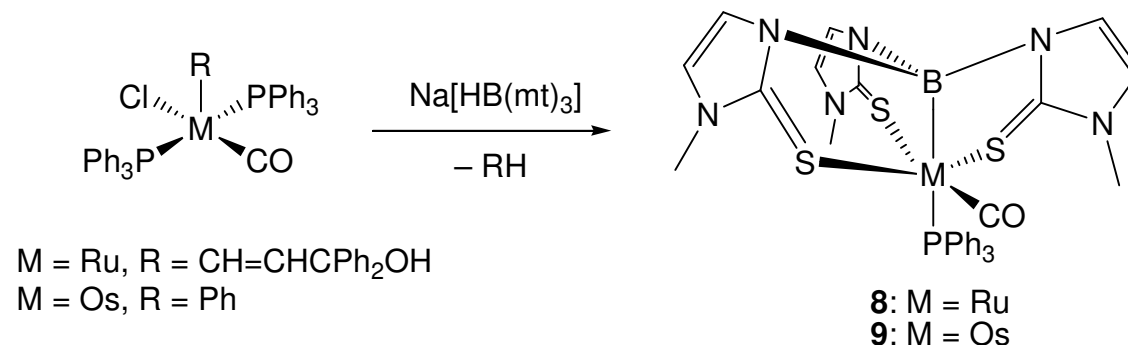


**Abb. 3:** Reaktivität von **6** in THF

In der Literatur sind noch einige andere Beispiele für neutrale und anionische Borankomplexe zu finden, die jedoch alle nicht strukturell charakterisiert werden konnten.<sup>[16–18]</sup> Erst 1999

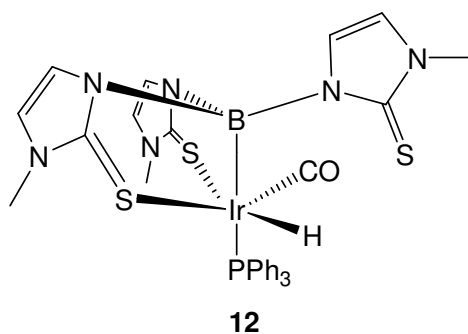
## Einleitung

wurde durch Reaktion von  $[\text{Ru}(\text{CH}=\text{CHCPh}_2\text{OH})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{Na}[\text{HB}(\text{mt})_3]$  ( $\text{mt} = 2\text{-sulfanyl-1-methylimidazol}$ ) der Boratran-ähnliche Borankomplex **8** dargestellt (Abb. 4).<sup>[19]</sup>



**Abb. 4:** Synthese der Boratran-analogen Komplexe **8** und **9**

Der Ru–B-Abstand [2.161(5) Å], die tetraedrische Umgebung am Boratom und die *trans*-Position des Boratoms zum starken  $\sigma$ -Donor  $\text{PPh}_3$  weisen auf eine Ru–B-Wechselwirkung hin. Neben **8** und dem analogen Osmiumkomplex **9**, die beide ein Metallzentrum mit der formalen Oxidationsstufe 0 besitzen, gibt es auch analoge Metalloboratrane mit Cobalt(I)-**(10)**,<sup>[20]</sup> Rhodium(I)-**(11)**,<sup>[21]</sup> Iridium(I)-**(12)**<sup>[22]</sup> und Platin(II)-Zentralatomen **(13)**.<sup>[23]</sup> Im Fall von **12** ist das Boratom nur über zwei *mt*-Arme mit dem Metallzentrum verbunden, während der dritte Schwefel-Donor unkoordiniert vorliegt (Abb. 5).



**Abb. 5:** Struktur von **12** mit einem ungebundenen Schwefel-Donor

Dies bestätigt die Stabilisierung des Moleküls durch eine dative Ir–B-Wechselwirkung, auch ohne den geometrischen Zwang durch den Boratran-Käfig. Der zweikernige Rhodiumkomplex **14** wird durch Lagerung einer Lösung von **11** an Luft erhalten, kann jedoch auch gezielt synthetisiert werden (Abb. 6).<sup>[24]</sup>

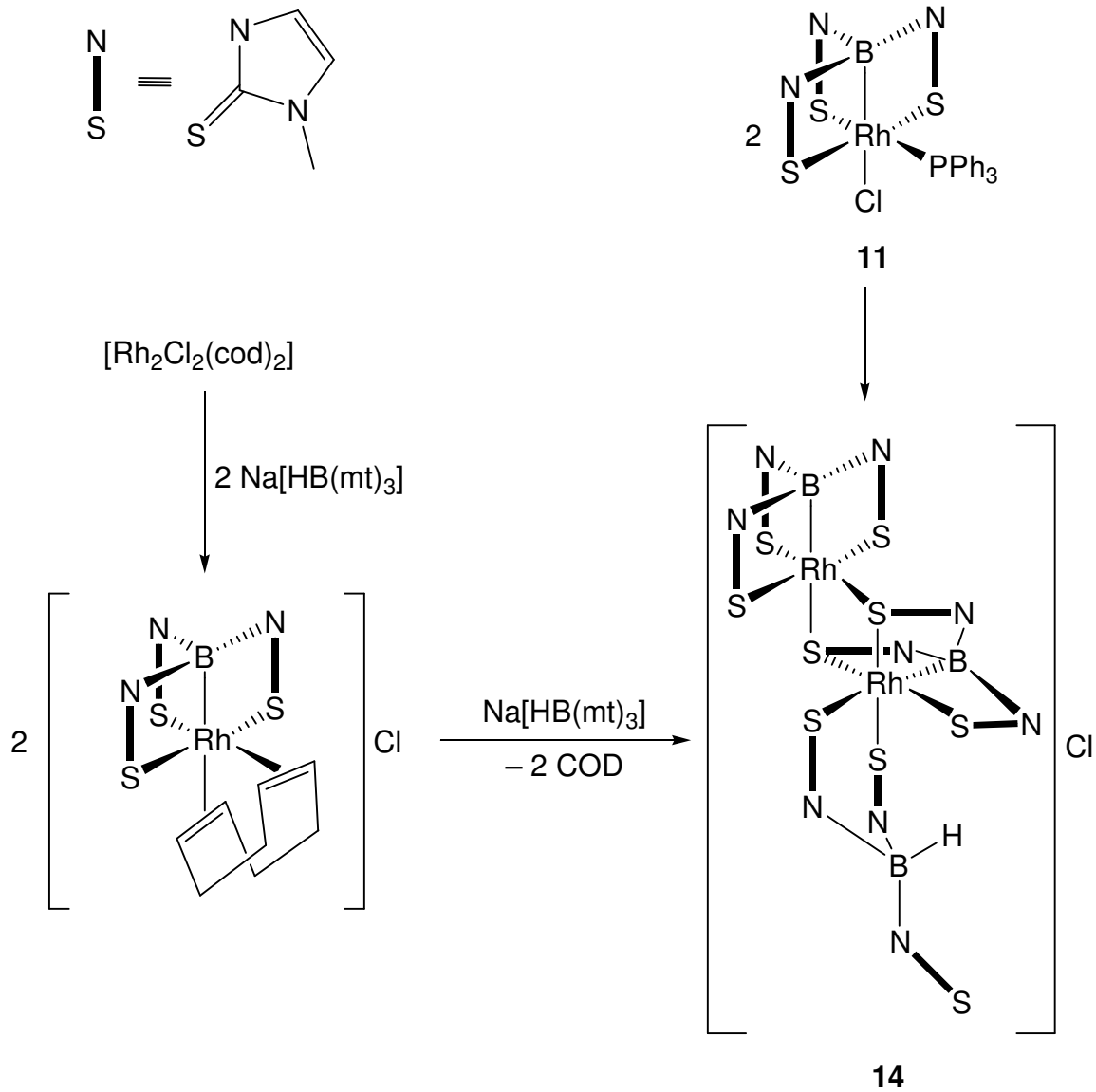


Abb. 6: Synthese von 14

## II Borylkomplexe

Borylkomplexe mit einem  $\text{BR}_2$ -Liganden stellen, mit bis heute über 100 strukturell charakterisierten Verbindungen, die größte Gruppe der Übergangsmetal-Borkomplexe dar. Die Darstellung erfolgt in den meisten Fällen durch Umsetzung von Komplexanionen mit Halogenboranen oder Dihalogendiboranen(4) unter Salzeliminierung oder durch oxidative Addition von B-H-, B-B- oder B-E-Bindungen (E = Hauptgruppenelement) an niedervalente Übergangsmetallkomplexe.

## 1. Darstellung und Reaktivität

### 1.1 Catecholborylkomplexe

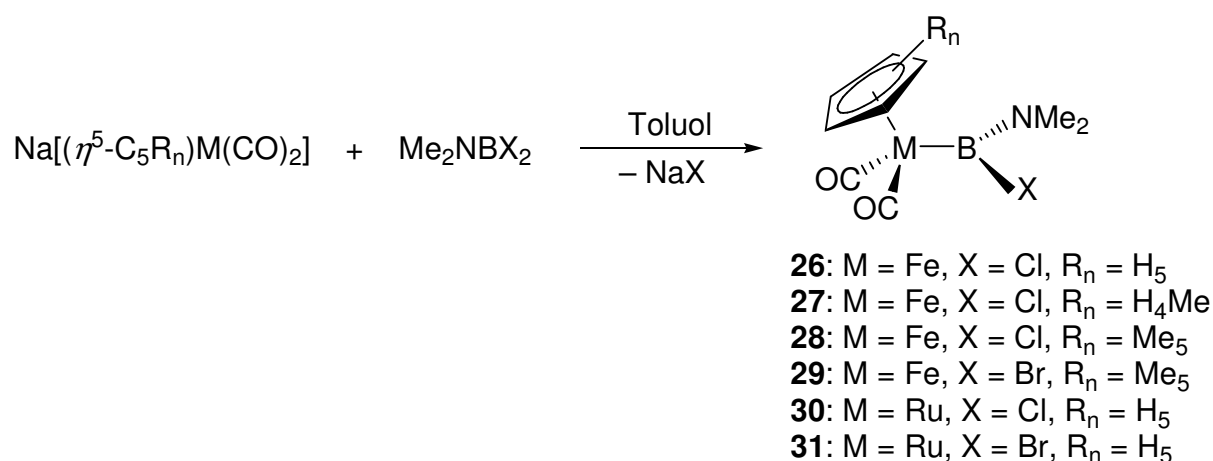
Ein großer Teil der bis heute bekannten Borylkomplexe besitzt einen oder mehrere Catecholboryl-Liganden. Catecholborylkomplexe sind sehr leicht zugänglich und außerdem sehr stabil. Das Boratom wird durch zwei  $\pi$ -donierende Sauerstoffatome sowie durch das aromatische System elektronisch stabilisiert. Catecholborylkomplexe wurden in den letzten 15 Jahren sehr intensiv erforscht, da sie als Intermediate bei der metallkatalysierten Hydroborierung<sup>[25]</sup> auftreten und zur Funktionalisierung von gesättigten, organischen Verbindungen durch C–H-Aktivierung eingesetzt werden können.<sup>[26,27]</sup> Eine weit verbreitete

Methode in der metallorganischen Chemie zur Knüpfung von Metall–Element-Bindungen ist die Reaktion von anionischen Carbonylmetallaten mit Elementhalogeniden. Durch eine solche Salzeliminierung lassen sich z.B.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCat})]$  (**15**),<sup>[28]</sup>  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{BCat}^*)]$ <sup>[26]</sup> (**16**) oder  $[(\text{OC})_5\text{Mn}(\text{BCat})]$  (**17**)<sup>[29]</sup> aus den entsprechenden Metallcarbonyl-Anionen und ClBCat darstellen. Auch dianionische Metallate wie Collmanns-Reagenz können eingesetzt werden, wobei hier durch Reaktion mit zwei Äquivalenten ClBCat\* der Bisborylkomplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{BCat}^*)_2]$  (**18**) erhalten wird.<sup>[30]</sup>

Einen alternativen Zugang bietet die oxidative Addition von B–H-, B–B- oder B–E-Bindungen (E = Hauptgruppenelement) an niedervalente, koordinativ ungesättigte Zentralatome. So kann **18** auch durch Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  mit  $\text{B}_2\text{Cat}^*_2$  unter photochemischen Bedingungen und oxidativer Addition der unpolaren B–B-Bindung dargestellt werden. Auch die Reaktionen von  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  oder dem Wilkinson-Katalysator führen zu den analogen Bisborylkomplexen (**19**, **20**)<sup>[31,32]</sup> unter Addition der B–B-Bindung. Durch Zugabe von einem Äquivalent  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  zu  $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{RhMe}]$  erhält man den Rhodium(I)monoborylkomplex  $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{RhBCat}]$  (**21**) und MeBCat. Die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  führt zur Bildung des Rhodium(III)trisborylkomplexes  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{BCat})_3]$  (**22**).<sup>[33]</sup> Die Addition der B–H-Bindung von CatBH führt ebenfalls zu einer großen Anzahl verschiedener Borylkomplexe, so z.B. zu  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}(\text{Cl})(\text{BCat})]$  (**23**) durch Reaktion mit  $[\{\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-Cl})_2\}_2]$ . Catechol(halogen)borane sind ebenfalls für oxidative Additionsreaktionen geeignet und so erhält man beispielsweise aus der Umsetzung von CatBX (X = Cl, Br) mit  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  unter oxidativer Addition der B–X-Bindung *trans*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX}(\text{BCat})]$  (X = Cl, Br) (**24**).<sup>[34]</sup>

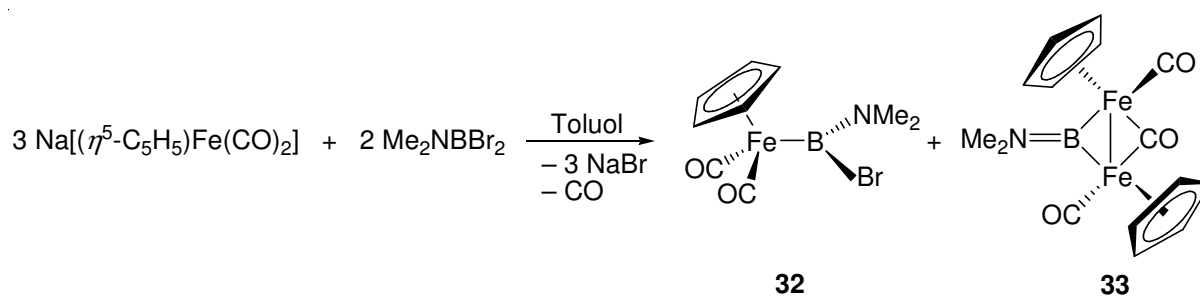
1.2 Amino(halogen)borylkomplexe

Die meisten Aminoborylkomplexe können durch Salzeliminierungsreaktionen dargestellt werden. Eine Ausnahme bildet die oxidative Addition des Diborans(4)  $B_2Cl_2(NMe_2)_2$  an  $[(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_2H_4)]$  zum Bisborylkomplex  $[(Ph_3P)_2Pt\{B(Cl)(NMe_2)\}_2]$  (**25**).<sup>[35]</sup> Die Reaktionen von verschiedenen Halbsandwichisen- und Rutheniumvorstufen mit  $Me_2NBX_2$  ( $X = Cl, Br$ ) führt zu den entsprechenden Amino(halogen)borylkomplexen **26–31** (Abb. 7).<sup>[36,37]</sup>



**Abb. 7:** Synthese der Amino(halogen)borylkomplexe **26–31** durch Salzeliminierungsreaktionen

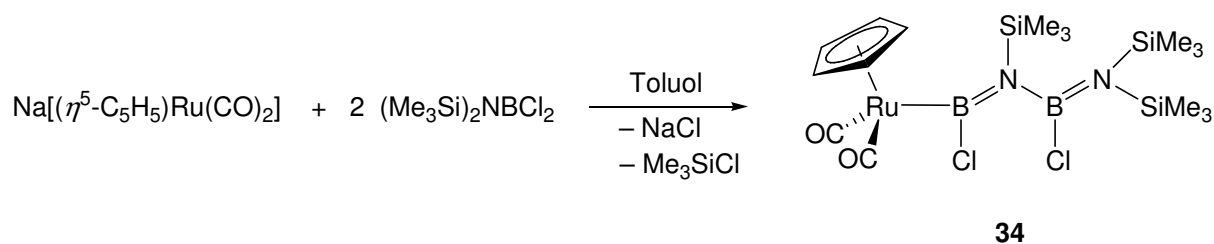
Das Boratom wird durch die Aminogruppe elektronisch sehr gut stabilisiert und so findet jeweils nur die Substitution eines Halogenids statt. Die einzige Ausnahme bildet die Reaktion von  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]^-$  mit  $Me_2NBBr_2$ . In diesem Fall entsteht ein 1:1 Gemisch des Aminobromboryl- (**32**) und des verbrückten Aminoborylenkomplexes (**33**) (Abb. 8).<sup>[37]</sup>



**Abb. 8:** Synthese des Aminoborylkomplexes **32** und des verbrückten Aminoborylenkomplexes **33**

Der sehr ungewöhnliche Rutheniumborylkomplex  $[(\eta^5-C_5H_5)Ru\{B(Cl)N(SiMe_3)-B(Cl)N(SiMe_3)_2\}(CO)_2]$  (**34**) wird aus  $(Me_3Si)_2NBCl_2$  und dem entsprechenden Metallat unter Eliminierung von  $Me_3SiCl$  erhalten (Abb. 9).<sup>[37]</sup>

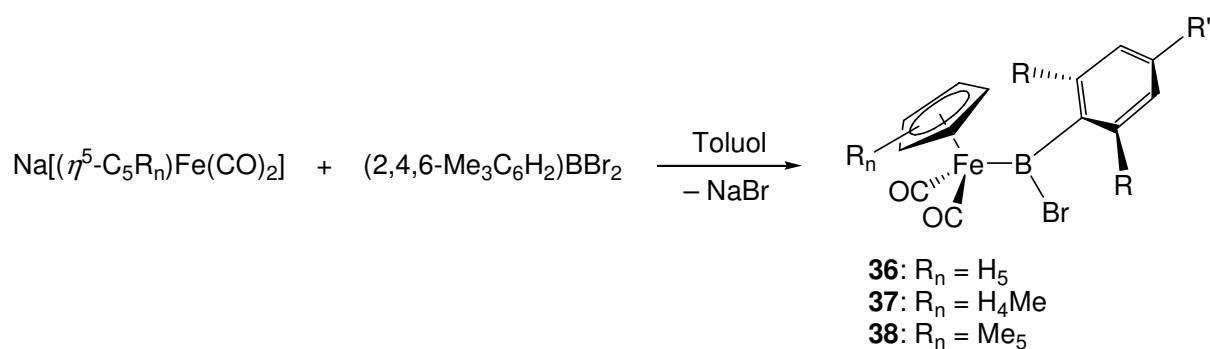
## Einleitung



**Abb. 9:** Synthese von **34** unter  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung

### 1.3 Aryl- und Aryloxy(halogen)borylkomplexe

Der paramagnetische Iridium(IV)-Komplex  $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BF})][\text{BPh}_4]$  (**35**) wurde 1993 veröffentlicht und stellt das erste Beispiel für einen Aryl(halogenboryl)komplex dar. **35** wird aus der Reaktion von  $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}(\text{C}_{12}\text{H}_8)]$  mit NOBF, unter formaler Insertion von BF in eine Ir–C-Bindung erhalten.<sup>[38]</sup> Einen allgemeinen Zugang bieten, analog zu den Amino(halogen)borylkomplexen, Salzeliminierungsreaktionen mit anionischen Eisenkomplexen und  $\text{MesBBr}_2$  zu den entsprechenden Mesityl(halogen)borylkomplexen **36–38** (Abb. 10).<sup>[39–41]</sup>

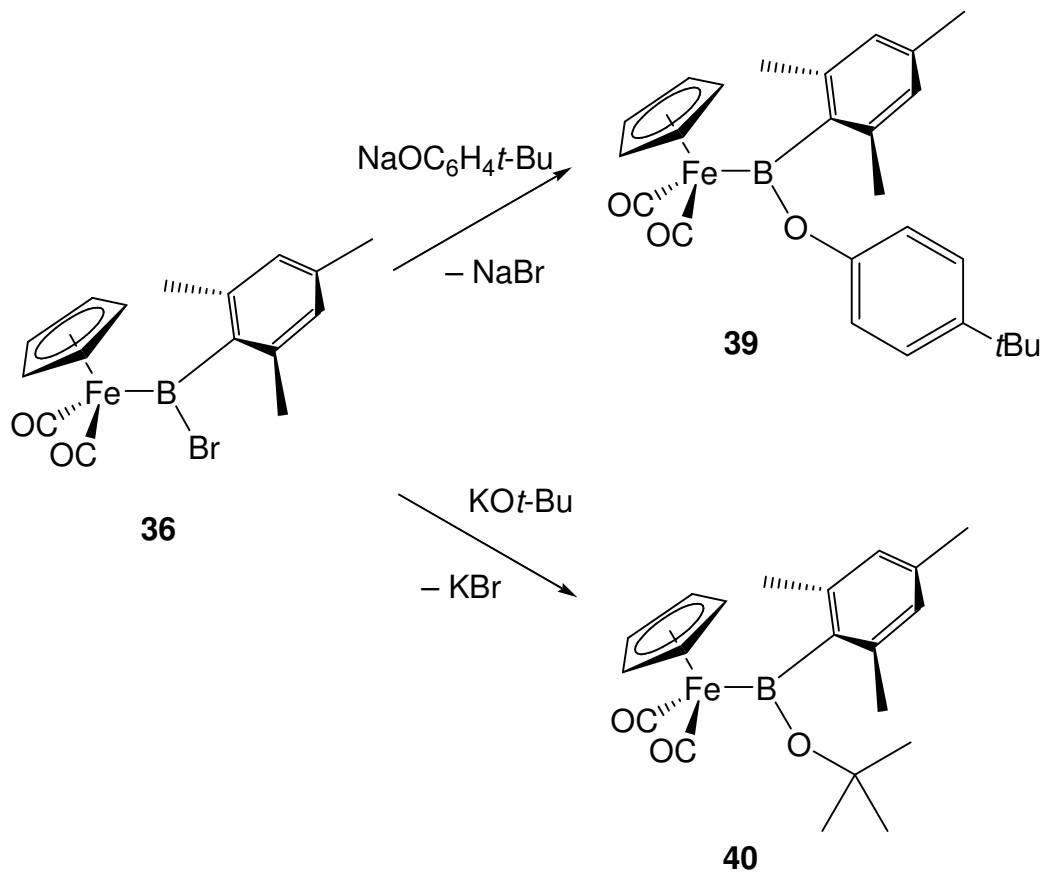


**Abb. 10:** Synthese der Aryl(halogen)borylkomplexe **36–38** durch Salzeliminierungsreaktionen

Das Boratom wird in diesen Verbindungen durch den Arylliganden zwar sterisch abgeschirmt, eine elektronische Stabilisierung wie in den Aminoderivaten erfolgt jedoch nicht und so ist eine höhere Lewis-Acidität des Bors zu erwarten. Dies spiegelt sich beispielsweise in der Reaktivität des Mesityl(brom)borylkomplexes **36** wider (Abb. 11). So kann das Bromid am Bor durch stärkere  $\pi$ -Donoren wie Alkoxy- oder Aryloxyliganden substituiert werden.



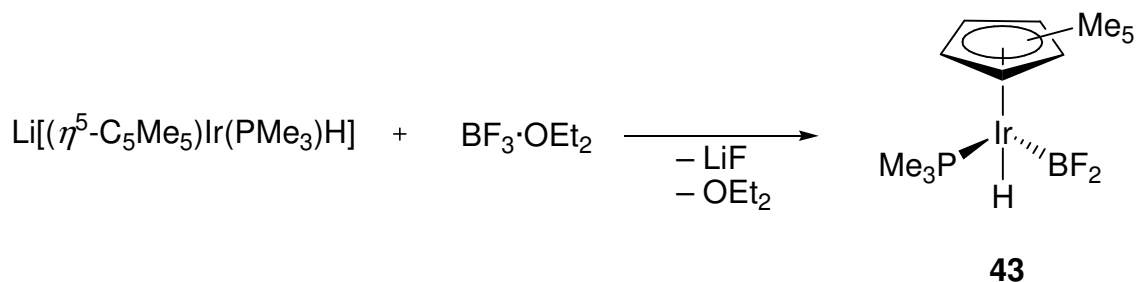
## Einleitung



**Abb. 11:** Reaktivität von **36**

### 1.4 Dihalogenborylkomplexe

Für Dihalogenborylkomplexe gibt es in der Literatur nur sehr wenige Beispiele. So kann man die Difluorborylkomplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)_2]$  (**41**)<sup>[42]</sup> und *trans*- $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{BF}_2)_3]$  (**42**)<sup>[43]</sup> durch oxidative Addition der B–B-Bindung von  $\text{B}_2\text{F}_4$  und, im Fall des letzteren, anschließender Metathese zwischen der Ir–Cl- und der B–B-Bindung eines weiteren  $\text{B}_2\text{F}_4$ -Moleküls, erhalten. Das einzige Beispiel für die Synthese eines Difluorborylkomplexes durch Salzeliminierung stellt die Reaktion zwischen  $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)\text{H}]$  und  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$  zu **43** dar (Abb. 12).<sup>[44]</sup>



**Abb. 12:** Darstellung des Difluorborylkomplexes **43** durch Salzeliminierung

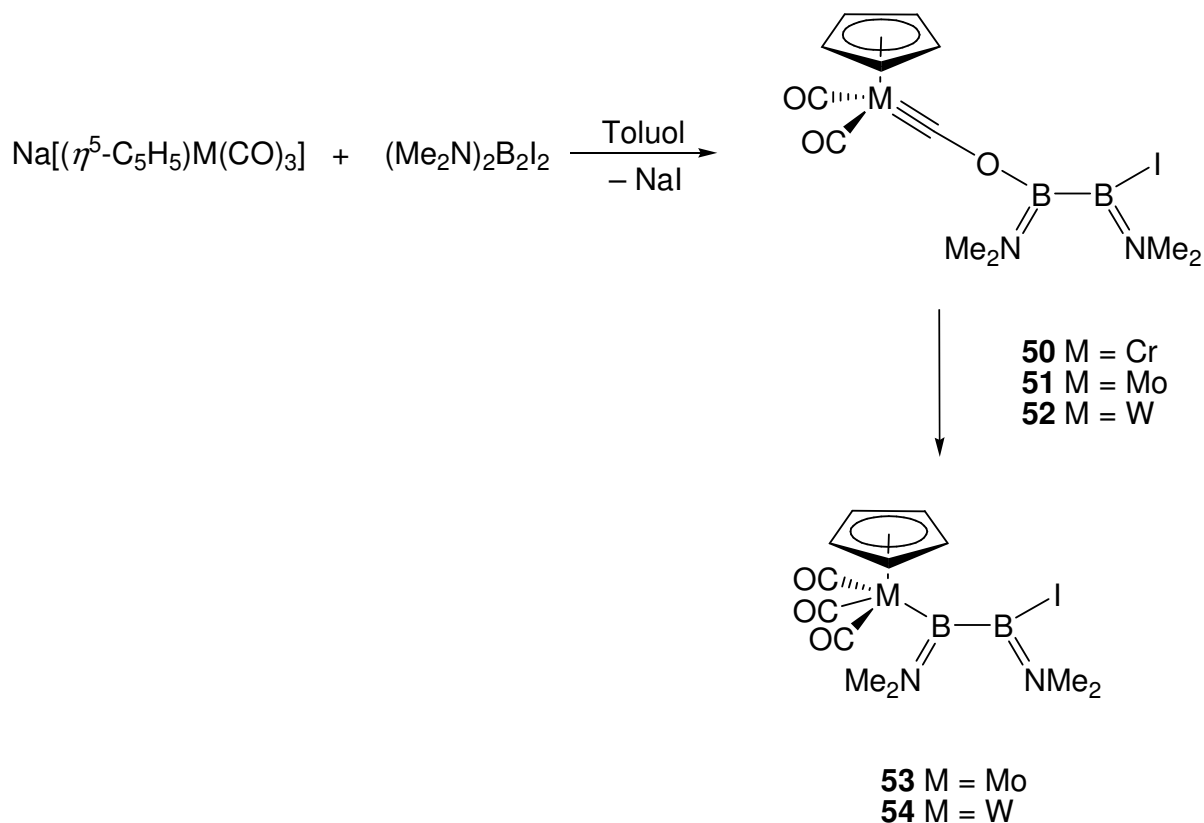
## Einleitung

Als Nebenprodukt einer Halogenid-Abstraktion mit  $\text{Na}[\text{BAR}^f_4]$  konnten Aldridge et al. die Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BF}_2)]$  (**44**) beobachten und die Verbindung spektroskopisch, aber nicht strukturell charakterisieren.<sup>[45]</sup> Aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität der B–F-Bindung konnte für keinen dieser Komplexe eine Reaktivität unter Substitution eines Fluoratoms beobachtet werden. Dichlorborylkomplexe sind erwartungsgemäß reaktiver und so zeigt der durch oxidative Addition von  $[\text{HBCl}_2\cdot\text{OEt}_2]$  erhaltene Osmiumborylkomplex  $[\text{Os}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{BCl}_2)]$  (**45**)<sup>[46]</sup> eine reichhaltige Folgechemie, die unter III näher beschrieben wird. Ebenfalls eine oxidative Addition, in diesem Fall jedoch einer B–Cl-Bindung, führt zu dem Dichlorborylkomplex *trans*- $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{Cl})(\text{BCl}_2)]$  (**46**).<sup>[47]</sup> Des Weiteren konnte der Eisenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$  (**47**) aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$  und  $\text{BCl}_3$  durch Salzeliminierung erhalten werden.<sup>[48]</sup> Die Charakterisierung erfolgte spektroskopisch in Lösung und anhand des Catecholborylkomplexes (**15**) als Produkt der Folgereaktion mit  $\text{Li}_2\text{Cat}$ . Bei der Synthese des analogen Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$  (**48**) entsteht interessanterweise  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{MeBCl}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  (**49**)<sup>[49]</sup> als Nebenprodukt. Dibrom- und Diiodborylkomplexe sind in der Literatur bisher nicht beschrieben.

### 1.5 Diboran(4)ylkomplexe

Aus den bisher beschriebenen Salzeliminierungsreaktionen mit Carbonylmetallaten des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_n]^-$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{W}$ ) wird deutlich, dass das nukleophile Reaktionszentrum am Übergangsmetall lokalisiert ist. Dies wird auch durch analoge Reaktionen mit verschiedenen Dichlor- und Dibromdiaminodiboranen(4) zu den entsprechenden Diboran(4)ylkomplexen bestätigt.<sup>[50–53]</sup> Bei der Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^-$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) mit dem Diioddiboran(4)  $\text{B}_2\text{I}_2(\text{NMe}_2)_2$  wird jedoch deutlich, dass auch die Carbonyl-Sauerstoffatome eine gewisse Nukleophilie besitzen und so erhält man zunächst die Oxycarbinkomplexe **50–52**.<sup>[54]</sup> Im Fall des Molybdän- und des Wolframderivats findet anschließend in Lösung bei RT eine quantitative Umlagerung zu den thermodynamisch begünstigten Diboran(4)ylkomplexen **53** und **54** statt. **50** zeigt diese Umlagerung nicht, vermutlich wegen des kleineren Chromzentralatoms (Abb. 13).

## Einleitung

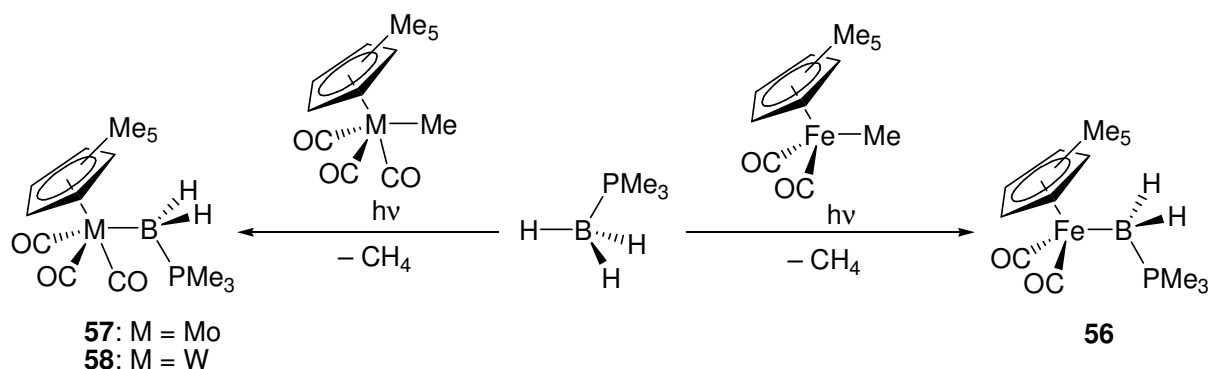


**Abb. 13:** Umlagerungsreaktionen der Oxycarbinkomplexe **51** und **52** zu den entsprechenden Diboran(4)ylkomplexen

### 1.6 Basenstabilisierte Borylkomplexe

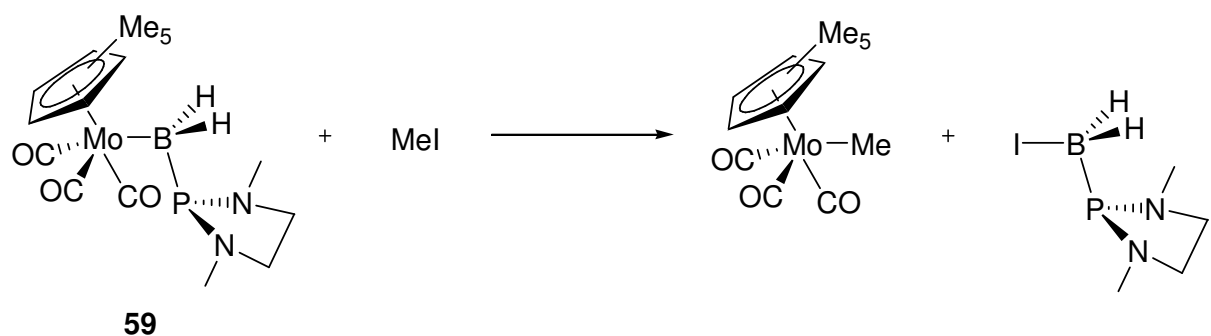
Die Anzahl basenstabilisierter Borylkomplexe ist sehr gering. Dies liegt wahrscheinlich vor allem an der herabgesetzten Lewis-Acidität des Boratoms im Catechol- oder auch in Aminoboryl-Liganden. Alle bisher bekannten Verbindungen werden direkt aus den Addukten der entsprechenden Borane dargestellt. So wurde bereits 1990 über die Darstellung von  $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{BH}_2\cdot\text{thf})]$  (**55**) aus  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  und  $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$  bei tiefen Temperaturen berichtet.<sup>[55]</sup> Shimoi et al. fanden einen allgemeinen Zugang durch Umsetzung von Halbsandwich-Methylkomplexen des Eisens, Molybdäns und Wolframs mit  $[\text{BH}_3\cdot\text{PMe}_3]$  unter photochemischen Bedingungen und Methanabspaltung zu **56–58** (Abb. 14),<sup>[56,57]</sup> wobei **58** auch durch Salzeliminierung aus  $[\text{ClBH}_2\cdot\text{PMe}_3]$  erhalten werden kann.

## Einleitung



**Abb. 14:** Darstellung der basenstabilisierten Borylkomplexe **56–58** unter photochemischen Bedingungen

In einer sehr ähnlichen Reaktion kann der basenstabilisierte Borylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{BH}_2\cdot\text{P}(\text{OMe})(\text{NMeCH}_2)_2\}]$  (**59**) synthetisiert werden.<sup>[58]</sup> Die Umsetzung von **59** mit MeI führt zur Spaltung der Mo–B-Bindung und Bildung des Methylmolybdänkomplexes und des Iodoborats (Abb. 15). Dieses Reaktionsverhalten stimmt mit der theoretisch vorhergesagten Polarisierung der Metall–Bor-Bindung in Borylkomplexen ( $\text{M}^{\delta-}-\text{B}^{\delta+}$ ) überein.

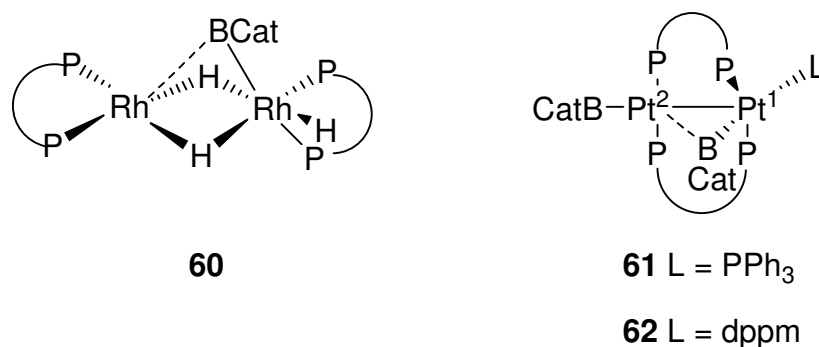


**Abb. 15:** Spaltung der Mo–B-Bindung in **59** mit MeI

### 1.7 Verbrückte Borylkomplexe

Eine sehr ungewöhnliche Substanzklasse stellen zweikernige Übergangsmetallkomplexe mit verbrückenden Boryl-Liganden dar. Alternativ können diese Verbindungen auch als Metallbase-stabilisierte Borylkomplexe oder eine Sonderform der Borankomplexe angesehen werden. Der dimere Rhodiumkomplex  $[(\mu\text{-BCat})(\mu\text{-H})_2\{\text{Rh}(\text{dippe})\}\{\text{Rh}(\text{dippe})(\text{H})\}]$  (**60**), der aus der Umsetzung von  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-H})(\text{dippe})\}_2]$  und HBCat erhalten wird, besitzt ein quadratisch-planar koordiniertes Rh(I)-Zentrum und ein oktaedrisch umgebenes Rh(III)-Zentralatom, das einen  $\sigma$ -gebundenen BCat-Liganden trägt.<sup>[59]</sup> Zusätzlich wird das Boratom

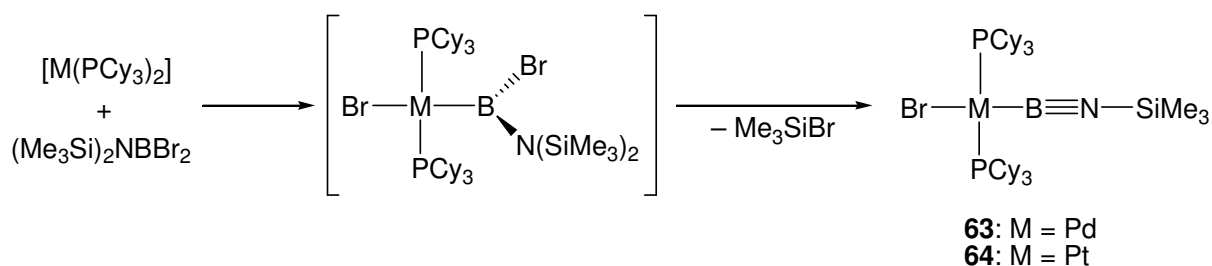
durch eine schwache Wechselwirkung mit dem Rh(I)-Zentrum stabilisiert, wobei die Rh–B-Bindung [2.444(9) Å] sehr lang ist [Rh(III)–B = 2.057(8) Å]. Weitere Beispiele stellen die Platinkomplexe **61** und **62** dar, die ebenfalls einen unsymmetrisch verbrückten Boryl-Liganden aufweisen.<sup>[35]</sup> Durch DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die jeweils längere Metall-Bor-Bindung durch Abgabe von  $\sigma$ -Elektronendichte des  $d_z^2$ -Orbitals am Rh(I)-Zentrum in **60** bzw. des  $d_{xy}$ -Orbitals am  $Pt^2$ -Zentrum in **61** und **62**, in das leere  $p_z$ -Orbital des Boratoms zustande kommt (Abb. 16).<sup>[59]</sup>



**Abb. 16:** Komplexe mit verbrückenden Borylliganden

### 1.8 Iminoborylkomplexe

Aus der Umsetzung von  $Br_2BN(SiMe_3)_2$  mit  $[M(PCy_3)_2]$  (M = Pd, Pt) erhält man die Iminoborylkomplexe **63** und **64** (Abb. 17).<sup>[60]</sup>



**Abb. 17:** Darstellung der Iminoborylkomplexe **63** und **64**

Die Autoren gehen davon aus, dass zunächst der Amino(brom)borylkomplex durch oxidative Addition der B–Br-Bindung gebildet wird und anschließend eine  $BrSiMe_3$ -Eliminierung stattfindet. Bemerkenswerterweise findet diese Reaktion bei RT statt, während Iminoborane normalerweise auf diese Art nur bei niedrigen Drücken und Temperaturen von 400–500 °C

erhalten werden.<sup>[61]</sup> Im Gegensatz zu Iminoboranen  $\text{RB}\equiv\text{NR}'$  zeigen **63** und **64** auch in siedendem Toluol oder unter Photolyse keine Oligomerisierung.

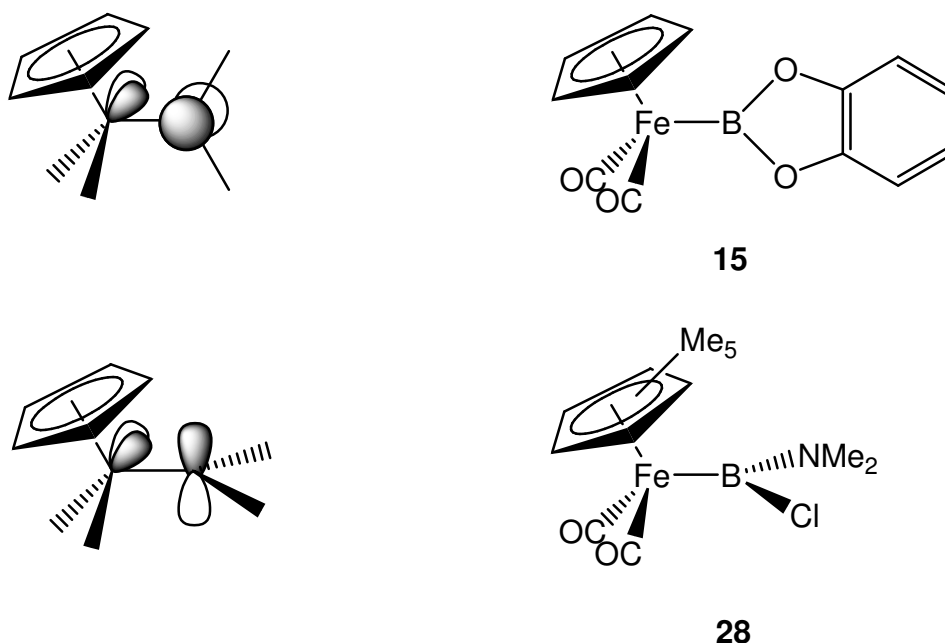
## 2. Spektroskopische und strukturelle Eigenschaften

Der erste strukturelle Beweis für das Vorliegen eines Borylkomplexes wurde, wie bereits erwähnt, 1990 erbracht. Frühere Arbeiten aus den 60er und 70er Jahren müssen aus heutiger Sicht angezweifelt werden, da in diesen für die postulierten Borylkomplexe  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale angegeben werden, die im Vergleich zum eingesetzten Boran, deutlich zu hohem Feld verschoben sind. Dies wurde mit einer starken Metall–Bor- $\pi$ -Wechselwirkung begründet.<sup>[62]</sup> Ein charakteristisches Merkmal von Übergangsmetallborylkomplexen ist jedoch eine deutliche Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Boran. So findet man  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale im Bereich von  $\delta = 24$  für **35**,  $\delta = 30\text{--}70$  für Catecholboryl-,  $\delta = 90\text{--}120$  für Dialkylboryl- und Diarylborylkomplexe bis  $\delta = 141$  für den Silylborylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{Cl}\}]$  (**65**).<sup>[63]</sup>

Die Metall–Bor-Bindung in Borylkomplexen lässt sich in erster Linie als  $\sigma$ -Bindung zwischen dem Metall und dem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratom beschreiben. Berechnungen deuten allerdings auch auf einen gewissen ionischen Anteil der Bindung hin, mit einem negativ polarisierten Metall- und einem positiv polarisierten Boratom. Zusätzlich ist eine  $\pi$ -Rückbindung von besetzten Orbitalen des Metalls in das leere  $p_z$ -Orbital des Bors denkbar. Es wurde in zahlreichen Arbeiten versucht, den Anteil dieser Wechselwirkung an der Metall–Bor-Bindung zu quantifizieren. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie hat sich dafür als wenig hilfreich erwiesen. So lässt der Vergleich der Signale von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}(\text{BCat})]$  (**66**;  $\delta = 57.0$ ) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCat})]$  (**15**;  $\delta = 51.8$ ) ein stärkeres Rückbindungsvermögen des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Fragments vermuten. Die entsprechenden Diphenylborylkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}(\text{BPh}_2)]$  (**67**;  $\delta = 114.0$ ) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BPh}_2)]$  (**68**;  $\delta = 121.0$ ) verhalten sich jedoch genau umgekehrt.<sup>[64]</sup> Besser geeignet erscheinen IR-spektroskopische Daten. So sind die CO-Banden von **15**  $[2024, 1971 \text{ cm}^{-1}]$ <sup>[28]</sup> im Vergleich zum entsprechenden Methylkomplex  $[2003, 1949 \text{ cm}^{-1}]$ <sup>[65]</sup> deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben und geben so einen Hinweis auf einen gewissen  $\pi$ -Anteil der Fe–B-Bindung in **15**. Die röntgendiffraktometrisch bestimmte Fe–B-Bindungslänge in **15**  $[1.959(6) \text{ \AA}]$  ist etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien und gibt so einen weiteren Hinweis auf eine  $\pi$ -Rückbindung. Als weiteres Argument für eine solche Wechselwirkung in **15** wird die

## Einleitung

nahezu parallele Anordnung des Borylliganden zur  $(C_5H_5)_{cent}$ -Fe-B-Ebene ( $7.9^\circ$ ) im Festkörper genannt. Dadurch ist eine Überlappung des metallokalisierten HOMOs mit dem  $p_z$ -Orbital des Bors möglich (Abb. 18). Im Fall des Aminoborylkomplexes **28** ist der Borylligand um  $90^\circ$  gedreht und die analoge Wechselwirkung nicht möglich. Auch die Fe–B-Bindungslänge [ $2.027(5) \text{ \AA}$ ] von **28** weist auf keine Fe–B- $\pi$ -Rückbindung hin.



**Abb. 18:** Verschiedene Anordnungen der Borylliganden im Festkörper

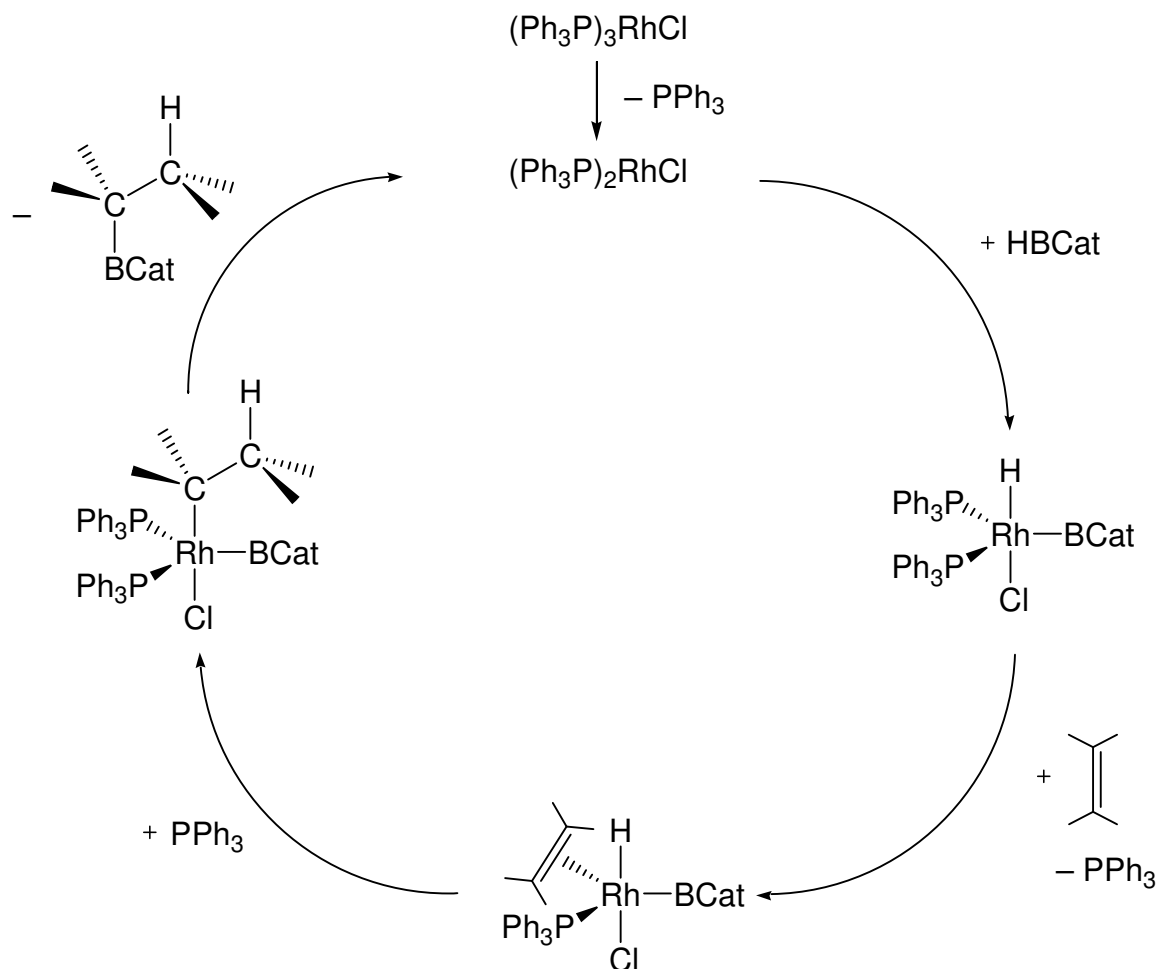
Allerdings ist auch in dieser Position eine  $\pi$ -Wechselwirkung durch das HOMO-2 am Metall möglich.<sup>[66]</sup> Durch DFT-Berechnungen an der Modellverbindung  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(BO_2C_2H_2)]$  konnten Aldridge et al. zeigen, dass der  $\pi$ -Anteil der Fe–B-Bindung in beiden Konformeren sehr ähnlich (12.2 und 13.8%) und der energetische Unterschied deswegen sehr klein ist (ca.  $0.025 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[67]</sup> Der, absolut gesehen, geringe  $\pi$ -Anteil spiegelt sich in der kleinen Rotationsbarriere (ca.  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) wider, weshalb die Konformation des Borylliganden im Kristall auch durch Packungseffekte bestimmt werden könnte.

## 3. Anwendungen

### 3.1 Metallkatalysierte Hydro- und Diborierung

Die Hydroborierung hat sich, seit ihrer Entdeckung vor 45 Jahren, zu einer der wichtigsten Methoden zur Funktionalisierung von organischen Molekülen entwickelt. Viele dieser Reaktionen laufen auch ohne Katalysator spontan ab. Unreaktive Borane, wie z.B. Catechol-

oder Pinakolborane reagieren jedoch erst bei hohen Temperaturen. 1985 wurde erstmals eine Hydroborierung mit Catecholboran mit Hilfe des Wilkinson-Katalysators bei RT durchgeführt.<sup>[68]</sup> Der postulierte Mechanismus ist in Abb. 19 dargestellt.

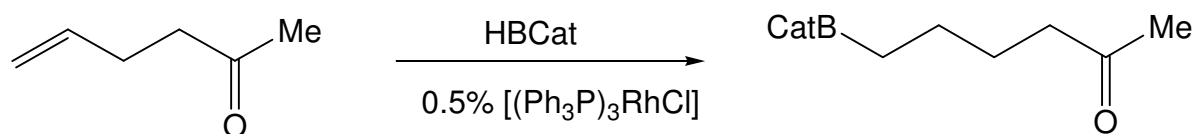


**Abb. 19:** Mechanismus der metallkatalysierten Hydroborierung am Beispiel des Wilkinson-Katalysators

Im ersten Schritt findet die Abspaltung eines Phosphan-Liganden statt, gefolgt von der oxidativen Addition der B–H-Bindung des Borans zum Rh(III)-borylkomplex. Nach Abspaltung eines weiteren Phosphan-Liganden koordiniert das Alken side-on an das Rh-Zentrum und insertiert schließlich in die Rh–H-Bindung unter Anlagerung eines Phosphan-Liganden. Im letzten Schritt führt eine reduktive Eliminierung zum borierten Kohlenwasserstoff und zur Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies. Die metallkatalysierte Hydroborierung ist seit ihrer Entdeckung intensiv erforscht worden und so kann heute die Chemo-, Regio- und Stereoselektivität dieser Reaktion entscheidend beeinflusst werden. So werden z.B. C=C-Doppelbindungen auch bei Anwesenheit von



Carbonyl-Gruppen im selben Molekül selektiv hydroboriert, während man aus der nicht-katalysierten Reaktion das entsprechende Alkoxyboran erhält (Abb. 20).



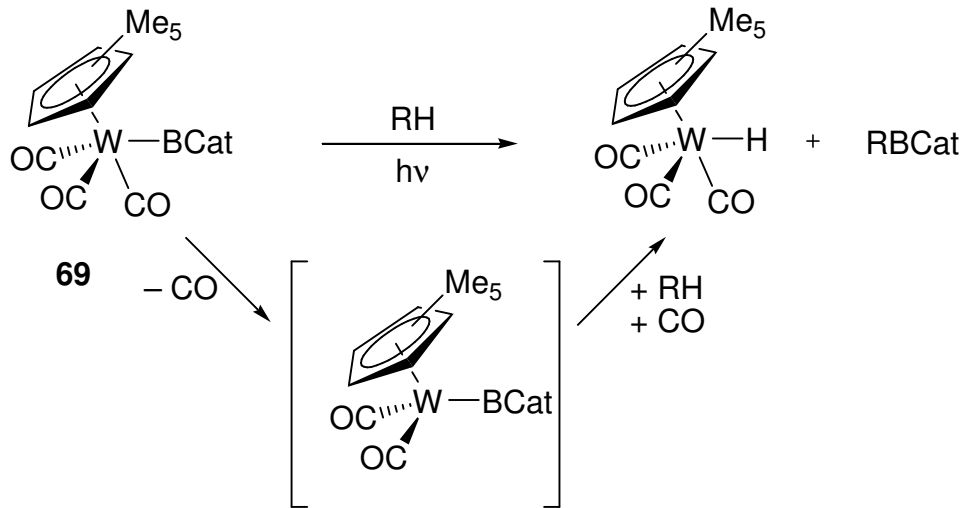
**Abb. 20:** Chemoselektivität der metallkatalysierten Hydroborierung

Bis heute wurde über viele andere, meist Rhodium- und Iridium-haltige, Katalysatoren berichtet, mit denen auch die Regio- und Stereoselektivität der Hydroborierung beeinflusst werden kann.<sup>[25]</sup> Auch Diborierungsreaktionen können durch Übergangsmetallkomplexe, wie z.B.  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  katalysiert werden. Reaktive Diborane(4), wie  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ , benötigen zwar keine katalytische Aktivierung für die Diborierung von Alkenen, sind jedoch schwer zugänglich und neigen zur Disproportionierung. Tetraalkoxydiborane(4), wie  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  oder  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  können dagegen leicht aus  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  dargestellt werden, sind jedoch unreaktiver.<sup>[69]</sup>

### 3.2 C-H-Aktivierung unter photochemischen Bedingungen

Hartwig et al. berichteten 1997 über die Borierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Borylkomplexe unter photochemischen Bedingungen.<sup>[26]</sup> Durch Bestrahlung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{BCat}')] \text{ (69)}$  bei Anwesenheit der entsprechenden Alkane erhält man so beispielsweise eine selektive Borierung der 1-Position von n-Hexan in hohen Ausbeuten. Die Autoren vermuten zunächst eine photochemische Aktivierung des Borylkomplexes durch CO-Abspaltung. Im nächsten Schritt folgt entweder eine oxidative Addition der C-H-Bindung des Alkans und anschließende reduktive Eliminierung des Alkylboronsäureesters oder alternativ eine  $\sigma$ -Bindungs-Metathesereaktion. (Abb. 21).

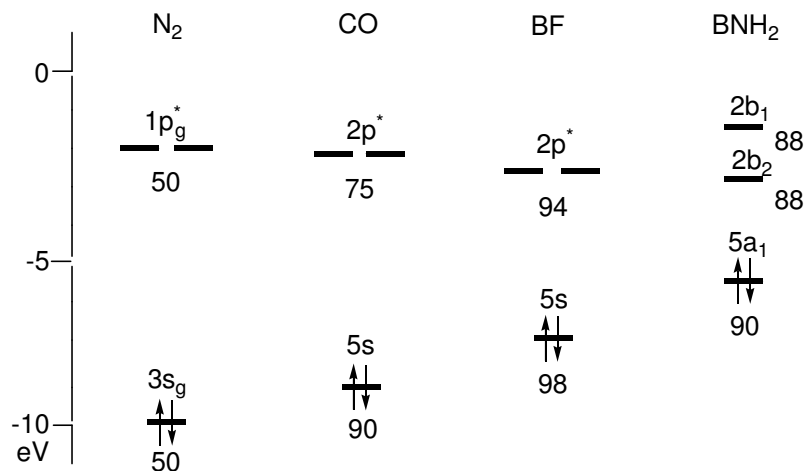
## Einleitung



**Abb. 21:** Möglicher Mechanismus der photochemischen Borierung von Alkanen durch **69**

### III Borylenkomplexe

Borylene BR sind sehr reaktive Moleküle, die bisher nur in einer Tieftemperaturmatrix oder anhand von Abfangreaktionen<sup>[70]</sup> charakterisiert werden konnten. Eine Möglichkeit der Stabilisierung von reaktiven Molekülen bietet die Koordination an Übergangsmetalle. Aufgrund ihrer großen Ähnlichkeit zum Carbonyl-Liganden sind Borylene von wachsendem Interesse in der Komplexchemie. Theoretische Arbeiten konnten zeigen, dass z.B. der BF-Ligand bessere  $\sigma$ -Donor- und ähnlich gute  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften wie der isoelektronische CO-Ligand haben sollte.<sup>[71,72]</sup> Der Vergleich der Grenzorbitalenergie von N<sub>2</sub>, CO und BF zeigt einen energetischen Anstieg des HOMOs aufgrund der abnehmenden Elektronegativität (B < C < N) und ein gleichzeitiges Absinken des LUMOs (Abb. 22).<sup>[71]</sup>



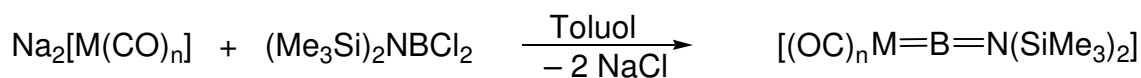
**Abb. 22:** Tendenz der HOMO- und der LUMO-Energie der Liganden N<sub>2</sub>, CO, BF und BNH<sub>2</sub>. Die Lokalisierung des jeweiligen MOs am ersten Atom ist in Prozent angegeben

Aus thermodynamischer Sicht ist die Metall–Bor-Bindung in Borylenkomplexen deswegen sogar stabiler als die Metall–Kohlenstoff-Bindung in Carbonylkomplexen. Wegen der höheren Polarität der B–F-Bindung ist jedoch eine hohe Reaktivität am positiv polarisierten Boratom zu erwarten. Tatsächlich ist bis heute noch kein BF-Komplex bekannt. Alle bisher dargestellten Borylenkomplexe konnten durch elektronisch stabilisierende oder sterisch anspruchsvolle Reste am Boratom realisiert werden.

## 1. Terminale Borylenkomplexe

### 1.1 Neutrale, terminale Borylenkomplexe

Die ersten terminalen Borylenkomplexe  $[(OC)_5M=B=N(SiMe_3)_2]$  (**70**: M = Cr; **71**: M = W) und  $[(OC)_4Fe=B=N(SiMe_3)_2]$  (**72**) wurden 1998 von Braunschweig et al. aus  $Na_2[M(CO)_5]$  (M = Cr, W) bzw.  $Na_2[Fe(CO)_4]$  und  $Cl_2BN(SiMe_3)_2$  unter doppelter Salzeliminierung dargestellt (Abb. 23).<sup>[73]</sup>



**70**: M = Cr, n = 5

**71**: M = W, n = 5

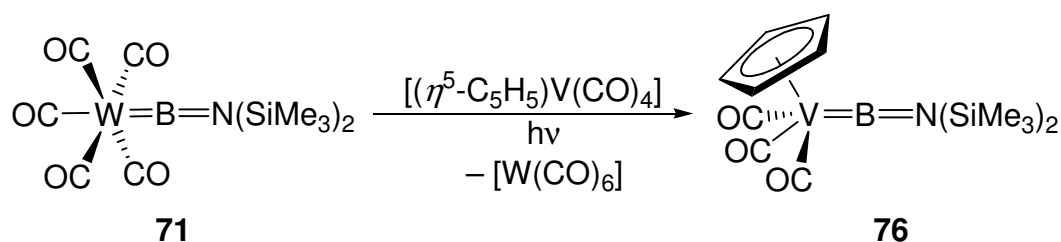
**72**: M = Fe, n = 4

**Abb. 23:** Darstellung von terminalen Aminoborylenkomplexen durch Salzeliminierung

Später wurde auch über die Darstellung von  $[(OC)_5Mo=B=N(SiMe_3)_2]$  (**73**) berichtet. Alle Komplexe zeigen, im Vergleich zum eingesetzten Dichlorboran, deutlich zu tiefem Feld verschobene  $^{11}B$ -NMR-Resonanzen ( $\delta = 87-92$ ). **70** und **71** konnten röntgenstrukturanalytisch untersucht werden und zeichnen sich beide durch eine nahezu lineare M–B–N-Einheit [**70**:  $177.4(4)^\circ$ ; **71**:  $177.9(5)^\circ$ ] und kurze B–N- [**70**:  $1.353(6) \text{ \AA}$ ; **71**:  $1.338(8) \text{ \AA}$ ] und M–B-Bindungslängen [**70**:  $1.996(6) \text{ \AA}$ ; **71**:  $2.151(7) \text{ \AA}$ ] aus. Zeitgleich berichtete Cowley von der analogen Synthese des Borylenkomplexes  $[(OC)_4Fe\{B(\eta^5-C_5Me_5)\}]$  (**74**),<sup>[74]</sup> wobei dieser auch als ein *nido*-Pentacarbahexaboran-Cluster mit einem  $\sigma$ -gebundenen  $[Fe(CO)_4]$ -Substituenten angesehen werden kann.<sup>[75]</sup> Ebenfalls durch Salzeliminierung konnte der Chromborylenkomplex  $[(OC)_5Cr=B-Si(SiMe_3)_3]$  (**75**)<sup>[76]</sup>

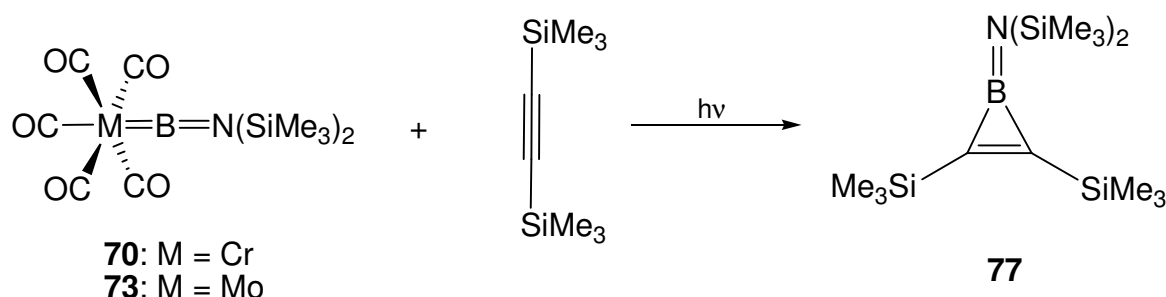
dargestellt werden. Während das Boratom in **70–72** vor allem elektronisch stabilisiert ist, besitzt es in **75**, mangels eines  $\pi$ -Donorsubstituenten, einen elektronisch ungesättigten Charakter und wird durch den sterisch anspruchsvollen  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{Si}$ -Rest stabilisiert. Die von **72** verschiedene Bindungssituation wird durch das zu sehr tiefem Feld verschobene  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal ( $\delta = 204$ ) und die sehr kurze Cr–B-Bindung [1.878(10) Å] verdeutlicht. Im Gegensatz zu **70** ist außerdem ein deutlicher *trans*-Einfluß des Borylen-Liganden am aufgeweiteten Cr–CO<sub>ax</sub>-Abstand [1.939(10) Å] zu erkennen.

Der Zugang zu terminalen Borylenkomplexen durch Salzeliminierung ist auf wenige Beispiele beschränkt. Eine wertvolle Alternative bietet deshalb der Metall-Metall-Borylenttransfer. Photolyse von **71** in Gegenwart von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$  führt so ebenfalls zur Bildung von **70**.<sup>[77]</sup> Aus einer analogen Umsetzung mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$  kann der terminale Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**76**) erhalten werden (Abb. 24), wobei dessen Darstellung durch Salzeliminierung nicht gelingt.<sup>[78]</sup>



**Abb. 24:** Photochemischer Metall-Metall-Borylenttransfer

Der photochemische Borylenttransfer kann auch auf ungesättigte organische Verbindungen erfolgen. So führt die Umsetzung von **70** mit Bis(trimethylsilyl)acetylen zu einer Übertragung des Borylens unter Bildung des Borirens **77** (Abb. 25).<sup>[79]</sup>



**Abb. 25:** Synthese eines Borirens durch photochemischen Borylenttransfer auf ein Alkin

Auch die Reaktion mit Diinen zu den entsprechenden Bisboriren gelingt. Der Borylenttransfer scheint einen breiten Zugang zu dieser, in der Literatur bisher auf wenige Beispiele beschränkte, Verbindungsklasse zu eröffnen.

### 1.2 Kationische, terminale Borylenkomplexe

Eine weitere, von Aldridge et al. etablierte Methode zur Darstellung von terminalen Borylenkomplexen, ist die Halogenidabstraktion von asymmetrischen Halogenborylkomplexen mit  $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$  ( $\text{Ar}^f = \text{C}_6\text{H}_4\text{-3,5-(CF}_3)_2$ ). Aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{Br})\text{Mes}\}]$  (**38**) kann so der kationische, terminale Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B-Mes}][\text{B}(\text{Ar}^f_4)]$  (**78**) erhalten werden (Abb. 26).<sup>[80]</sup>

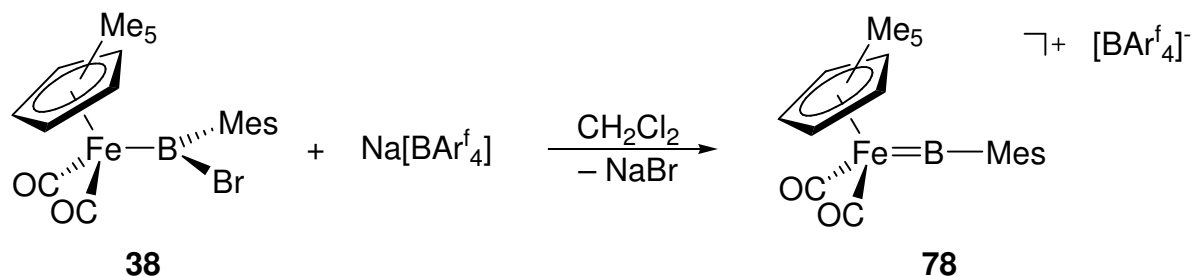


Abb. 26: Darstellung kationischer, terminaler Borylenkomplexe durch Halogenidabstraktion

**78** zeichnet sich durch ein stark entschirmtes  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal ( $\delta = 145$ ) aus. Das lineare  $\text{Fe-B-C}$ -Fragment [ $178.3(6)^\circ$ ] und der sehr kleine  $\text{Fe-B}$ -Abstand [ $1.792(8) \text{ \AA}$ ] deuten auf das Vorliegen einer  $\text{Fe-B}$ -Doppelbindung hin. Die Ausweitung dieser Synthese auf ähnliche Systeme mit anderen Cyclopentadienyl-Liganden oder kleineren Aryl-Resten gelingt nicht. Es scheint, als wäre die sterische Abschirmung des Boratoms von beiden Seiten für die Stabilität von **78** entscheidend. Eine weitere Möglichkeit bietet jedoch die elektronische Stabilisierung des Boratoms und so kann der kationische Aminoborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}=\text{N}(\text{iPr})_2][\text{B}(\text{Ar}^f_4)]$  (**79**) als ein thermisch stabiles, farbloses Öl dargestellt werden.<sup>[81]</sup> Die Reaktion von **79** mit  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  führt zu einer Metathesereaktion, während mit Benzophenon der Iminostabilisierte-Alkoxyborylenkomplex (**80**) durch Hydrid-Transfer entsteht (Abb. 27).<sup>[82]</sup>

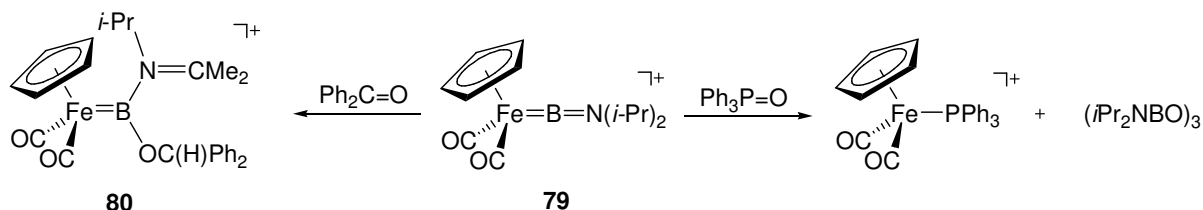
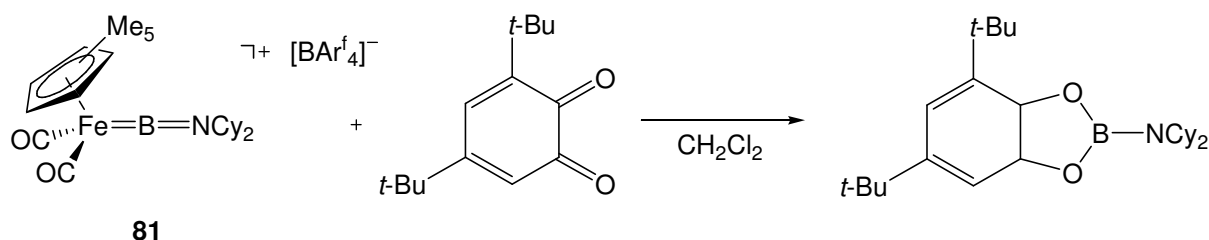


Abb. 27: Metathesereaktionen mit kationischen Borylenkomplexen

Der analoge Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}=\text{NCy}_2][\text{B}(\text{Ar}^f)_4]$  (**81**) konnte strukturell charakterisiert werden.<sup>[83]</sup> Die kleinen Fe–B- [1.859(6) Å] und B–N-Abstände [1.324(7) Å] weisen jeweils auf einen Mehrfachbindungscharakter und somit auf einen erheblichen  $\pi$ -Bindungsanteil hin. **81** kann als BN-Analogon eines Vinylidenkomplexes angesehen werden. Die Reaktivität von **81** ist im Vergleich zu neutralen Aminoborylenkomplexen deutlich erhöht. So werden 4-Methylpyridin und sogar THF am Boratom unter Bildung der Basenaddukte reversibel addiert. Die Umsetzung mit 3,5-Di-*tert*-Butyl-*ortho*-Benzochinon führt zum Produkt einer [4+1]-Cycloaddition mit dem Aminoborylen (Abb. 28).



**Abb. 28:** [4+1]-Cycloaddition des Borylenliganden in **81** mit 3,5-Di-*tert*-Butyl-*ortho*-Benzochinon

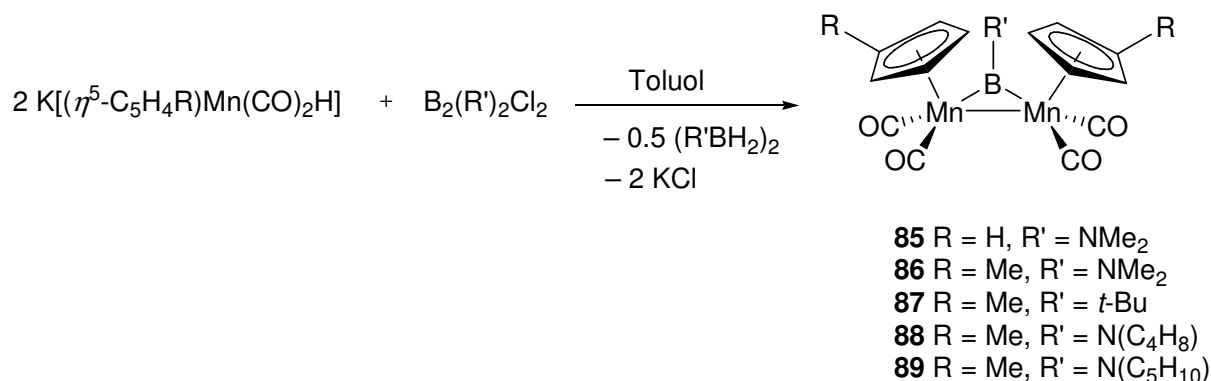
Aus der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{Cl})\text{OMes}\}]$  (**82**) mit  $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$  erhält man interessanterweise den entsprechenden Fluorborylkomplex **83** und, wie bereits erwähnt, den Difluorborylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BF}_2)]$  (**44**).<sup>[45]</sup> Es wird vermutet, dass zunächst der kationische Borylenkomplex gebildet wird, der sehr reaktiv ist und durch Fluorid-Abstraktion aus dem  $[\text{B}(\text{Ar}^f_4)]$ -Anion zu **83** reagiert. Die Bildung von **44** ist ungeklärt.

## 2. Verbrückte Borylenkomplexe

### 1.1 Homodinukleare Borylenkomplexe

Durch Reaktion des Silylkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$  (**84**)<sup>[84]</sup> oder des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}]^-$ -Anions (R = H, Me) mit Diboranen(4) können, unter Spaltung der B–B-Bindung, die verbrückten homodinuklearen Borylenkomplexe **85–87** unter Salzeliminierung erhalten werden. Die Anwendung der zweiten Methode ermöglicht außerdem noch die Synthese der Derivate **88** und **89** (Abb. 29).<sup>[85]</sup>

## Einleitung



**Abb. 29:** Synthese der verbrückten Borylenkomplexe aus Diboranen(4)

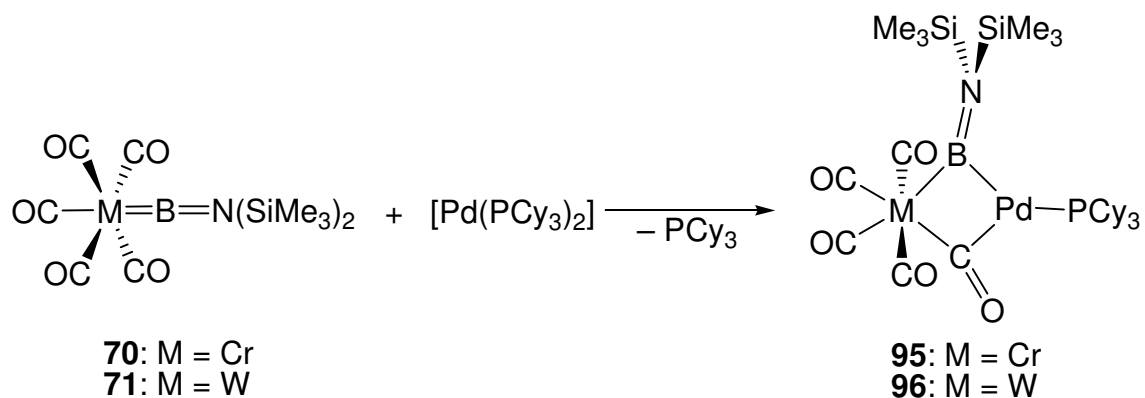
In beiden Fällen wird zusätzlich das entsprechende Diboran(6) gebildet. Der Verbleib der Silyl-Gruppe in der erstgenannten Reaktion ist ungeklärt und die Ausbeuten der zweiten Methode sind wesentlich höher. Durch Umsetzung von **85** mit HCl kann der verbrückte Chlorborylenkomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]$  (**90**) erhalten werden.<sup>[86]</sup>

Neben dem bereits erwähnten Dimethylaminoborylenkomplex **33**, lassen sich auch die analogen verbrückten Eisen- und Rutheniumborylenkomplexe  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-B=N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**91**)<sup>[36]</sup> und  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2\}_2\{\mu\text{-B=N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**92**)<sup>[37]</sup> aus  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  und zwei Äquivalenten des entsprechenden Metallats darstellen. Ebenfalls durch Salzeliminierung lässt sich der verbrückte Mesitylborylenkomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BMes})]$  (**93**) synthetisieren. Im Gegensatz zu den bisher genannten homodinuklearen Komplexen wird **93** weder durch einen verbrückenden CO-Liganden, noch durch eine Fe–Fe-Bindung stabilisiert.<sup>[87]</sup>

Der bereits erwähnte photochemische Borylenttransfer ist auch zur Synthese des verbrückten Borylenkomplexes  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_2\}_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**94**) aus **70** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3]$  geeignet.<sup>[77]</sup>

### 1.2 Komplexe mit halb- und dreifach verbrückenden Borylenliganden

Die Umsetzung von **70** und **71** mit  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  führt bei RT zu den verbrückten heterodinuklearen Borylenkomplexen  $[\{\text{M}(\text{CO})_4\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**95**: M = Cr; **96**: M = W) (Abb. 30).<sup>[88,89]</sup>



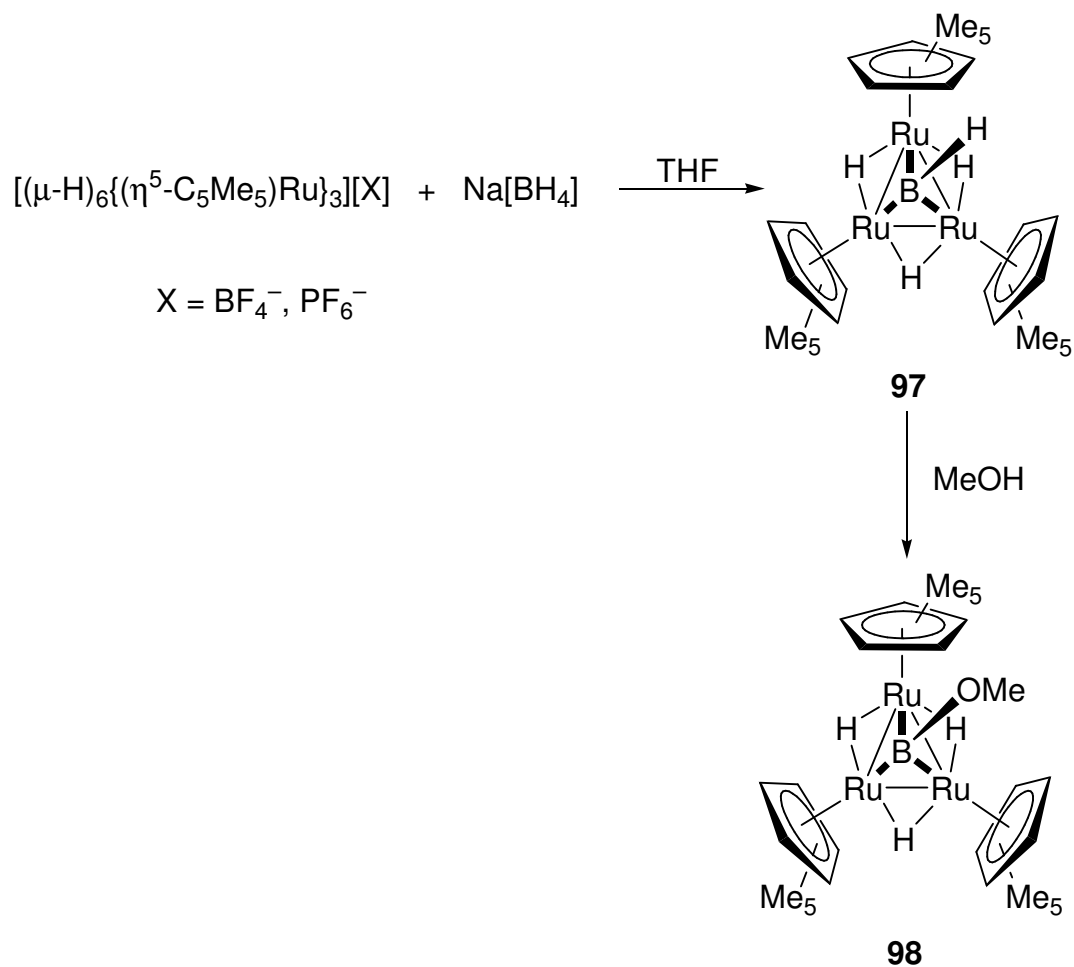
**Abb. 30:** Darstellung von Komplexen mit halbverbrückenden Borylenliganden

Der Borylen- und ein Carbonylligand nehmen in beiden Verbindungen eine halbverbrückende Position ein. Beide Komplexe können als Metallbase-stabilisierte Borylenkomplexe oder auch als Zwischenprodukte eines Metall-Metall-Borylen-Transfers angesehen werden; Alle Versuche, diesen zu vervollständigen sind jedoch gescheitert.

Ein Beispiel für einen dreifach verbrückenden Borylenliganden stellt der Rutheniumcluster **97** dar, aus dem durch Umsetzung mit Methanol der entsprechende Methoxyborylenkomplex **98** erhalten werden kann (Abb. 31).<sup>[90]</sup>



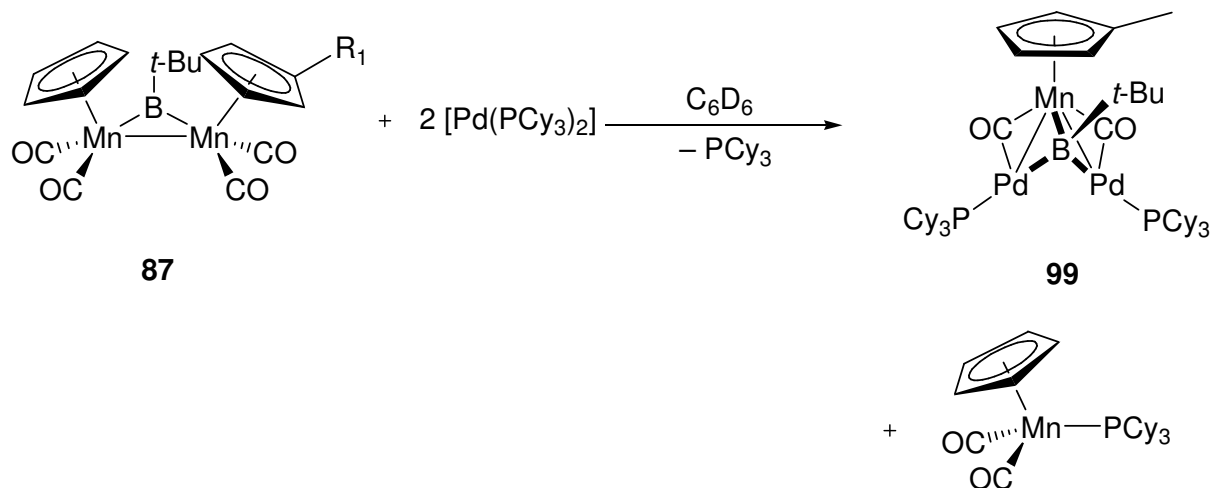
## Einleitung



**Abb. 31:** Darstellung von Komplexen mit dreifach verbrückenden Borylenliganden

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale liegen im erwarteten Bereich für verbrückte Borylenkomplexe (**97**:  $\delta = 131$ ; **98**:  $\delta = 78$ ). Die Reaktion von zwei Äquivalenten  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  mit **87** führt zu  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}\}\{\text{M}(\text{PCy}_3)_2(\mu\text{-CO})_2\{\mu_3\text{-B}(t\text{Bu})\}\}]$  (**99**) und  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}\}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)]$  (Abb. 32). Die Bindungsverhältnisse in **99** lassen sich als die eines terminalen *tert*-Butylborylenkomplexes beschreiben, der von zwei basischen  $\text{Pd}(\text{PCy}_3)$ -Fragmenten stabilisiert wird.<sup>[91]</sup>

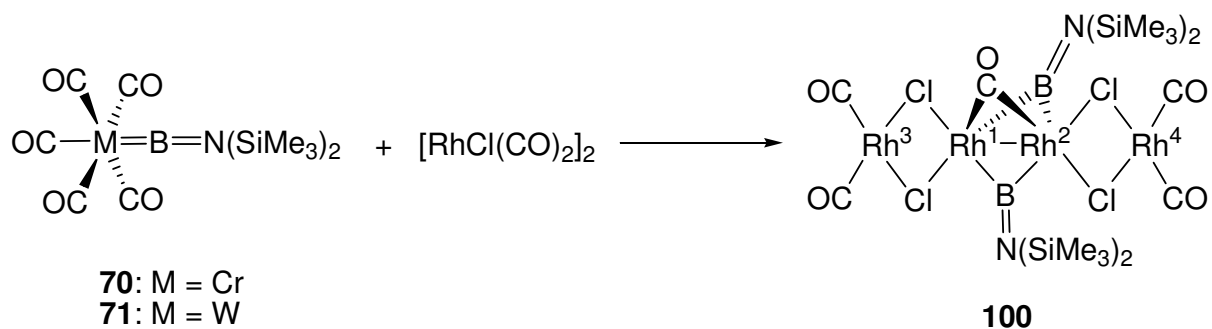
## Einleitung



**Abb. 32:** Darstellung des durch zwei Metallbasen stabilisierten Borylenkomplexes **99**

### 1.3 Bisborylenkomplexe

**70** und **71** reagieren ebenfalls mit  $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$  bei RT ohne photochemische Aktivierung.<sup>[92]</sup> Das Reaktionsprodukt konnte kristallographisch als der vierkernige, verbrückte Bisborylenkomplex **100** identifiziert werden (Abb. 33). Der  $\text{Rh}^1\text{-Rh}^2$ -Abstand [2.5786(3) Å] ist vergleichbar zu zweikernigen Rh-Komplexen mit drei verbrückenden CO-Liganden, während die  $\text{Rh}^1\text{-Rh}^3$  [3.0415(4) Å] und  $\text{Rh}^2\text{-Rh}^4$ -Abstände [3.0472(4) Å] wesentlich größer sind. Erstaunlich ist das, für einen verbrückenden Borylenkomplex, relativ weit zu hohem Feld verschobene  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **100** ( $\delta = 74$ ).



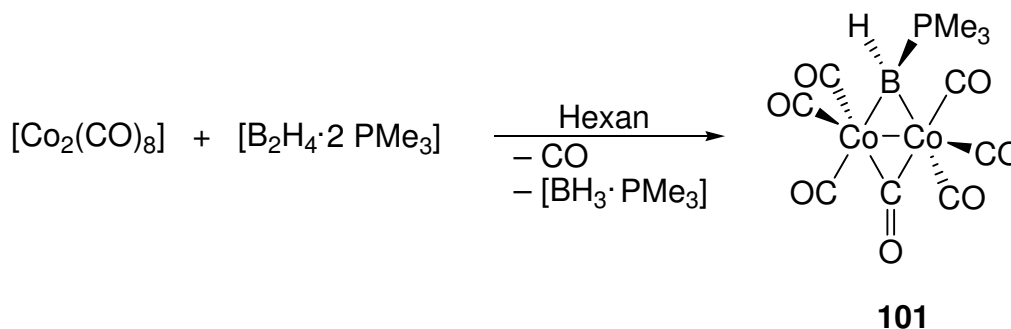
**Abb. 33:** Synthese des vierkernigen Bisborylenkomplexes **100**

### 3. Basenstabilisierte Borylenkomplexe

Ähnlich zu den Borylkomplexen, gibt es für nur sehr wenige Beispiele für basenstabilisierte Borylenkomplexe, wobei bis jetzt keines durch direkte Reaktion aus einem Borylenkomplex

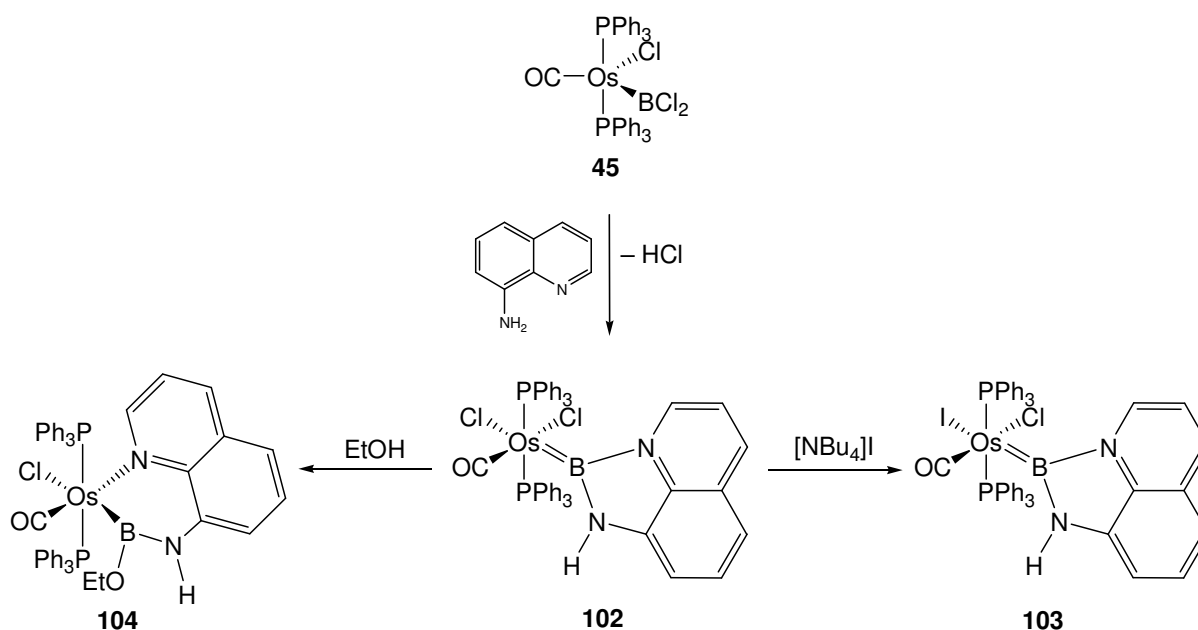
## Einleitung

erhalten werden konnte. Aus  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  und  $[\text{B}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{PMe}_3]$  entsteht unter Spaltung der B–B-Bindung der basenstabilisierte, verbrückte Borylenkomplex **101** (Abb. 34).<sup>[93]</sup>



**Abb. 34:** Synthese des basenstabilisierten verbrückten Borylenkomplexes **101**

Die Umsetzung des Osmiumdichlorborylenkomplexes **45** mit 8-Aminochinolin führt zum basenstabilisierten Borylenkomplex **102**.<sup>[46]</sup> Der Chloroligand in *trans*-Stellung zum Borylenliganden kann durch Reaktion mit  $[\text{NBu}_4]\text{I}$  unter Erhalt von **103** substituiert werden. Das Boratom in **102** besitzt trotz Basenstabilisierung einen ausgeprägten elektrophilen Charakter, wie aus der Reaktion mit EtOH zum Ethoxyborylenkomplex **104** ersichtlich ist (Abb. 35).



**Abb. 35:** Basenstabilisierte Osmiumborylenkomplexe

## Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung neuer Boryl- und Borylenkomplexe ausgehend von Trihalogenboranen. Es wird versucht, durch Salzeliminierungsreaktionen mit Metallcarbonylaten Dihalogenboryl- und verbrückte Halogenborylenkomplexe sowie Trimetalloborane zu synthetisieren. Des Weiteren soll die Reaktivität der erhaltenen Verbindungen untersucht werden. Insbesondere die Lewis-Azidität des Boratoms und die Eignung der verbliebenen Bor-Halogen-Bindungen zur weiteren Substitutions- bzw. Abstraktionschemie oder zur oxidativen Addition an niedervalente Metall-Zentren ist von Interesse.

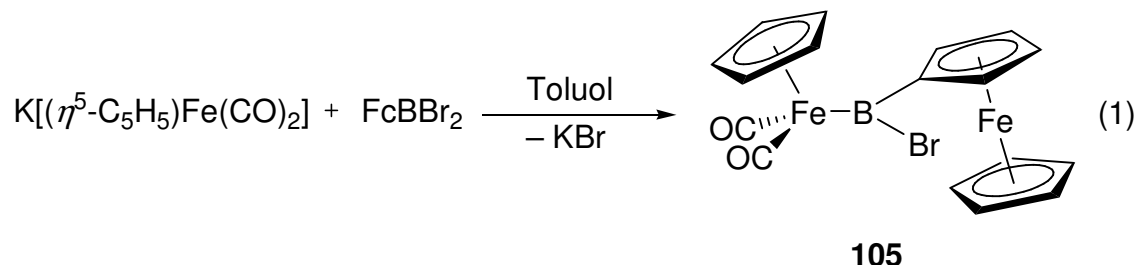
## B Allgemeiner Teil

### I Synthese und Charakterisierung von Ferrocenyl(halogenboryl)komplexen

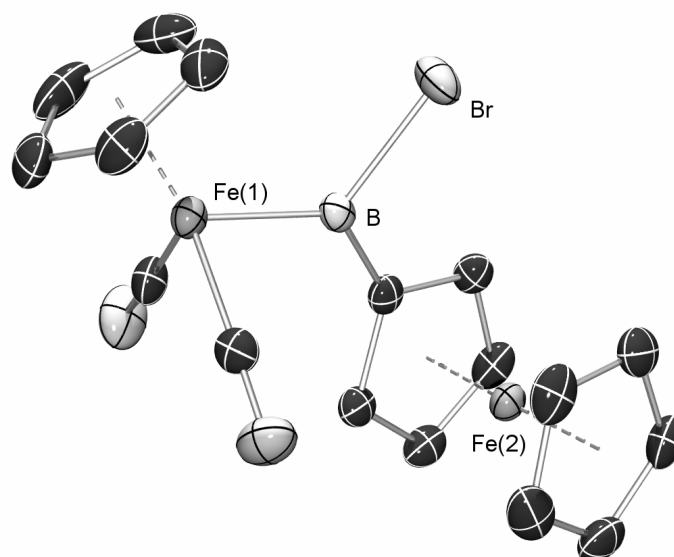
Es gibt nur sehr wenige Beispiele für Aryl(halogen)borylkomplexe.<sup>[38-41]</sup> Die Darstellung erfolgt aus den entsprechenden Aryl(dihalogen)boranen und Metallcarbonylaten durch Salzeliminierungsreaktionen. Im Folgenden werden Versuche zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen mit dem noch nicht untersuchten Ferrocenyl(halogen)boryl-Liganden beschrieben. Das hierfür eingesetzte Dibromborylferrocen  $\text{FcBBr}_2$  kann aus Ferrocen und  $\text{BBr}_3$  erhalten werden.<sup>[94]</sup> Ein auffälliges Merkmal der Struktur von  $\text{FcBBr}_2$  ist die Abwinkelung des Boryl-Liganden in Richtung des Eisen-Zentrums.<sup>[95]</sup> Diese Abwinkelung kann durch den Winkel  $\alpha^*$  zwischen dem Cp-Zentroiden, dem *ipso*-Kohlenstoff und dem Boratom bestimmt werden und wird in der Literatur, auf der Basis von DFT-Rechnungen, als Folge einer stabilisierenden Orbital-Wechselwirkung zwischen d-Orbitalen des Eisens und p-Orbitalen des *ipso*-Kohlenstoffatoms und des Lewis-sauren Boratoms diskutiert.<sup>[96]</sup> Der Vergleich verschiedener  $\alpha^*$ -Werte zeigt einen Zusammenhang zwischen der Abwinkelung und der Anzahl der Boryl-Reste bzw. der Lewis-Acidität des Boratoms. Während man in Dibromborylferrocen eine deutliche Abwinkelung im Festkörper beobachtet ( $\alpha^* = 17.7^\circ$  und  $18.9^\circ$ , zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit), so nimmt diese mit steigendem Substitutionsgrad, wie in 1, 1'-Bis(dibromboryl)ferrocen ( $\alpha^* = 9.1^\circ$ )<sup>[97]</sup> ab. In 1,1'-Bis-[Bis(diisopropylamino)boryl]ferrocen, mit elektronisch sehr gut stabilisierenden Aminoresten am Boratom, ist keine Abwinkelung mehr zu beobachten.<sup>[95]</sup> Es wird im Rahmen dieser Arbeit versucht, mit Hilfe der  $\alpha^*$ -Werte in Ferrocenylborylkomplexen Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse, insbesondere den  $\pi$ -Anteil der Metall-Bor-Bindung, zu ziehen.

## 1. Reaktionen von $M'[(\eta^5-C_5R_5)M(CO)_n]$ mit $FcBBr_2$

### 1.1 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2\{B(Fc)Br\}]$ (**105**)

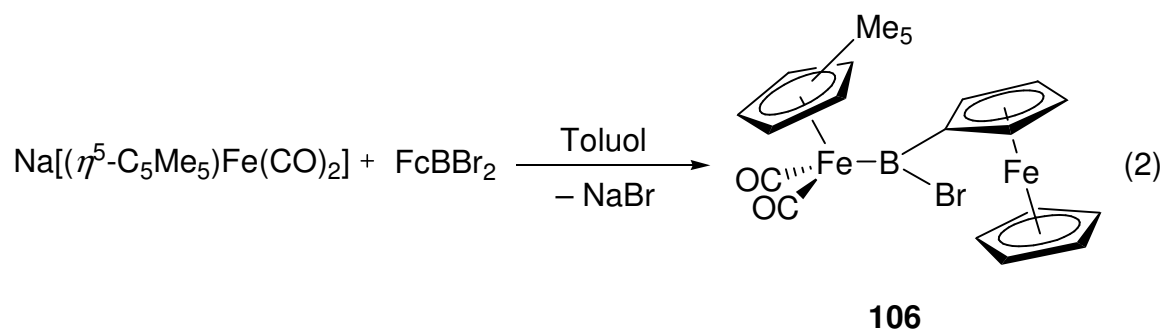


Die Reaktion von  $K[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]$  mit einer äquimolaren Menge an  $FcBBr_2$  in Toluol bei RT führt zu einer dunkelroten Lösung und  $KBr$ . Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann ein neues, breites Signal bei  $\delta = 99.1$  beobachtet werden, welches im Vergleich zum Edukt ( $\delta = 43.6$ ) deutlich zu tiefem Feld verschoben ist und dem Borylkomplex **105** zugeordnet werden kann. Ein Überschuss an Metallat führt, vermutlich aufgrund von sterischer Abschirmung, nicht zur Bildung eines verbrückten Borylenkomplexes unter erneuter Salzeliminierung. **105** kann aus Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  als analytisch reiner, roter Feststoff ausgefällt werden. Die luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung wird mit einer Ausbeute von 77% erhalten und kann bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  unter einer Argonatmosphäre mehrere Monate gelagert werden. Die Konstitution von **105** wird auch durch die  $^1H$ -NMR-Daten, mit zwei Singulets für die  $C_5H_5$ -Gruppen ( $\delta = 4.13, 4.17$ ) und zwei Multipletts für den substituierten  $C_5H_4$ -Ring ( $\delta = 4.46, 4.74$ ) belegt. Auch die Signale im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum können eindeutig zugeordnet werden. Das IR-Spektrum einer Lösung von **105** in Toluol weist zwei intensive Banden im Carbonyl-Bereich bei  $2015$  und  $1955\text{ cm}^{-1}$  auf. Aus einer Lösung von **105** in einer Toluol/Hexan-Mischung werden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 36).

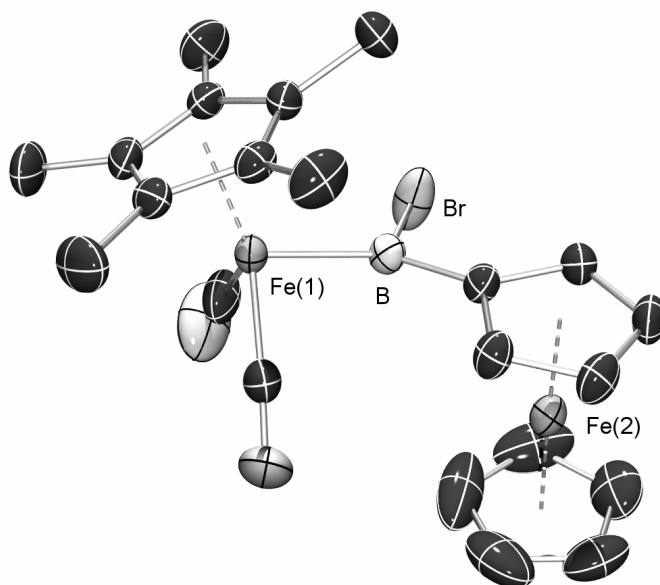


**Abb. 36:** Struktur von **105** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

**105** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $PT$  und es befindet sich ein Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Fe–B-Bindung [1.997(2) Å] ist länger, wohingegen die B–Br-Bindung [1.9892(22) Å] etwas kürzer ist als in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Mes})\text{Br}\}]$  [Fe–B = 1.964(5) Å, B–Br = 2.013(4) Å]. Die  $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Fe-B}$ -Ebene ist zu der des Boryl-Liganden, repräsentiert durch die Br–B–C-Ebene, um  $15.2^\circ$  verdreht. Diese Anordnung ist für eine Überlappung und somit für die Ausbildung einer Fe–B- $d_\pi\text{-p}_\pi$ -Rückbindung zwischen dem HOMO des Übergangsmetall-Fragments und dem unbesetzten p-Orbital des Boryl-Liganden geeignet (siehe Abb. 18).  $\alpha^*$  ist im Fall von **105** mit  $4.2^\circ$  wesentlich kleiner als in  $\text{FcBBr}_2$  ( $\alpha^* = 17.7^\circ$  bzw.  $18.9^\circ$ ) und könnte somit auch auf eine elektronische Stabilisierung des Boratoms durch eine Fe–B- $d_\pi\text{-p}_\pi$ -Rückbindung hindeuten, wobei nicht auszuschließen ist, dass  $\alpha^*$  auch durch Packungseffekte im Kristall beeinflusst wird.

1.2 Synthese, Eigenschaften und Struktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$  (**106**)

Aus der stöchiometrischen Umsetzung von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  mit  $\text{FcBBR}_2$  in Toluol bei RT erhält man eine tiefrote Lösung und einen weißen Feststoff. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein neues Signal bei  $\delta = 103.0$  zu beobachten, das dem Borylkomplex **106** zugeordnet werden kann. Durch Umkristallisation aus Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wird **106** als roter, analytisch reiner Feststoff erhalten. Die luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung kann mit einer Ausbeute von 29% isoliert werden und zeigt als Feststoff unter einer Argonatmosphäre bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  auch nach mehreren Monaten keine Zersetzung. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten lassen sich alle eindeutig zuordnen und bestätigen die Konstitution von **106**. Das IR-Spektrum einer Lösung von **106** in Toluol zeigt im Carbonyl-Bereich zwei intensive Banden bei  $1995$  und  $1934\text{ cm}^{-1}$ . Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer Lösung von **106** in Toluol bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

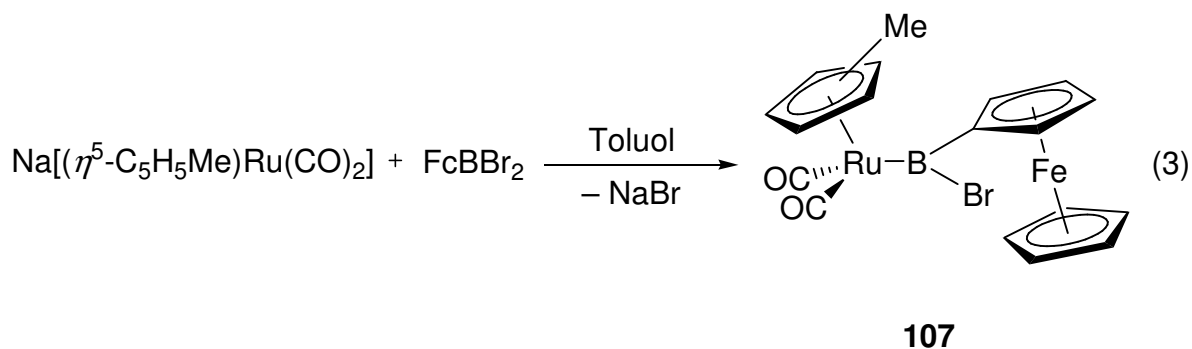


**Abb. 37:** Struktur von **106** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.



**106** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und es befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit (Abb. 37). Die Fe–B-Bindungslängen [1.972(3), 1.985(3) Å] liegen im Bereich von denen in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Mes})\text{Br}\}]$  (**35**) [1.972(2) Å] und **105** [1.997(2) Å]. Im Gegensatz zu **105** ist der Boryl-Ligand nahezu senkrecht zur  $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Fe}(1)\text{-B}$ -Ebene angeordnet [88.8°, 89.0°]. Dies schließt eine Fe–B- $d_\pi\text{-p}_\pi$ -Wechselwirkung jedoch nicht aus, da in diesem Fall das HOMO–2 des Übergangsmetallfragments eine Überlappung mit dem unbesetzten p-Orbital des Bors erlaubt. Die Abwinkelung  $\alpha^*$  des Boryl-Liganden in **106** [7.6°, 8.0°] ist nahezu doppelt so groß wie in **105** [4.2°] und weist auf eine kleinere Fe–B- $d_\pi\text{-p}_\pi$ -Stabilisierung in **106** hin. Da diese Hypothese jedoch durch den Vergleich der Fe–B-Bindungslängen nicht bestätigt wird, muss angenommen werden, dass der Vergleich der  $\alpha^*$ -Werte nur eine ungefähre Einschätzung des  $\pi$ -Anteils der M–B-Bindung erlaubt. So beobachtet man im elektronenreichen Platin-Borylkomplex  $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$ <sup>[98]</sup> sogar eine Abwinkelung des Boryl-Liganden in Gegenrichtung des Eisen-Zentrums ( $\alpha^* = -6.5^\circ$ ) und die dadurch angedeutete Stabilisierung des Boratoms durch eine Pt–B- $d_\pi\text{-p}_\pi$ -Rückbindung wird auch durch den sehr kleinen Pt–B-Abstand [1.9963(34) Å] bestätigt. Für eine genaue Quantifizierung dieser Wechselwirkung ist es jedoch wichtig, Bindungslängen sowie sterische Einflüsse und Packungseffekte im Kristall zu berücksichtigen.

### 1.3 Synthese und Eigenschaften von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$ (**107**)



Die Reaktion von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2]$  mit einer äquimolaren Menge an  $\text{FcBBr}_2$  in Toluol bei RT führt zu einer orangefarbenen Suspension. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist ein neues Signal bei  $\delta = 90.1$  zu sehen, welches dem Borylkomplex **107** zugeordnet werden kann. Durch Umkristallisation aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  wird **107** als

hellroter, analytisch reiner Feststoff mit einer Ausbeute von 37% erhalten. Die luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung kann als Feststoff bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  für mehrere Monate gelagert werden. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten bestätigen die Konstitution von **107**. Das IR-Spektrum einer Lösung von **107** in Toluol weist zwei intensive Banden im Carbonyl-Bereich bei  $2021$  und  $1958\text{ cm}^{-1}$  auf.

#### *1.4 Reaktionen von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) mit $\text{FcBBr}_2$*

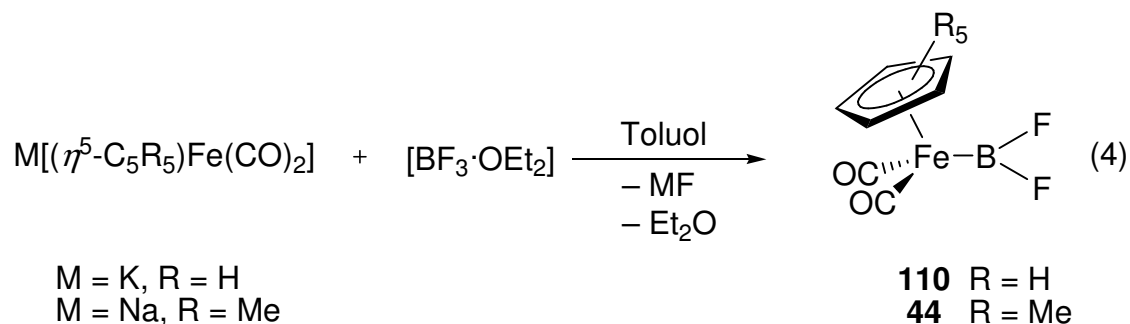
Die Reaktion von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  mit einer äquimolaren Menge Dibromborylferrocen in Toluol bei RT führt zu einer schwarzen Suspension und nach Aufarbeitung erhält man die Verbindung **108** als einen dunkelbraunen Feststoff. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum weist ein Signal bei  $\delta = 38.2$  auf und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind zwei Singulets für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden am Chrom- und Eisenatom und zwei Multipletts für den substituierten  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ring des Ferrocenyl-Fragments zu sehen. Insbesondere die Hochfeldverschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zum Edukt deutet nicht auf die Bildung eines Borylkomplexes hin. Aus der analogen Reaktion mit  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  erhält man den entsprechenden Ferrocenylborylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}]$  (**109**) mit einem Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 96.3$ . Eine ähnlicher Unterschied in der Reaktivität wurde bereits für die Reaktion von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) mit  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{I}_2$  beschrieben.<sup>[54]</sup> Im Fall der Wolframverbindung kann der Diboran(4)ylkomplex erhalten werden, während das kleinere Chromatom keinen zusätzlichen Liganden tragen kann und den entsprechenden Oxycarbinkomplex bildet. Es kann somit angenommen werden, dass es sich bei **108** ebenfalls um einen Oxycarbinkomplex handelt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **108** können weder Signale im für das Oxycarbin-Kohlenstoffatom typischen Bereich von ca.  $\delta = 250$  noch Signale für die Carbonyl-Kohlenstoffatome detektiert werden. Die Ursache hierfür kann eine zu geringe Löslichkeit von **108** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  sein.

## **II Synthese und Charakterisierung von Dihalogenborylkomplexen**

Dihalogenborylkomplexe sind bisher auf wenige Beispiele mit Difluorboryl-<sup>[42–45]</sup> und Dichlorboryl-Liganden<sup>[46–48]</sup> beschränkt. Ein allgemeiner Zugang zu dieser Verbindungsklasse ist noch nicht beschrieben und soll durch Umsetzungen verschiedener Carbonylate mit  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$  und  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ermöglicht werden.

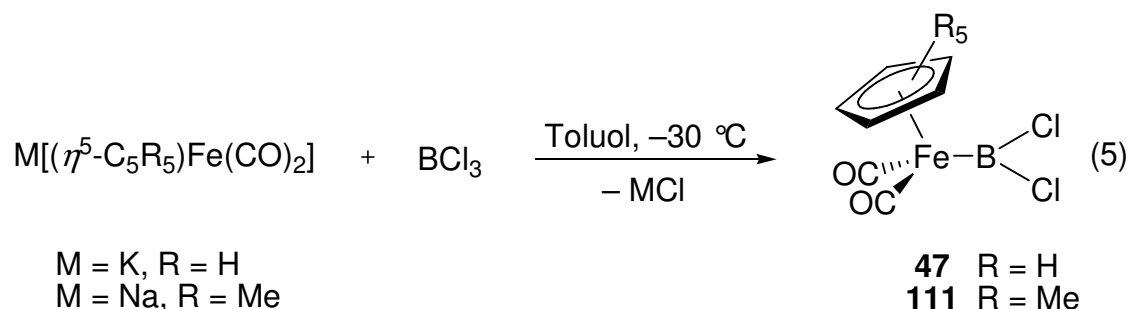
# 1. Reaktionen von $M[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ( $M = \text{Na, K; R = H, Me}$ ) mit $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$ und $\text{BX}_3$ ( $X = \text{Cl, Br, I}$ )

## 1.1 Synthese und Eigenschaften von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BF}_2)]$ (**110**: $R = \text{H}$ ; **44**: $R = \text{Me}$ )

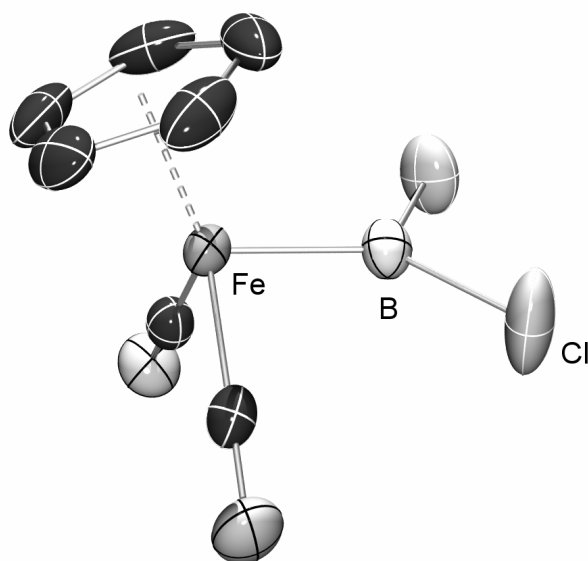


Die Umsetzung von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  oder  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  mit einem Überschuss  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$  in Toluol bei RT führt jeweils nach wenigen Minuten zu einer hellroten Suspension. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist in beiden Fällen das für einen Difluorborylkomplex erwartete Triplett bei  $\delta = 47.1$  ( $J_{\text{B-F}} = 181$  Hz) (**110**) bzw.  $48.3$  ( $J_{\text{B-F}} = 189$  Hz) (**44**) und im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum das entsprechende Quartett mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 2.72$  (**110**) bzw.  $-3.77$  (**44**) zu sehen. **44** wurde bereits von Aldridge et al. als Nebenprodukt beobachtet, jedoch nur spektroskopisch charakterisiert und nicht isoliert.<sup>[45]</sup> Nach dem Abtrennen des ausgefallenen K/NaF durch Zentrifugieren und Umkristallisation aus Hexan bei  $-60$  °C erhält man **110** bzw. **44** als hellrote, analytisch reine Feststoffe mit einer Ausbeute von 37% bzw. 40%. **110** und **44** lösen sich sehr gut in Toluol und Hexan, sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und können unter einer Argonatmosphäre bei RT für mehrere Monate gelagert werden. Die Lösungs-IR-Spektren von **110** bzw. **44** in Toluol weisen jeweils zwei intensive Banden im Carbonyl-Bereich auf [**110**: 2022, 1965  $\text{cm}^{-1}$ ; **44**: 2002, 1945  $\text{cm}^{-1}$ ]. Aus Lösungen von **110** oder **44** in Hexan, Heptan, Toluol oder Mischungen bei verschiedenen Temperaturen werden keine geeigneten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten.

1.2 Synthese, Eigenschaften und Struktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$  (**47**:  $R = \text{H}$ ; **111**:  $R = \text{Me}$ )

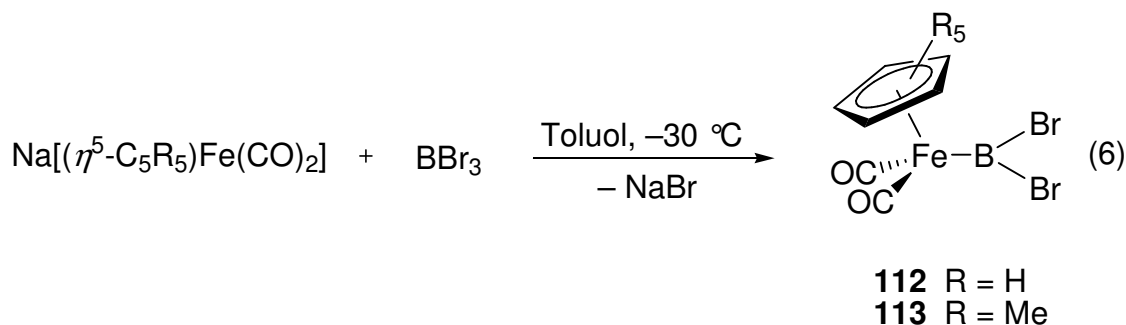


Die Reaktion von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  oder  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  mit einem Überschuss  $\text{BCl}_3$  in Toluol bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  führt zu einer tiefroten Suspension. Die Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung der Dichlorborylkomplexe **47** ( $\delta = 90.0$ ) bzw. **111** ( $\delta = 94.9$ ) und von geringen Mengen  $\text{Na}[\text{BCl}_4]$  ( $\delta = 10.0$ ). **47** wurde bereits von Aldridge et al. dargestellt und spektroskopisch charakterisiert.<sup>[48]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt außerdem die Entstehung von wenig  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ <sup>[99,100]</sup> als Nebenprodukt. Nach dem Abtrennen des  $\text{KCl}$  bzw.  $\text{NaCl}$  durch Zentrifugieren und Umkristallisation bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  werden **47** bzw. **111** als analytisch reine, rote Feststoffe mit Ausbeuten von jeweils 31% bzw. 38% erhalten. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen können unter einer Argonatmosphäre bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Monate gelagert werden, jedoch zeigt **47** in Lösung bei RT nach 2 d Zersetzung. Beide Verbindungen sind in Toluol und Hexan gut löslich. Die Lösungs-IR-Spektren von **47** bzw. **111** in Toluol weisen jeweils zwei intensive Banden im Carbonyl-Bereich auf (**47**: 2026 und 1974  $\text{cm}^{-1}$ ; **111**: 2006, 1955  $\text{cm}^{-1}$ ). Aus einer Lösung von **47** in Heptan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  werden geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten.



**Abb. 38:** Struktur von **47** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

**47** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $PT$  und es befindet sich ein Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 38). Besonders auffällig ist der für einen Eisen-Borylkomplex, kleinste Fe–B-Abstand [1.942(3) Å] und die Orientierung des Boryl-Liganden, repräsentiert durch den Winkel zwischen den Cl–B–Cl- und  $Cp_{cent}$ –Fe–B-Ebenen ( $77.7^\circ$ ). Eine ähnlich kurze Fe–B-Bindung findet man in  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(BCat)]$  (**15**) [1.959(6) Å], wobei sich hier, wie bereits einleitend erwähnt, die Orientierung des Boryl-Liganden im Kristall mit einem Winkel von  $7.9^\circ$  deutlich unterscheidet. Ähnlich zu **15** kann deswegen in **47** von einem Fe–B- $\pi$ -Bindungsbeitrag ausgegangen werden, wobei die beobachtete Anordnung des Boryl-Liganden eine Wechselwirkung zwischen dem HOMO-2 des  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]^+$ -Fragments und dem unbesetzten p-Orbital am Boratom erlaubt. Aufgrund der bereits erwähnten niedrigen Rotationsbarriere (ca.  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[67]</sup> in Borylkomplexen, könnte die Orientierung des Boryl-Liganden im Festkörper auch durch Kristallpackungseffekte bestimmt sein.

1.3 Synthese und Eigenschaften von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BBr}_2)]$  (**112**:  $R = \text{H}$ ; **113**:  $R = \text{Me}$ )

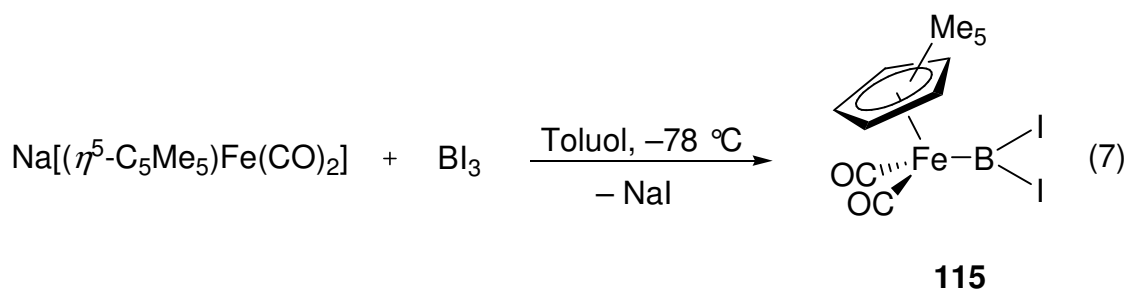
Aus der Reaktion von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  ( $R = \text{H, Me}$ ) mit einem Überschuss  $\text{BBr}_3$  in Toluol bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  erhält man eine tiefrote Suspension. Die Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie deutet auf die Bildung der Dibromborylkomplexe **112** ( $\delta = 85.9$ ) bzw. **113** ( $\delta = 91.0$ ) hin. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, neben den Produkten, die Entstehung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ .<sup>[99,100]</sup> Die Menge dieses unerwünschten Nebenprodukts kann minimiert werden, indem das  $\text{BBr}_3$  vorher durch Rühren über Hg und anschließendes Umkondensieren gereinigt wird. Nach dem Abtrennen des  $\text{KBr}$  bzw.  $\text{NaBr}$  durch Zentrifugieren und Umkristallisation aus Hexan bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , werden **112** bzw. **113** als analytisch reine, rote Feststoffe mit einer Ausbeute von 48% bzw. 35% erhalten. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen können unter einer Argonatmosphäre bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Monate gelagert werden. In Lösung bei RT zeigt **112** nach 1 d und **113** nach wenigen Stunden Zersetzung. Beide Verbindungen sind in Toluol gut und in Hexan mäßig gut löslich. Das IR-Spektrum einer Lösung von **112** bzw. **113** in Toluol weist je zwei intensive Banden im Carbonyl-Bereich auf (**112**:  $2045$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$ ; **113**:  $2022$ ,  $1975\text{ cm}^{-1}$ ). Trotz vieler Versuche ist es nicht gelungen aus Lösungen von **112** bzw. **113** in Hexan, Heptan oder Toluol bei verschiedenen Temperaturen geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

1.4 Versuch zur Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BI}_2)]$  (**114**)

Die Reaktion von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  mit einer äquimolaren Menge  $\text{BI}_3$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  führt zu einer schwarzen Suspension. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigt ein neues Signal mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 63.1$ , welches dem Diiodborylkomplex **114** zugeordnet werden kann. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV erhält man einen schwarzen Rückstand, in dem keine benzollöslichen,

Bor-haltigen Verbindungen detektiert werden können. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind zwei Signale zu sehen, die  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  zugeordnet werden können. Die beobachtete Instabilität von **114** kann wahrscheinlich auf die sehr reaktive B–I-Bindung zurückgeführt werden.

### 1.5 Synthese und Eigenschaften von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BI}_2)]$ (**115**)



Die stöchiometrische Umsetzung von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  mit  $\text{BI}_3$  in Toluol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  führt zu einer schwarzen Suspension. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum ist ein neues Signal bei  $\delta = 73.2$  zu sehen, welches dem Diiodborylkomplex **115** zugeordnet werden kann. Nach dem Entfernen des ausgefallenen  $\text{NaI}$  durch Filtration und aller flüchtigen Bestandteile im HV erhält man einen schwarzen Feststoff. Dieser besteht aus **115** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$  in einem Verhältnis von ca. 3:1. Beide Produkte sind in Toluol und Dichlormethan gut und in Hexan schlecht löslich. Eine Trennung durch Umkristallisation aus verschiedenen Mischungen dieser Lösungsmittel gelingt nicht. Die Verbindung **115** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, kann bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  jedoch mehrere Wochen gelagert werden. Die erhöhte Stabilität von **115** im Vergleich zu **114** kann durch die bessere Abschirmung des Boratoms durch den sterisch anspruchsvolleren  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ring erklärt werden. Im IR-Spektrum einer Lösung des schwarzen Feststoffs sind lediglich die zwei intensiven Carbonylbanden bei  $2016$  und  $1971\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, die  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$  zugeordnet werden können.<sup>[45]</sup> Dies kann entweder auf eine Überlappung mit den Carbonylbanden von **115**, oder auf eine Zersetzung von **115** bei der Vorbereitung der IR-Probe zurückgeführt werden.

### 1.6 Vergleich der spektroskopischen Daten von **44**, **47** und **110–115**

Die Natur der Metall–Bor-Bindung in Borylkomplexen kann, außer durch Diskussion von Bindungslängen, auch anhand von spektroskopischen Daten näher ergründet werden. Die Carbonyl-Banden im IR-Spektrum von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCat})]$  (**15**) [2024,

1971 cm<sup>-1</sup>]<sup>[28]</sup> sind, wie bereits einleitend erwähnt, im Vergleich zum entsprechenden Methylkomplex [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>(Me)] [2003, 1949 cm<sup>-1</sup>] zu höheren Wellenzahlen verschoben und geben so einen Hinweis auf eine Fe–B–d<sub>π</sub>–p<sub>π</sub>-Wechselwirkung. Die Carbonyl-Banden von **110** und **47** sind sehr ähnlich zu **15** (Tab. 1) und lassen so eine ähnliche Bindungssituation vermuten.

Tab. 1

	<sup>11</sup> B-NMR [ppm]	IR(Toluol) [cm <sup>-1</sup> ]
[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe(CO) <sub>2</sub> (Bcat)] ( <b>15</b> )	51.8 <sup>[28]</sup>	2024, 1971 <sup>[28]</sup>
[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe(CO) <sub>2</sub> (BF <sub>2</sub> )] ( <b>110</b> )	47.1 ( <i>J</i> <sub>B-F</sub> = 181 Hz)	2022, 1965
[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Fe(CO) <sub>2</sub> (BF <sub>2</sub> )] ( <b>44</b> )	48.3 ( <i>J</i> <sub>B-F</sub> = 189 Hz)	2002, 1946
[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe(CO) <sub>2</sub> (BCl <sub>2</sub> )] ( <b>47</b> )	90.0	2026, 1974
[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Fe(CO) <sub>2</sub> (BCl <sub>2</sub> )] ( <b>111</b> )	94.9	2006, 1955
[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe(CO) <sub>2</sub> (BBr <sub>2</sub> )] ( <b>112</b> )	85.9	2045, 2000
[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Fe(CO) <sub>2</sub> (BBr <sub>2</sub> )] ( <b>113</b> )	91.0	2022, 1975
[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe(CO) <sub>2</sub> (BI <sub>2</sub> )] ( <b>114</b> )	63.1	-
[( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Fe(CO) <sub>2</sub> (BI <sub>2</sub> )] ( <b>115</b> )	73.2	-

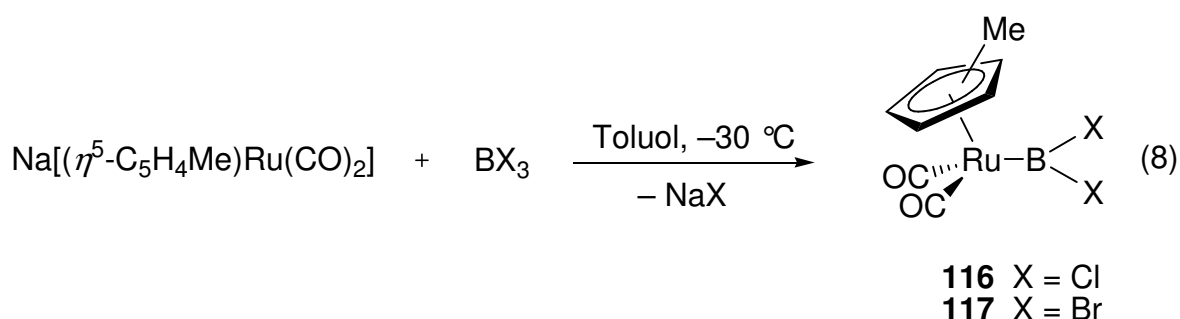
Der Dibromborylkomplex **112** zeigt eine noch wesentlich größere blau-Verschiebung [2045, 2000 cm<sup>-1</sup>] und liegt so fast im Bereich von isoelektronischen, kationischen Carbenkomplexen [2060, 2012 cm<sup>-1</sup>].<sup>[101]</sup> Betrachtet man das p<sub>π</sub>–p<sub>π</sub>-Rückbindungsvermögen der Halogene (F > Cl > Br) so ist dies plausibel, da der größere Elektronenmangel in **112** durch eine stärkere Fe–B–π-Wechselwirkung ausgeglichen wird. Die C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-substituierten Derivate **44**, **111** und **113** zeigen aufgrund der höheren Elektronendichte am Eisen-Zentralatom zu kleineren Wellenzahlen verschobene Carbonyl-Banden. Die Tendenz innerhalb dieser Reihe ist jedoch dieselbe. Eine weitere Möglichkeit zur Ergründung der Bindungssituation ergibt sich prinzipiell aus einem Vergleich der <sup>11</sup>B-NMR-Daten. Für einen Rückschluss auf den π-Anteil der Metall–Bor-Bindung in Borylkomplexen haben sich diese jedoch bereits als ungeeignet erwiesen.<sup>[64]</sup> Auch aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen der dargestellten Dihalogeborylkomplexe können keine eindeutigen Erkenntnisse gewonnen werden. Die Substitution eines C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden durch den elektronenreicheren C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden führt in allen Fällen, trotz des dadurch größeren π-



Rückbindungsvermögens des Eisens, zu einer Tieffeldverschiebung von ca. 1 ppm (**44**), 5 ppm (**111**, **113**) oder sogar 10 ppm (**115**). Interessant ist die Verschiebung zu tiefem Feld der Komplexe **47** und **110–115** im Vergleich zum entsprechenden Trihalogenboran. Diese nimmt von **110/44** (37–38 ppm) bis **47/111–113** (45–53 ppm) und **114/115** (70–80 ppm) deutlich zu.

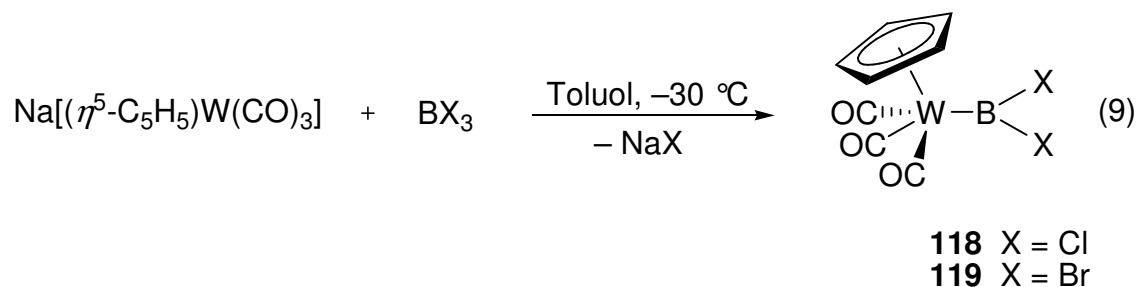
## 2. Reaktionen von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2]$ mit $\text{BX}_3$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

### 2.1 Synthese und Eigenschaften von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$ (**116**)



Die Reaktion von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2]$  mit einem Überschuss  $\text{BCl}_3$  in Toluol bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  führt zu einer dunkelgrünen Suspension. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein neues Signal bei  $\delta = 81.0$  zu sehen, das dem Dichlorborylkomplex **116** zugeordnet werden kann. Nach Aufarbeitung erhält man die spektroskopisch reine Verbindung **116** als ein hellgrünes Öl mit einer Ausbeute von 23%. Aus der analogen Umsetzung mit einem Überschuss  $\text{BBr}_3$  erhält man nach Aufarbeitung ein orange-rotes Öl, das laut  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektroskopie ( $\delta = 75.5$ ) den Dibromborylkomplex **117** als einzige Bor-haltige Verbindung enthält. Im sehr unübersichtlichen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind viele Signale zu sehen, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Eine Reinigung von **117** durch Umkristallisation aus Hexan oder Toluol gelingt nicht. Die Verbindungen **116** und **117** sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und können unter einer Argonatmosphäre bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Wochen gelagert werden. Im IR-Spektrum sind jeweils zwei intensive Banden im Carbonyl-Bereich bei  $2021$  und  $1958\text{ cm}^{-1}$  bzw. bei  $2046$  und  $1996\text{ cm}^{-1}$  zu sehen.

### 3. Reaktionen von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$ mit $\text{BX}_3$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

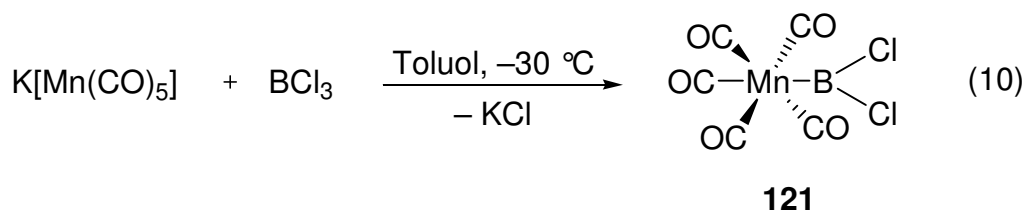


Aus der Reaktion von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$  mit einem Überschuss  $\text{BCl}_3$  in Toluol bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhält man eine rote Suspension. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sind neben einem Signal bei  $\delta = 87.9$ , das dem Dichlorborylkomplex **118** zugeordnet werden kann, noch andere Bor-haltige Produkte mit Signalen bei  $\delta = 29.6$ ,  $22.9$  und  $8.1$  zu beobachten. Eine Reinigung von **118** durch Umkristallisation aus Hexan gelingt nicht. Aus der analogen Reaktion mit einem Überschuss  $\text{BBr}_3$  in Toluol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  erhält man eine gelbe Suspension. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta = 84.8$  zu sehen, das dem Dibromborylkomplex **119** zugeordnet werden kann. Die Verbindung wird in geringen Ausbeuten erhalten und enthält, laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, stets  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}]$  als Verunreinigungen in variierenden Verhältnissen (ca. 5:3:2). Eine eindeutige Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR- bzw. IR-Spektrum ist aufgrund von Überlagerungen mit denen der Nebenprodukte nicht möglich.

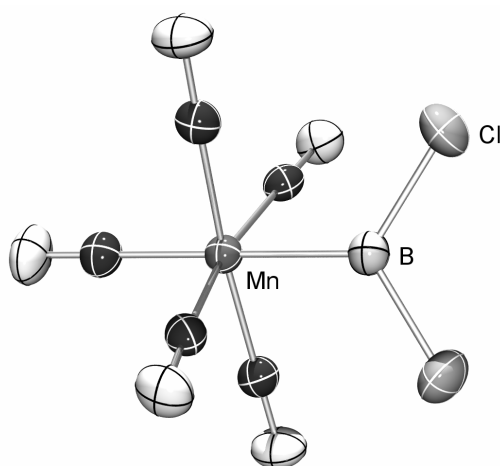
### 4. Reaktionen von $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ mit $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$ und $\text{BX}_3$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

#### 4.1 Umsetzung von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ mit $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$

Die Reaktion von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  mit einer äquimolaren Menge  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$  in Toluol bei RT führt nach wenigen Minuten zu einer roten Suspension. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind keine Signale detektierbar und es ist von einer Zersetzung der Edukte auszugehen. Der entsprechende Difluorborylkomplex  $[(\text{OC})_5\text{Mn}(\text{BF}_2)]$  (**120**) wird nicht erhalten, ist jedoch auf andere Art zugänglich (siehe Kapitel V).

4.2 Synthese, Eigenschaften und Struktur von  $[(OC)_5Mn(BCl_2)]$  (**121**)

Die Reaktion von  $K[Mn(CO)_5]$  mit einem Überschuss  $BCl_3$  in Toluol bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließendem Erwärmen auf RT führt zu einer gelben Suspension. Die Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung des Dichlorborylkomplexes **121** mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 94.3$  an. Durch Kühlung der Lösung auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  kann ein gelber Feststoff ausgefällt werden. Durch Sublimation dieses Rückstandes bei RT im HV erhält man die analytisch reine Verbindung **121** als einen schwach gelben Feststoff mit einer Ausbeute von 65%. **121** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, kann jedoch unter einer Argonatmosphäre bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Monate gelagert werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist ein breites Signal mit einer Verschiebung von  $\delta = 209.3$  für die CO-Gruppen zu sehen. Aus einer Lösung von **121** in Toluol bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  können geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. **121** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Fdd2$  und nimmt im Kristall  $C_{2v}$ -Symmetrie ein (Abb. 39).

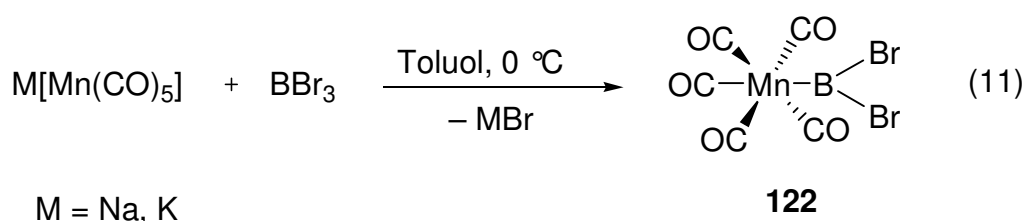


**Abb. 39:** Struktur von **121** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

Die Mn–B-Bindung [ $2.060(5)\text{ \AA}$ ] ist kürzer als in  $[(OC)_5Mn(BCat)]$  [ $2.108(6)\text{ \AA}$ ],<sup>[29]</sup> was auf eine stärkere  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Rückbindung im Fall von **121** hindeutet. Dies wird allerdings nicht von

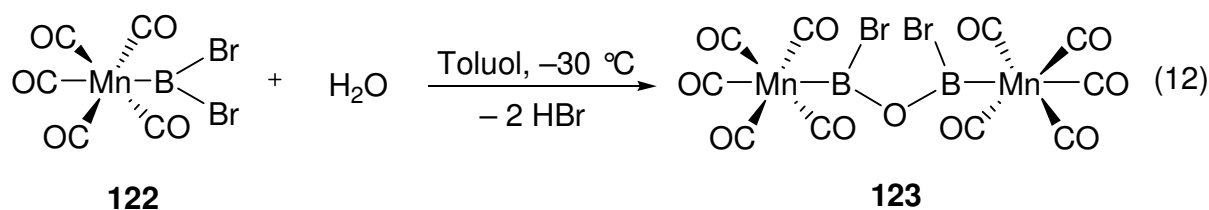
einem stärker ausgeprägten Regenschirmeffekt, ausgedrückt durch den Durchschnitt der  $C_{eq}-Mn-B$ - [85.6°] und  $Mn-C_{eq}-O$ -Winkel [178.2°], begleitet. Alle  $Mn-C$ -Bindungen sind im Rahmen der Standardabweichung gleich lang, und folglich ist kein *trans*-Einfluss des Boryl-Liganden zu erkennen. Das IR-Spektrum einer Lösung von **121** in Toluol zeigt drei Banden bei 2116, 2052 und 2012  $cm^{-1}$ . Diese Anzahl stimmt mit der Annahme einer lokalen  $C_{4v}$ -Symmetrie überein.

#### 4.3.1 Synthese und Eigenschaften von $[(OC)_5Mn(BBr_2)]$ (**122**)

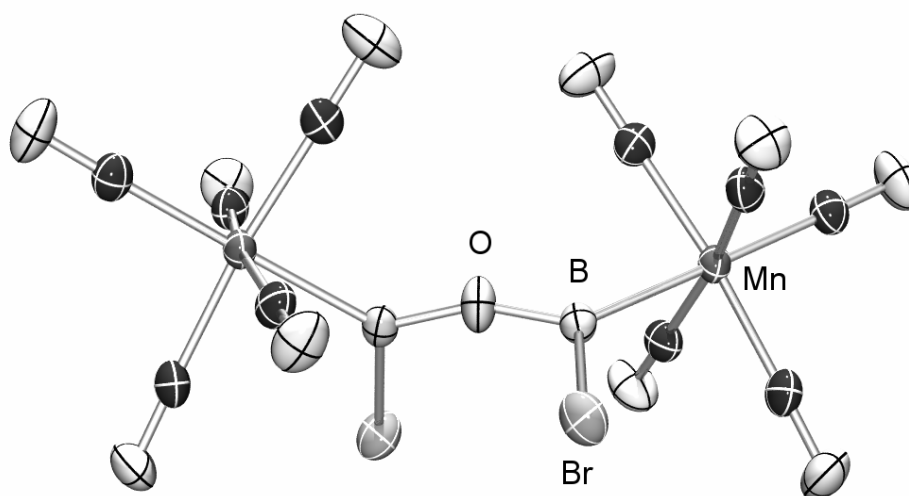


Aus der Reaktion von  $M[Mn(CO)_5]$  ( $M = Na, K$ ) mit einem Überschuss  $BBr_3$  in Hexan bei 0 °C erhält man eine gelbe Lösung und einen weißen Feststoff. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ist ein neues Signal bei  $\delta = 92.9$  zu sehen, das dem Dibromborylkomplex **122** zugeordnet werden kann. Nach dem Abtrennen des festen  $MBr$  ( $M' = Na, K$ ) und Lagerung bei -30 °C erhält man **122** als analytisch reinen, gelben Feststoff mit einer Ausbeute von 74 ( $M = Na$ ) bzw. 50% ( $M = K$ ). Die luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung kann unter einer Argonatmosphäre bei -35 °C mehrere Monate gelagert werden, zeigt in Lösung bei RT jedoch nach wenigen Stunden Zersetzung. Die spektroskopischen Daten von **122** sind sehr ähnlich zu denen von **121**, mit einem breiten Signal im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 208.5$ ) und drei Banden im IR-Spektrum bei 2116, 2051 und 2013  $cm^{-1}$ . Die Synthese von **122** in Toluol gelingt interessanterweise nicht, sondern führt zu einem öligen, roten Feststoff, dessen  $^{11}B$ -NMR-Spektrum mehrere Signale im Bereich von  $\delta = 0-10$  aufweist. Eine Reaktionsbeteiligung des Lösungsmittels ist unwahrscheinlich, da im Aromatenbereich des  $^1H$ -NMR-Spektrums keine Signale detektiert werden können. Es ist nicht gelungen, Einkristalle von **122** aus Hexan, Toluol oder Mischungen beider Lösungsmittel zu erhalten. Aus einer Lösung von **122** in Toluol/Hexan (1:1) können bei -30 °C nach drei Wochen wenige gelbe Kristalle erhalten werden, deren  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 63.1$  aufweist und die anhand einer Röntgenstrukturanalyse als das Bisboryloxid **123** identifiziert werden konnten.

4.3.2 Struktur und Versuche zur gezielten Synthese des Bisboryloxids  $\{[(OC)_5Mn(BBr)]_2O\}$  (**123**)



**123** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Abb. 40). Die Boratome sind leicht verzerrt trigonal planar von den Mangan-, Brom- und Sauerstoffatomen umgeben. Die Mn–B-Bindung [2.093(2) Å] ist etwas länger als die in **123** [2.060(5) Å]. Der B–O–B-Winkel [159.3(3)°] ist wesentlich größer als in den Bisboryloxiden  $[(i\text{Pr}_2\text{N})\text{BCl}]_2\text{O}$  [134.2(2)°]<sup>[102]</sup> oder  $(\text{CatB})_2\text{O}$  [134.2(2)°].<sup>[103]</sup> Dies deutet auf eine stärkere O–B- $p\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung in **123** hin und kann auf die schwächere  $\pi$ -Donorfähigkeit des  $(\text{OC})_5\text{Mn}$ -Fragments im Vergleich zu Amin- oder Alkoxygruppen zurückgeführt werden.

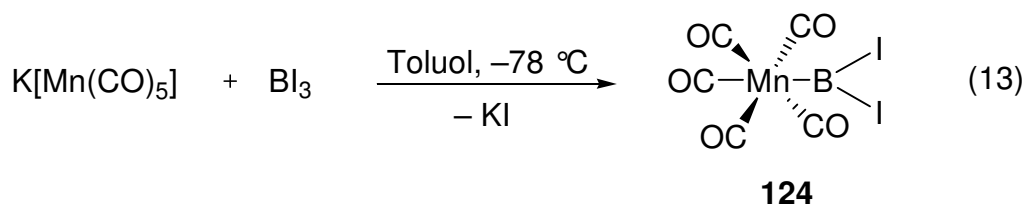


**Abb. 40:** Struktur von **123** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit

Die Bildung von **123** kann durch Feuchtigkeitsspuren und so durch Hydrolyse von **122** mit anschließender Kondensation erklärt werden. Eine gezielte Synthese von **123** aus Umsetzungen von **122** mit  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ , Wasserdampf oder verschiedenen wasserhaltigen Lösungsmitteln gelingt nicht. In allen Fällen ist zwar die Bildung von **123** im  $^{11}\text{B}$ -NMR-

Spektrum zu erkennen. Es werden jedoch zahlreiche Nebenprodukte gebildet, die nicht abgetrennt werden können.

#### 4.4 Versuch zur Synthese von $[(OC)_5Mn(BI_2)]$ (**124**)



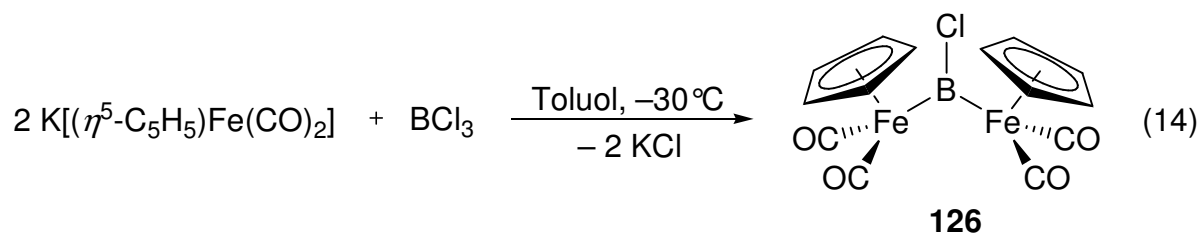
Aus der Umsetzung von  $K[Mn(CO)_5]$  mit einer äquimolaren Menge  $BI_3$  in Toluol bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  erhält man eine dunkelorange-farbene Lösung. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein neues Signal bei  $\delta = 74.6$  zu erkennen, das im erwarteten Bereich für den Diiodborylkomplex (**124**) liegt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV erhält man einen orange-farbenen Rückstand, der keine benzollöslichen, Bor-haltigen Verbindungen enthält und so muss von einer Zersetzung von **124** ausgegangen werden.

### III Synthese und Charakterisierung von homodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen

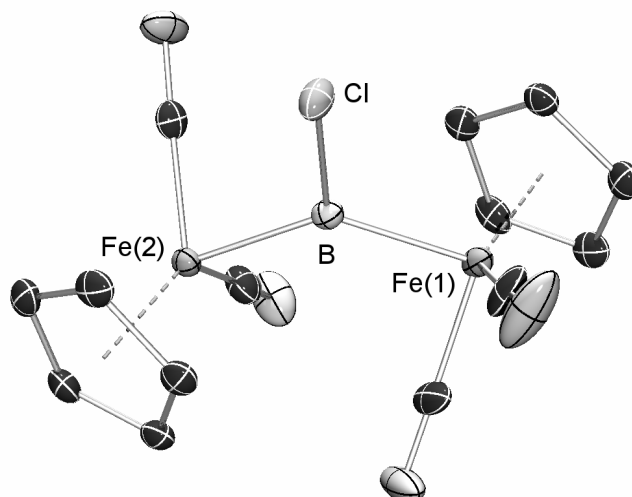
#### 1. Reaktionen von $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$ und $\text{BX}_3$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

##### 1.1 Umsetzung von zwei Äquivalenten $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$

Die Reaktion von zwei Äquivalenten  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  mit  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$  in Toluol bei RT führt zu einer dunkelroten Lösung. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigt den Difluorborylkomplexes **110** als einziges Bor-haltiges Produkt. Die Bildung des verbrückten Borylenkomplexes  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BF})]$  (**125**) ist auch nach einer Reaktionszeit von 2 d bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  nicht zu beobachten.

1.2 Synthese und Eigenschaften von  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]$  (**126**)

Aus der Umsetzung von 2.2 Äquivalenten  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  mit  $\text{BCl}_3$  bei  $-30^\circ\text{C}$  erhält man eine dunkelrote Suspension. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigt ein neues, breites Signal bei  $\delta = 146.6$ , das im Vergleich zum Dichlorborylkomplex **47** ( $\delta = 90.0$ ) zu tiefem Feld verschoben ist, und dem verbrückten Chlorborylenkomplex **126** zugeordnet werden kann. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist außer dem Signal für **126** ein weiteres für das Nebenprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  zu erkennen, wobei das Verhältnis ca. 2:1 beträgt. Nach dem Abtrennen des festen KCl durch Zentrifugieren und Lagerung der Lösung bei  $-60^\circ\text{C}$  kann das Nebenprodukt ausgefällt werden und nach Umkristallisation aus Hexan wird **126** als spektroskopisch reiner, dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 10% erhalten. **126** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und kann unter einer Argonatmosphäre bei  $-30^\circ\text{C}$  mehrere Monate gelagert werden. Auch in Lösung zeigt **126** nach einer Woche keine Zersetzungserscheinungen. Aus der Umsetzung von **47** mit  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  in Toluol bei RT erhält man ebenfalls **126**, jedoch in geringerer isolierter Ausbeute (ca. 5%). Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer Lösung von **126** in Hexan bei  $-35^\circ\text{C}$  erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abb. 41).



**Abb. 41:** Struktur von **126** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit

Die Fe(1)/Fe(2)–B-Bindungen [2.019(2) und 2.006(2) Å] sind kürzer als die in  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BMes})]$  (**93**) [2.090(10) Å und 2.091(10) Å]<sup>[87]</sup> und deutlich länger als die im Dichlorborylkomplex **47** [1.942(3) Å]. Der Fe(1)–Fe(2)-Abstand [3.667 Å] ist kleiner als der in **93** [3.802 Å], jedoch wesentlich größer als in  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})\}_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**91**) [2.548(1) Å]<sup>[36]</sup> und deutet so auf keine Fe–Fe-Wechselwirkung in **126** hin. Im IR-Spektrum von **126** sind zwei Carbonyl-Banden bei 2015 und 1935  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen.

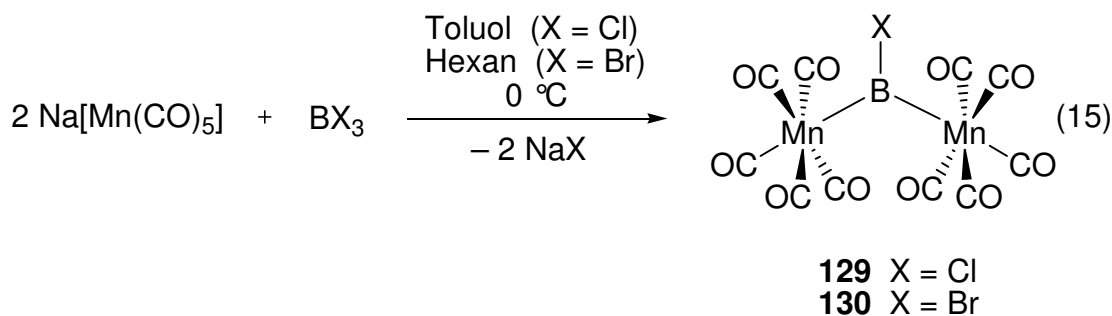
### 1.3 Umsetzungen von zwei Äquivalenten $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit $\text{BX}_3$ (X = Br, I)

Aus den Reaktionen von zwei Äquivalenten  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  mit  $\text{BX}_3$  (X = Br, I) in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man nach dem Erwärmen auf RT dunkelrote Lösungen, die laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie keine Toluol-löslichen, Bor-haltigen Verbindungen enthalten. Die verbrückten Halogenborylenkomplexe  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BX})]$  (**127**, X = Br; **128**, X = I) können auch nicht aus dem entsprechenden Dihalogeborylkomplex **112** und  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  synthetisiert werden. Diese experimentellen Befunde sind unerwartet, da **127** und **128** im Vergleich zu **112** und **114** besser stabilisiert sein sollten.

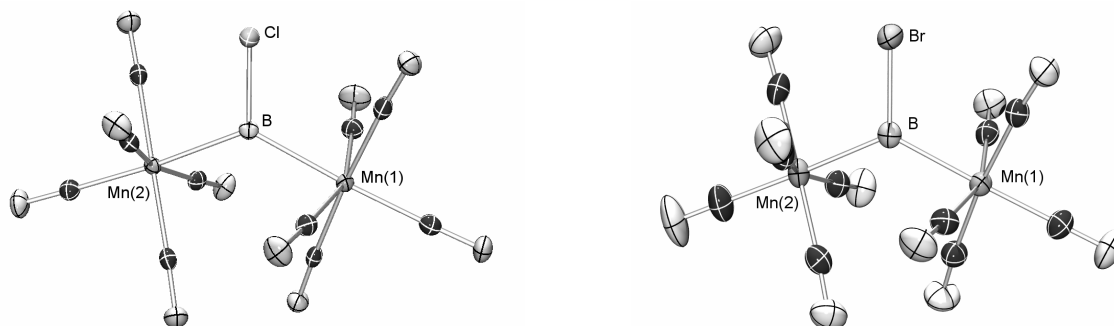


## 2. Reaktion von Na[Mn(CO)<sub>5</sub>] mit BX<sub>3</sub> (X = Cl, Br)

2.1 Synthese, Eigenschaften und Struktur von  $[(OC)_5Mn]_2(\mu-BX)$  (**129**: X = Cl, **130**: X = Br)



Aus der Umsetzung von 2.2 Äquivalenten Na[Mn(CO)<sub>5</sub>] mit BX<sub>3</sub> (X = Cl, Br) in Toluol bzw. Hexan bei 0 °C erhält man jeweils eine orangefarbene Suspension. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta = 160.1$  die Bildung des verbrückten Chlorborylenkomplexes **129** bzw. bei  $\delta = 163.6$  des verbrückten Bromborylenkomplexes **130**. Nach Aufarbeitung erhält man **129** und **130** als analytisch reine, orangefarbene Feststoffe mit Ausbeuten von 38% und 65%. Alternativ können **129** und **130** auch aus den entsprechenden Dihalogeborylkomplexen **121** und **122** und Na[Mn(CO)<sub>5</sub>] dargestellt werden. Aus ungeklärten Gründen ist zur vollständigen Reaktion ein großer Überschuss an Metallat erforderlich und die isolierte Ausbeute ist wesentlich kleiner als im Fall der direkten Synthese aus BX<sub>3</sub> (X = Cl, Br). Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen können unter einer Argonatmosphäre bei -35 °C für mehrere Monate gelagert werden und sind in Toluol und Hexan gut löslich. Aus einer Lösung von **129** in Hexan bzw. **130** in Toluol/Hexan (1:1) können bei -60 °C Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*. Im Fall von **130** befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit (Abb. 42).



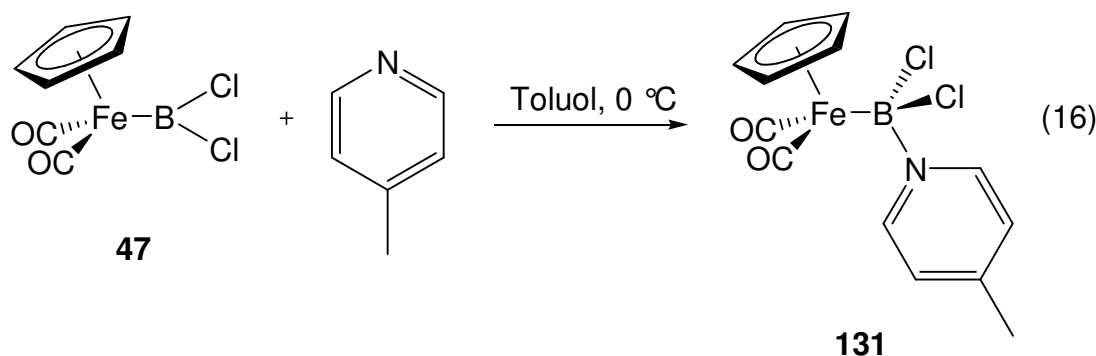
**Abb. 42:** Strukturen von **129** und **130** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit

Da sich die Strukturen der beiden Moleküle nur geringfügig unterscheiden, wird der Einfachheit halber nur eine diskutiert. In **129** und **130** ist das Boratom trigonal planar koordiniert, mit leicht aufgeweiteten Mn(1)–B–Mn(2)-Winkeln von  $131.65(10)^\circ$  bzw.  $132.98(15)^\circ$ . Die Mn(1)–B- [**129**: 2.164(2) Å; **130**: 2.149(3) Å] und Mn(2)–B-Bindungen [**129**: 2.161(2) Å; **130**: 2.163(3) Å] sind länger als in [(OC)<sub>5</sub>Mn(BCl<sub>2</sub>)] (**121**) [2.060(5) Å]. Der B–Cl-Bindung in **129** [1.804(2) Å] ist länger als die in **121** [1.777(3) Å] und der B–Br-Abstand in **130** [1.997(3) Å] ist im Bereich von dem in [{(OC)<sub>5</sub>MnBBr}<sub>2</sub>O] (**123**) [1.981(2) Å]. Die Mn(1)–Mn(2)-Abstände [**129**: Å; **130**: 3.954 Å] sind wesentlich größer als der in [{( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>( $\mu$ -BNMe<sub>2</sub>)] (**85**) [2.031 Å]<sup>[84]</sup> und somit kann eine Mn–Mn-Bindung ausgeschlossen werden. Es gibt in beiden Verbindungen keinen strukturellen Anhaltspunkt für einen *trans*-Einfluß der Borylen-Liganden, da sich die Mn–C<sub>cis</sub>- [**129**: 1.837(2)–1.874(2) Å; **130**: 1.848(3)–1.872(3) Å] und die Mn–C<sub>trans</sub>-Abstände [**129**: 1.862(2) Å, 1.864(2) Å; **130**: 1.862(3) Å, 1.863(3) Å] kaum unterscheiden. Die IR-spektroskopischen Daten von **129** und **130** sind sehr ähnlich, mit drei Banden im Carbonyl-Bereich bei 2091, 2045 und 2012 cm<sup>-1</sup> bzw. 2090, 2045 und 2006 cm<sup>-1</sup>.

## IV Reaktivität von Dihalogenborylkomplexen

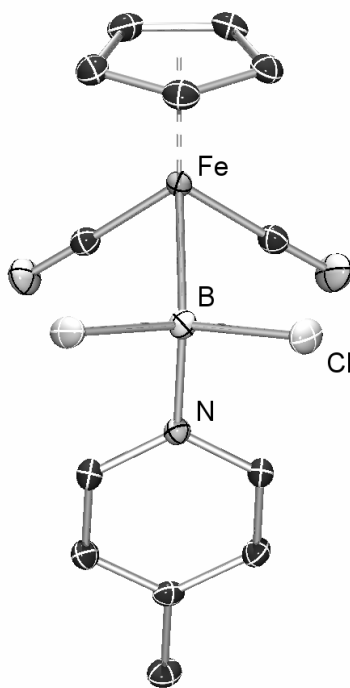
### 1. Reaktionen mit 4-Methylpyridin

#### 1.1 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BCl}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}\}]$ (**131**)



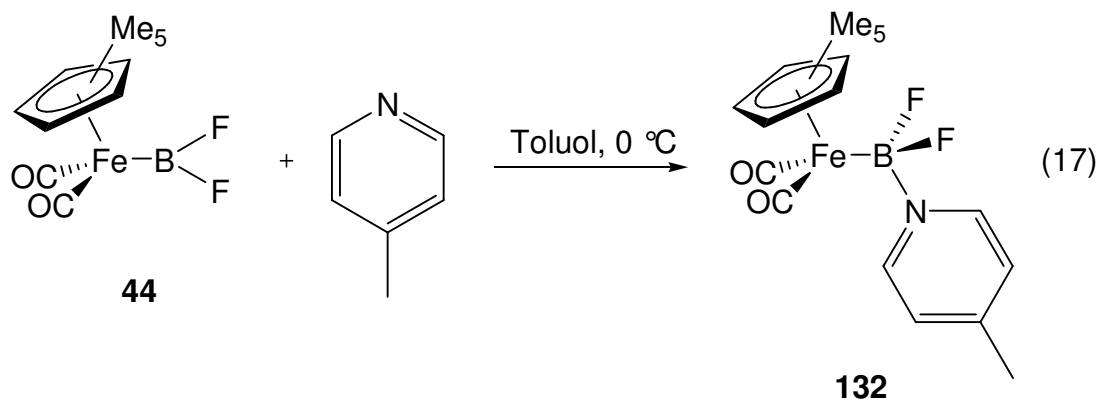
Aus der Reaktion von **47** mit einem Äquivalent 4-Methylpyridin in Toluol bei 0 °C erhält man nach Zugabe von Hexan und Lagerung bei -30 °C den basenstabilisierten Borylkomplex **131** als analytisch reinen, roten Feststoff mit nahezu quantitativer Ausbeute. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum von **131** kann ein Signal bei  $\delta = 18.8$  beobachtet werden, welches im Vergleich zu **47** ( $\delta = 90.0$ ) deutlich hochfeldverschoben ist. **131** ist luftempfindlich und kann unter einer Argonatmosphäre bei RT mehrere Monate gelagert werden. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden durch Überschichten einer Lösung von **131** in Toluol mit Heptan erhalten. **131** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und es befindet sich ein Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 43).

## Allgemeiner Teil

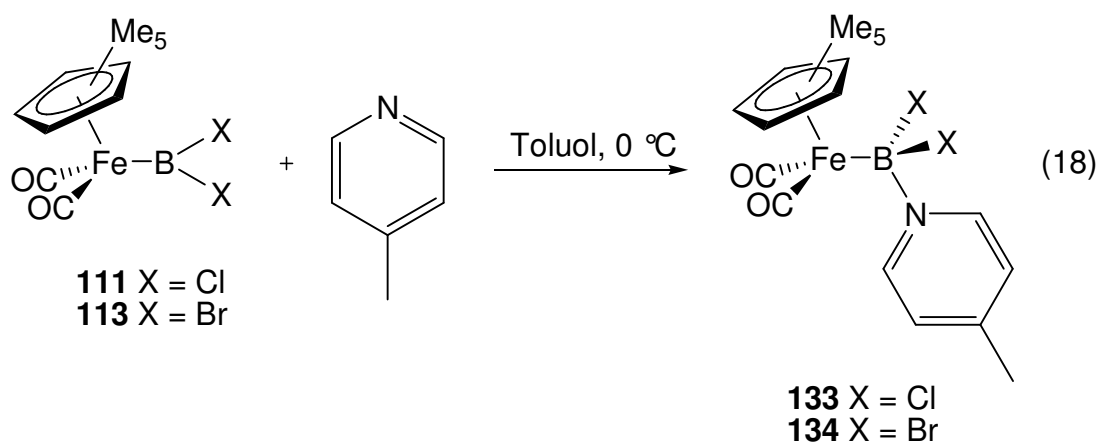


**Abb. 43:** Struktur von **131** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit

Das Boratom ist erwartungsgemäß tetraedrisch koordiniert und die Bindungslängen und Winkel innerhalb des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ -Fragments sind vergleichbar mit denen in **47**. Die Fe–B- [2.1326(14) Å] und die B–Cl-Bindungen [1.8814(14) Å] sind um 10 bzw. 5.6% länger als in **47**. Die signifikante Verlängerung der Fe–B-Bindung ist ein weiterer Hinweis auf eine  $\pi$ -Komponente in **47**, die in **131** mangels eines  $\pi$ -Akzeptororbitals nicht mehr zum Tragen kommt. Das Basenaddukt  $[\text{B}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{NHMe}_2]$  besitzt eine um 7.7% verlängerte B–Cl-Bindung im Vergleich zum Diboran(4)  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ ,<sup>[104]</sup> während die Länge der B–B-Bindung unverändert bleibt. Ähnliches zeigt der Vergleich von  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  mit seinem 4-Methylpyridinaddukt, wobei hier eine Verlängerung der B–B-Bindung um 2% zu beobachten ist.<sup>[105]</sup> Dies bestätigt, dass die deutliche Fe–B-Bindungsverlängerung in **131** nicht nur eine Folge der Umhybridisierung des Boratoms ist.

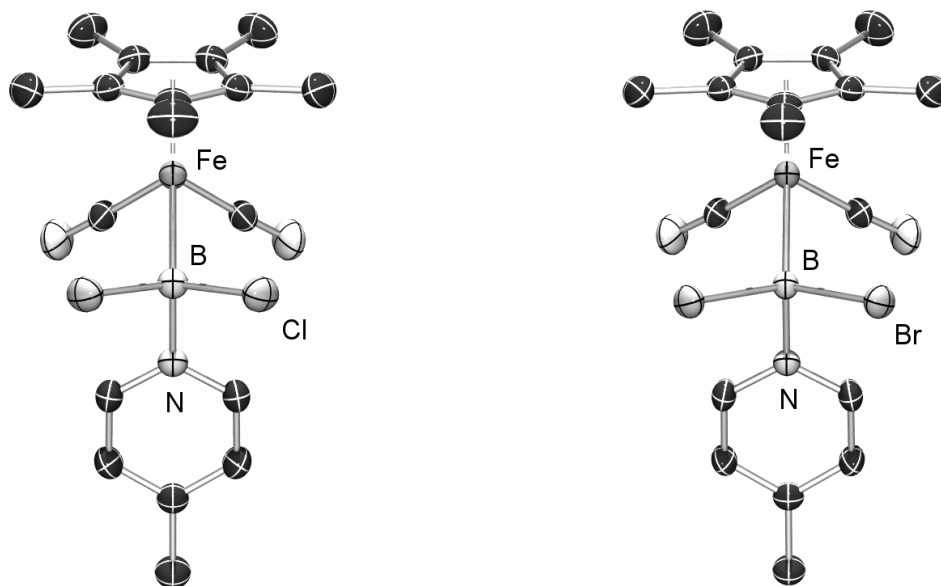
1.2 Synthese und Eigenschaften von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BF}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}\}]$  (**132**)

Aus der Reaktion von **44** mit einem Überschuss an 4-Methylpyridin in Toluol erhält man nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile den basenstabilisierten Borylkomplex **132** in quantitativer Ausbeute. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist erwartungsgemäß ein im Vergleich zu **44** hochfeldverschobenes Triplet bei  $\delta = 19.5$  ( $J_{\text{B-F}} = 144$  Hz) zu sehen. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum weist ein Quartett bei  $\delta = 110$  ( $J_{\text{B-F}} = 143$  Hz) auf und auch die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können eindeutig zugeordnet werden. In Lösung zersetzt sich **132** bereits nach wenigen Stunden, wobei als einziges, Bor-haltiges Zerfallsprodukt  $[\text{BF}_3\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}]$  detektiert werden kann. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist ein neues Signal bei  $\delta = 1.21$  zu erkennen, das nicht zugeordnet werden kann. Die geringe Stabilität von **132** ist überraschend.

1.3 Synthese, Eigenschaften und Struktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BX}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}\}]$  (**133**:  $X = \text{Cl}$ ; **134**:  $X = \text{Br}$ )

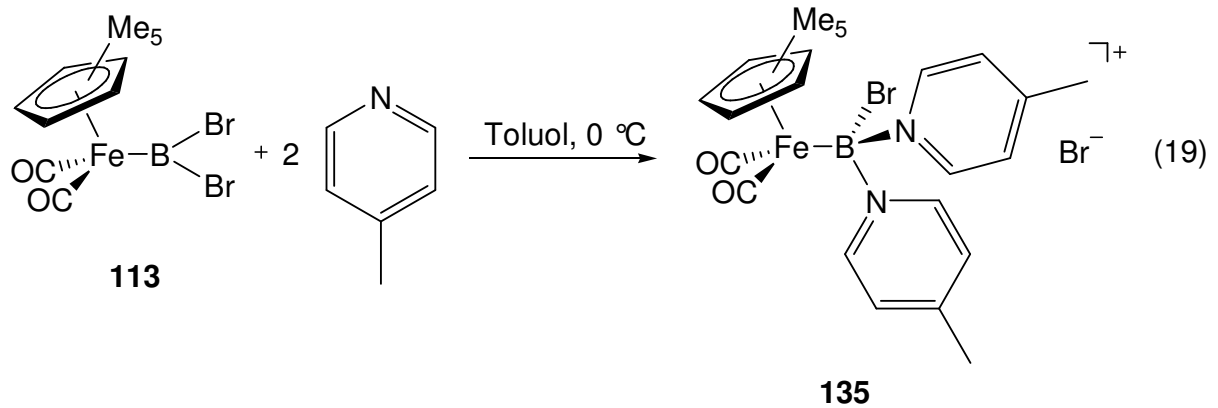
Durch die Umsetzung von **111** und **113** mit einem Äquivalent 4-Methylpyridin in Toluol bei  $0^\circ\text{C}$  erhält man die basenstabilisierten Borylkomplexe **133** und **134** mit quantitativer bzw.

81% Ausbeute. Beide Verbindungen sind in Toluol und Hexan gut löslich, mäßig luftempfindlich und lassen sich unter einer Argonatmosphäre mehrere Monate lagern. Beide Verbindungen zeigen im Gegensatz zu **132** auch in Lösung keine Zersetzung. Die NMR-spektroskopischen Daten sind sehr ähnlich zu denen von **131**. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus Lösungen von **133** und **134** in Benzol erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisieren isostrukturell in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* und die asymmetrische Einheit enthält eine Molekülhälfte, mit einer kristallographischen Spiegelebene durch den C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Ring und die Stickstoff-, Eisen- und Boratome (Abb. 44). Die Fe–B- [**133**: 2.129(3) Å; **134**: 2.106(7) Å] und die B–N-Bindungslängen [**133**: 1.623(4) Å; **134**: 1.628(9) Å] sind vergleichbar zu denen in **131**.

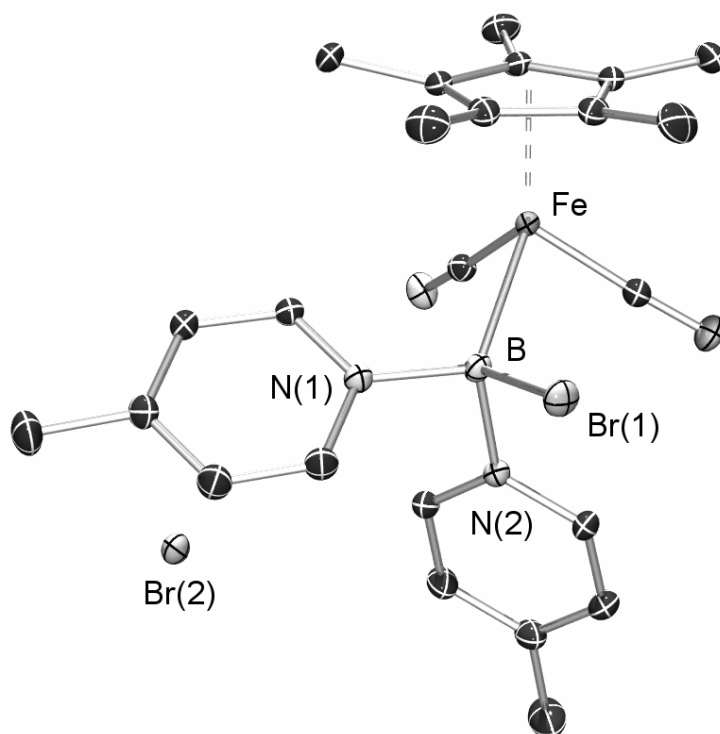


**Abb. 44:** Strukturen von **133** und **134** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit

1.4 Synthese, Eigenschaften und Struktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BBr}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})_2\}]\text{Br}$   
(135)



Versetzt man eine Lösung von **113** in Toluol mit einem Überschuss an 4-Methylpyridin, so fällt ein gelber Feststoff aus, der in Toluol schlecht und in Dichlormethan gut löslich ist. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum der neuen Verbindung **135** ist ein Signal bei  $\delta = 21.0$  zu sehen, welches im Vergleich zu **134** ( $\delta = 14.3$ ) leicht tieffeldverschoben ist. Das Verhältnis der Protonen des  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Rings zu denen des im Molekül enthaltenen 4-Methylpyridins im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beträgt 15:14. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können durch langsames Abkühlen einer siedenden Lösung von **135** in Toluol erhalten werden. **135** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $PT$  (Abb. 45).



**Abb. 45:** Struktur von **135** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit

Die Konstitution zeichnet sich durch ein Boronium-Kation und ein Bromid-Anion aus, wobei das Boratom, neben dem  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Fragment und einem Bromatom, von zwei neutralen 4-Methylpyridin Donormolekülen tetraedrisch umgeben ist. Die Fe–B-Bindung [2.1465(19) Å] ist etwas länger, während der Durchschnitt der B–N-Bindungen [1.611(2) Å] etwas kürzer ist als in **134** [B–Fe = 2.106(7) Å; B–N = 1.628(9) Å]. Die Bildung von **135** erfolgt offensichtlich durch Anlagerung eines 4-Methylpyridinmoleküls an das Boratom unter Abspaltung eines Bromids. Eine ähnliche Austauschreaktion wurde bei der Reaktion des Borylkomplexes  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}][\text{BAR}^f_4]$  mit 4-Methylpyridin beobachtet, welche zum basenstabilisierten Borylenkomplex  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Fc})(\text{NC}_6\text{H}_7)\}][\text{BAR}^f_4]$  führt.<sup>[106]</sup>

Die B–Cl-Bindung in **111** ist stabiler und somit auch unreaktiver als die B–Br-Bindung in **113** und so erhält man aus einer Reaktion von **111** mit einem Überschuss 4-Methylpyridin lediglich das Monobasenaddukt **133**.



## 2. Versuche zur Synthese von heterodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen durch Salzeliminierung

Im folgenden Teil werden Versuche zur Synthese von heterodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen durch Umsetzung von Dihalogenborylkomplexen mit verschiedenen Carbonylaten beschrieben. Das einzige Beispiel für einen auf diese Weise dargestellten heterodinuklearen Borylenkomplex stellt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BMes})$  (**136**) dar, der aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Br})\text{Mes}\}]$  und  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  von Aldridge et al. anhand eines  $^{11}\text{B}$ -NMR Signals bei  $\delta = 160.7$  charakterisiert wurde.<sup>[39]</sup> **136** ist jedoch thermisch labil und konnte nicht isoliert werden.

In Tab.2 sind alle durchgeführten Versuche zur Darstellung von heterodinuklearen, verbrückten Borylenkomplexen ausgehend von Halogenboryl- oder Dihalogenborylkomplexen zusammengefasst. In allen Fällen kommt es, laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie, entweder zu keiner Reaktion mit dem Metallcarbonylat oder zur Zersetzung der Bor-haltigen Edukte.

**Tab. 2**

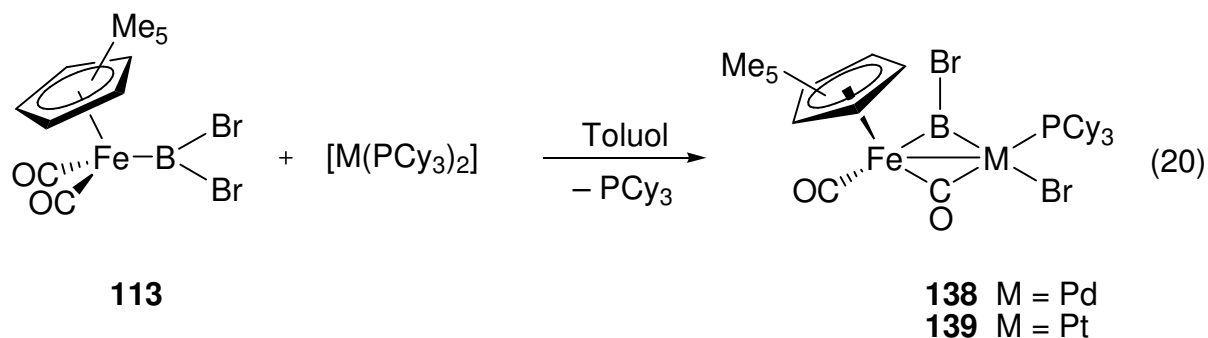
	Metallcarbonylat	Lösungsmittel/ Temperatur	Ergebnis
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Br}\}]$ ( <b>29</b> )	$\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	Toluol/RT	keine Reaktion
	$\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	THF/ $-60\text{ }^\circ\text{C}$	Zersetzung
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$ ( <b>105</b> )	$\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	Toluol/ $60\text{ }^\circ\text{C}$	keine Reaktion
	$\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	THF/ $-78\text{ }^\circ\text{C}$	Zersetzung
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$ ( <b>47</b> )	$\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	Toluol/ $-30\text{ }^\circ\text{C}$	Zersetzung
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BBr}_2)]$ ( <b>112</b> )	$\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	Toluol/ $0\text{ }^\circ\text{C}$	Zersetzung
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BBr}_2)]$ ( <b>113</b> )	$\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	Toluol/RT	Zersetzung
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$ ( <b>116</b> )	$\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	Toluol/ $0\text{ }^\circ\text{C}$	keine Reaktion
$[(\text{OC})_5\text{Mn}(\text{BBr}_2)]$ ( <b>122</b> )	$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$	Toluol/ $-78\text{ }^\circ\text{C}$	Zersetzung

## 3. Versuche zur Synthese von heterodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen durch oxidative Addition

Eine Möglichkeit zur Darstellung von Borylkomplexen stellt die oxidative Addition von Bor-Halogen-Bindungen an niedervalente, koordinativ ungesättigte Metallzentren dar. So kann z.B. aus der Reaktion von ClBCat mit  $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]$  der entsprechende Rhodiumborylkomplex  $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}_2(\text{BCat})]$  (**137**) erhalten werden.<sup>[107]</sup> Im folgenden Abschnitt werden Versuche beschrieben, die Bor-Halogen-Bindungen von

Dihalogenborylkomplexen oxidativ zu addieren und so verbrückte Borylenkomplexe darzustellen.

### 3.1 Synthese und Eigenschaften von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-BBr})\text{Pd}(\text{PCy}_3)\text{Br}]$ (**138**)

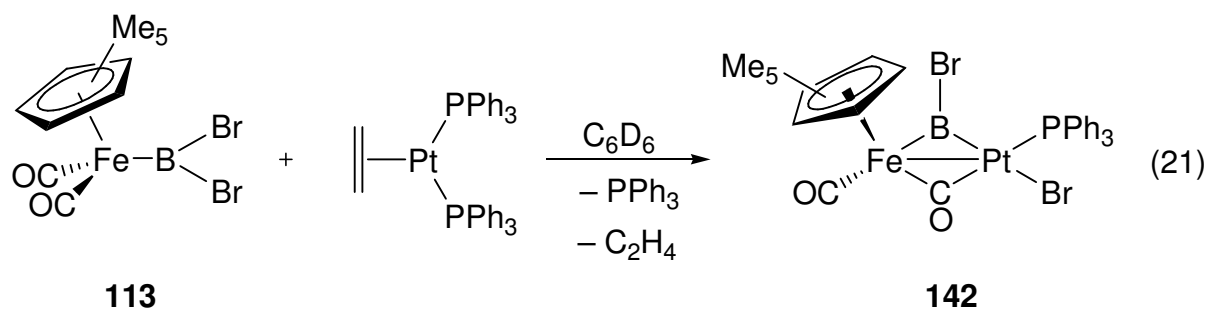


Aus der stöchiometrischen Reaktion von **113** mit  $[\text{M}(\text{PCy}_3)_2]$  (M = Pd, Pt) in Hexan bzw. Toluol bei RT erhält man eine gelbe Lösungen. Eine Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie zeigt jeweils die Bildung eines neuen Produkts mit einem, im Vergleich zum Edukt ( $\delta = 91.0$ ), tieffeldverschobenen Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 108.1$  bzw.  $\delta = 112.3$ . Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta = 45.6$  bzw.  $\delta = 55.5$  ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 4887$  Hz) und eines für freies  $\text{PCy}_3$  ( $\delta = 10.0$ ) zu sehen. Nach Lagerung bei  $-35$  °C über Nacht erhält man die verbrückten Borylenkomplexe **138** und **139** als analytisch reine, gelbe Feststoffe mit Ausbeuten von 65% und 60%. Die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen können unter einer Argonatmosphäre bei  $-35$  °C mehrere Wochen gelagert werden und sind in Toluol und in Hexan mäßig löslich. Aus Lösungen von **138** oder **139** in Hexan oder Toluol bei verschiedenen Temperaturen konnten keine Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Auf die Konstitution von **138** und **139** kann jedoch durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen des analogen, strukturell charakterisierten Ferrocenylborylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-BFC})\text{Pd}(\text{PCy}_3)\text{Br}]^{[108]}$  (**140**) geschlossen werden. Lediglich die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum unterscheidet sich deutlich von **140** ( $\delta = 23.9$ ). Im Festkörper nehmen der Borylen- und der Bromo-Ligand in **140** eine *cis*-Stellung am Palladium ein. Es ist anzunehmen, dass diese Konfiguration auch bei der Bildung von **138** und **139** durch oxidative Addition der B–Br-Bindung zunächst erhalten wird. Es könnte jedoch dann eine Isomerisierung zum *trans*-Produkt aufgrund des kleineren sterischen Anspruchs des Broms am Boratom stattfinden und so den Unterschied in der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung erklären. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind, vermutlich aufgrund der zu geringen Löslichkeit von **138** und **139** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , keine Signale für die Carbonyl-

Kohlenstoffatome zu sehen. Die Lösungs-IR-Spektren von **138** und **139** weisen jeweils zwei intensive Banden im Carbonyl-Bereich bei 1938 und 1802  $\text{cm}^{-1}$  bzw. bei 1960 und 1813  $\text{cm}^{-1}$  auf. Diese sind ähnlich zu denen von **140** (1952 und 1794  $\text{cm}^{-1}$ ) und bestätigen die für **138** und **139** postulierte Struktur, mit einem terminalen und einem verbrückenden CO-Liganden.

Die analoge Reaktion von **111** mit  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  führt interessanterweise nicht zur oxidativen Addition der B-Cl-Bindung, sondern zum verbrückten Borylkomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}_2(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-BCl}_2)]$  (**141**).<sup>[109]</sup>

### 3.2 Synthese und Eigenschaften von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-BBr})\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ (**142**)



Aus der Reaktion von **113** mit einer äquimolaren Menge  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  erhält man nach 2 h Erwärmen auf 70 °C eine rote Lösung. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein neues Signal bei  $\delta = 112.9$  zu sehen, das dem heterodinuklearen, verbrückten Bromborylenkomplex **142** zugeordnet werden kann. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind neue Signale für die Protonen des  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Rings ( $\delta = 1.53$ ) und der Phenyl-Gruppen ( $\delta = 7.01$ ), sowie freies Ethen ( $\delta = 5.25$ ), und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Produktsignal bei  $\delta = 50.7$  zu sehen. Als Nebenprodukt wird der Dibromborylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{BBr}_2)]$  (**143**) erhalten, welcher auch gezielt durch Umsetzung von **113** mit  $\text{PPh}_3$  in Benzol dargestellt werden kann. Eine Reinigung von **142** durch Umkristallisation aus Toluol/Hexan bei verschiedenen Temperaturen gelingt nicht.

### 3.3 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$ (**111**) mit $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]$

Die Reaktion von **111** mit  $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]$  in Toluol bei RT führt bereits nach 5 min zur Bildung von zwei neuen Produkten. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein neues breites Signal bei  $\delta = 113.3$  für den verbrückten Borylenkomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}_2\}(\mu\text{-BCl})]$  (**144**) und ein Dublett bei  $\delta = 13.0$  ( $J_{\text{B-P}} = 101$  Hz) zu erkennen, das dem basenstabilisierten Borylkomplex

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BCl}_2\cdot\text{PMe}_3\}]$  (**145**) zugeordnet werden kann. **145** kann auch gezielt durch Reaktion von **111** mit  $\text{PMe}_3$  dargestellt werden. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind sehr unübersichtlich, mit vielen sich überlagernden Signalen, die nicht eindeutig **144** oder **145** zugeordnet werden können. Wird die Reaktion bei RT durchgeführt, so beträgt das Verhältnis von **144:145** ca. 1:9. Bei 0 °C ist die Reaktion erst nach 5 h beendet und es kann ein Verhältnis von 1:2 erreicht werden. Eine Trennung der beiden Verbindungen durch Umkristallisation aus Toluol, Hexan oder Mischungen aus beiden Lösungsmitteln gelingt nicht.

#### 4. Versuche zur Synthese von Metalloborylenkomplexen

Die Reaktion von **111** mit  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  oder  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  in THF bei -90 °C führt unter doppelter Salzeliminierung zu den Metalloborylenkomplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2](\mu\text{-B})\{\text{M}(\text{CO})_n\}$  (**146**: M = Cr, n = 5; **147**: M = Fe, n = 4) mit Ausbeuten von 35% bzw. 30%.<sup>[110]</sup> In diesen Verbindungen befindet sich das Boratom in der Koordinationssphäre von zwei Übergangsmetallen. Aus den analogen Reaktionen mit dem Dibromborylkomplex **113** erhält man auch **146** und **147**, allerdings mit sehr geringen Ausbeuten (ca. 2%).<sup>[111]</sup>

In Tab. 3 sind alle Versuche zur Darstellung von **146** und **147** ausgehend vom Difluorborylkomplex **44** und zur Synthese weiterer Metalloborylenkomplexe aus Dihalogeborylkomplexen und dianionischen Carbonylaten, zusammengefasst.

**Tab. 3**

	Metallcarbonylat	Lösungsmittel/ Temperatur	Ergebnis
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BF}_2)]$ ( <b>44</b> )	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$	Toluol/RT	keine Reaktion
		THF/-90 °C	Zersetzung
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{BCl}_2)]$ ( <b>118</b> )	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$	THF/-90 °C	Zersetzung
	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$	THF/-90 °C	Zersetzung

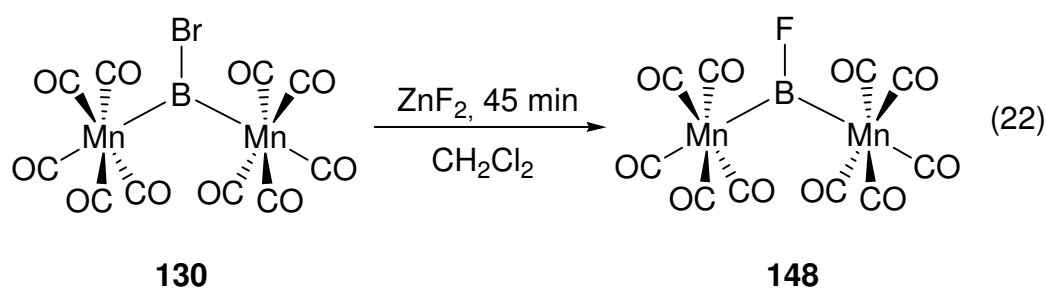
**44** zeigt mit  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  in Toluol keine Reaktion und in THF Zersetzung. Aus der Umsetzung von **44** mit  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  erhält man eine dunkelrote Lösung. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigt die Zersetzung des Edukts und ein Signal bei  $\delta = -3.2$ , das nicht zugeordnet werden kann. Die alternative Darstellung von **146** und **147** mit höheren Ausbeuten gelingt nicht. Auch der Dichlorborylkomplex **118** eignet sich

nicht zur Darstellung des entsprechenden Metalloborylenkomplexes und es kann lediglich Zersetzung beobachtet werden.

## V Reaktivität von verbrückten Bromborylenkomplexen

### 1. Reaktionen mit $\text{ZnF}_2$

#### 1.1 Synthese und Eigenschaften von $[\{(OC)_5Mn\}_2(\mu-BF)]$ (**148**)



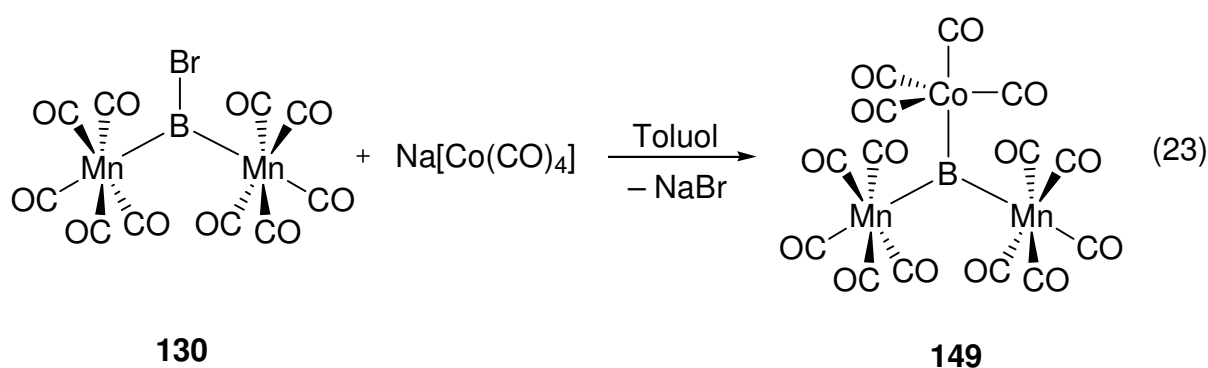
Die Umsetzung von **130** mit einem großen Überschuss  $\text{ZnF}_2$  in Dichlormethan führt nach 45 min zur quantitativen Bildung des verbrückten Fluorborylenkomplexes **148**. Verwendet man Toluol als Lösungsmittel, so ist erst nach 16 h die beginnende Bildung und nach 30 h die vollständige Zersetzung von **148** zu beobachten. Nach Aufarbeitung erhält man **148** als einen spektroskopisch reinen, gelben Feststoff mit einer Ausbeute von 49%. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein Dublett bei  $\delta = 123.9$  ( $^1J_{\text{B-F}} = 265$  Hz) zu sehen, das im Vergleich zum Edukt ( $\delta = 163.9$ ) tieffeldverschoben ist. Das IR-Spektrum einer Lösung von **148** in Toluol ist nahezu identisch zu dem von **130**, mit drei Banden im Carbonyl-Bereich bei 2088, 2045 und  $2010 \text{ cm}^{-1}$ . **148** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und kann unter einer Argonatmosphäre bei  $-35$  °C zwei Wochen gelagert werden. In Lösung bei  $-35$  °C zeigt **148** bereits nach 5 d Zersetzung, wobei als einziges Zersetzungsprodukt  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  nachgewiesen werden kann. Die geringere Stabilität im Vergleich zu **130** ist zunächst überraschend, kann jedoch eventuell durch die stärkere F-B- $p\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung und die daraus resultierende, schwächere Mn-B-Bindung erklärt werden.

Die Labilität der Mn-B-Bindung spiegelt sich auch in der Reaktivität von **148** gegenüber  $\text{ZnF}_2$  wider. Verlängert man die Reaktionszeit der Synthese von **148** nur um 15 min, so ist im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein neues Triplet bei  $\delta = 44.7$  ( $^1J_{\text{B-F}} = 185$  Hz) sichtbar, das dem Difluorborylkomplex  $[(OC)_5Mn(\text{BF}_2)]$  (**120**) zugeordnet werden kann. Nach 8 h ist die

Umsetzung zu **120** nahezu vollständig. Zu diesem Zeitpunkt sind bereits geringe Mengen  $\text{BF}_3$  zu erkennen, das nach weiteren 8 h Reaktionszeit als einziges Bor-haltiges Produkt detektiert werden kann.

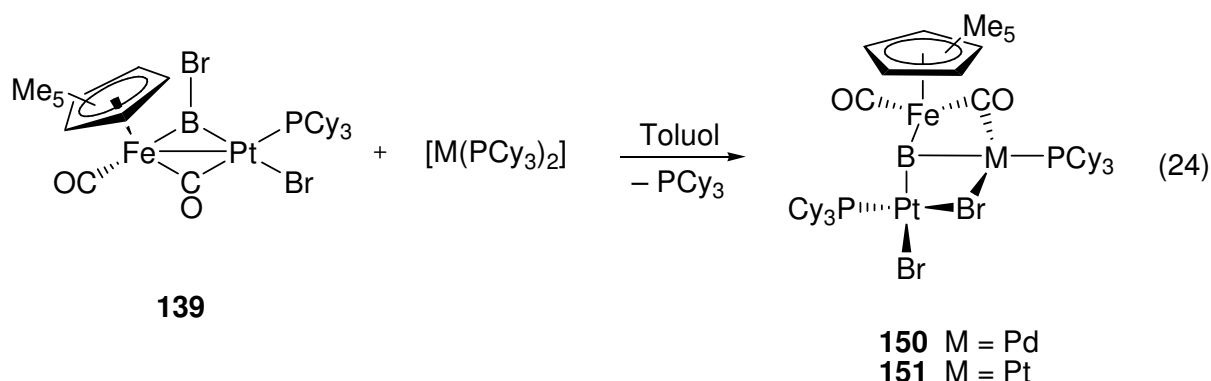
## 2. Versuche zur Synthese von Trimetalloboranen

### 2.1 Reaktionen von $[\{(OC)_5Mn\}_2(\mu\text{-BBr})]$ (**130**) mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$

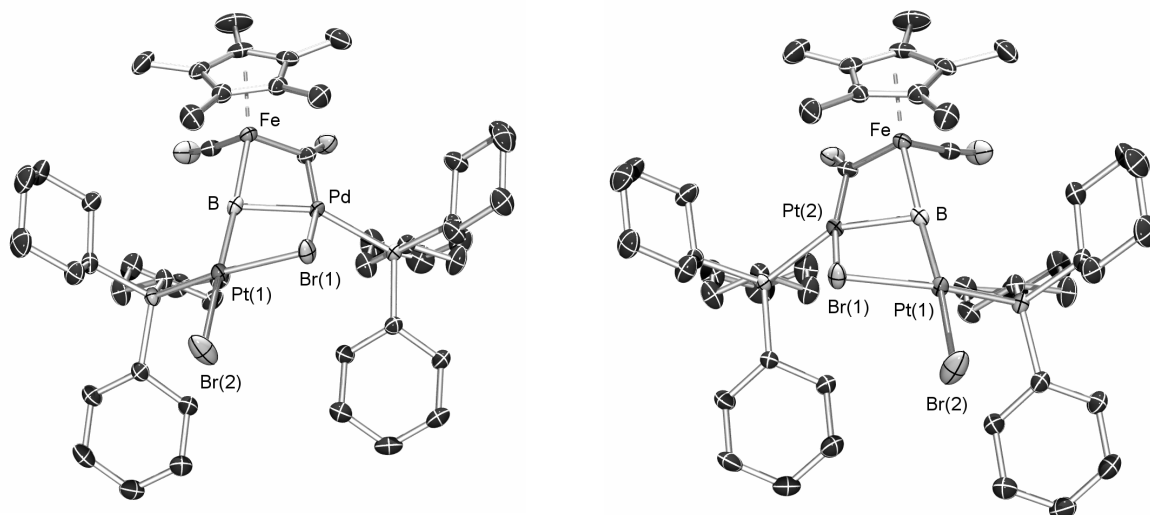


Die Umsetzung von **130** mit einem Überschuss  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  in Hexan oder Toluol führt auch nach einer Woche zu keiner Reaktion. Da die analoge Umsetzung von  $\text{GaCl}_3$  mit drei Äquivalenten  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  zu  $[\text{Ga}\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_3]$  in der Literatur beschrieben ist,<sup>[112]</sup> kann vermutet werden, dass die dritte Substitution am kleineren Boratom aus sterischen Gründen nicht stattfindet. Setzt man das etwas kleinere  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion mit **130** um, so erhält man nach wenigen Minuten eine schwarze Lösung. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist die vollständige Umsetzung des Edukts zu einem Bor-haltigen Produkt mit einem Signal bei  $\delta = 196.1$  zu erkennen. Die deutliche Tieffeldverschiebung im Vergleich zu **130** ( $\delta = 163.6$ ) ist im Einklang mit der Bildung des Trimetalloborans  $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2\{\text{Co}(\text{CO})_4\}(\mu_3\text{-B})]$  (**149**). Nach Aufarbeitung erhält man einen dunkelbraunen Feststoff. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind mehrere breite Signale im Bereich von  $\delta = 210\text{--}220$  zu sehen, von denen keines eindeutig **149** zugeordnet werden kann. Eine Isolierung von **149** durch Umkristallisation aus Toluol, Toluol/Hexan oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$  gelingt nicht.

2.2 Synthese, Eigenschaften und Struktur von  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}\}(\mu\text{-CO})\{\text{M}(\text{PCy}_3)\}$   
 $(\mu\text{-Br})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Br}\}(\mu_3\text{-B})$  (**150**:  $M = \text{Pd}$ , **151**:  $M = \text{Pt}$ )



Aus der Reaktion von **139** mit einem Äquivalent  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  in Benzol bei RT erhält man eine gelbe Lösung. Eine Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie zeigt den vollständigen Umsatz der Edukte zu dem neuen Produkt **150**, mit zwei Signalen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 31.9$  und  $\delta = 32.5$  ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 4559$  Hz) und die Freisetzung von  $\text{PCy}_3$ . Nach Zugabe von Hexan fällt **150** als ein analytisch reiner, gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 56% aus. Die analoge Reaktion von **139** mit  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  führt nach 2 h, ebenfalls unter Abspaltung von  $\text{PCy}_3$ , zu **151** mit Signalen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 31.1$  ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 4703$  Hz) und  $\delta = 57.3$  ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 4626$  Hz). Die Umsetzung ist allerdings langsamer als im Fall von **150** und erst nach 24 h vollständig. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und Waschen mit Hexan erhält man **151** als einen analytisch reinen, orangefarbenen Feststoff mit einer Ausbeute von 50%. Beide Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und können unter einer Argonatmosphäre bei RT mehrere Monate gelagert werden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist jeweils ein zu **139** ( $\delta = 112.0$ ) tieffeldverschobenes, breites Signal bei  $\delta = 144$  (**150**) bzw.  $\delta = 130$  (**151**) zu sehen. Die Lösungs-IR-Spektren von **150** bzw. **151** in Toluol weisen jeweils zwei Banden im Carbonyl-Bereich bei  $1950$  und  $1798$   $\text{cm}^{-1}$  bzw.  $1940$  und  $1771$   $\text{cm}^{-1}$  auf. Die Konstitution von **150** und **151** ist aus diesen Daten nicht eindeutig ersichtlich und konnte erst durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Geeignete Einkristalle werden durch langsames Eindampfen einer Lösung von **150** bzw. **151** in Benzol erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren isostrukturell in der triklinen Raumgruppe  $PT$  (Abb. 46).

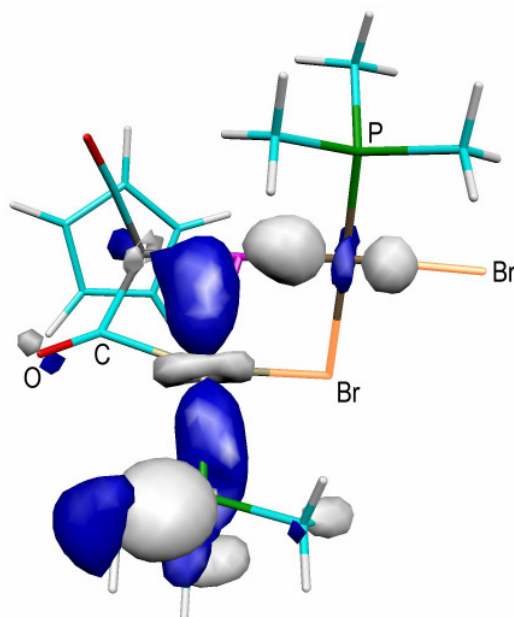


**Abb. 46:** Strukturen von **150** und **151** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit

Das Boratom ist, wie für das Produkt einer oxidativen Addition der B–Br-Bindung in **139** erwartet, von drei Übergangsmetallatomen umgeben und liegt nur 0.175 Å (**150**) bzw. 0.186 Å (**151**) außerhalb der Fe–Pt(1)–Pd/Pt(2)-Ebene. Die Fe–B-Bindungen [**150**: 1.910(4) Å; **151**: 1.903(4) Å] sind relativ kurz und liegen im Bereich von der in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-BFc})\text{Pd}(\text{PCy}_3)\text{Br}]$  [1.903(3) Å]. Die Pt(1)-Zentralatome sind leicht verzerrt quadratisch planar koordiniert und die Pt(1)–B-Bindungen [**150**: 1.923(4) Å; **151**: 1.938(4) Å] sind sogar kürzer als in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}][\text{BAR}^f_4]$  [1.966(4) Å], wobei hier das Platin-Zentralatom lediglich dreifach koordiniert ist. Das auffälligste Merkmal der beiden Strukturen ist die nahezu lineare Fe–B–Pt(1)-Anordnung [**150**: 168.7(2)°; **151**: 167.1(2)°]. Diese Geometrie ist nicht mit einer, für ein Trimetalloboran erwartete,  $sp^2$ -Hybridisierung des Boratoms vereinbar. Ein ähnliches Strukturmotiv konnte in den Metalloborylenkomplexen **146** [Fe–B–Cr = 177.75(11)°] und **147** [Fe–B–Fe = 175.38(12)°] beobachtet werden, mit einem  $sp$ -hybridisierten Boratom. Das dritte Metallatom in **150** und **151** ist durch einen verbrückenden CO-Liganden mit dem Fe- bzw. einen unsymmetrisch verbrückenden Bromid-Liganden mit dem Pt(1)-Atom verbunden [**150**: Pt(1)–Br(1) = 2.5088(4) Å, Pd–Br(1) = 2.6820(5) Å; **151**: Pt(1)–Br(1) = 2.5139(4) Å, Pt(2)–Br(1) = 2.6710(4) Å], so dass sich insgesamt eine T-förmige Koordination des Boratoms ergibt. Die Pd und Pt(2)-Atome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert und die Pd–B- [2.150(4) Å] und Pt(2)–B- [2.158(4) Å] Abstände sind sehr lang. Die Bindungssituation in **150** und **151** kann aufgrund der strukturellen Daten als zentrale Fe≡B≡Pt-Metalloboryleneinheit beschrieben werden, die von einer Metallbase des Typs  $[\text{M}(\text{PCy}_3)]$  zusätzlich stabilisiert wird.

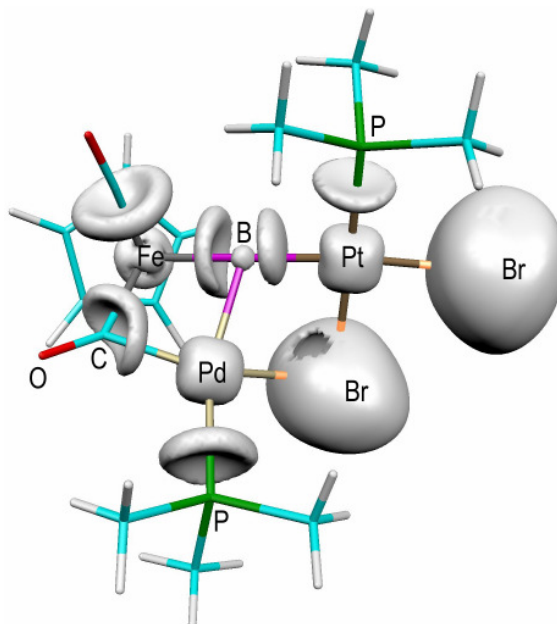


Zur genaueren Untersuchung der Bindungsverhältnisse in **150** und **151** wurden von K. Radacki DFT-Rechnungen auf B3LYP-Niveau für das Modellsystem  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Fe}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pd}(\text{PMe}_3)\}\{\mu\text{-Br}\}\{\text{Pt}(\text{PMe}_3)\text{Br}\}\{\mu_3\text{-B}\}]$  (**150a**) durchgeführt. Die experimentelle Struktur wird gut reproduziert, wobei alle berechneten Bindungen etwas länger sind als die in **150**. Es ist zunächst von Interesse, ob eine stabilisierende Pd–B-Wechselwirkung vorhanden ist. Das  $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)]$ -Fragment weist ein  $d_z$ -ähnliches HOMO auf, welches auf das Boratom hin ausgerichtet ist, und die ersten sechs unbesetzten Orbitale des hypothetischen Metalloborylen-Fragments  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Fe-B}=\text{Pt}(\text{PMe}_3)\text{Br}]$  sind partiell am Boratom lokalisiert (Abb. 47).



**Abb. 47:** Das Khon-Sham Orbital der Pd–B-Bindung im Modellsystem **150a**

Eine Wechselwirkung ist so möglich. Das Molekül erfährt durch die verbrückenden CO- und Br-Liganden eine zusätzliche Stabilisierung, wie aus der Gegenwart entsprechender bindender Orbitale ersichtlich ist. ELF-Berechnungen am hypothetischen Metalloborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Fe-B}=\text{Pt}(\text{PMe}_3)\text{Br}_2]$  (**150b**) zeigen die Gegenwart eines Ringattraktors zwischen Bor und Platin, wodurch die Bedeutung beider orthogonalen  $\pi$ -Komponenten für die Pt–B-Bindung verdeutlicht wird. Durch Wechselwirkung mit dem  $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)]$ -Fragment ändert sich die Bindungssituation im Molekül, welches durch die Verformung des Ringattraktors zu einem Punktattraktor verdeutlicht wird (Abb. 48). Das Bassin der Fe–B-Bindung beeinflusst das Palladiumzentrum und repräsentiert eine quasi Fe–B–Pd-3c,2e-Bindung.

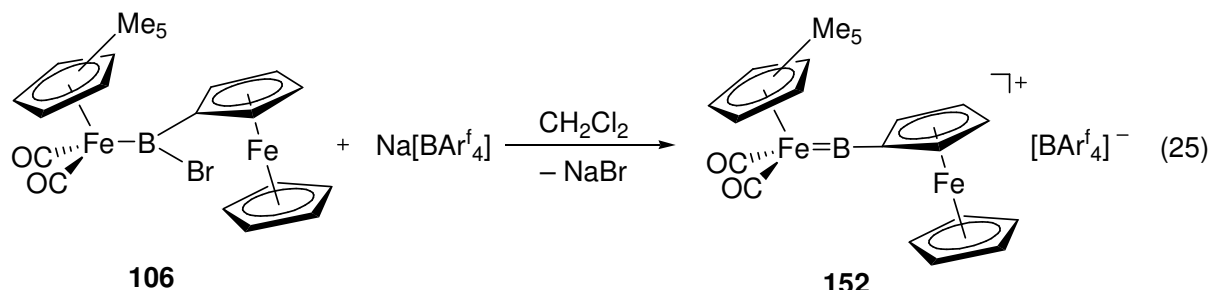


**Abb. 48:** ELF = 0.7 plot der Modellverbindung **150a**. Die ELF-Anteile mancher Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Während frühere DFT-Studien gezeigt haben, dass sich Übergangsmetallkomplexe des Bors durch ein positiv geladenes Boratom und negativ geladenes Metall-Zentrum auszeichnen,<sup>[113,114]</sup> induzieren die Halogenliganden in den Platin- und Palladiumzentren von **150a** positive Partialladungen (+0.16 und +0.21). Das Boratom ist ebenfalls positiv geladen (+0.12) und das Eisenzentrum leicht negativ (-0.25). Obwohl der geringe ionische Beitrag auf einen hohen kovalenten Anteil der Metall-Bor-Bindungen hinweist, sind die berechneten Werte der Wiberg-Bindungsindizes relativ klein (Pt-B: 0.90, Fe-B: 0.71, Pd-B: 0.37). Dies unterstreicht nochmals die Bedeutung der verbrückenden CO- und Br-Liganden für die Stabilisierung des Moleküls. Die aus Strukturdaten postulierte Bindungssituation in **150** und **151** wird durch die beschriebenen DFT-Rechnungen somit unterstützt. Eine experimentelle Bestätigung durch direkte Synthese eines Metallbase-stabilisierten Metalloborylenkomplexes aus dem entsprechenden Metalloborylenkomplex ist unter Kapitel VI beschrieben.

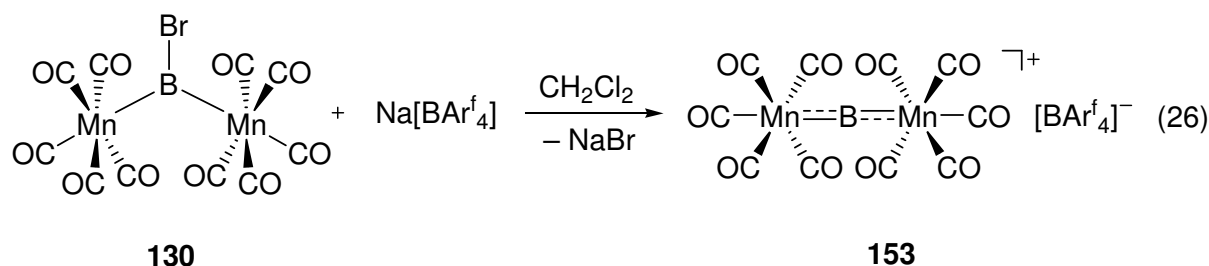
### 3. Versuche zur Synthese von kationischen Borylenkomplexen

#### 3.1 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$ (**106**) mit $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$



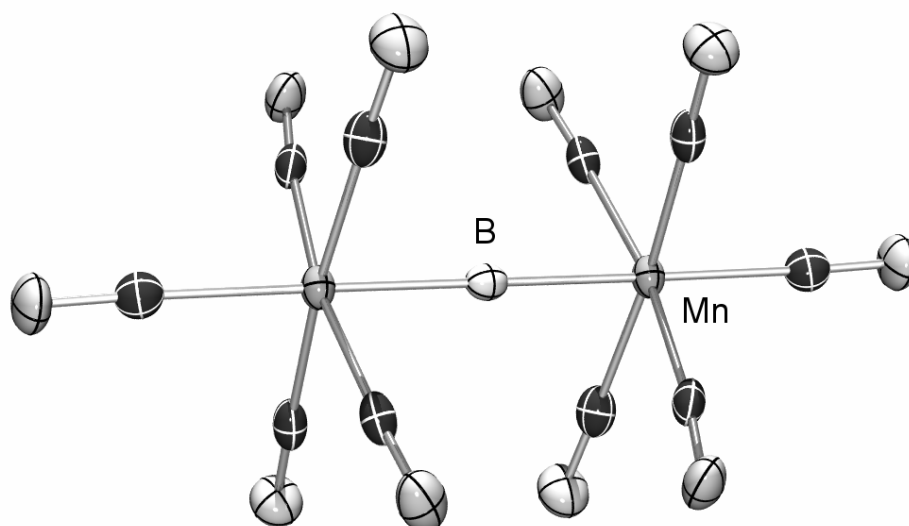
Die Reaktion von **106** mit einer stöchiometrischen Menge  $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  führt nach wenigen Minuten zur Bildung von  $\text{NaBr}$  und einer roten Lösung, die ein Produkt mit einem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 135.2$  enthält. Die Verschiebung zu tiefem Feld im Vergleich zu **106**, und auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten deuten auf das Vorliegen des kationischen Ferrocenylborylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}-\text{Fc}][\text{BAr}^f_4]$  (**152**) hin. Die Verbindung **152** ist in Lösung sehr instabil und zeigt auch bei  $-35^\circ\text{C}$  schon nach wenigen Stunden Zersetzung. Durch Zugabe von Hexan kann **152** als ein hellroter Feststoff ausgefällt werden, der sich jedoch über Nacht bei  $-35^\circ\text{C}$  zersetzt. Der Ferrocenyl-Rest stabilisiert **152** offensichtlich wesentlich schlechter als der Mesityl-Rest in **78**. Eine weitere Charakterisierung ist deshalb nicht gelungen.

#### 3.2 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[(\text{OC})_5\text{Mn}]_2(\mu\text{-B})[\text{BAr}^f_4]$ (**153**)



Eine Lösung von **130** mit einer äquimolaren Menge  $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$  in Dichlormethan färbt sich nach wenigen Minuten hellrot und  $\text{NaBr}$  fällt aus. Nach dem Abtrennen des  $\text{NaBr}$  durch Filtration und dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV erhält man einen gelben Feststoff. Das als Nebenprodukt entstandene  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  kann durch mehrmaliges Waschen mit Hexan entfernt werden und man erhält **153** als einen analytisch reinen, hellgelben

Feststoff mit einer Ausbeute von 14%. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein breites Signal bei  $\delta = 225$  zu sehen, das im Vergleich zu **130** deutlich zu tiefem Feld verschoben ist. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weist neben den Signalen für das  $[\text{BAr}^f_4]$ -Anion zwei Signale bei  $\delta = 211.4$  und  $211.6$  für die Carbonyl-Gruppen auf. **153** ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich und kann unter einer Argonatmosphäre nur einige Tage bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert werden. In Lösung ist bereits nach 2 h ein neues Dublett im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 124.2$  ( $^1J_{\text{B-F}} = 263\text{ Hz}$ ) zu sehen, das dem verbrückten Fluorborylenkomplex **147** zugeordnet werden kann. Offensichtlich findet eine Fluorid-Abstraktion vom  $[\text{BAr}^f_4]$ -Anion statt, wie sie auch von Aldridge et al. bei der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{B}(\text{Cl})\text{OMes}\}]$  (**82**) mit  $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$  beobachtet wurde.<sup>[45]</sup> Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer Lösung von **153** in Dichlormethan/Hexan bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. **153** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  und das Boronium-Kation nimmt  $D_{4h}$ -Symmetrie ein (Abb. 49).



**Abb. 49:** Struktur von **153** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das  $[\text{BAr}^f_4]^-$ -Anion nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

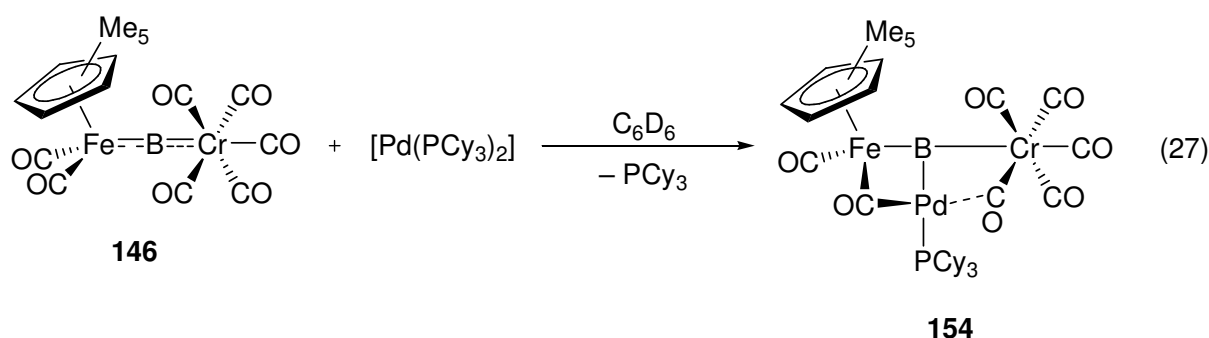
Die Mn–B-Bindung [ $1.9095(4)\text{ \AA}$ ] ist wesentlich kürzer als in **121** [ $2.060(5)\text{ \AA}$ ] oder **130** [ $2.149(3)\text{ \AA}$  und  $2.163(3)\text{ \AA}$ ] und die zum Boratom *cis*-ständigen Carbonyl-Gruppen zeigen einen zu **121** ähnlichen Regenschirm-Effekt, wie am Durchschnitt der  $\text{C}_{\text{cis}}\text{-Mn-B-}$  [ $86.04^\circ$ ] und Mn– $\text{C}_{\text{cis}}\text{-O-}$  Winkel [ $176.6^\circ$ ] zu erkennen ist. Der deutliche *trans*-Einfluß des Boratoms ist am Unterschied zwischen den Mn– $\text{C}_{\text{cis}}$ -Abständen [ $1.864(3)$ - $1.883(3)\text{ \AA}$ ] und dem Mn– $\text{C}_{\text{trans}}$ -Abstand [ $1.931(3)\text{ \AA}$ ] zu erkennen. Im IR-Spektrum von **153** sind drei Banden im Carbonyl-Bereich bei  $2076$ ,  $2098$  und  $2127\text{ cm}^{-1}$  zu sehen.

## VI Reaktivität des Metalloborylenkomplexes $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**146**)

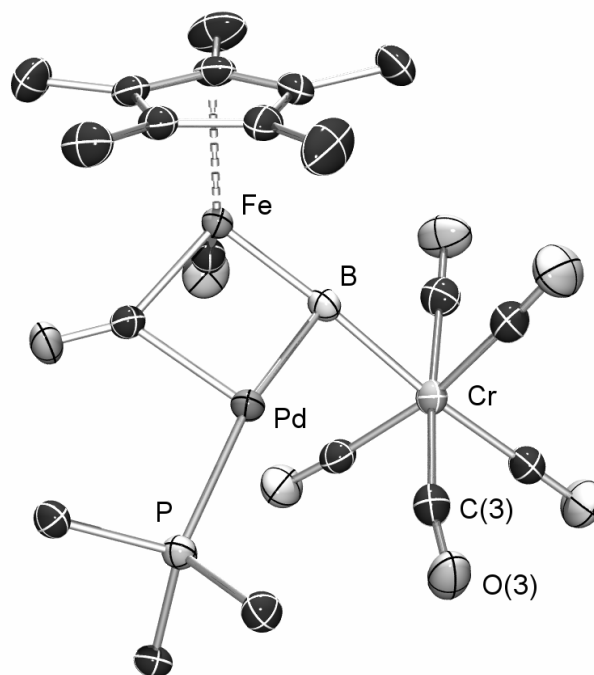
Der Aminoborylenkomplex  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**70**) reagiert mit  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  zum Metallbase-stabilisierten Borylenkomplex **95**, wobei der Borylenligand eine halbverbrückende Position einnimmt.<sup>[88,89]</sup> Außerdem lässt sich die Aminoboryleneinheit in **70** photolytisch<sup>[77,78]</sup> oder thermisch<sup>[92]</sup> auf andere Übergangsmetallfragmente oder Alkine<sup>[79]</sup> übertragen. Im folgenden Abschnitt wird die Reaktivität des Metalloborylenkomplexes  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$  (**146**) untersucht.

### 1. Reaktion mit $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$

#### 1.1 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}(\mu_3\text{-B})]$ (**154**)



Die Reaktion von **146** mit einer äquimolaren Menge  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT führt zu einer roten Lösung. Die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie zeigt die quantitative Umsetzung der Edukte zu einem Produkt, mit einem breiten Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 224.9$ , das im Vergleich zu **146** ( $\delta = 205.3$ ) tieffeldverschoben ist. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist ein neues Signal bei  $\delta = 31.8$  und freies  $\text{PCy}_3$  ( $\delta = 10.0$ ) zu sehen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und Umkristallisation des roten Rückstands aus Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhält man **154** als einen gelben, kristallinen Feststoff. Die Konstitution von **154** kann durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Geeignete Einkristalle werden aus einer Lösung von **154** in Toluol/Hexan (1:1) bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Die Verbindung **154** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abb. 50).



**Abb. 50:** Struktur von **154** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Cyclohexyl-Gruppen und die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit.

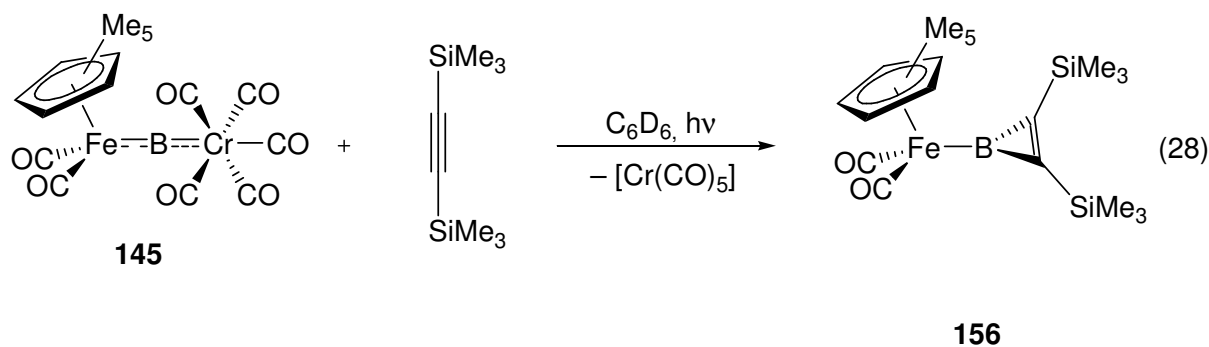
Die Struktur von **154** im Kristall ist sehr ähnlich zu der von **150**, mit einem linearen  $\text{Cr}\equiv\text{B}\equiv\text{Fe}$ -Metalloborylengerüst ( $178.15^\circ$ ) und einem dazu T-förmig angeordneten  $\text{Pd}(\text{PCy}_3)$ -Fragment, das durch einen verbrückenden Carbonyl-Liganden mit dem Fe-Atom verbunden ist, und im Gegensatz zu **150** ein nur dreifach koordiniertes Pd-Zentrum besitzt. Der Cr–B-Abstand [ $2.029(3)$  Å] ist deutlich größer und der Fe–B-Abstand [ $1.867(3)$  Å] nahezu gleich groß wie in **146** [Cr–B =  $1.975(2)$ ; Fe–B =  $1.8617(19)$  Å]. Die Pd–B-Bindung [ $2.046(2)$  Å] ist deutlich kürzer während die Pd–P-Bindung [ $2.3822(6)$  Å] unwesentlich länger als in **150** [Pd–B =  $2.150(4)$  Å; Pd–P =  $2.3603(9)$ ] ist. Ähnlich wie im Metallbase-stabilisierten Aminoborylenkomplex **95**, nimmt ein Carbonylligand am Chromatom eine halbverbrückende Position ein [Cr–C(3)–O(3) =  $167.7(2)^\circ$ ; **95**: Cr–C–O =  $165.49(16)^\circ$ ]. Die zuvor diskutierte Bindungssituation in **150** wird durch die direkte Darstellung des Metallbase-stabilisierten Metalloborylenkomplexes **154** aus dem entsprechenden Metalloborylenkomplex **146** experimentell bestätigt.

## 2. Versuche zum Boryltransfer

### 2.1 Reaktion mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$

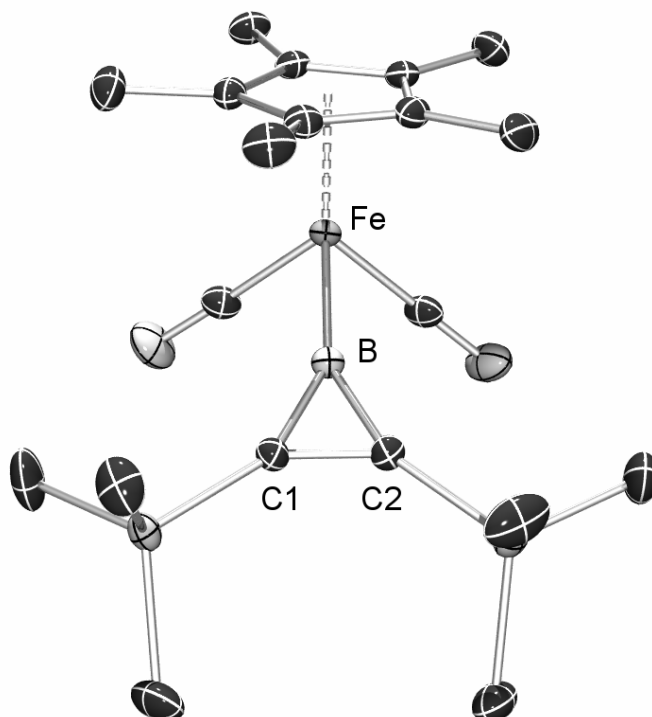
Die Reaktion von **146** mit einem Überschuss  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  führt nach 30 min Photolyse zu einer schwarzen Lösung. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist neben dem Signal von **146** ( $\delta = 205$ ) ein breites Signal bei  $\delta = 195.3$  zu sehen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist jeweils ein neues Signal für eine  $\text{C}_5\text{H}_5$ - ( $\delta = 4.89$ ) bzw. für eine  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Gruppe ( $\delta = 1.56$ ) auf. Diese Daten sind im Einklang mit der Bildung des Metalloborylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}](\mu\text{-B})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}$  (**155**) unter Transfer der Metalloboryleneinheit. Die Isolierung von **155** durch Umkristallisation aus Toluol oder Hexan gelingt nicht. Eine vollständige Umsetzung kann durch längere Bestrahlung nicht erreicht werden, sondern führt zur vollständigen Zersetzung von **146** und **155** nach ca. 4 h, wobei keine benzollöslichen, Bor-haltigen Verbindungen detektiert werden können. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist die Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$  zu beobachten.

### 2.2 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BC}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**156**)



Die Reaktion von **146** mit einem Überschuss Bis(trimethylsilyl)acetylen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  führt nach 45 min Photolyse zur vollständigen Umsetzung des Edukts zu einer neuen Verbindung. Das Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 63.1$  und die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 1.63$ ,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ;  $\delta = 0.42$ ,  $\text{SiMe}_3$ ) können dem Ferroborylen **156** zugeordnet werden. Nach dem Entfernen des bei der Reaktion entstandenen  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  durch Kristallisation und Filtration durch Silicagel kann **156** als ein roter, analytisch reiner Feststoff mit einer Ausbeute von 35% erhalten werden. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können aus einer Lösung von **156** in Hexan bei  $-35^\circ\text{C}$  erhalten werden. **156** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $PT$  (Abb. 51).

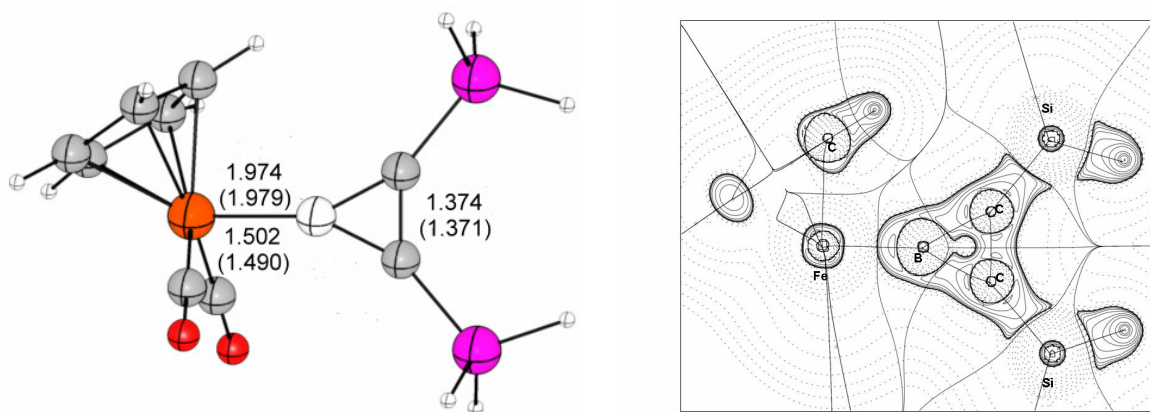
## Allgemeiner Teil



**Abb. 51:** Struktur von **156** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit

Die B–C(1)/C(2)-Bindungen [1.490(4) Å und 1.493(4) Å] und die C(1)–C(2)-Bindung sind im Rahmen der Standardabweichung genauso lang wie im Aminoboriren  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBC}_2(\text{SiMe}_3)_2$  (**77**).<sup>[79]</sup> Der Fe–B-Abstand [1.979(3) Å] ist unwesentlich größer als der in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCat})]$  (**15**) [1.959(6) Å]<sup>[28]</sup> und deutet so auf einen  $\pi$ -Bindungsanteil hin. Die IR-Daten von **156**, mit zwei Banden im Carbonylbereich bei 1983 und 1927  $\text{cm}^{-1}$ , sind allerdings denen des entsprechenden Methylkomplexes [1988, 1936  $\text{cm}^{-1}$ ] sehr ähnlich. Dies deutet auf eine vollkommen andere Bindungssituation, ohne Fe–B- $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Wechselwirkung, hin und könnte auf eine Stabilisierung des Boratoms durch Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im Borirenring zurückgeführt werden. Diese Befunde erscheinen zunächst widersprüchlich. Der Borirenring ist jedoch, wie aus den Fe–B–C(1)/C(2)-Winkeln [152.8(2)° und 152.5(2)°] und dem C(1)–B–C(2)-Winkel [54.75(16)°] ersichtlich, stark gespannt. Der dadurch geringe sterische Anspruch des Borirenyl-Liganden führt zu einer kurzen Fe–B-Bindung. Zur detaillierten Analyse der Bindungssituation in **156** wurden von G. Frenking und I. Fernandez DFT-Berechnungen (BP86/TZ2P) der Modellverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BC}_2(\text{SiH}_3)_2\}]$  (**156a**) durchgeführt.





**Abb. 52:** Links: Berechnete Struktur **156a**. Die theoretischen Bindungslängen sind in Å angegeben und die experimentellen Werte in Klammern. Rechts: Konturliniendiagramm  $\nabla^2\rho(r)$  von **2M** in der  $BC_2$ -Ringebene. Durchgezogene Linien beschreiben Bereiche der Ladungskonzentration ( $\nabla^2\rho(r) < 0$ ), während die unterbrochenen Linien Bereiche der Ladungsarmut beschreiben ( $\nabla^2\rho(r) > 0$ ). Durchgezogene Linien, die die Atomkerne verbinden, sind die Bindungspfade. Durchgezogene Linien, die Atombasins voneinander trennen, zeigen iso-Flächen an, welche die Molekülebene schneiden.

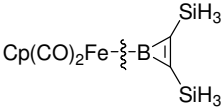
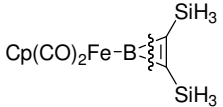
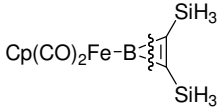
Die Bindungslängen und –winkel der optimierten Geometrie von **156a** stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Lediglich die Konformation unterscheidet sich in Hinblick auf die Rotation der Fe–B-Bindung. In **156** befinden sich die Carbonylliganden auf der gleichen Seite des Borirenings, während sie in **156a** auf gegenüberliegenden Seiten der Ringebene positioniert sind (Abb. 52). Die Laplacianverteilung der Fe–B-Bindung in **156a** (Abb. 52) lässt eine deutliche Konzentration der Ladung am Boratom erkennen ( $\nabla^2\rho(r) < 0$ , durchgezogene Linien) während das Eisen-Zentrum einen Bereich von Ladungsverarmung aufweist ( $\nabla^2\rho(r) > 0$ , gestrichelte Linien). Diese Verhältnisse deuten auf eine Donor-Akzeptor-Bindung bei abgeschlossener Schale hin und wurden schon für andere Übergangsmetallkomplexe mit Gruppe-13-diyl-Liganden ER (E = B–Ti) vorgefunden. Genauere Informationen über die Bindungssituation am Boratom können aus EDA-Ergebnissen erhalten werden (Tab. 4). Die Fe–B-Bindung wurde anhand von zwei verschiedenen Fragmenten analysiert, die mit einer kovalenten ( $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Fe]$  und  $[BC_2(SiH_3)_2]$  im elektronischen Dublettzustand) bzw. mit einer Donor-Akzeptor-Bindung ( $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Fe]^+$  und  $[BC_2(SiH_3)_2]^-$  im elektronischen Singulettzustand) übereinstimmen.

**Tab. 4:** Ergebnisse der EDA bei BP86/TZ2P. Energiewerte in kcal/mol.

<sup>a</sup> Die Prozentwerte in Klammern beschreiben den Anteil am Gesamtbetrag der anziehenden Wechselwirkungen  $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$

<sup>b</sup> Die Prozentwerte in Klammern beschreiben den Anteil am Gesamtbetrag der Orbitalwechselwirkungen  $\Delta E_{\text{orb}}$

<sup>c</sup> d = Dublett, s = Singulett, os = offenschaliges Singulett

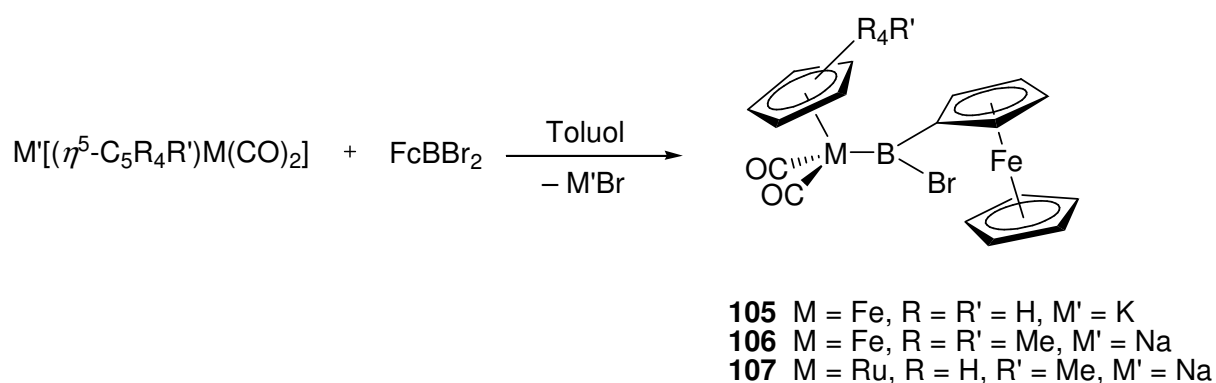
			
$\Delta E_{\text{int}}$	-75.4	-225.8	-229.8
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	152.0	276.8	445.8
$\Delta E_{\text{elstat}}^{\text{a}}$	-127.3 (56.0%)	-341.4 (67.9%)	-252.1 (37.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{\text{a}}$	-100.2 (44.0%)	-161.2 (32.1%)	-423.4 (62.6%)
$\Delta E_{\sigma}^{\text{b}}$	-89.4 (89.2%)	-148.4 (92.1%)	-393.4 (92.9%)
$\Delta E_{\pi}^{\text{b}}$	-10.8 (10.8%)	-12.8 (7.9%)	-30.0 (7.1%)
$\Delta E (= -D_e)$	-70.8	-216.5	-68.5
Fragmente	Fe(CO) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) (d) BC <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (d)	Fe(CO) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> (s) BC <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>-</sup> (s)	BFe(CO) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) (os) C <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (os)

Die EDA-Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Fe–B-Wechselwirkung überwiegend auf elektrostatische Anziehung zurückzuführen ist. Der kovalente Anteil der Fe–B-Bindung ist geringer, wie am Beitrag zu den Orbitalwechselwirkungen der kovalenten Bindung (44.0%) und der Donor-Akzeptor-Bindung (32.1%) zu erkennen ist. Die Aufschlüsselung des Orbitalterms  $\Delta E_{\text{orb}}$  in seine  $\sigma$ - und  $\pi$ -Beiträge zeigt, dass der  $\pi$ -Anteil sowohl für die kovalente Bindung (–10.8 kcal/mol, 10.8%) als auch für die Donor-Akzeptor-Bindung (–12.8 kcal/mol, 7.9%) gering ist. Die EDA-Ergebnisse der B–C<sub>2</sub>(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Bindungen unter Verwendung der  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeB}]^-$  und  $[\text{C}_2(\text{SiH}_3)_2]$ -Fragmente in offenschaligen Singulettzuständen, deuten einen höheren kovalenten (62.6%) als einen elektrostatischen Charakter (37.3%) der B–C-Bindungen an. Der berechnete  $\pi$ -Anteil unterscheidet sich mit –30.0 kcal/mol deutlich von dem der Fe–B-Bindung und deutet auf eine signifikante zyklische Delokalisierung hin.

## C Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Boryl- und Borylenübergangsmetallkomplexe dargestellt und charakterisiert. Es konnten außerdem bislang nicht bekannte Koordinationsmodi des Bors verwirklicht werden. Die chemischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen wurden bestimmt und es wurde versucht, aus spektroskopischen und strukturellen Daten neue Erkenntnisse über die Natur der Metall–Bor-Bindung zu erlangen.

Die Ferrocenylhalogenborylkomplexe **105**–**107** können aus Dibromborylferrocen  $\text{FcBBr}_2$  und den entsprechenden Metallcarbonylaten durch Salzeliminierungsreaktionen mit Ausbeuten von 29–77% erhalten werden (Abb. 53).



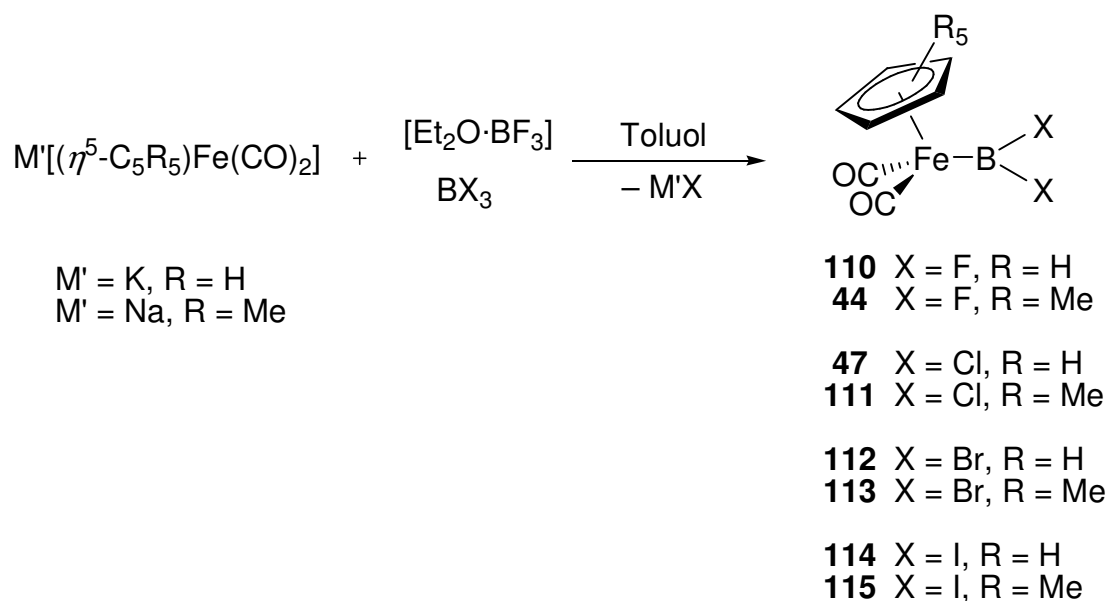
**Abb. 53:** Synthese der Ferrocenylborylkomplexe **105**–**107**

Die Fe–B-Bindungslängen in **105** und **106** sind nahezu gleich und liegen im unteren Bereich für Borylkomplexe. Dies deutet auf eine Fe–B- $\pi$ -Rückbindung hin. Die Abwinkelung  $\alpha^*$  des Borylliganden aus der  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ebene in Boryl-substituierten Ferrocenen ist auf eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen des Eisens und p-Orbitalen des *ipso*-Kohlenstoffatoms und des Boratoms zurückzuführen und hängt von der Lewis-Acidität des Boratoms ab. Die  $\alpha^*$ -Werte in **105** ( $4.2^\circ$ ) und **106** ( $7.6^\circ$ ,  $8.0^\circ$ ) sind kleiner als in  $\text{FcBBr}_2$  ( $17.7^\circ$ ,  $18.9^\circ$ ) und bestätigen eine Stabilisierung des Boratoms durch eine  $\pi$ -Wechselwirkung in **105** und **106**. Der deutliche Unterschied zwischen **105** und **106** korreliert allerdings nicht mit den Fe–B-Bindungslängen und macht deutlich, dass auch Packungseffekte im Kristall einen Einfluss auf  $\alpha^*$  haben.

Die Reaktionen der Eisencarbonylate  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$  (R = H, Me) mit  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$  bzw.  $\text{BX}_3$  (X = Cl, Br, I) stellen einen allgemeinen Zugang zu Dihalogenborylkomplexen des Typs

## Zusammenfassung

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BX}_2)]$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) dar, welche mit Ausbeuten von 31–48% erhalten werden (Abb. 54).



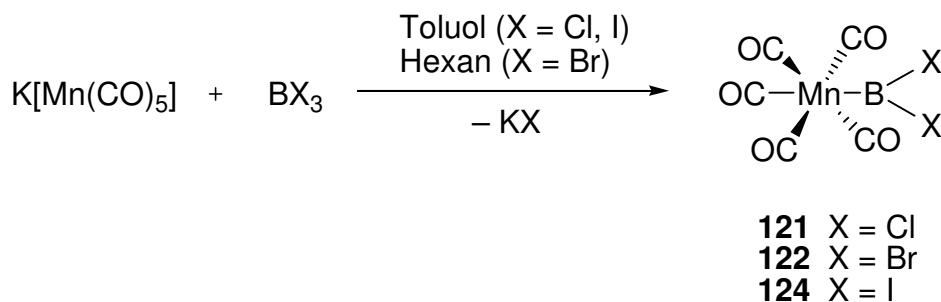
**Abb. 54:** Synthese der Dihalogoborylkomplexe **44**, **47** und **110–115**

Der Dichloroborylkomplex **47** konnte strukturell charakterisiert werden und weist die für einen Eisenborylkomplex kürzeste, bisher beobachtete Fe–B-Bindung auf. Dies deutet auf einen deutlichen  $\pi$ -Bindungsanteil hin. Während der Diiodoborylkomplex **114** sehr instabil ist und nur in Lösung beobachtet werden kann, ist der analoge,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -substituierte Komplex **115** als Feststoff stabil, kann jedoch nicht vom Nebenprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$  abgetrennt werden.

Die Synthese der Rutheniumdihalogoborylkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{BX}_2)]$  (**116**:  $\text{X} = \text{Cl}$ ; **117**:  $\text{X} = \text{Br}$ ) erfolgt ebenfalls durch Salzeliminierung, wobei nur **116** als reine Substanz isoliert werden kann.

Die Umsetzung von  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  mit  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) führt zur Bildung der Dihalogoborylkomplexe **121**, **122** und **124** (Abb. 55).

## Zusammenfassung

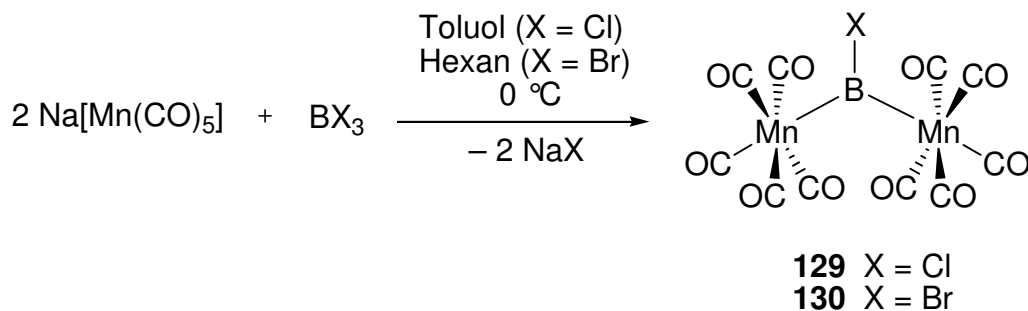


**Abb. 55:** Synthese der Dihalogoborylkomplexe **121**, **122** und **124**

Während der Dichloroborylkomplex **121** strukturell charakterisiert werden konnte, wurden beim Versuch der Kristallisation von **122** einige Kristalle des Bisboryloxids  $\{[(\text{OC})_5\text{Mn}(\text{BBr})]_2\text{O}\}$  (**123**) erhalten, das durch Hydrolyse und anschließende Kondensation von **122** entstanden ist. Eine gezielte Synthese von **123** gelingt nicht. Der Difluoroborylkomplex  $[(\text{OC})_5\text{Mn}(\text{BF}_2)]$  (**120**) ist durch Salzeliminierung nicht zugänglich, während der Diiodoborylkomplex **124** sehr instabil ist und nicht isoliert werden kann. Die Synthese der Wolframdihalogoborylkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{BX}_2)]$  (**118**: X = Cl; **119**: X = Br) ist von der Bildung zahlreicher Nebenprodukte begleitet. Beide Verbindungen können nicht in reiner Form isoliert werden.

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$  mit  $\text{BCl}_3$  führt zum verbrückten Borylenkomplex  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-BCl})\}$  (**126**) mit einer Ausbeute von 10%, der anhand einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Aus den analogen Reaktionen mit  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$  oder  $\text{BX}_3$  (X = Br, I) können nicht die entsprechenden verbrückten Borylenkomplexe erhalten werden.

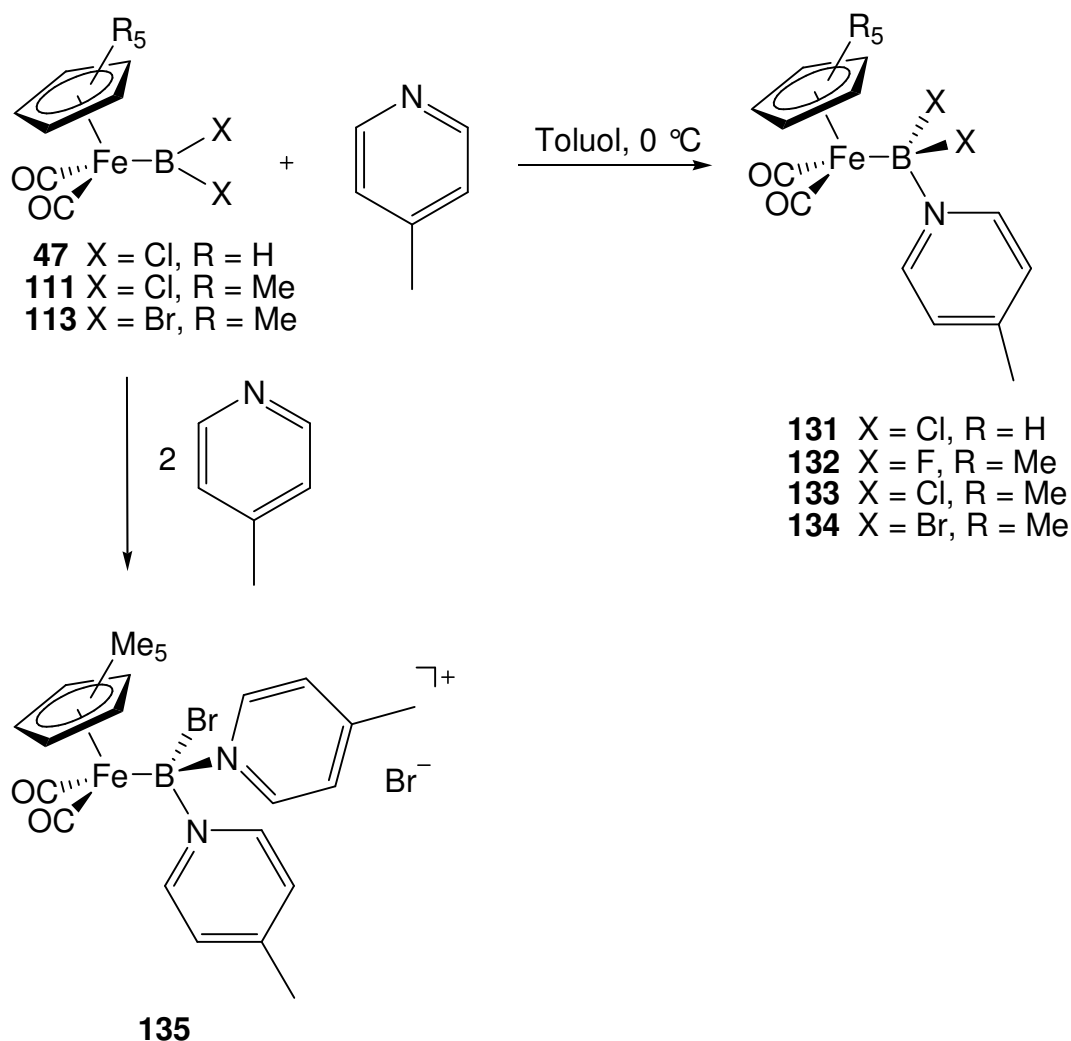
Die verbrückten Halogenborylenkomplexe  $\{[(\text{OC})_5\text{Mn}]_2(\mu\text{-BX})\}$  (**129**: X = Cl; **130**: X = Br) können durch Reaktion von zwei Äquivalenten  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  mit  $\text{BX}_3$  (X = Cl, Br) in 63% und 65% Ausbeute erhalten und konnten beide strukturell charakterisiert werden (Abb. 56).



**Abb. 56:** Synthese der verbrückten Halogenborylenkomplexe **129** und **130**

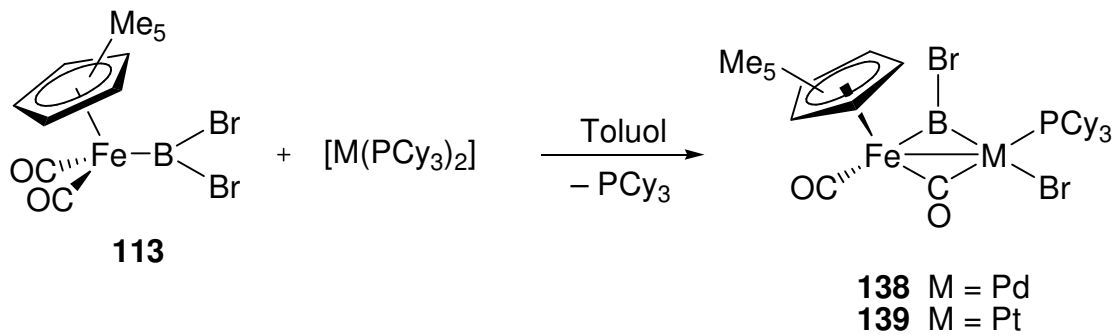
## Zusammenfassung

Die Lewis-Acidität des Boratoms in den Dihalogenborylkomplexen **44**, **47**, **111** und **113** wird durch ihre Reaktionen mit 4-Methylpyridin unter Bildung der basenstabilisierten Borylkomplexe **131–134** bestätigt. Die Fe–B-Bindung in **131** ist signifikant länger als in **47** und gibt so einen weiteren Hinweis auf eine  $\pi$ -Rückbindung in **47**. Die Reaktion von **113** mit einem Überschuss 4-Methylpyridin führt zur Bildung der ionischen Verbindung **135**, mit einem Metall-substituierten Boronium-Kation (Abb. 57).



**Abb. 57:** Synthese der basenstabilisierten Borylkomplexe **131–134** und des Boroniumkations **135**

Die Darstellung von heterodinuklearen, verbrückten Borylenkomplexen aus Dihalogenborylkomplexen und Metallcarbonylaten gelingt nicht. In allen Fällen findet entweder keine Reaktion statt oder es ist eine Zersetzung zu beobachten. Aus der Umsetzung des Dibromborylkomplexes **113** mit  $[M(PCy_3)_2]$  (M = Pd, Pt) können jedoch unter oxidativer Addition der B–Br-Bindung die heterodinuklearen Borylenkomplexe **138** und **139** mit Ausbeuten von 65% und 60% erhalten werden (Abb. 58).



**Abb. 58:** Synthese der heterodinuklearen, verbrückten Borylenkomplexe **138** und **139** durch oxidative Addition der B–Br-Bindung

Die Reaktion von **111** mit  $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]$  führt unter oxidativer Addition der B–Cl-Bindung zur Bildung des verbrückten Borylenkomplexes **144**, wobei als Hauptprodukt der basenstabilisierte Borylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BCl}_2\cdot\text{PMe}_3\}]$  (**145**) erhalten wird.

Der verbrückte Bromborylenkomplex **130** ist für Substitutionsreaktionen unter Erhalt der Mn–B-Bindungen geeignet. Aus der Umsetzung mit einem Überschuss  $\text{ZnF}_2$  wird zunächst der verbrückte Fluorborylenkomplex **148** erhalten, der überraschend instabil ist und sich in Lösung nach wenigen Tagen zersetzt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt allerdings unter Spaltung einer Mn–B-Bindung zum Difluorborylkomplex **120**, der durch Salzeliminierung nicht zugänglich ist, und schließlich zur Bildung von  $\text{BF}_3$  (Abb. 59).

Zusammenfassung

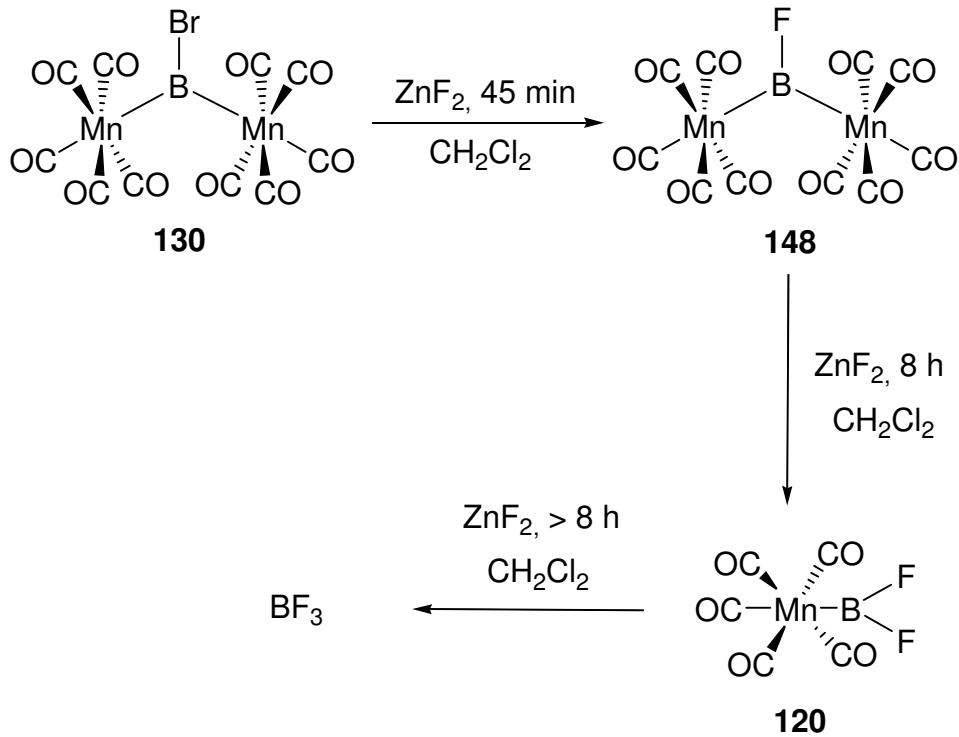


Abb. 59: Reaktion von **130** mit  $\text{ZnF}_2$

Während **130** mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  keine Reaktion zeigt, erhält man durch Umsetzung mit dem kleineren  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  das Trimetalloboran  $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2\{\text{Co}(\text{CO})_4\}(\mu_3\text{-B})]$  (**149**), welches nur  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert und nicht als reine Substanz isoliert werden kann.

Die oxidative Addition der verbleibenden B–Br-Bindung in **139** führt zu den Verbindungen **150** und **151**, in denen das Boratom T-förmig von drei Übergangsmetallen umgeben ist (Abb. 60).

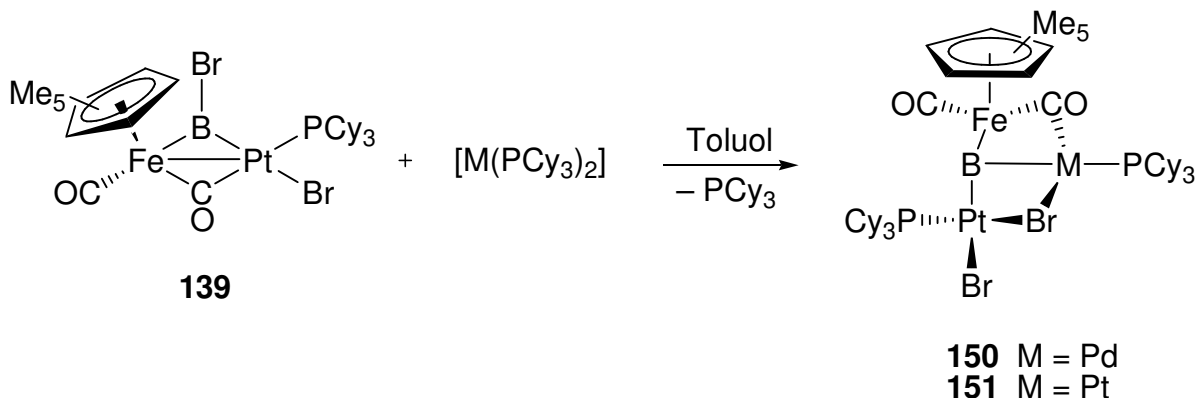


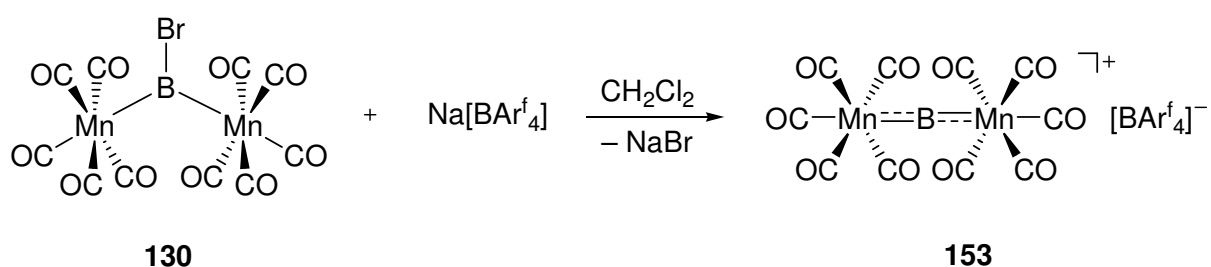
Abb. 60: Synthese der Metallbase-stabilisierten Metalloborylenkomplexe **150** und **151**



## Zusammenfassung

Diese ungewöhnliche Konstitution deutet auf das Vorliegen einer  $\text{Fe}=\text{B}=\text{Pt}$ -Metalloboryleneinheit hin, die von einer Metallbase des Typs  $\text{M}(\text{PCy}_3)$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) stabilisiert wird.

Die Reaktion des Ferrocenylborylkomplexes **106** mit  $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$  führt zur Bromid-Abstraktion und Bildung des kationischen Borylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}=\text{Fc}][\text{BAr}^f_4]$  (**152**), der jedoch sehr instabil ist und bei  $-35\text{ °C}$  innerhalb weniger Stunden Zersetzung zeigt. Aus der analogen Reaktion mit **130** erhält man den kationischen Borylenkomplex **153**, der strukturell charakterisiert werden konnte und in dem das Boratom lediglich von zwei Übergangsmetallzentren umgeben ist (Abb. 61).

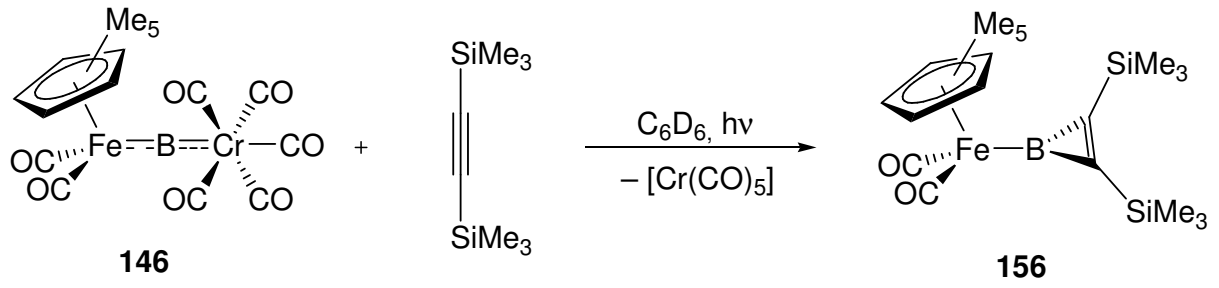


**Abb. 61:** Synthese des kationischen Borylenkomplexes **153**

Die Umsetzung des Metalloborylenkomplexes **146** mit  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  führt zum Metallbase-stabilisierten Metalloborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}(\mu_3\text{-B})]$  (**154**). Die Konstitution von **154** ist der von **150** und **151** sehr ähnlich und so wird deren Bindungssituation durch die Synthese von **154** experimentell bestätigt.

Der Metalloborylenkomplex **146** kann unter photochemischen Bedingungen als Quelle für das Metalloborylen  $[\text{B}-\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  dienen. Die Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)acetylen führt zur Bildung des Ferroborirens **156** (Abb. 62). Eine  $\text{Fe}-\text{B}-\pi$ -Rückbindung ist anhand der IR-spektroskopischen Daten nicht feststellbar und so kann von einer Stabilisierung des Boratoms durch  $\pi$ -Delokalisation im Borirenring ausgegangen werden.

## Zusammenfassung

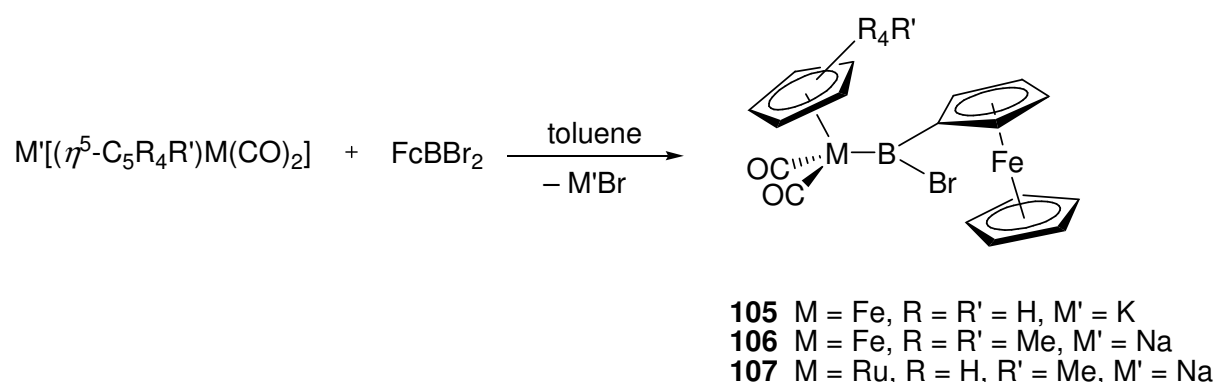


**Abb. 62:** Synthese des Ferroborens **156** durch photochemischen Boryltransfer

## D Summary

In this thesis the preparation and characterisation of novel transition metal boryl and borylene complexes is presented. Additionally, so far unknown coordination modes of boron were realised. The chemical properties of the prepared compounds were investigated and the spectroscopical and structural data used to determine the nature of the metal–boron bond.

The ferrocenylhaloboryl complexes **105–107** can be obtained from the reaction of dibromoborylferrocene ( $\text{FcBBr}_2$ ) and the corresponding metal carbonylates under salt elimination and yields of 29–77% (Fig. 1).

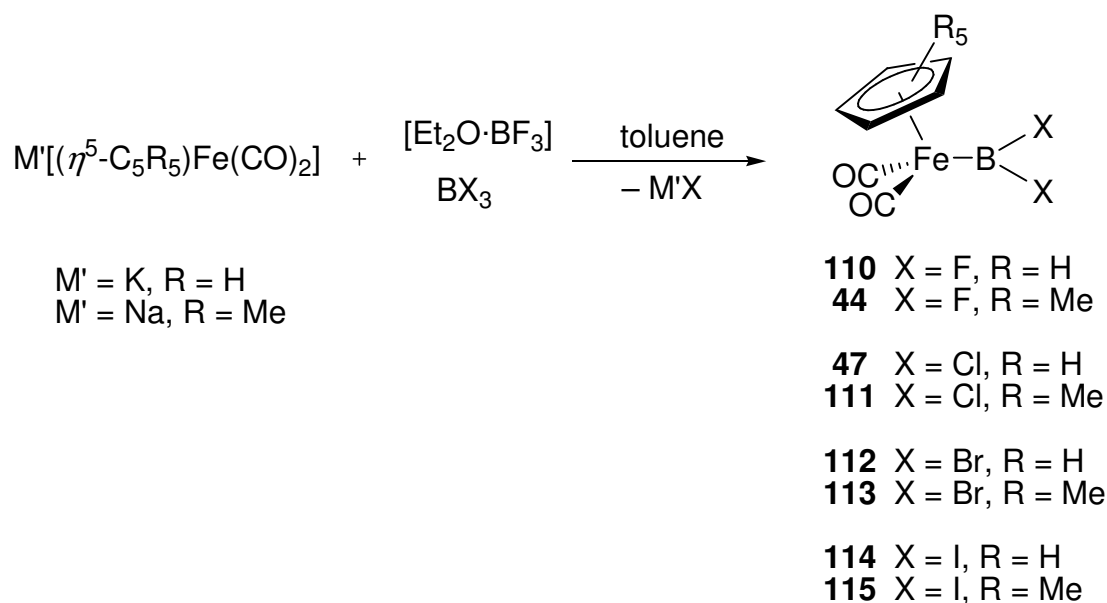


**Fig. 1:** Syntheses of the ferrocenyl(halogen)boryl complexes **105–107**

The Fe–B bond lengths in **105** and **106** are virtually equivalent and situated in the lower range for boryl complexes. This indicates the presence of a Fe–B  $\pi$ -backdonation. In boryl-substituted ferrocenes, the boryl ligand is bent with an angle  $\alpha^*$  out of the  $\text{C}_5\text{H}_4$ -plane, which is caused by a stabilising interaction between occupied orbitals on iron and unoccupied p-orbitals on the *ipso*-carbon and boron atoms and depends on the Lewis-acidity of the boron atom. The values for  $\alpha^*$  found in **105** ( $4.2^\circ$ ) and **106** ( $7.6^\circ$ ,  $8.0^\circ$ ) are smaller than in  $\text{FcBBr}_2$  ( $17.7^\circ$ ,  $18.9^\circ$ ) and are in agreement with a  $\pi$ -stabilisation of the boron atom. The significant difference between **105** and **106** does not correlate with the Fe–B bond lengths and indicates, that  $\alpha^*$  is also influenced by packing forces in the crystal.

The reactions of the iron carbonylates  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$  (R = H, Me) with  $[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]$  and  $\text{BX}_3$  (X = Cl, Br, I) provide a general access to dihaloboryl complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BX}_2)]$  (X = F, Cl, Br, I) with yields of 31–48% (Fig. 2).

## Summary

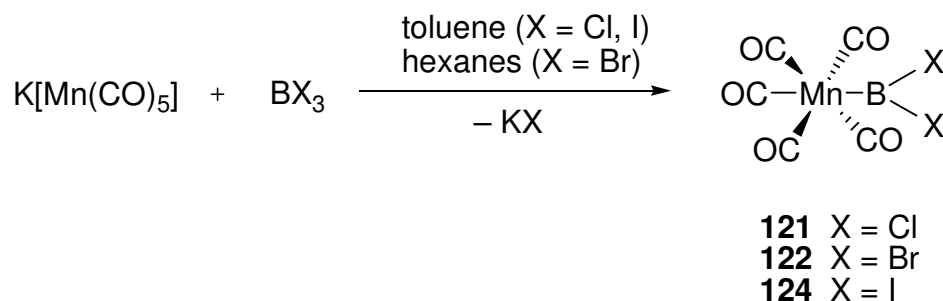


**Fig. 2:** Syntheses of the dihaloboryl complexes **44**, **47** and **110–115**

The dichloroboryl complex **47** was structurally characterised and possesses a for an iron boryl complex shortest Fe–B bond, which clearly indicates the presence of relevant  $\pi$ -backbonding. While the diiodoboryl complex **114** can only be observed in solution, the corresponding  $C_5Me_5$ -substituted complex **115** is more stable, but cannot be separated from the by-product  $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2I]$ .

The syntheses of the dihaloboryl ruthenium complexes  $[(\eta^5-C_5H_4Me)Ru(CO)_2(BX_2)]$  (**116**: X = Cl; **117**: X = Br) succeeds as well by salt elimination reactions, although only **116** can be isolated as a analytically pure compound.

The reactions of  $[Mn(CO)_5]^-$  with  $BX_3$  (X = Cl, Br, I) yield the dihaloboryl complexes **121**, **122** und **124** (Fig. 3).



**Fig. 3:** Syntheses of the dihaloboryl complexes **121**, **122** and **124**

While the dichloroboryl complex  $[(OC)_5Mn(BCl_2)]$  (**121**) was structurally characterised, attempts to crystallise **122** yielded few crystals of the bisboryloxide  $\{[(OC)_5Mn(BBr)]_2O\}$

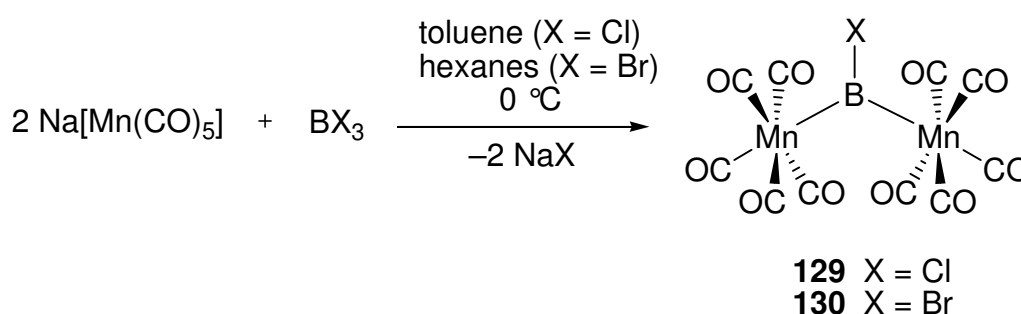
## Summary

(**123**), which was presumably formed by hydrolysis and subsequent condensation of **122**. A direct synthesis of **123** was not successful. The difluoroboryl complex  $[(OC)_5Mn(BF_2)]$  (**120**) is not accessible by salt elimination and the diiodoboryl complex **124** can only be observed in solution.

The syntheses of the dihaloboryl tungsten complexes  $[(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3(BX_2)]$  (**118**: X = Cl; **119**: X = Br) is accompanied by the formation of several by-products. In both cases, no analytically pure compound was obtained.

Reaction of two equivalents of  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]^-$  and  $BX_3$  leads to the formation of the bridged borylene complex  $\{[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2(\mu-BX)\}$  (**126**) in 10% isolated yield, which was characterised by X-ray diffraction. The analogous reactions with  $[BF_3 \cdot OEt_2]$  or  $BX_3$  (X = Br, I) do not yield the corresponding bridged borylene complexes.

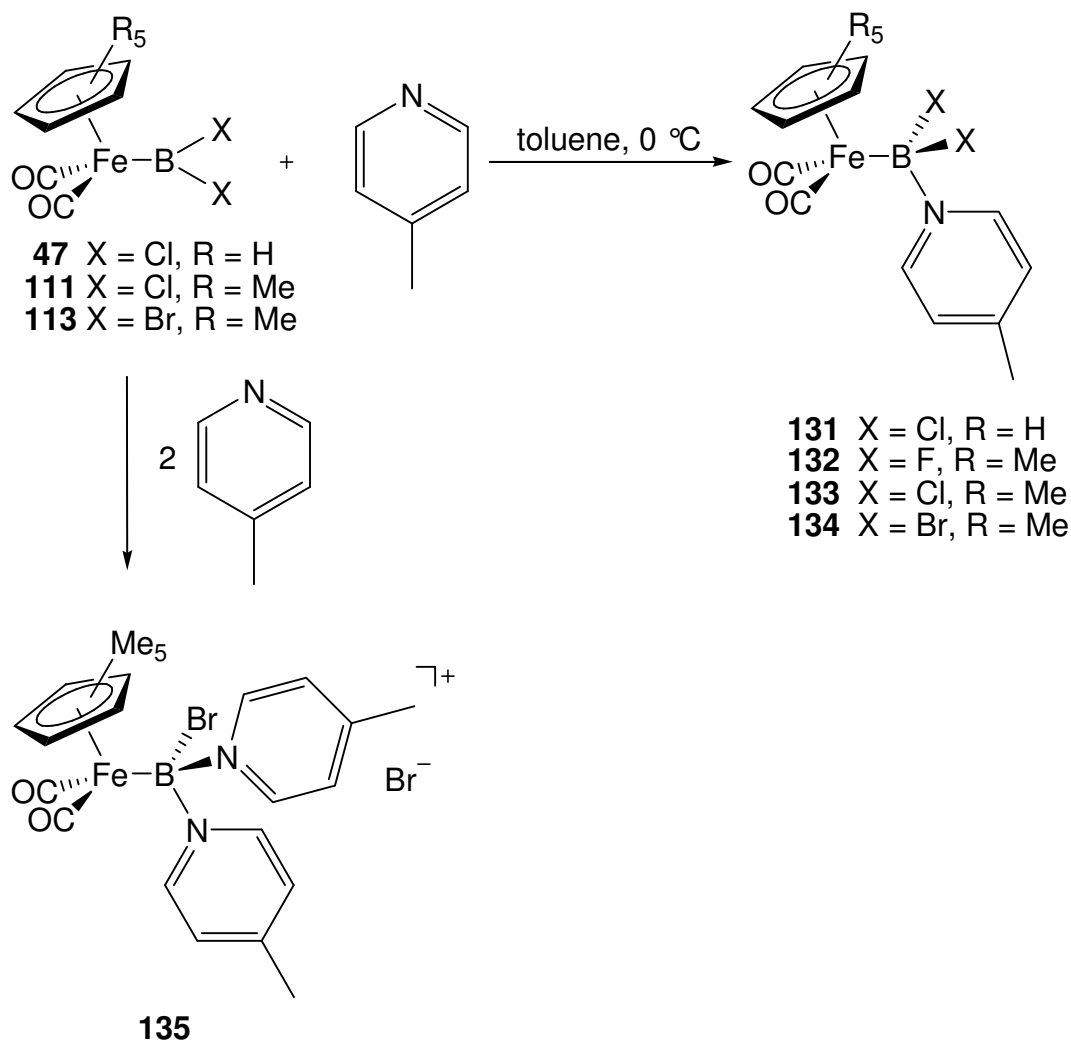
The bridged haloborylene complexes  $\{[(OC)_5Mn]_2(\mu-BX)\}$  (**129**: X = Cl; **130**: X = Br) can be obtained by the reaction of two equivalents  $[Mn(CO)_5]^-$  with  $BX_3$  (X = Cl, Br) in 63% and 65% yield, respectively. Both compounds were characterised by single crystal X-ray diffraction (Fig. 4).



**Fig. 4:** Syntheses of the bridged haloborylene complexes **129** and **130**

The reactions of the dihaloboryl complexes **44**, **47**, **111** and **113** with 4-methylpyridine leads to the formation of the corresponding base-stabilised boryl complexes **131**–**134** and confirms the Lewis-acidity of the boron atom in these compounds. The Fe–B bond length in **131** is significantly elongated in comparison to that in **47** and gives additional evidence for the presence of a  $\pi$ -back donation. The reaction of **113** with excess base leads to the formation of the ionic compound **135**, with a metal-substituted boronium cation (Fig. 5).

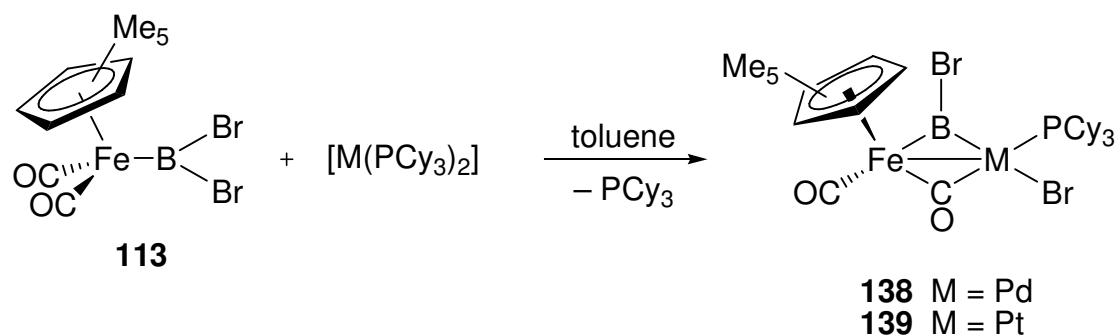
Summary



**Fig. 5:** Syntheses of the base-stabilised boryl complexes **131–134** and the boronium cation **135**

The reactions of the dihaloboryl complexes with metal carbonylates does not lead to the formation of heterodinuclear borylene complexes. A successful synthetic pathway provides the oxidative addition of the B–Br bond in **113** to the low-valent metal centres in  $[M(PCy_3)_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ) leading to the heterodinuclear borylene complexes **138** and **139** in 65% and 60% yields, respectively (Fig. 6).

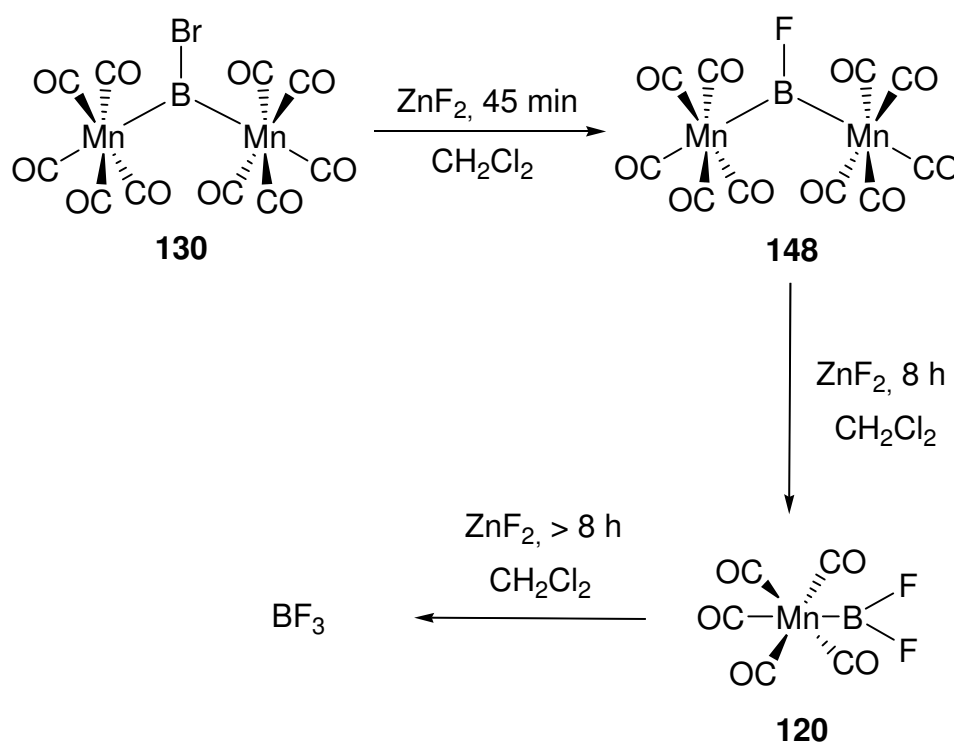
## Summary



**Fig. 6:** Syntheses of the heterodinuclear bridged borylene complexes **138** and **139** by oxidative addition of the B–Br bond

The reaction of **111** with  $[Rh(PMe_3)_3Cl]$  also leads to the corresponding bridged borylene complex **144** by oxidative addition of the B–Cl bond, although the base-stabilised boryl complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BCl}_2\cdot\text{PMe}_3\}]$  (**145**) is obtained as the main product.

The bridged bromoborylene complex **130** is suitable for substitution reactions without cleavage of the Mn–B bond. The conversion with excess  $\text{ZnF}_2$  yields in the first instance the bridged fluoroborylene complex **148**, which is surprisingly labile and decomposes in solution within days. Extension of the reaction time leads to the cleavage of one Mn–B bond and the formation of the difluoroboryl complex **120**, which is not accessible by salt elimination reactions, and finally to the formation of  $\text{BF}_3$  (Fig. 7).

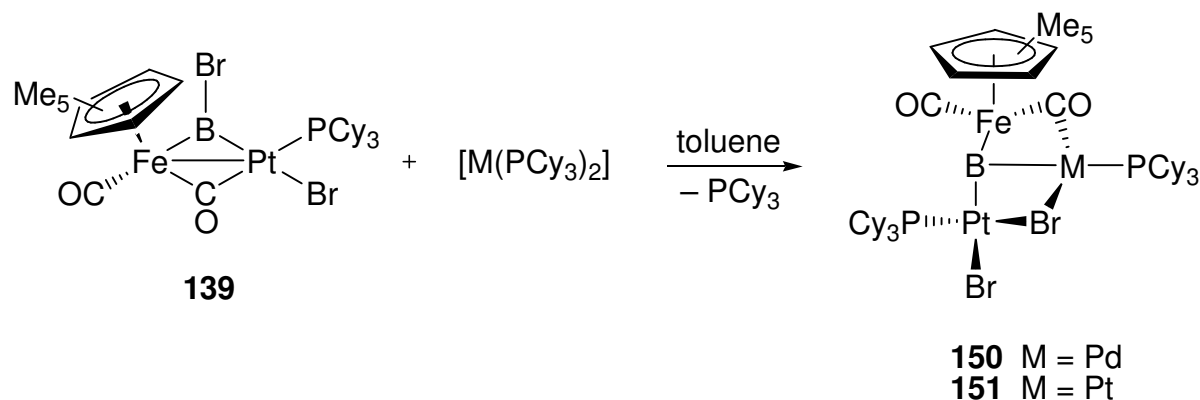


**Fig. 7:** Reaction of **130** with  $\text{ZnF}_2$

## Summary

While **130** does not react with  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ , the conversion with the smaller  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  anion leads to the trimetallaborane  $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2\{\text{Co}(\text{CO})_4\}(\mu_3\text{-B})]$  (**149**), which was characterised by  $^{11}\text{B}$ -NMR-spectroscopy, but could not be isolated.

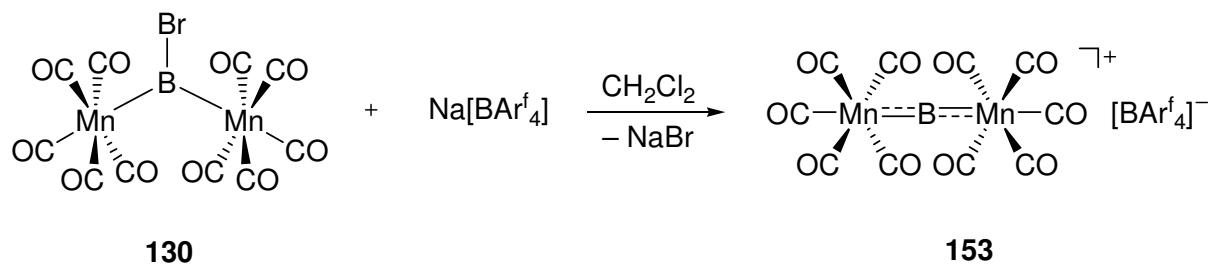
The oxidative addition of the remaining B–Br bond in **139** leads to the T-shaped compounds **150** and **151**, in which the boron atom is coordinated by three transition metal centres (Fig. 8).



**Fig. 8:** Syntheses of the metal-base stabilised metallaborylene complexes **150** and **151**

This unprecedented coordination mode is in agreement with a linear  $\text{Fe} \equiv \text{B} \equiv \text{Pt}$  metallaborylene moiety, which is stabilised by a transition metal-base of the type  $\text{M}(\text{PCy}_3)$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ).

From the reaction of the ferrocenyl(bromoboryl) complex **106** with  $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ , the cationic borylene complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}-\text{Fc}][\text{BAr}^f_4]$  (**152**) is obtained under bromide abstraction. This compound is labile and decomposes at  $-35^\circ\text{C}$  within hours. The analogous reaction with **130** leads to the cationic complex **153**, in which the boron atom is situated in the coordination sphere of two transition metal centres and which was structurally characterised (Fig. 9).



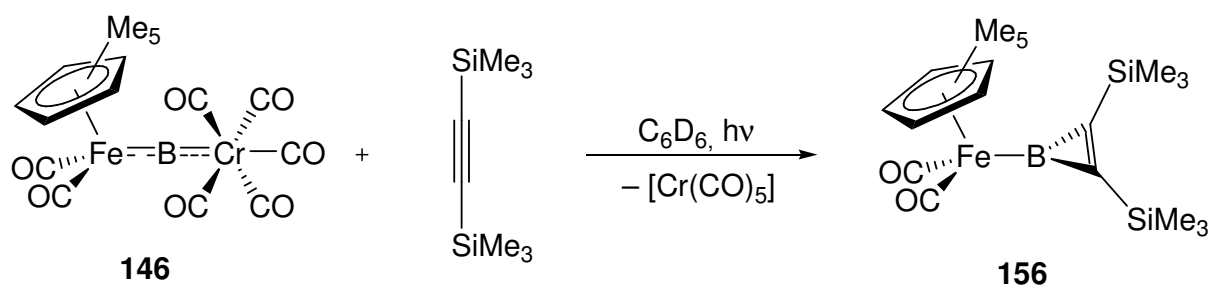
**Fig. 9:** Synthesis of the cationic complex **153**



## Summary

The conversion of the metallaborylene complex **146** with  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  leads to the metal-base stabilised metallaborylene complex **154**. The constitution of **154** is very similar to that of **150** and **151** and therefore represents an experimental proof of the bonding situation in the latter complexes.

Complex **146** can act as a source of the metallaborylene moiety  $[\text{B}-\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  under photolytic conditions. The reaction with bis(trimethylsilyl)acetylene leads to the ferroborene **156** (Fig. 10). The IR-spectroscopic data give no evidence for a Fe-B  $\pi$ -interaction, which indicates a stabilisation of the boron atom by significant  $\pi$ -delocalisation in the borirene ring.



**Fig. 10:** Synthesis of the ferroborene **156** by photolytic borylene transfer



# E Experimenteller Teil

## I Allgemeine Verfahrensweisen

### 1. Arbeitstechnik und Analytik

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

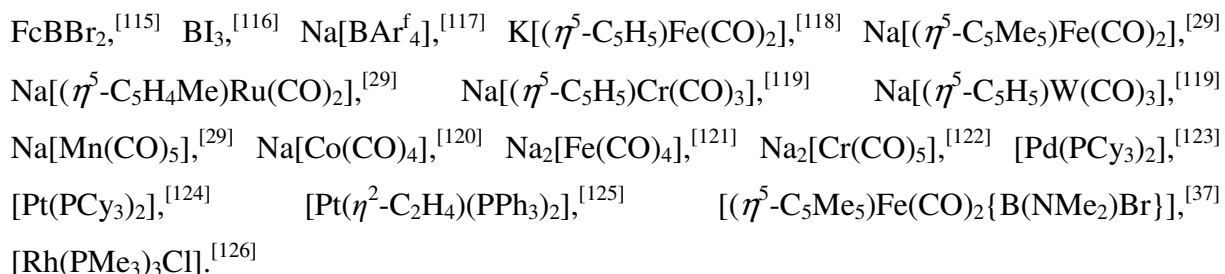
Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden auf Avance 500-, AMX 400- und Avance 200-Spektrometern der Firma Bruker durchgeführt. Die Messtemperatur betrug 298 K. Alle aufgeführten  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind Protonen-Breitband-entkoppelt. Die Angaben der chemischen Verschiebung  $\delta$  in ppm bezieht sich auf TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $^{11}\text{B}$ ),  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ) und 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ).

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

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

### 2. Ausgangsverbindungen

Folgende Edukte wurden nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt:



## II Versuche zur Synthese von Ferrocenyl(halogenboryl)komplexen

### 1.1 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$ (105)

0.43 g (1.99 mmol)  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  werden in 5 ml Toluol suspendiert und wird mit einer Lösung von 0.70 g (1.97 mmol) Dibromborylferrocen in 10 ml Toluol versetzt. Die rote Lösung wird 30 min gerührt, und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der rote Rückstand wird mit 20 ml Hexan versetzt, alle unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert und die rote Lösung auf 10 ml eingengt. Lagerung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  liefert das Produkt in Form eines roten Feststoffs. Ausbeute: 0.69 g (77%).

IR (Toluol): 2015 (vs), 1955 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.13$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.17 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.46 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 4.74 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 69.8$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 75.2 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 77.3 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 85.1 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 215.3 (s, CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 99.1$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BBrFe}_2\text{O}_2$ : C 45.10, H 3.12; gef. C 45.17, H 3.33.

### 1.2 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$ (106)

Eine Suspension von 0.48 g (1.78 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  in 5 ml Toluol wird mit einer Lösung von 0.63 g (1.77 mmol) Dibromborylferrocen in 10 ml Toluol versetzt. Die rote Lösung wird 30 min gerührt und danach von allen flüchtigen Bestandteilen im HV befreit. Der rote Rückstand wird mit 20 ml Hexan versetzt, alle unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert und die rote Lösung auf 10 ml eingengt. Lagerung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  liefert das Produkt als roten Feststoff. Ausbeute: 0.27 g (29%).

IR (Toluol): 1995 (vs), 1934 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.51$  (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 4.22 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.46 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 4.80 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.50$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 69.8 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 75.1 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 77.5 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 95.7 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 215.3 (s, CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 103.0$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{BBrFe}_2\text{O}_2$ : C 50.54, H 4.63; gef. C 50.64, H 4.72.

### 1.3 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$ (107)

Zu einer Suspension von 0.26 g (1.00 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2]$  in 5 ml Toluol wird eine Lösung von 0.36 g (1.01 mmol) Dibromborylferrocen in 10 ml Toluol gegeben. Nach 30 min Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der rote Rückstand wird

## Experimenteller Teil

mit 10 ml Hexan versetzt, alle unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert und die orangefarbene Lösung auf 5 ml eingengt. Lagerung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert das Produkt als hellroten Feststoff. Ausbeute: 0.19 g (37%).

IR (Toluol): 2021 (vs), 1958 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.55$  (s, 3H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_3$ ), 4.20 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.38 (br s, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.62 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_3$ ), 4.73 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.1$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_3$ ), 69.8 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 75.2 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 77.7 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 88.2 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_3$ ), 89.1 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_3$ ), 108.0 (s,  $\text{C}_i\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}_3$ ), 202.5 (s, CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 90.1$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BBro}_2\text{Ru}$ : C 42.22, H 3.15; gef. C 42.13, H 3.35.

### 1.4 Reaktion von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ mit $\text{FcBBr}_2$

Zu einer Suspension von 0.10 g (0.45 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  in 5 ml Toluol wird eine Lösung von 0.16 g (0.45 mmol)  $\text{FcBBr}_2$  in 5 ml Toluol getropft und 30 min gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der braune Rückstand mit 10 ml Hexan versetzt. Alle unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert, die braune Lösung auf 5 ml eingengt und über Nacht bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Das Produkt wird als brauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.13 g (60%).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.00$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.10 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.27 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 4.60 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 69.6$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 74.5 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 75.2 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 86.4 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 215.3 (s, CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.2$  (br s).

### 1.5 Reaktion von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$ mit $\text{FcBBr}_2$

0.018 g (0.05 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$  werden zu einer Lösung von 0.018 g (0.05 mmol)  $\text{FcBBr}_2$  in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegeben, und das Produkt **109** wird NMR-spektroskopisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.19$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.42 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 4.71 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{B}$ ), 4.88 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 96.3$  (br s).

### III Versuche zur Synthese von Dihalogenborylkomplexen

#### 1. Reaktionen von $M[(\eta^5-C_5R_5)Fe(CO)_2]$ ( $M = K, R = H; M' = Na, R = Me$ ) mit $[BF_3 \cdot OEt_2]$ und $BX_3$ ( $X = Cl, Br, I$ )

##### 1.1 Synthese von $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(BF_2)]$ (**110**)

Eine Suspension von 0.23 g (1.06 mmol)  $K[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]$  in 10 ml Toluol wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 0.15 ml (0.17 g, 1.21 mmol)  $[BF_3 \cdot OEt_2]$  versetzt. Nach Erwärmen auf RT wird für weitere 15 min gerührt und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der rote Rückstand wird mit 20 ml Hexan versetzt, alle unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert, die rote Lösung auf 10 ml eingengt und bei -60 °C gelagert. Nach ca. 6 h wird das Produkt in Form von roten Kristallen erhalten und wird im HV getrocknet. Ausbeute: 0.090 g (37%).

IR (Toluol): 2022 (vs), 1965 (vs)  $cm^{-1}$ ,  $\nu(CO)$ .  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 3.99$  (s,  $C_5H_5$ );  $^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 83.72$  (s,  $C_5H_5$ ), 213.0 (s, CO);  $^{11}B$ -NMR (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 47.1$  (t,  $J_{B-F} = 181$  Hz);  $^{19}F$ -NMR (282 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.72$  (q,  $J_{B-F} = 181$  Hz). El. Anal.: ber. für  $C_7H_5BF_2FeO_2$ : C 37.24, H 2.23; gef. C 37.16, H 2.22.

##### 1.2 Synthese von $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2(BF_2)]$ (**44**)

Eine Suspension von 0.15 g (0.56 mmol)  $Na[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2]$  in 10 ml Toluol wird bei 0 °C mit 0.10 ml (0.12 g, 0.81 mmol)  $[BF_3 \cdot OEt_2]$  versetzt. Nach Erwärmen auf RT wird für weitere 15 min gerührt und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der rote Rückstand wird mit 10 ml Hexan versetzt, alle unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert und die rote Lösung auf 5 ml eingengt. Lagerung bei -60 °C liefert das Produkt in Form von roten Kristallen, die im HV getrocknet werden. Ausbeute: 0.067 g (40%).

IR (Toluol): 2002 (vs), 1946 (vs)  $cm^{-1}$ ,  $\nu(CO)$ .  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.45$  (s,  $C_5Me_5$ );  $^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 10.20$  (s,  $C_5Me_5$ ), 96.62 (s,  $C_5Me_5$ ), 215.7 (s, CO);  $^{11}B$ -NMR (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 48.3$  (t,  $J_{B-F} = 189$  Hz);  $^{19}F$ -NMR (282 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -3.77$  (q,  $J_{B-F} = 187$  Hz). El. Anal.: ber. für  $C_{12}H_{15}BF_2FeO_2$ : C 48.71, H 5.11; gef. C 48.72, H 4.96.

*1.3 Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$  (47)*

Zu einer Suspension von 1.43 g (7.15 mmol)  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  in 20 ml Toluol werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  2 ml (2.88 g, 24.6 mmol)  $\text{BCl}_3$  einkondensiert. Nach Erwärmen auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wird 1 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt und der rote Rückstand wird mit 20 ml Hexan versetzt. Alle unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert, die rote Lösung auf 10 ml eingeeengt und über Nacht bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Produkt fällt als roter Feststoff aus und wird im HV getrocknet. Ausbeute: 0.58 g (31%).

IR (Toluol): 2026 (vs), 1974 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.97$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 86.61$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 213.1 (s, CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 90.0$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{BCl}_2\text{FeO}_2$ : C 32.50, H 1.95; gef. C 32.59, H 2.07.

*1.4 Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$  (111)*

Zu einer Suspension von 0.80 g (2.96 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  in 15 ml Toluol werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  1 ml (1.44 g, 12.3 mmol)  $\text{BCl}_3$  einkondensiert. Nach Erwärmen auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wird 1 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt und der rote Rückstand wird mit 20 ml Hexan versetzt. Alle unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert, die rote Lösung auf 10 ml eingeeengt und über Nacht bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Produkt wird als roter Feststoff erhalten und im HV getrocknet. Ausbeute: 0.37 g (38%).

IR (Toluol): 2006 (vs), 1955 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.43$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.29$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 96.31 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 215.2 (s, CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 94.9$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BCl}_2\text{FeO}_2$ : C 43.83, H 4.60; gef. C 44.07, H 4.50.

*1.5 Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BBr}_2)]$  (112)*

Eine Suspension von 0.40 g (2.00 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  in 15 ml Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 0.30 ml (0.79 g, 3.16 mmol)  $\text{BBr}_3$  versetzt. Die Lösung wird auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, 1 h gerührt und alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt. Der rote Rückstand wird mit 20 ml Hexan versetzt, alle unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert, die rote Lösung auf 10 ml eingeeengt und über Nacht bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Produkt wird als roter Feststoff erhalten und im HV getrocknet. Ausbeute: 0.33 g (48%).

## Experimenteller Teil

IR (Toluol): 2045 (vs), 2000 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.01$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 87.40$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 212.7 (s, CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 85.9$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{BBr}_2\text{FeO}_2$ : C 24.19, H 1.45; gef. C 24.03, H 1.57.

### 1.6 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BBr}_2)]$ (**113**)

Eine Suspension von 0.51 g (1.88 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  in 15 ml Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 0.18 ml (0.47 g, 1.88 mmol)  $\text{BBr}_3$  versetzt. Die Lösung wird auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, 1 h gerührt und alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt. Der rote Rückstand wird mit 20 ml Hexan versetzt, alle unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert und die rote Lösung auf 10 ml eingengt. Lagerung bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  liefert das Produkt als roten Feststoff, der im HV getrocknet wird. Ausbeute: 0.28 g (35%).

IR (Toluol): 2022 (vs), 1975 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.40$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.11$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 96.46 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 214.2 (s, CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 91.0$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BBr}_2\text{FeO}_2$ : C 34.50, H 3.62; gef. C 34.88, H 3.60.

### 1.7 Versuch zur Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BI}_2)]$ (**114**)

Zu einer Suspension von 0.29 g (1.35 mmol)  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  in 10 ml Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0.53 g (1.35 mmol)  $\text{BI}_3$  in 5 ml Toluol getropft. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie zeigt die Bildung von **114** ( $\delta = 63.1$ ). Nach Erwärmen auf RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Im dunkelbraunen Rückstand können keine benzollöslichen, Bor-haltigen Verbindungen detektiert werden.

### 1.8 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BI}_2)]$ (**115**)

Eine Suspension von 0.34 g (1.28 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  in 15 ml Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 0.50 g (1.28 mmol)  $\text{BI}_3$  in 5 ml Toluol versetzt. Die Lösung wird 15 min gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und es wird ein brauner Feststoff erhalten, der **115** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$  im Verhältnis 3:1 enthält.



## Experimenteller Teil

IR (Toluol): 2016 (vs), 1971 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.34$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , **115**), 1.48 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.81$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , **115**), 10.13 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) 95.69 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 96.48 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , **115**), 214.4 (s, CO, **115**), 216.5 (s, CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 70.7$  (br s).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$  (Vergleichsdaten wurden durch eine direkte Synthese aus  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  und  $\text{I}_2$  erhalten):

IR (Toluol): 2016 (vs), 1971 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.48$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.13$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 95.69 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 216.5 (s, CO);

## 2. Reaktionen von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2]$ mit $\text{BX}_3$ (X = Cl, Br)

### 2.1 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$ (**116**)

Zu einer Suspension von 0.60 g (2.31 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2]$  in 15 ml Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  1 ml (1.44 g, 12.3 mmol)  $\text{BCl}_3$  einkondensiert. Die Lösung wird auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, 1 h gerührt und alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt. Der dunkelgrüne, ölige Rückstand wird mit 20 ml Hexan versetzt und alle unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV liefert das Produkt als hellgrünes Öl erhalten. Ausbeute: 0.17 g (23%).

IR (Toluol): 2021 (vs), 1958 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.57$  (s, 3H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 4.54 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 4.60 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 13.82 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 84.09 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 84.80 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 105.6 (s,  $\text{C}_i\text{-C}_4\text{H}_4\text{Me}$ ), 200.7 (s, CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 81.0$  (br s).

### 2.2 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{BBr}_2)]$ (**117**)

Eine Suspension von 0.25 g (0.96 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2]$  in 15 ml Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 0.10 ml (0.26 g, 1.05 mmol)  $\text{BBr}_3$  versetzt. Die Lösung wird auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, 1 h gerührt und alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt. Der dunkelrote, ölige Rückstand wird mit 20 ml Hexan versetzt und alle unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV liefert ein rotes Öl. Ausbeute: 0.17 g (23%).

IR (Toluol): 2046 (vs), 1996 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$ : Die Signale können aufgrund von Verunreinigungen nicht eindeutig zugeordnet werden;

$^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 75.5$  (br s).

### 3. Reaktionen von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$ mit $\text{BX}_3$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

#### 3.1 Versuch zur Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{BCl}_2)]$ (**118**)

Zu einer Suspension von 0.80 g (2.25 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$  in 15 ml Toluol werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  0.50 ml (0.72 g, 6.15 mmol)  $\text{BCl}_3$  einkondensiert. Die gelbe Lösung wird innerhalb von 1 h auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der dunkelrote, ölige Rückstand wird mit 20 ml Hexan versetzt, alle unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert und die gelbe Lösung wird auf ca. 5 ml eingengt. Nach Lagerung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht fällt ein orangefarbener Feststoff aus, der im HV getrocknet wird und neben dem Produkt mehrere unbekannte Bor-haltige Verbindungen enthält.

$^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 87.9$  (br s, **118**), 29.6 (s), 27.5 (s), 8.1 (s).

#### 3.2 Versuch zur Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{BBr}_2)]$ (**119**)

Eine Suspension von 0.40 g (1.10 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$  in 20 ml Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 0.10 ml (0.26 g, 1.05 mmol)  $\text{BBr}_3$  versetzt. Die orangefarbene Lösung wird innerhalb von 1 h auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der dunkelrote, ölige Rückstand wird mit 20 ml Hexan versetzt, alle unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert und die orangefarbene Lösung wird auf ca. 5 ml eingengt. Nach Lagerung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht fällt ein orangefarbener Feststoff aus, der neben dem Produkt auch  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  enthält (5:3:2).

$^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 84.8$  (br s.);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.58$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , **119**), 4.48 (s,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Br}]$ ), 4.49 (s,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$ ).

#### 4. Reaktionen von $K[Mn(CO)_5]$ mit $[BF_3 \cdot OEt_2]$ und $BX_3$ ( $X = Cl, Br, I$ )

##### 4.1 Reaktion von $K[Mn(CO)_5]$ mit $[BF_3 \cdot OEt_2]$

Eine Suspension von 0.50 g (2.14 mmol)  $Na[Mn(CO)_5]$  in 10 ml Toluol wird bei 0 °C mit 0.26 ml (0.30 g, 2.14 mmol)  $[BF_3 \cdot OEt_2]$  versetzt, worauf sich die Lösung tiefrot färbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es werden keine benzollöslichen, Bor-haltigen Verbindungen detektiert.

##### 4.2 Synthese von $[(OC)_5Mn(BCl_2)]$ (121)

Zu einer Suspension von 1.20 g (5.12 mmol)  $K[Mn(CO)_5]$  in 15 ml Toluol wird bei -78 °C 1 ml (1.44 g, 12.3 mmol)  $BCl_3$  einkondensiert, die Lösung 1 h gerührt und dabei auf RT erwärmt. Alle unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert und die orangefarbene Lösung über Nacht bei -60 °C gelagert. Ein gelber Feststoff fällt aus, der bei RT im HV sublimiert wird. Das Produkt wird als hellgelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.92 g (65%).

IR (Toluol): 2116 (w), 2052 (m), 2012 (s)  $cm^{-1}$ ,  $\nu(CO)$ .  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 209.3$  (CO);  $^{11}B$ -NMR (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 94.2$  (br s). El. Anal.: ber. für  $C_5BCl_2MnO_5$ : C 21.70; gef. C 21.79.

##### 4.3 Synthese von $[(OC)_5Mn(BBr_2)]$ (122)

Zu einer Suspension von 0.21 g (0.90 mmol)  $K[Mn(CO)_5]$  in 15 ml Hexan werden bei 0 °C 0.20 ml (0.53 g, 2.11 mmol)  $BBr_3$  getropft und die Reaktionsmischung 30 min gerührt. Alle unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird in wenig Hexan gelöst und über Nacht bei -30 °C gelagert. Das Produkt wird als gelber, kristalliner Feststoff erhalten und im HV getrocknet. Ausbeute: 0.33 g (50%).

IR (Toluol): 2116 (w), 2051 (m), 2013 (s)  $cm^{-1}$ ,  $\nu(CO)$ .  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 209.1$  (CO);  $^{11}B$ -NMR (64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 92.9$  (br s). El. Anal.: ber. für  $C_5BBr_2MnO_5$ : C 16.43; gef. C 16.68.

#### 4.4 Versuch zur Synthese von $[(OC)_5Mn(BI_2)]$ (**124**)

Eine Suspension von 0.24 g (1.02 mmol)  $K[Mn(CO)_5]$  in 7 ml Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 0.40 g (1.02 mmol)  $BI_3$  in 10 ml Toluol versetzt. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung von **124** ( $\delta = 74.6$ ). Nach Erwärmen auf RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Es wird ein orangefarbener Feststoff erhalten, der keine benzollöslichen, Bor-haltigen Verbindungen enthält.

## IV Versuche zur Synthese von homodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen

### 1. Reaktionen von $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ und $\text{BX}_3$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

#### 1.1 Reaktion von zwei Äquivalenten $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit $[\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2]$

0.38 g (1.76 mmol)  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  werden in 20 ml Toluol suspendiert und mit 0.10 ml (0.12 g, 0.81 mmol)  $[\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2]$  versetzt. Auch nach 7 h kann nur der Difluorborylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BF}_2)]$  (**110**) als einziges Bor-haltiges Produkt detektiert werden.

#### 1.2 Synthese von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-BCl})\}$

1.95 g (9.03 mmol)  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  werden in 20 ml Toluol suspendiert und bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 6.00 ml einer 0.72 M  $\text{BCl}_3$ -Lösung (4.35 mmol) in Toluol versetzt. Nach Erwärmen auf RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der erhaltene rote Rückstand wird 20 ml Hexan versetzt. Alle unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert und die rote Lösung wird über Nacht bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Produkt wird als roter Feststoff erhalten und im HV getrocknet. Ausbeute: 0.18 g (10%).

IR (Toluol): 2015 (s), 1935 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.26$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 85.45$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 215.4 (s, CO);  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 146.6$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{14}\text{BClFe}_2\text{O}_5$ : C 42.02, H 2.70; gef. C 42.83, H 2.71.

## Experimenteller Teil

### 1.3 Reaktion von zwei Äquivalenten $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit $\text{BBr}_3$

Zu einer Suspension 1.22 g (5.65 mmol)  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  in 15 ml Toluol werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  0.25 ml (0.66 g, 2.63 mmol)  $\text{BBr}_3$  zugetropft. Die rote Lösung wird innerhalb 1 h auf RT erwärmt und mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Es können keine Bor-haltigen Verbindungen detektiert werden.

### 1.4 Reaktion von zwei Äquivalenten $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit $\text{BI}_3$

Eine Suspension 0.48 g (2.22 mmol)  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  in 10 ml Toluol wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 0.39 g (0.99 mmol)  $\text{BI}_3$  in 5 ml Toluol versetzt. Die schwarze Lösung wird innerhalb 1 h auf RT erwärmt und mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Es können keine Bor-haltigen Verbindungen detektiert werden.

## 2. Reaktion von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ mit $\text{BX}_3$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

### 2.1 Synthese von $[\{(\text{OC})_5\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (129)

Zu einer Suspension von 2.01 g (9.22 mmol)  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  in 15 ml Toluol werden bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  6.20 ml einer 0.72 M  $\text{BCl}_3$ -Lösung (4.49 mmol) in Toluol getropft und die Lösung innerhalb von 30 min auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt, der erhaltene orangefarbene Rückstand mit 20 ml Hexan versetzt und alle unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert. Lagerung der orangefarbenen Lösung über Nacht bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  liefert das Produkt als orangefarbenen Feststoff, der im HV getrocknet wird. Ausbeute: 0.75 g (38%).

IR (Toluol): 2090 (s), 2045 (s), 2006 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 210.7$  (CO);  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 160.1$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{10}\text{BClMn}_2\text{O}_{10}$ : C 27.53; gef. C 27.72.

### 2.2 Synthese von $[\{(\text{OC})_5\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BBr})]$ (130)

1.30 g (5.96 mmol)  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  werden in 15 ml Hexan suspendiert und bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  mit 0.21 ml (0.55 g, 2.21 mmol)  $\text{BBr}_3$  versetzt. Nach 30 min Rühren bei RT gerührt werden alle unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert und die orangefarbene Lösung über Nacht bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$

gelagert. Das Produkt wird als orangefarbener, kristalliner Feststoff erhalten und im HV getrocknet. Ausbeute: 0.64 g (60%).

IR (Toluol): 2091, 2045, 2012  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 210.5$  (CO);  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 163.6$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{10}\text{BBrMn}_2\text{O}_{10}$ : C 24.99; gef. C 25.09.

## V Reaktivität von Dihalogenborylkomplexen

### 1. Reaktionen mit 4-Methylpyridin

#### 1.1 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BCl}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}\}]$ (**131**)

Eine Lösung von 0.49 g (1.89 mmol) **47** in 15 ml Toluol wird bei 0 °C mit einer Lösung von 0.18 g (1.89 mmol) 4-Methylpyridin in 5 ml Toluol versetzt. Die rote Lösung wird auf RT erwärmt, 5 min gerührt und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Produkt wird als roter Feststoff mit quantitativer Ausbeute erhalten.

IR (Toluol): 1976 (vs), 1916 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.64$  (s, 3H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 4.94 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.49 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-3,5-H}_2\text{-4-Me}$ ), 9.46 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-2,6-H}_2\text{-4-Me}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 19.05$  (s,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 80.32 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 123.7 (s,  $\text{NC}_4\text{-4-C-H}_4\text{-Me}$ ), 142.4 (s,  $\text{NC}_3\text{-3,5-C}_2\text{-H}_4\text{-4-Me}$ ), 151.8 (s,  $\text{NC}_3\text{-2,6-C}_2\text{-H}_4\text{-4-Me}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 18.8$  (s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BCl}_2\text{FeNO}_2$ : C 44.38, H 3.44, N 3.98; gef. C 43.48, H 3.42, N 4.01.

#### 1.2 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BF}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}\}]$ (**132**)

Eine Lösung von 0.08 g (0.27 mmol) **44** in 5 ml Toluol wird mit 0.05 ml (0.048 g, 0.52 mmol) 4-Methylpyridin versetzt. Die rote, klare Lösung wird 5 min gerührt, alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und das Produkt als roter Feststoff mit quantitativer Ausbeute erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.35$  (s, 3H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 1.94 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 6.25 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-3,5-H}_2\text{-4-Me}$ ), 8.52 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-2,6-H}_2\text{-4-Me}$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 19.5$  (t,  $J_{\text{B-F}} = 144$  Hz);  $^{19}\text{F}$ -NMR (188 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -110.0$  (q,  $J_{\text{B-F}} = 143$  Hz).

*1.3 Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BCl}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}\}]$  (133)*

Zu einer Lösung von 0.49 g (1.89 mmol) **111** in 15 ml Toluol wird bei 0 °C eine Lösung von 0.18 g (1.89 mmol) 4-Methylpyridin in 5 ml Toluol tropfenweise zugegeben. Die rote, klare Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt, alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und das Produkt als roter Feststoff mit quantitativer Ausbeute erhalten.

IR (Toluol): 1958 (vs), 1899 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.27$  (s, 3H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 1.90 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 6.19 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-3,5-}H_2\text{-4-Me}$ ), 9.26 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-2,6-}H_2\text{-4-Me}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.11$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 20.34 (s,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 97.06 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 124.8 (s,  $\text{NC}_4\text{-4-C-H}_4\text{-Me}$ ), 144.0 (s,  $\text{N-C-C}_4\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 215.2 (s, CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.3$  (s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BCl}_2\text{FeNO}_2$ : C 51.24, H 5.26, N 3.32; gef. C 50.47, H 5.37, N 3.68.

*1.4 Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BBr}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}\}]$  (134)*

Zu einer Lösung von 0.16 g (0.38 mmol) **113** in 5 ml Toluol wird bei 0 °C eine Lösung von 0.036 g (0.38 mmol) 4-Methylpyridin in 2 ml Toluol tropfenweise zugegeben. Die rote, klare Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und im HV auf ca. 50% eingeeengt. Es werden 3 ml Hexan zugegeben und die Lösung über Nacht bei -30 °C gelagert. Das Produkt wird in Form eines gelben, kristallinen Feststoffs erhalten und im HV getrocknet. Ausbeute: 0.16 g (81%).

IR (Toluol): 1963 (vs), 1904 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.28$  (s, 3H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 1.85 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 6.11 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-3,5-}H_2\text{-4-Me}$ ), 9.62 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-2,6-}H_2\text{-4-Me}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.99$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 20.30 (s,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 97.49 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 124.5 (s,  $\text{NC}_4\text{-4-C-H}_4\text{-Me}$ ), 145.1 (s,  $\text{N-C-C}_4\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 221.1 (s, CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.3$  (s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BBr}_2\text{FeNO}_2$ : C 48.94, H 4.79, N 2.38; gef. C 48.76, H 4.87, N 2.52.

*1.5 Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BBr}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})_2\}]\text{Br}$  (135)*

Eine Lösung von 0.31 g (0.74 mmol) **113** und 0.14 g (1.54 mmol) 4-Methylpyridin in 7 ml Toluol wird 5 min bei RT gerührt. Zugabe von 5 ml Hexan führt zur Bildung eines gelben Feststoffs. Es wird zentrifugiert, die überstehende Lösung dekantiert und der erhaltene gelbe Feststoff 2 x mit je 5 ml Hexan gewaschen. Ausbeute: 0.34 g (76%).

IR (Toluol): 1977 (vs), 1918 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.73$  (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 2.62 (s, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 7.71 (m, 4H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-3,5-}H_2\text{-4-Me}$ ), 8.79 (m, 4H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-2,6-}H_2\text{-4-Me}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.94$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 21.30 (s,

NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-Me), 97.33 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 125.4 (s, NC<sub>4</sub>-4-C-H<sub>4</sub>-Me), 128.2 (s, NC<sub>3</sub>-3,5-C<sub>2</sub>-H<sub>4</sub>-4-Me), 128.3 (s, NC<sub>3</sub>-2,6-C<sub>2</sub>-H<sub>4</sub>-4-Me), 219.5 (s, CO); <sup>11</sup>B-NMR (64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 21.0 (s). El. Anal.: ber. für C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>BBrFeN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C 47.73, H 4.84, N 4.64; gef. C 47.64, H 4.78, N 4.34.

## 2. Versuche zur Synthese von heterodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen durch Salzeliminierung

### 2.1 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Br}\}]$ (**29**) mit $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

0.13 g (0.34 mmol) **29** und 0.08 g (0.34 mmol) K[Mn(CO)<sub>5</sub>] werden in 10 ml Toluol 10 h gerührt. Das Edukt ist als einzige, Bor-haltige Verbindung detektierbar. Wird die Reaktion in THF bei -60 °C durchgeführt, so ist im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ein neues Signal bei δ = 52.3 zu beobachten, dass vermutlich dem Produkt einer Etherspaltungsreaktion zugeordnet werden kann.

### 2.2 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$ (**105**) mit $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

0.30 g (0.66 mmol) **105** und 0.15 g (0.64 mmol) K[Mn(CO)<sub>5</sub>] werden in 15 ml Toluol 2 h bei 60 °C gerührt. Das Edukt ist als einzige, Bor-haltige Verbindung detektierbar. Wird die Reaktion in THF bei -78 °C durchgeführt, so können keine benzollöslichen, Bor-haltigen Produkte detektiert werden.

### 2.3 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$ (**47**) mit $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

1.00 g (3.88 mmol) **47** in 10 ml Toluol werden bei -30 °C mit 0.91 g (3.88 mmol) K[Mn(CO)<sub>5</sub>] versetzt. Die rote Suspension wird 30 min gerührt, auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum des roten Rückstands ist ein Signal bei δ = 30.4 zu sehen, das nicht zugeordnet werden kann.

### 2.4 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BBr}_2)]$ (**112**) mit $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

0.33 g (0.95 mmol) **112** in 10 ml Toluol werden bei 0 °C mit 0.20 g (0.89 mmol) K[Mn(CO)<sub>5</sub>] versetzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und es wird ein brauner Rückstand erhalten. Es können keine benzollöslichen, Bor-haltigen Produkte detektiert werden und somit ist von einer Zersetzung der Edukte auszugehen.



*2.5 Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BBr}_2)]$  (**113**) mit  $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$*

0.04 g (0.12 mmol) **113** und 0.04 g (0.34 mmol)  $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  werden in 10 ml Toluol 2 h gerührt. Das Edukt ist als einzige, Bor-haltige Verbindung detektierbar.

*2.6 Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$  (**116**) mit  $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$*

0.58 g (1.83 mmol) **116** und 0.40 g (1.83 mmol)  $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  werden in 10 ml Toluol 1 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und es wird ein dunkelgrüner, öliger Rückstand erhalten. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist lediglich ein Signal für das Edukt ( $\delta = 81.0$ ) und eines bei  $\delta = 55.4$  zu erkennen, das nicht zugeordnet werden kann.

*2.7 Reaktion von  $[(\text{OC})_5\text{Mn}(\text{BBr}_2)]$  (**122**) mit  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$*

0.33 g (0.90 mmol) **122** in 10 ml Toluol werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 0.18 g (0.90 mmol)  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$  versetzt. Die rote Suspension wird innerhalb 1 h auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Im roten Rückstand können keine benzollöslichen, Bor-haltigen Produkte detektiert werden und somit ist von einer Zersetzung der Edukte auszugehen.

### **3. Versuche zur Synthese von heterodinuklearen verbrückten Borylenkomplexen durch oxidative Addition**

*3.1 Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-BBr})\text{Pd}(\text{PCy}_3)\text{Br}]$  (**138**)*

Eine Lösung von 0.050 g (0.12 mmol) **113** und 0.080 g  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (0.12 mmol) in 1.5 ml Hexan wird bis zur Rotfärbung (ca. 5 min) gerührt. Die Lösung wird 2 d bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert und der ausgefallene, gelbe Feststoff isoliert, mit 0.5 ml Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 0.062 g (64%)

IR (Toluol): 1939 (m), 1802 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.63$  (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.10-2.18 (m, 30H, Cy), 2.75-2.90 (m, 3H,  $\text{C}_1\text{H}$ , Cy);  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.2$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 26.9 (s,  $\text{C}_4$ , Cy), 27.9 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $\text{C}_{2,6}$ , Cy), 31.0 (s,  $\text{C}_{3,5}$ , Cy), 34.1 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 18$  Hz,  $\text{C}_1$ , Cy), 98.3 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), keine CO-Resonanzen detektiert, vermutlich aufgrund der schlechten Löslichkeit von **138** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 45.6$

(s);  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 108.1$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{BBr}_2\text{FeO}_2\text{PPd}$ : C 44.79, H 6.01; gef. C 44.77, H 5.94.

### 3.2 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-BBr})\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Br}]$ (**139**)

Eine Lösung von 0.027 g (0.07 mmol) **113** und 0.050 g  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (0.07 mmol) in 0.6 ml Toluol wird bis zur Rotfärbung (ca. 5 min) gerührt. Es werden 0.5 ml Hexan zugegeben und die Lösung 2 d bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Der ausgefallene, gelbe Feststoff wird isoliert, mit 0.5 ml Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 0.035 g (60%)

IR (Benzol): 1960 (m), 1813 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.65$  (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.10-2.19 (m, 30H, Cy), 3.02-3.09 (m, 3H,  $\text{C}_1\text{H}$ , Cy);  $^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.1$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 27.90 (s,  $\text{C}_4$ , Cy), 27.7 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $\text{C}_{2,6}$ , Cy), 30.7 (s,  $\text{C}_{3,5}$ , Cy), 34.8 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 27$  Hz,  $\text{C}_1$ , Cy), 98.4 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), keine CO-Resonanzen detektiert, vermutlich aufgrund der schlechten Löslichkeit von **139** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $^{31}\text{P}$ -NMR (203 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 55.5$  ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 4887$  Hz);  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 112.3$  (br s).

### 3.3 Versuch zur Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-BBr})\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ (**142**)

0.025 g (0.06 mmol) **113** und 0.044 g (0.06 mmol)  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  werden in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  für 2 h auf  $70\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Die NMR-Spektren zeigen Signale, die dem Produkt **142**, freiem Ethen und dem Nebenprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{BBr}_2)]$  (**143**) zugeordnet werden können. Vergleichsdaten für **143** werden aus einer Reaktion von **113** mit  $\text{PPh}_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.34$  (s, **143**), 1.53 (s, **142**), 5.25 (s,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 7.01 (br s, **142**);  $^{31}\text{P}$ -NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 50.7$  (s,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 4887$  Hz), 63.4 (s, **143**);  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 112.9$  (br s).

### 3.4 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$ (**111**) mit $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]$

Eine Lösung von 0.020 g (0.05 mmol)  $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]$  in 2 ml Toluol wird bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 0.017 g (0.05 mmol) **111** in 1 ml Toluol versetzt. Die rote Lösung wird 5 h gerührt, auf RT erwärmt und es werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Eine Untersuchung des roten Rückstands mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigt die Bildung des verbrückten Borylenkomplexes  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}_2\}(\mu\text{-BCl})]$  (**144**) und

des basenstabilisierten Borylkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BCl}_2\cdot\text{PMe}_3\}]$  (**145**) in einem Verhältnis von ca. 1:3. Vergleichsdaten für **145** werden aus der Reaktion von **111** mit  $\text{PMe}_3$  erhalten.

$^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 113.2$  (br s, **144**),  $13.0$  (d,  $J_{\text{B-P}} = 101$  Hz, **145**).

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $^{31}\text{P}$ -NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): zahlreiche überlagernde Signale, die nicht zugeordnet werden können.

### 4. Versuche zur Synthese von Metalloborylenkomplexen

#### 4.1 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BF}_2)]$ (**44**) mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$

Eine Suspension von 0.050 g (0.20 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  in 10 ml THF bei  $-90^\circ\text{C}$  mit 0.042 g (0.14 mmol) **44** versetzt. Die hellrote Suspension wird innerhalb 1 h auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Im roten Rückstand können keine toluollöslichen, Bor-haltigen Verbindungen detektiert werden. Wird Toluol als Lösungsmittel verwendet, so findet keine Reaktion statt und im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist lediglich das Signal von **44** erkennbar.

#### 4.2 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BF}_2)]$ (**44**) mit $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$

Eine Lösung von 0.12 g (0.50 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  in 15 ml THF bei  $-90^\circ\text{C}$  mit 0.100 g (0.34 mmol) **44** versetzt. Die rote Suspension wird innerhalb 1 h auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta = -3.2$  erkennbar, das nicht zugeordnet werden kann.

#### 4.3 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{BCl}_2)]$ (**118**) mit $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$

Eine Lösung von 0.24 g (1.00 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  in 15 ml THF wird auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt und zu einer auf ebenfalls  $-90^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.29 g (0.70 mmol) **118** gegeben. Die dunkelrote Suspension wird innerhalb 1 h auf RT erwärmt und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Im roten Rückstand können keine toluollöslichen, Bor-haltigen Verbindungen detektiert werden.

## VI Reaktivität von verbrückten Borylenkomplexen

### 1. Reaktionen mit $\text{ZnF}_2$

#### 1.1 Synthese von $[\{(OC)_5Mn\}_2(\mu-BF)]$ (**148**)

Eine Lösung von 0.12 g (0.26 mmol) **130** und 0.20 g (1.93 mmol)  $\text{ZnF}_2$  in 5 ml Dichlormethan wird 40 min gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der gelbe Rückstand mit 10 ml Hexan versetzt. Die gelbe Lösung wird filtriert, auf ca. 1/3 des Volumens im HV eingengt und über Nacht bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Produkt wird als ein gelber Feststoff erhalten und im HV getrocknet. Ausbeute: 0.051 g (49%).

IR (Toluol): 2088, 2045, 2010  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 210.9$  (CO);  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 123.9$  (d,  $J_{\text{B-F}} = 265$  Hz).

### 2. Versuche zur Synthese von Trimetalloboranen

#### 2.1 Reaktion von $[\{(OC)_5Mn\}_2(\mu-BBr)]$ (**130**) mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

0.020 g (0.04 mmol) **130** und 0.010 g (0.05 mmol)  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  werden in einem NMR-Rohr mit 0.5 ml Hexan versetzt. Auch nach 2 d ist im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum nur das Signal des Edukts zu sehen.

#### 2.2 Reaktion von $[\{(OC)_5Mn\}_2(\mu-BBr)]$ (**130**) mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$

0.083 g (0.17 mmol) **130** und 0.040 g (0.21 mmol)  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  werden in 10 ml Toluol 6 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der dunkelbraune Rückstand mit 10 ml Hexan versetzt. Die dunkelbraune Lösung wird filtriert, auf 5 ml eingengt und über Nacht bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Ein dunkelbrauner Feststoff fällt aus, der im HV getrocknet wird (0.053 g) und neben  $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2\{\text{Co}(\text{CO})_4\}(\mu_3\text{-B})]$  (**149**) unbekannte, CO-haltige Nebenprodukte enthält.

$^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 196.1$  (br s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): zahlreiche, überlagernde Signale im Bereich von  $\delta = 210\text{--}220$ , die nicht eindeutig zugeordnet werden können.

2.3 Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}\{\mu\text{-Br}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Br}\}\{\mu_3\text{-B}\}]$  (**150**)

0.035 g (0.039 mmol) **139** werden zu einer Lösung von 0.026 g (0.039 mmol)  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  in 0.6 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegeben. Nach 10 min wird 1 ml Hexan zugegeben, der ausgefallene, gelbe Feststoff mit Hexan gewaschen (2x, 0.5 ml) und im HV getrocknet. **150** wird als ein hellgelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.028 g (56%).

IR (Toluol): 1950 (s), 1798 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.49\text{-}2.26$  (m, 66H, Cy), 1.82 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.8$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 26.7-33.5 (viele überlagernde Signale, Cy), 97.4 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 218.1 (s, CO), 245.1 (s, CO);  $^{31}\text{P-NMR}$  (203 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.9$  (Pd- $\text{PCy}_3$ ), 32.5 ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 4559$  Hz, Pt- $\text{PCy}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (161 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 144$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{81}\text{BBr}_2\text{FeO}_2\text{P}_2\text{PdPt}\cdot 0.5 \text{C}_6\text{D}_6$ : C 46.33, H 6.63; gef. C 46.12, H 6.92.

2.4 Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\mu\text{-Br}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Br}\}\{\mu_3\text{-B}\}]$  (**151**)

0.028 g (0.065 mmol) **113** werden zu einer Lösung von 0.100 g (0.132 mmol)  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegeben. Nach 24 h werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der orangefarbene Rückstand mit Hexan gewaschen (3x, 0.5 ml) und im HV getrocknet. **151** wird als ein orangefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.045 g (50%).

IR (Toluol): 1940 (s), 1771 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.20\text{-}2.42$  (m, 66H, Cy), 1.93 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.8$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 26.5-35.2 (viele überlagernde Signale, Cy), 97.8 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 217.1 (s, CO), 248.2 (s, CO);  $^{31}\text{P-NMR}$  (203 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.1$  ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 4703$  Hz, Pt- $\text{PCy}_3$ ), 57.3 ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 4626$  Hz, Pt- $\text{PCy}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (161 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 130$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{81}\text{BBr}_2\text{FeO}_2\text{Pt}_2\cdot 0.5 \text{C}_6\text{D}_6$ : C 43.42, H 6.22; gef. C 44.07, H 6.25.

### 3. Versuche zur Synthese von kationischen Borylenkomplexen

3.1 Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]$  (**106**) mit  $\text{Na}[\text{BAR}^f_4]$

0.010 g (0.02 mmol) **106** und 0.016 g (0.02 mmol)  $\text{Na}[\text{BAR}^f_4]$  werden in einem NMR-Rohr mit 0.5 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Eine Untersuchung der Lösung mittels NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung des kationischen Borylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B-Fc}][\text{BAR}^f_4]$  (**152**) hin.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta =$  ;  $^{11}\text{B-NMR}$  (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 135.2$  (br s).

Die Verbindung zersetzt sich in Lösung schon nach 2 h. Durch Zugabe von Hexan kann **152** als ein roter Feststoff ausgefällt werden, der sich über Nacht bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  ebenfalls zersetzt.

### 3.2 Synthese von $[(OC)_5Mn]_2(\mu-B)[BAr^f_4]$

0.111 g (0.24 mmol) **130** und 0.223 g (0.24 mmol)  $Na[BAr^f_4]$  werden in 3 ml Dichlormethan 5 min gerührt. Die gelbe Lösung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der gelbe Rückstand wird dreimal mit je 1 ml Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Das Produkt wird als hellgelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.032 g (11%).

IR (Toluol): 2127 (w), 2098 (s), 2076 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^{13}\text{C}$ -NMR (150.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 117.4$  (m,  $\text{C}_4$ ,  $BAr^f_4$ ), 125.8 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 273$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 129.0 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 32$  Hz,  $\text{C}_{3,5}$ ,  $BAr^f_4$ ), 135.0 (s,  $\text{C}_{2,6}$ ,  $BAr^f_4$ ), 162.1 (q,  $^1J_{\text{C-B}} = 50$  Hz,  $\text{C}_1$ ,  $BAr^f_4$ ), 211.4 (s, CO), 211.6 (s, CO);  $^{11}\text{B}$ -NMR (161 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 224.9$  (br s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{12}\text{B}_2\text{F}_{24}\text{Mn}_2\text{O}_{10}$ : C 39.91, H 0.96; gef. C 39.10, H 1.29.

## VII Reaktivität des Metalloborylenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2](\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}$ (**146**)

### 1. Reaktion mit $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$

#### 1.1 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}](\mu\text{-CO})\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}(\mu_3\text{-B})$ (**154**)

Zu einer Lösung von 0.02 g (0.04 mmol) **146** in 0.5 ml Benzol wurden 0.03 g (0.04 mmol)  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  gegeben. Nach 10 min werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der rote Rückstand mit 0.3 ml Hexan extrahiert. Die rote Lösung wird 2 d bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert und das Produkt als ein gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.010 g (28%).

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.49\text{-}2.26$  (m, 66H, Cy), 1.82 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.0$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 27.0 (s,  $\text{C}_4$ , Cy), 28.1 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $\text{C}_{2,6}$ , Cy), 31.0 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 2.6$  Hz,  $\text{C}_{3,5}$ , Cy), 32.3 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 19$  Hz,  $\text{C}_1$ , Cy), 97.4 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), keine CO-Resonanzen detektiert, aufgrund der schlechten Löslichkeit und so niedrigen Konzentration von **154** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $^{31}\text{P}$ -NMR (203 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.8$  (Pd- $\text{PCy}_3$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (161 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 224.9$  (br s).

## 2. Versuche zum Boryltransfer

### 2.1 Reaktion mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$

Eine Lösung von 0.02 g (0.04 mmol) **146** und 0.012 g (0.05 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$  werden in einem NMR-Rohr mit 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  versetzt und die Lösung 2 h bestrahlt. Im  $^{11}\text{B}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind neben den Signalen von **146** neue Signale zu erkennen, die dem Metalloborylenkomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}\}(\mu\text{-B})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}]$  (**155**) zugeordnet werden können. Eine Verlängerung der Bestrahlungszeit führt zur Zersetzung aller Borhaltigen Verbindungen und es kann die Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\delta = 1.61$ ) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$  ( $\delta = 4.25$ ) beobachtet werden. Eine Abtrennung von **155** durch Umkristallisation aus Toluol oder Toluol/Hexan gelingt nicht.

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.43$  (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , **146**) 1.56 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , **155**), 4.89 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , **155**);  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 205.1$  (br s, **146**), 195.3 (br s, **155**).

### 2.2 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{BC}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**156**)

Eine Lösung von 0.050 g (0.11 mmol) **146** und 0.034 g (0.20 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen in 0.5 ml Benzol wird 30 min bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der dunkelbraune Rückstand mit 0.5 ml Hexan versetzt. Die rote Lösung wird filtriert und über Nacht bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die Lösung wird von auskristallisiertem  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  dekantiert, durch Silica-Gel filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das Produkt wird als ein roter Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.017 g (35%).

IR (Toluol): 1983 (s), 1927 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$ .  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.42$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.63 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.01$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 10.30 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 94.95 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 217.3 (s, CO);  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 63.5$  (s). El. Anal.: ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{BFeO}_2\text{Si}_2$ : C 56.09, H 7.77; gef. C 55.40, H 7.47.





## F Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tab. 5: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

	<b>105</b>	<b>106</b>	<b>47</b>
CCDC-Nummer	256094	256093	237191
Empirische Formel	$C_{17}H_{14}BBrFe_2O_2$	$C_{22}H_{24}BBrFe_2O_2$	$C_7H_5BCl_2FeO_2$
Temperatur [K]	193(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Raumgruppe	<i>PT</i>	<i>PT</i>	<i>PT</i>
a [Å]	8.4152(7)	12.4992(9)	7.6434(17)
b [Å]	8.8418(8)	14.4279(11)	8.4881(19)
c [Å]	11.7294(10)	15.0648(11)	8.8434(20)
$\alpha$ [°]	101.120(2)	83.4630(10)	89.656(4)
$\beta$ [°]	103.739(2)	68.3670(10)	70.731(4)
$\gamma$ [°]	101.924(2)	67.8990(10)	63.761(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	802.14(12)	2338.9(3)	479.12(19)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.874	1.410	1.793
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.302	0.996	2.088
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.14 x 0.13 x 0.10	0.26 x 0.23 x 0.11	0.11 x 0.10 x 0.05
Beugungsbereich	$1.85 \leq \theta \leq 26.44$	$1.52 \leq \theta \leq 26.44$	$2.47 \leq \theta \leq 26.15$
Gemessene Reflexe	8756	49370	10279
Unabhängige Reflexe	3279	9574	1914
GOF	1.069	1.123	1.077
R-Werte (Alle Daten)	$R_1 = 0.0264$ $wR_2 = 0.0604$	$R_1 = 0.0402$ $wR_2 = 0.0837$	$R_1 = 0.0330$ $wR_2 = 0.0764$
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.687 / -0.410	0.743 / -0.276	0.781 / -0.294
max/min			

Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tab. 6: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

	<b>121</b>	<b>123</b>	<b>126</b>
CCDC-Nummer	610520	605972	646830
Empirische Formel	C <sub>5</sub> BCl <sub>2</sub> MnO <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BClFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	<i>C<sub>2</sub>/c</i>	<i>PT</i>
a [Å]	23.778(5)	25.022(3)	7.6149(2)
b [Å]	6.7756(15)	6.3286(8)	9.3940(2)
c [Å]	12.024(3)	13.156(3)	10.8961(3)
α [°]	90	90	80.5860(10)
β [°]	90	120.051(2)	86.6080(10)
γ [°]	90	90	75.7930(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	1937.3(7)	1803(4)	745.28(3)
Z	8	4	2
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.897	2.164	1.783
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.901	5.884	2.137
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.30 x 0.25 x 0.06	0.22 x 0.18 x 0.12	0.30 x 0.22 x 0.12
Beugungsbereich	3.43 ≤ θ ≤ 26.12	1.88 ≤ θ ≤ 26.06	1.89 ≤ θ ≤ 26.03
Gemessene Reflexe	9195	14341	12524
Unabhängige Reflexe	918	1784	2913
GOF	1.249	1.063	1.096
R-Werte (Alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0267 wR <sub>2</sub> = 0.0646	R <sub>1</sub> = 0.0199 wR <sub>2</sub> = 0.0503	R <sub>1</sub> = 0.0269 wR <sub>2</sub> = 0.0697
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.359 / -0.207	0.595 / -0.396	0.824 / -0.395

Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tab. 7: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

	<b>129</b>	<b>130</b>	<b>131</b>
CCDC-Nummer	646829	622966	237192
Empirische Formel	C <sub>10</sub> BClMn <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>10</sub> BBrMn <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> BCl <sub>2</sub> FeNO <sub>2</sub>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [Å]	8.9863(2)	24.709(3)	8.7555(11)
b [Å]	12.9269(2)	9.6950(2)	11.6460(15)
c [Å]	13.1621(2)	13.2358(17)	14.3163(18)
α [°]	90	90	90
β [°]	103.8860(10)	99.942(3)	98.655(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1484.29(5)	3123.1(7)	1443.2(3)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.952	2.045	1.619
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.931	4.223	1.412
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.20 x 0.20 x 0.05	0.25 x 0.24 x 0.12	0.31 x 0.23 x 0.18
Beugungsbereich	2.24 ≤ θ ≤ 26.10	2.26 ≤ θ ≤ 26.09	1.89 ≤ θ ≤ 26.03
Gemessene Reflexe	13292	38414	33131
Unabhängige Reflexe	2948	6169	3473
GOF	1.078	1.105	1.065
R-Werte (Alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0285 wR <sub>2</sub> = 0.0732	R <sub>1</sub> = 0.0396 wR <sub>2</sub> = 0.0743	R <sub>1</sub> = 0.0228 wR <sub>2</sub> = 0.0568
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	1.213 / -0.362	0.917 / -0.276	0.380 / -0.292

Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tab. 8: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

	<b>133</b>	<b>134</b>	<b>135</b>
CCDC-Nummer	605969	605970	605971
Empirische Formel	$C_{24}H_{28}BCl_2FeNO_2$	$C_{24}H_{28}BBR_2FeNO_2$	$C_{31}H_{37}BBR_2FeN_2O_2$
Temperatur [K]	193(2)	193(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>P1</i>
a [Å]	8.1062(12)	8.1006(4)	9.5242(3)
b [Å]	12.5379(18)	12.6176(7)	11.6613(4)
c [Å]	23.605(3)	23.7893(13)	14.0952(4)
$\alpha$ [°]	90	90	92.027(2)
$\beta$ [°]	90	90	94.800(2)
$\gamma$ [°]	90	90	99.939(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	2399.0(6)	2431.5(2)	1534.59(8)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.384	1.609	1.506
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.872	3.928	3.125
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.35 x 0.18 x 0.14	0.29 x 0.12 x 0.07	0.15 x 0.11 x 0.03
Beugungsbereich	$2.66 \leq \theta \leq 26.50$	$1.83 \leq \theta \leq 26.09$	$2.56 \leq \theta \leq 33.98$
Gemessene Reflexe	32028	27387	54201
Unabhängige Reflexe	2595	2519	12763
GOF	1.057	1.236	1.032
R-Werte (Alle Daten)	$R_1 = 0.0426$ $wR_2 = 0.0991$	$R_1 = 0.0566$ $wR_2 = 0.01042$	$R_1 = 0.0516$ $wR_2 = 0.0990$
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.523 / -0.365	1.162 / -0.961	1.925 / -0.727

Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tab. 9: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

	<b>150</b>	<b>151</b>	<b>153</b>
CCDC-Nummer	287178	287179	
Empirische Formel	$C_{51}H_{84}BBr_2FeO_2$ $P_2PdPt$	$C_{51}H_{84}BBr_2FeO_2$ $P_2Pt_2$	$C_{42}H_{12}B_2F_{24}Mn_2O_{10}$
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Raumgruppe	$PT$	$PT$	$C2/c$
a [Å]	10.5758(8)	10.5663(8)	14.8502(6)
b [Å]	14.5329(11)	14.5257(11)	14.5402(6)
c [Å]	19.3246(14)	19.3244(14)	22.0896(9)
$\alpha$ [°]	69.1460(10)	69.9980(10)	90
$\beta$ [°]	86.5450(10)	86.6100(10)	92.302(2)
$\gamma$ [°]	73.7620(10)	73.6760(10)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2662.3(3)	2654.4(3)	4765.8(3)
Z	2	2	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.646	1.761	1.762
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.821	7.129	0.680
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.34 x 0.29 x 0.21	0.22 x 0.21 x 0.16	0.31 x 0.08 x 0.02
Beugungsbereich	$1.13 \leq \theta \leq 26.17$	$1.13 \leq \theta \leq 26.14$	$1.85 \leq \theta \leq 26.11$
Gemessene Reflexe	33071	49050	77909
Unabhängige Reflexe	10563	10521	4697
GOF	1.104	1.137	1.079
R-Werte (Alle Daten)	$R_1 = 0.0345$ $wR_2 = 0.0756$	$R_1 = 0.0276$ $wR_2 = 0.0672$	$R_1 = 0.0658$ $wR_2 = 0.1145$
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	1.726 / -1.030	1.880 / -1.080	0.677 / -0.504

Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tab. 10: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung

	<b>154</b>	<b>156</b>
CCDC-Nummer		633058
Empirische Formel	$C_{47}H_{60}BCrFeO_7PPd$	$C_{20}H_{33}BFeO_2Si_2$
Temperatur [K]	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	12.4992(9)	7.0700(3)
b [Å]	14.4279(11)	9.8671(4)
c [Å]	15.0648(11)	17.4633(7)
$\alpha$ [°]	83.4630(10)	86.591(2)
$\beta$ [°]	68.3670(10)	81.624(2)
$\gamma$ [°]	67.8990(10)	84.886(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	2338.9(3)	1199.12(9)
Z	2	2
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.410	1.186
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.996	0.739
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.26 x 0.23 x 0.11	0.18 x 0.12 x 0.05
Beugungsbereich	$1.52 \leq \theta \leq 26.44$	$2.07 \leq \theta \leq 37.17$
Gemessene Reflexe	49370	76637
Unabhängige Reflexe	9574	11075
GOF	1.123	1.235
R-Werte (Alle Daten)	$R_1 = 0.0402$ $wR_2 = 0.0837$	$R_1 = 0.0749$ $wR_2 = 0.1678$
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.743 / -0.276	1.350 / -0.859
max/min		

## G Literaturverzeichnis

- [1] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399–9400.
- [2] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3010.
- [3] W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 533–542.
- [4] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 209–217.
- [5] E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1–32.
- [6] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104.
- [7] U. Schubert, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 136–144.
- [8] T. D. Tilley, *Chem. Org. Silicon Compd.* **1989**, *2*, 1415–1477.
- [9] C. Zybille, H. Handwerker, H. Friedrich, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 229–281.
- [10] P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 271–279.
- [11] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3509–3510.
- [12] M. P. Johnson, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 301–304.
- [13] H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1618–1620.
- [14] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613–1614.
- [15] J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702–1709.

## Literaturverzeichnis

- [16] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 361–364.
- [17] P. Powell, H. Noth, *Chem. Comm.* **1966**, 637–638.
- [18] J. Grobe, R. Martin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 146–152.
- [19] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761.
- [20] D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626–1634.
- [21] I. R. Crossley, M. R. S. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Comm.* **2005**, 221–223.
- [22] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062–1064.
- [23] I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, *23*, 5656–5658.
- [24] I. R. Crossley, A. F. Hill, E. R. Humphrey, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 4083–4086.
- [25] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [26] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, *277*, 211–213.
- [27] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11358–11369.
- [28] J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4908–4909.
- [29] K. M. Waltz, C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1999**, *18*, 3383–3393.
- [30] X. He, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1996**, *15*, 400–407.
- [31] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.



## Literaturverzeichnis

- [32] W. Clegg, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, E. G. Robins, A. J. Scott, F. E. S. Souza, G. Stringer, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 301–310.
- [33] C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 272–273.
- [34] W. Clegg, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, F. E. S. Souza, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 183–192.
- [35] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694.
- [36] H. Braunschweig, K. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [37] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523–1529.
- [38] Z. Lu, C. H. Jun, S. R. De Gala, M. Sigalas, O. D. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Chem. Comm.* **1993**, 1877–1880.
- [39] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3851–3858.
- [40] D. L. Coombs, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 4213–4217.
- [41] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 356–360.
- [42] A. Kerr, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Chem. Comm.* **1998**, 319–320.
- [43] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Dalton Trans.* **2000**, 4032–4037.
- [44] T. H. Peterson, J. T. Golden, R. G. Bergman, *Organometallics* **1999**, *18*, 2005–2020.

## Literaturverzeichnis

- [45] D. L. Kays, A. Rossin, J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2006**, 399–410.
- [46] G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950.
- [47] J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, 114–123.
- [48] S. Aldridge, R. J. Calder, R. E. Baghurst, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 9–14.
- [49] S. Aldridge, R. J. Calder, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Cryst.* **2003**, *33*, 805–808.
- [50] H. Braunschweig, M. Koster, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 231–234.
- [51] H. Braunschweig, M. Koster, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 483–487.
- [52] H. Braunschweig, M. Koster, R. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 415–416.
- [53] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099–1101.
- [54] H. Braunschweig, M. Koster, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2229–2231.
- [55] J. D. Basil, A. A. Aradi, N. K. Bhattacharyya, N. P. Rath, C. Eigenbrot, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1260–1270.
- [56] Y. Kawano, T. Yasue, M. Shimoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11744–11750.
- [57] T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi, *Chem. Lett.* **2000**, 58–59.
- [58] H. Nakazawa, M. Oba, M. Itazaki, *Organometallics* **2006**, *25*, 2903–2905.

## Literaturverzeichnis

- [59] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Lin, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2665–2677.
- [60] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 162–165.
- [61] P. Paetzold, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 345–350.
- [62] G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 819–830.
- [63] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2289–2296.
- [64] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [65] O. A. Gansow, D. A. Schexnayder, B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3406–3408.
- [66] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585–591.
- [67] A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, *21*, 1146–1157.
- [68] D. Maennig, H. Noeth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855.
- [69] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Cat.* **1998**, *5*, 63–73.
- [70] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [71] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [72] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1080–1090.

## Literaturverzeichnis

- [73] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [74] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.
- [75] P. Greiwe, A. Bethäuser, H. Pritzkow, T. Kuhler, P. Jutzi, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1927–1929.
- [76] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.
- [77] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stämmler, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.
- [78] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [79] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [80] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [81] D. L. Kays, J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460.
- [82] D. L. Kays, J. K. Day, S. Aldridge, R. W. Harrington, W. Clegg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3513–3516.
- [83] S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118–6122.
- [84] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825–826.
- [85] H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 163–167.

## Literaturverzeichnis

- [86] H. Braunschweig, M. Muller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298.
- [87] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Comm.* **2002**, 856–857.
- [88] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [89] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164.
- [90] R. Okamura, K. I. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772–4774.
- [91] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355.
- [92] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [93] M. Shimoi, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223.
- [94] W. Ruf, T. Renk, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31B*, 1028–1034.
- [95] A. Appel, F. Jaekle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188–1194.
- [96] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H. W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584–603.
- [97] B. Wrackmeyer, U. Doerfler, W. Milius, M. Herberhold, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1425–1431.
- [98] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- [99] P. Jutzi, A. Mix, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1043–1045.

## Literaturverzeichnis

- [100] D. B. Dombek, R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *7*, 345–347.
- [101] M. Brookhart, W. B. Studabaker, G. R. Husk, *Organometallics* **1985**, *4*, 943–944.
- [102] W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Organometallics* **1997**, *16*, 2276–2284.
- [103] A. Lang, J. Knizek, H. Noth, S. Schur, M. Thomann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 901–907.
- [104] M. Atoji, P. J. Wheatley, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 196–199.
- [105] P. Nguyen, C. Dai, N. J. Taylor, W. P. Power, T. B. Marder, N. L. Pickett, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4290–4291.
- [106] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [107] F. E. S. Souza, P. Nguyen, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1501–1509.
- [108] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [109] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194.
- [110] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1660.
- [111] H. Braunschweig, G. R. Whittell, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2004**.
- [112] A. H. Cowley, A. Decken, N. C. Norman, C. A. Olazabal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1844–1848.
- [113] G. Frenking, N. Froehlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774.

## Literaturverzeichnis

- [114] Y. Chen, G. Frenking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 434–440.
- [115] W. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 1–25.
- [116] G. Briggs, R. E. Simmons, *Naturwissenschaften* **1990**, *77*, 595–597.
- [117] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [118] J. S. Plotkin, S. G. Shore, *Inorg Chem* **1981**, *20*, 284–285.
- [119] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 140–143.
- [120] W. F. Edgell, J. Lyford, *Inorg Chem* **1970**, *9*, 1932–1933.
- [121] H. Strong, P. J. Krusic, J. S. Filippo, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 157–161.
- [122] M. Mahrer, R. P. Beatty, G. R. Lee, N. J. Cooper, *Organometallics* **1985**, *4*, 1354–1361.
- [123] W. Koran, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 187–193.
- [124] T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 116–119.
- [125] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1998–1999.
- [126] G. M. Intille, *Inorg Chem* **1972**, *11*, 695–702.





# Lebenslauf

Fabian Seeler

\*20.04.1978 in München

## Schulbildung:

1984 – 1988

Grundschule Burgberg

1988 – 1997

Gymnasium Sonthofen

## Zivildienst:

Juni 1997– Juli 1998

Evang. Diakonie Sonthofen

## Hochschulausbildung:

WS 1998/99

Chemie Grundstudium an der Julius-  
Maximilians Universität Würzburg

Oktober 2000

Diplomvorprüfung

WS 2000/01 -

Chemie Hauptstudium an der Julius-  
Maximilians Universität Würzburg

Februar 2002 – Juli 2002

Forschungspraktikum in der Arbeitsgruppe  
von Prof. Dr. Todd B. Marder an der  
University of Durham

April 2003

Diplomprüfung

Mai 2003 – Februar 2004

Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof.  
Dr. Holger Braunschweig

März 2004

Beginn der Dissertation