

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg



**Darstellung und Untersuchung
neuartiger Boryl-, Borylen-
und Borido-Komplexe**

*Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen
Doktorgrades*

KATHARINA ELISABETH KRAFT

Würzburg 2011

Darstellung und Untersuchung neuartiger Boryl-, Borylen- und Borido-Komplexe

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

vorgelegt von

Katharina Elisabeth Kraft

aus

Riedstadt

Würzburg 2011

Eingereicht am: 06. Juli 2011
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

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

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
 2. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
 3. Prüfer: Prof. Dr. Bernd Engels
- des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: 04. August 2011

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Meinem Vater

Mein herzlichster Dank gilt

Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig für die Möglichkeit unter nahezu idealen Voraussetzungen in seinem Arbeitskreis meine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen, für die interessante Themenstellung, seine stets vorhandene Gesprächsbereitschaft und seine nie endende Begeisterung an der Chemie, welche ansteckend wirkte.

Dr. Krzysztof Radacki für die gute Atmosphäre im Labor 211 und seine großartige Hilfsbereitschaft, die Durchführung von theoretischen Rechnungen sowie die Geduld mir die Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse nahezubringen.

Jürgen Bauer und *Thomas Kramer* als ehemalige und aktuelle Bewohner von Labor 211 für die unkomplizierte Zusammenarbeit.

Dr. Fabian Seeler, der mir die Grundlagen dieser Arbeit vermittelt hat.

Dr. Thomas Kupfer für das Beantworten vieler Fragen und ein sehr zuverlässiges Durchsehen dieser Arbeit.

Dr. Manuela Groß und *Marco Fuss* für ihre Unterstützung nicht nur in den letzten Wochen.

Kai Hammond und *Sascha Stellwag* für die zuverlässige Synthese einiger Eduktverbindungen.

Dr. Rüdiger Bertermann und *Marie-Luise Schäfer* für den guten NMR-Service, *Liselotte Michels* und *Sabine Timmroth* für die Durchführung der Elementaranalysen sowie *Berthold Fertig* für die Anfertigung und Reparatur mancher Glasgeräte.

Dem Sekretariat (*Birgit Vogel-Zepke* und *Sabine Timmroth*) für ihre offene Hilfsbereitschaft.

Allen ehemaligen und jetzigen Mitgliedern des *AK Braunschweig* für die gute Arbeitsatmosphäre („Bei Euch ist es irgendwie immer ein bisschen wie im Urlaub“) und die schönen sowie lehrreichen vier Jahre.

Anu Schaumlöffel für die Durchsicht dieses Manuskripts und noch ganz viel mehr. Ebenso geht ein dickes Dankeschön an die vielen (ehemaligen) Wahl-Würzburger für eine unvergessliche Zeit.

Meinem Freund *Jan* für sein Verständnis und seine Geduld sowie meinen Geschwistern *Karoline*, *Johann* und *Kristina* dafür, dass wir ein super Team sind.

Meinen Eltern dafür, dass sie stets an mich glauben und mich in meinem Tun nach all ihren Kräften unterstützen. DANKE!

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von März 2008 bis Juni 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

DIE VORLIEGENDE ARBEIT WURDE AUSZUGSWEISE VERÖFFENTLICHT UNTER:

- **Borido Complexes via Intermetallic Metalloborylene Transfer**
H. Braunschweig, R. Dewhurst, K. Kraft and K. Radacki
Chemical Communications, **2011**, submitted.
- **Manganese- σ -Borane Complexes of Dihaloboranes**
H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, E. Siedler
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **2010**, *636*, 2565–2567.
- **Neutral and anionic transition metal-base stabilized metalloborylene complexes**
H. Braunschweig, K. Kraft, S. Östreicher, K. Radacki, F. Seeler
Chemistry: A European Journal, **2010**, *16*, 10635–10637 (VIP).
- **Low-Coordinate Boride Ligands: A True Trimetalloborane**
H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki
Angewandte Chemie **2009**, *121*, 5951–5954;
Angewandte Chemie International Edition **2009**, *48*, 5837–5840.
- **B⁺ in the coordination sphere of two transition metals**
H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler
Angewandte Chemie, **2008**, *120*, 5009–5011;
Angewandte Chemie International Edition, **2008**, *47*, 4931–4933.

INHALTSVERZEICHNIS

A.	Einleitung	21
I.	Boran-Komplexe	23
II.	Boryl-Komplexe	25
1.	Darstellung und Reaktivität	25
2.	Spektroskopische und strukturelle Eigenschaften des Boryl-Liganden	27
3.	Anwendung	28
III.	Borylen-Komplexe	30
IV.	Terminale Borylen-Komplexe	32
1.	Darstellung	32
2.	Reaktivität	35
V.	Verbrückte Borylen-Komplexe	39
VI.	Borido-Komplexe	41
B.	Diskussion der Ergebnisse	43
I.	Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetall-Boryl-Komplexen	43
1.	Einleitung: Übergangsmetall-Dihalogenboryl-Komplexe und deren Reaktivität	43
2.	Darstellung und Charakterisierung neuer Übergangsmetall-Dihalogenboryl-Komplexe	44
3.	Reaktivität von Übergangsmetall-Dihalogenboryl-Komplexen	48
II.	Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von verbrückten Übergangsmetall-Borylen-Komplexen	59
1.	Einleitung: Darstellung verbrückter Übergangsmetall-Borylen-Komplexe	59
2.	Darstellung neuer verbrückter Übergangsmetall-Halogenborylen-Komplexe	59
3.	Reaktivität verbrückter Übergangsmetall-Halogenborylen-Komplexe	61
III.	Synthese von Borirenen und Borylen-Komplexen <i>via</i> Boryltransfer	75

1. Einleitung: Borylenttransfer als Quelle für Borirene und neue Borylen-Komplexe	75
2. Synthese neuer Ferroborirene	76
3. Synthese neuer Bor-Komplexe <i>via</i> Borylenttransfer	79
IV. Synthese von Metallbasen-stabilisierten Borido-Komplexen	90
1. Einleitung: Übergangsmetall-Basen-Stabilisierung	90
2. Synthese neuer Metallbasen-stabilsierter Borido-Komplexe	91
C. Zusammenfassung	101
D. Summary	109
E. Experimenteller Teil	116
I. Allgemeine Verfahrensweisen	116
1. Arbeitstechniken und Analytik	116
2. Ausgangsverbindungen	116
II. Synthese von Dihalogenboryl-Komplexen	117
III. Synthese von heterodinuklearen verbrückten Borylen-Komplexen	118
IV. Synthese von terminalen Borylen-Komplexen über zweifache Salzeliminierung	120
V. Synthese von σ -Boranen	123
VI. Synthese von homodinuklearen-verbrückten Borylen-Komplexen	123
VII. Synthese von kationischen Borido-Komplexen	124
VIII. Umsetzung von homodinuklearer, verbrückter Borylen-Komplexe mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	125
IX. Synthese von Trimetalloboranen	126
X. Darstellung von Borirenen	128
XI. Neue Borylene <i>via</i> Borylenttransfer	129
XII. Synthese von Basen-stabilisierten Borylen-Komplexen	131

F. Kristallstrukturanalyse.....	134
G. Quantenmechanische Rechnungen.....	142
H. Literaturverzeichnis.....	143

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Ar ^f	=	3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-	HOMO	=	Highest Occupied Molecular Orbital
Äq.	=	Äquivalent(/-e)	<i>i</i>	=	<i>iso</i> -
ber.	=	berechnet	IR	=	Infrarot
br	=	broad / breit	k.A.	=	keine Angabe
Bu	=	Butyl-	L	=	Ligand
bzw.	=	beziehungsweise	LUMO	=	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
ca.	=	circa	m	=	NMR: Multiplett IR: medium / mittel
cat	=	katalytisch	M	=	Metall
Cat	=	Phenylen-1, 2-dioxo	Me	=	Methyl-
CCD	=	Charged-Coupled Device	Mes	=	Mesityl-
CCDC	=	Cambridge Crystallographic Data Centre	n	=	beliebige Anzahl (soweit nicht anders angegeben)
CIF	=	Crystallographic Information File	NBO	=	Natural Bond Orbital
Cent	=	Centroid	NMR	=	Nuklear Magnetic Resonance / Kernmagnetische Resonanz
Cp	=	Cyclopentadienyl-	Pin	=	Pinakolato-
Cp [‘]	=	(Methyl)cyclopentadienyl-	Ph	=	Phenyl-
Cp [*]	=	(Pentamethyl)cyclopentadienyl-	ppm	=	parts per million
Cy	=	Cyclohexyl-	q	=	Quartett
d	=	Dublett	R	=	beliebiger Substituent (sofern nicht anders angegeben)
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie	RT	=	Raumtemperatur
E	=	Element	s	=	NMR: Singulett IR: sharp / scharf
EAN	=	Effective Atomic Number / Effektive Kernladungszahl	SCF	=	Self Consistent Field
ELF	=	Elektronenlokalisierungsfunktion	<i>t</i>	=	<i>tert</i> -
dmpe	=	Bis(dimethylphosphino)ethan	t	=	Triplet
Et	=	Ethyl-	THF	=	Tetrahydrofuran
Fc	=	Ferrocenyl-	vbr	=	very broad / sehr breit
FWHM	=	Full Width at Half Maximum / Halbwertsbreite	vgl.	=	vergleiche
gef.	=	gefunden	w	=	weak / schwach
GOF	=	Goodness Of Fit	WBI	=	Wiberg-Bond-Index
HV	=	Hochvakuum	X	=	Halogenid

VERZEICHNIS VERWENDETER SYMBOLE

<p><i>a</i>: Kantenlänge der Elementarzelle <i>b</i>: Kantenlänge der Elementarzelle <i>c</i>: Kantenlänge der Elementarzelle <i>d</i>: Abstand <i>J</i>: Kopplungskonstante <i>m</i>: Masse <i>M</i>: Molekulargewicht <i>N</i>: virtuelle Kopplungskonstante \emptyset: Durchschnitt <i>T</i>: Temperatur <i>V</i>: Volumen der Elementarzelle</p>	<p><i>z</i>: Ladung <i>Z</i>: Anzahl unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle α: Winkel der Elementarzelle β: Winkel der Elementarzelle γ: Winkel der Elementarzelle δ: chemische Verschiebung $\Delta\delta$: Unterschied der chemischen Verschiebung λ: Wellenlänge σ: Standardabweichung Σ_E: Winkelsumme um Element</p>
---	--

VERZEICHNIS NUMMERIERTER VERBINDUNGEN

- 61:** $[(\text{Cp}_3\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_4](\text{BCl}_2)$
62: $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]$
63: $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BBr}_2)]$
86: $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\text{BCl})]$
66: $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$
67: $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BBr})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$
68: $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$
69: $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BBr})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$
70: $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$
71: $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BBr})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$
72: $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$
73: $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$
74: $[\{(\text{Cp}_3\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_4\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$
82: $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$
84: $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-HB}(\text{Cl})\text{Mes})]$
89: $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})][\text{BAR}^f_4]$
91: $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-B})][\text{BAR}^f_4]$
93: $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\}(\text{Cl})]$
94: $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\}][\text{BAR}^f_4]$
97: $[\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}(\mu\text{-CO})_2\{\text{Co}(\text{CO})_3\}(\mu^3\text{-B})\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}]$ (97):
99: $[\{\text{CpFe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Co}(\text{CO})_3\}(\mu^3\text{-B})\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}]$
100: $[\{\text{CpFe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Co}(\text{CO})_3\}(\mu^3\text{-B})\{\text{Fc}\}]$
102: $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}\}(\text{C}_2(\text{Ph})_2)]$
103: $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}\}(\text{C}_2(\text{SiMe}_3)\text{H})]$
104: $[\{\text{CpCo}(\text{CO})_2\}(\mu^3\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}]$
108: $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu^2\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}]$ (108):
110: $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu^3\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu^2\text{-CO})_2\text{Rh}\}\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\}]$
111: $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})(\mu\text{-H})\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}]$
114: $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}(\mu^3\text{-B})]$
115: $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}(\mu^3\text{-B})]$
116: $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}(\mu^3\text{-B})]$
117: $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})_3\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}(\mu^4\text{-B})]$
120: $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Fe}\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}_2(\mu\text{-CO})_2\{\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)\}(\mu^4\text{-B})]$

A. Einleitung

Berliner Blau^[1] und Alkylzink-Komplexe von E. Frankland,^[2] welche schon zu Beginn des 18. Jahrhunderts bekannt wurden, gelten als die frühesten synthetisch dargestellten Verbindungen mit präzisen Übergangsmetall–Kohlenstoff-Bindungen. Nach der relativ späten Entdeckung und Isolierung von elementarem Bor im Jahre 1808 fanden die ersten Übergangsmetall–Bor-Verbindungen hingegen erst 1963^[3] Erwähnung und konnten schließlich 1990 von J. R. Knorr und J. S. Merola^[4;5] strukturell belegt werden. Seit dieser Zeit steigt die Zahl der bekannten Übergangsmetall–Bor-Verbindungen stetig an. Aufgrund des elektrophilen Charakters des Bors blieben M–B-Bindungen für elektronenarme Übergangsmetalle der Gruppen 3 und 4 sowie der Lanthanoide und Actinoide bis vor kurzem unbekannt.^[6]

Seit den späten 1990er Jahren werden Übergangsmetall-Komplexe des Bors nach der Koordinationszahl am Bor-Zentrum und der Anzahl der Übergangsmetall–Bor-Bindungen klassifiziert. Demzufolge wird in Boran- (**I**), Boryl- (**II**) und Borylen-Komplexe (**III**, **IV**) unterteilt (Abbildung 1, oben). Die hohe Lewis-Azidität machte es ebenfalls möglich, Basen-stabilisierte Boryl- (**IIa**), Basen-stabilisierte, verbrückte Borylen- (**IIIa**) und Basen-stabilisierte, terminale Borylen-Komplexe (**IVa**) darzustellen (Abbildung 1, unten).

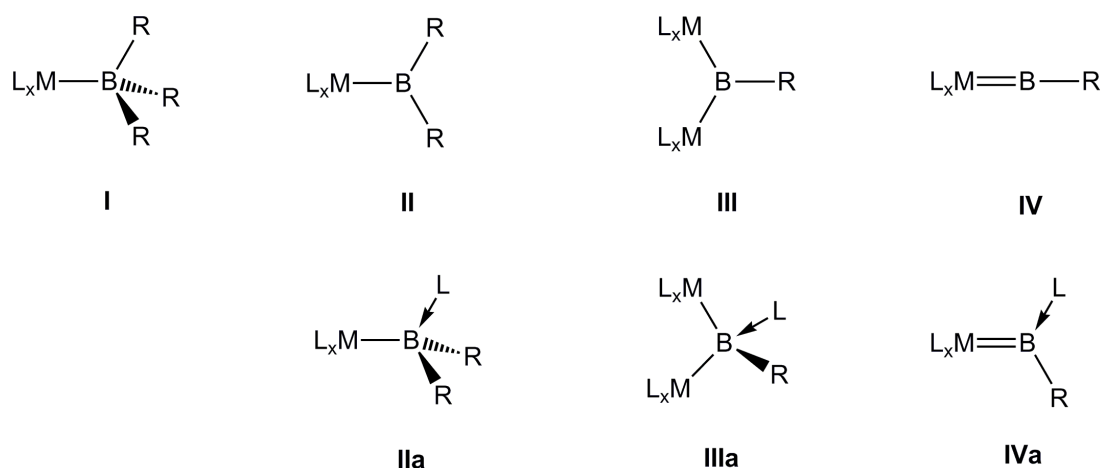


Abbildung 1: Koordinationsmodi der Übergangsmetall–Bor-Verbindungen: Boran- (**I**), Boryl- (**II**), verbrückte (**III**) und terminale (**IV**) Borylen-Komplexe sowie deren Lewis-Säure-Base-Addukte (**IIa–IVa**).

Boran-Komplexe (**I**) werden aufgrund ihrer Vierfachkoordination am Bor-Zentrum als Lewis-Säure-Base-Addukte der elektrophilen Borane BR₃ an basische Übergangsmetall-Fragmente

beschrieben. Die zahlenmäßig am besten untersuchte Substanzklasse ist die der Boryl-Komplexe (**II**), da diesen in der Literatur eine Schlüsselrolle im Bereich der metallkatalysierten Hydroborierung zugesprochen wird.^[7] Auch konnten Boryl-Komplexe erfolgreich in der Funktionalisierung gesättigter, organischer Verbindungen mittels C–H-Aktivierung eingesetzt werden.^[8-13] In Boryl-Komplexen ist die Boryl-Einheit $-BR_2$ elektronenpräzise über eine 2-Elektronen-2-Zentren-Bindung an ein Übergangsmetall gebunden. In Borylen-Komplexen hingegen trägt das zentrale Bor-Atom nur noch einen zusätzlichen Liganden und die Borylen-Einheit $-BR$ ist entweder verbrückend (**III**) zwischen zwei Übergangsmetall-Fragmenten (verbrückte Borylen-Komplexe) oder terminal (**IV**) durch nur einen Übergangsmetall-Komplex stabilisiert. Die Borylen-Einheit genießt aufgrund der nahen isoelektronischen Verwandtschaft des Fluor-Borylens $-BF$ mit dem Carbonyl-Liganden $-CO$ besondere Aufmerksamkeit.^[14]

I. Boran-Komplexe

Die im Jahre 1963 von D. Shriver *et al.* postulierten dativen M→B Bindungen in $[\text{Cp}_2\text{WH}_2(\text{BF}_3)]$ und $[(\text{Cp})_2\text{WH}_2\{\text{B}(t\text{Bu})\text{Cl}_2\}]$, welche als Produkte der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]^{[15]}$ mit BF_3 bzw. Alkylboranen erhalten wurden, konnten 30 Jahre später widerlegt werden. Anstelle der vermuteten Produkte wurden der ionische Komplex $[\text{Cp}_2\text{WH}_3][\text{BX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sowie nach Substitution des Protons am Cp-Ring die zwitterionische Verbindung $[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{WH}_3\{\text{B}(t\text{Bu})\text{Cl}_2\}]$ erhalten.^[16-18]

In den folgenden Jahren wurden einige weitere Übergangsmetall–Bor-Komplexe in der Literatur erwähnt, deren Zusammensetzung jedoch lediglich aus IR- und NMR-Daten abgeleitet wurde.^[19;20] Erst 1999 gelang A. F. Hill *et al.* die röntgenkristallographische Charakterisierung der Ruthenaboratran-Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ru}(\text{CO})\{\text{B}(\text{mt})_3\}]$ (**1**) ($\text{mt} = 2$ -Sulfanyl-1-methylimidazol) und somit die erste strukturelle Bestätigung einer dativen Metall–Bor-Wechselwirkung. **1** konnte aus der Reaktion von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Ru}(\text{CO})$ ($\text{CH}=\text{CHC}(\text{Ph}_2)\text{OH}$) mit $\text{Na}[\text{HB}(\text{mt})_3]$ in guten Ausbeuten isoliert werden (Abbildung 2).

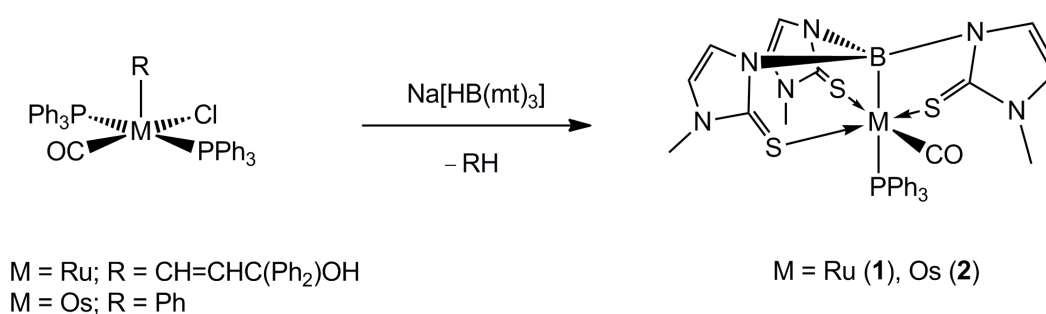


Abbildung 2: Synthese der Metalloboratrane **1** und **2**.

Die tetraedrische Koordination des Bor-Zentrums, die *trans*-Anordnung des PPh_3 -Liganden zum Bor sowie der $\text{Rh}-\text{B}$ -Abstand von $2.161(5) \text{ \AA}$ weisen auf eine $\text{Rh}-\text{B}$ -Wechselwirkung hin. Einige Jahre später gelang auch die Darstellung des Osmium-Analogons $[(\text{PPh}_3)\text{Os}\{\text{B}(\text{mt})_3\}(\text{CO})]$ (**2**).^[21]

Im weiteren Verlauf konnte die Familie der Boratran-Komplexe durch die Einführung neuer Proliganden mit verschiedenen Donor-Gruppen, ausgehend von z. B. Schwefel, Phosphor und Stickstoff, ausgeweitet werden. Neben den Metallen der Gruppe 8 (Fe , $\text{Ru}^{[22]}$, $\text{Os}^{[21]}$) konnten nun auch Komplexe der Gruppen 9 ($\text{Co}^{[23]}$, $\text{Rh}^{[24]}$, $\text{Ir}^{[25]}$), 10 ($\text{Ni}^{[26]}$, $\text{Pd}^{[26]}$, $\text{Pt}^{[27;28]}$) und 11

A Einleitung

(Cu^[26], Ag^[26], Au^[28]) Metalle zugänglich gemacht werden, welche alle eine oder mehrere, die M–B-Bindung stabilisierende, Schwefel, Stickstoff oder Phosphan-Einheiten aufweisen. Hierbei kommt der anvisierten unverbrückten M–B-Wechselwirkung der Goldkomplex von Bourissou *et al.* mit nur einer donierenden Einheit am nächsten (Abbildung 3).^[29]

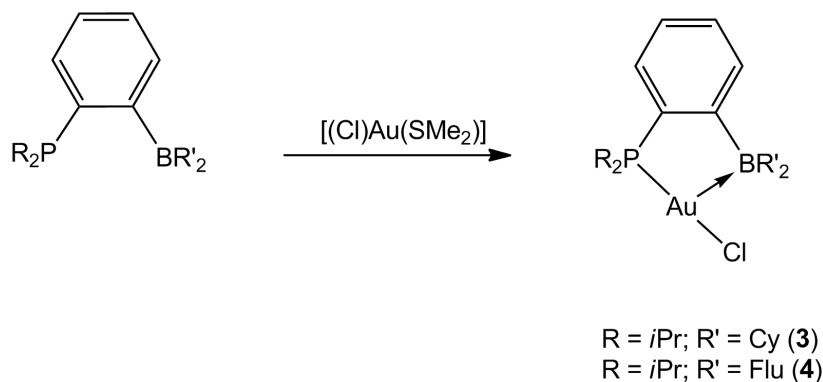


Abbildung 3: Synthese der Verbindungen **3** und **4**.

3 und **4** werden aus entsprechenden zweizähligen Phosphan–Boran-Liganden mit [(Cl)Au(SMe₂)] dargestellt und zeigen eine fast lineare P–Au–Cl-Einheit (170.18°) sowie einen Au–B-Abstand von 2.90 Å, welcher somit kürzer als die Summe der *Van-der-Waals*-Radien (3.7 Å) der Bindungspartner ist und auf eine Gold–Bor-Wechselwirkung hinweist.

Bezüglich der Bindungssituation in Boran-Komplexen herrscht heute der allgemeine Konsens, dass das Bor-Zentrum pyramidalisiert ist und drei Nicht-Metall-Substituenten trägt, die vom Metall wegzeigen. Hierbei hat das freie Boran keine weiteren Elektronen zur Verfügung und weist somit keine geeigneten Orbitale für eine π -Wechselwirkung auf. Wenn das bindende Elektronenpaar formal vom Metall stammt, kann also davon ausgegangen werden, dass die Metall–Bor-Bindung eine 2-Elektronen-2-Zentren-Bindung mit hauptsächlichem σ -Charakter darstellt.^[30;31]

II. Boryl-Komplexe

1. Darstellung und Reaktivität

Unter den literaturbekannten Übergangsmetall-Komplexen mit einem einzelnen Bor-Atom sind die Boryl-Komplexe die bei weitem am intensivsten untersuchte Gruppe. Als Darstellungsmethoden solcher Verbindungen bieten sich entweder die oxidative Addition einer B–H-, B–B- oder B–E-Bindung (E = Hauptgruppenelement) an ein niedervalentes Metall-Zentrum bzw. die Salzeliminierung zwischen anionischen Übergangsmetall-Komplexen und Halogenboranen bzw. Halogendiboranen(4) an.

Eine herausragende Rolle in dieser Strukturklasse spielt der Phenylen-1,2-dioxo- bzw. Catechol-Ligand (Cat). Eine Vielzahl solcher Catecholoboryl-Verbindungen wurde über die oxidative Addition einer B–B-Bindung eines geeigneten Diborans(4) an ein niedervalentes Metall-Zentrum erhalten. Exemplarisch kann dies an der Umsetzung des Wilkinson-Katalysators zum Bis(catecholoboryl)-Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Rh}(\text{BCat})_2]$ (**5**) gezeigt werden (Abbildung 4).^[321]

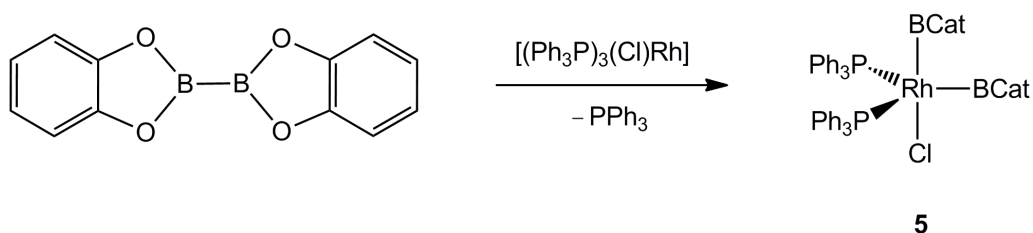


Abbildung 4: Darstellung des Bis(catecholoboryl)-Komplexes **5**.

Alternativ können ähnliche Verbindungen ohne PPh_3 -Abspaltung aus der Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\mu\text{-Cl})\text{Rh}]_2$ mit verschiedenen Diboranen(4) erhalten werden. Die oxidative Addition der B–H-Bindung wurde aufgrund ihrer Bedeutung im Rahmen der Übergangsmetall-vermittelten Hydroborierung besonders intensiv untersucht. Generell tritt eine solche Reaktivität zwischen Metallen in niedrigen Oxidationsstufen und Substraten mit leicht zugänglichen B–H-Bindungen wie HBR_2 , H_2BR und $\text{HB}(\text{RO})_2$ auf. Die Synthese einer solchen Boryl-Verbindung geht gewöhnlich mit der Freisetzung eines neutralen Liganden einher, häufig N_2 , H_2 oder Phosphan. Dies gilt auch für die Umsetzung von $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Rh}(\text{N}_2)]$ mit H-BCat , bei der sich der Catecholoboryl-Komplex

$[(iPr_3P)_2(Cl)(H)Rh(BCat)]$ (**6**) unter der Freisetzung eines Äquivalentes Stickstoff bildet (Abbildung 5).

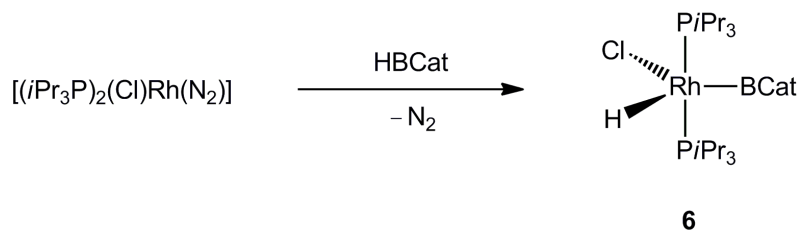


Abbildung 5: Synthese von **6**.

Analog zu den zuvor aufgeführten Reaktionen kann die oxidative Addition der B–X-Bindung (X = Hal) ebenfalls zu der Bildung von Boryl-Verbindungen führen, wie in der Reaktion von X–BCat (X = Cl, Br) mit $[(Ph_3P)Pt(\eta-C_2H_4)]$ und anschließender Isomerisierung zu *trans*- $[(Ph_3P)_2(X)Pt(BCat)]$ (X = Cl, Br) verdeutlicht wird.^[33;34]

Für Bor–Halogen-Komplexe bietet sich neben der oxidativen Addition ebenfalls die Möglichkeit der Salzeliminierung als Zugangsweg für die Knüpfung von M–B-Bindungen an. Hier zeigt sich, dass Aminohalogenborane ebenfalls geeignete Substrate zur Synthese von Boryl-Komplexen darstellen und auf diesem Weg eine Vielzahl an Aminohalogenboryl-Komplexen erhalten werden konnten. Werden die Cyclopentadienyl-Metallcarbonylate des Eisens bzw. des Rutheniums mit Me_2NBX_2 umgesetzt, können die entsprechenden asymmetrischen Halogenboryl-Komplexe **7–11** isoliert werden (Abbildung 6).^[35;36]

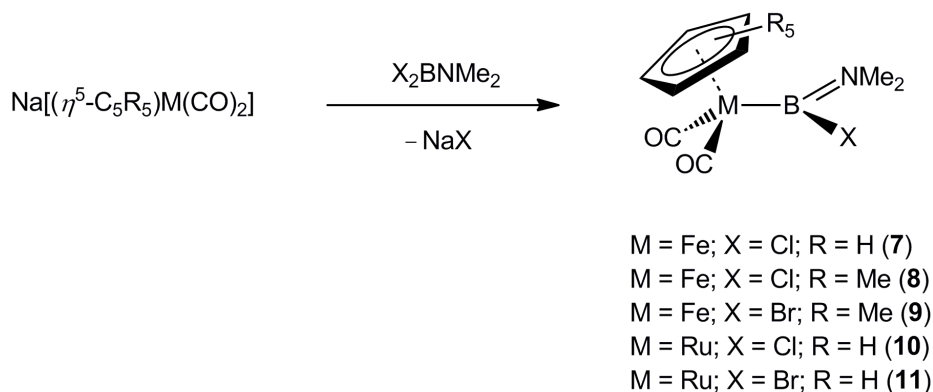


Abbildung 6: Darstellung der Aminohalogenboryl-Komplexe **7–11**.

In der π -Donor-Kapazität der Dimethylamino-Gruppe liegt vermutlich begründet, dass eine

nukleophile Substitution am zentralen Bor-Atom in keiner der Verbindungen **7–11** möglich ist.^[35] Unterstützt wird diese These durch die Befunde an Arylhalogenboryl-Komplexen wie z. B. $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\text{B}(\text{Br})\text{Mes}\}]$,^[37] welcher aus der Umsetzung von Br_2BMes mit $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]$ gewonnen wird. Solche Verbindungen zeigen eine vielfältige Substitutionschemie am zentralen Bor-Atom.^[38-41]

2. Spektroskopische und strukturelle Eigenschaften des Boryl-Liganden

Da Übergangsmetall–Boryl-Verbindungen eine Schlüsselrolle in katalytischen Reaktionen zugeschrieben wird,^[7-13] ist die Natur der M–B-Bindungen in diesen Komplexen intensiv untersucht worden. Zur Aufklärung der guten σ -Donor-Fähigkeit des Boryl-Liganden wurden zahlreiche Untersuchungen zur Bindungssituation in diesen Komplexen angestellt. Hierzu wurden sowohl DFT-Rechnungen, strukturelle Parameter (insbesondere M–B-Bindungsabstände) als auch CO-Schwingungsfrequenzen herangezogen, welche Auskunft über die Stärke der M–B-Bindung in den jeweiligen Komplexen geben sollten.^[42]

Es zeigt sich, dass die Schwingungsfrequenzen der π -Akzeptor-Liganden (z.B. CO, CS, NO oder CNR) eines Metall-Komplexes sehr sensibel auf zusätzliche Liganden reagieren. Wird in einem Polycarbonyl-Komplex ein Carbonyl-Ligand durch einen besseren σ -Donor-, aber schlechteren π -Akzeptor-Liganden ersetzt, resultiert daraus eine Blauverschiebung der Schwingungsfrequenzen der restlichen Carbonyl-Liganden.^[43] Dagegen sprechen zu höheren Wellenzahlen verschobene Resonanzen für eine Zunahme der CO-Bindungsordnung, für ein acideres Metall-Zentrum und somit für eine höhere M–B-Bindungsordnung.

Es ist allgemein anerkannt, dass die M–B-Bindung, welche bezüglich der M–C-Bindung gegensätzlich polarisiert ist, aus zwei Bindungsanteilen aufgebaut ist: i) eine Ligand-Metall- σ -Hinbindung (Abbildung 7a) und ii) eine Metall(d)-Ligand(p)-Rückbindung (Abbildung 7b).^[10] In einigen Diskussionen wird darüber hinaus ein Metall(d)-Boryl(p π)-Rückbindungsanteil diskutiert.^[42;44-54] Es herrscht Einigkeit darüber, dass die π -Komponente der M–Boryl-Bindung im Vergleich zum σ -Anteil relativ schwach ist, was mit der hohen energetischen Lage des freien, Bor-zentrierten p_z -Orbitals begründet wird. Die Art der Liganden am zentralen Bor-Atom beeinflussen ebenfalls den π -Anteil der M–B-Bindung. So wird dieser beispielweise von starken π -Donoren geschwächt (Abbildung 7c).^[10] Desweiteren

konnten Rechnungen zeigen, dass die Rotationsbarriere um die Fe–B-Bindung in Eisenboryl-Komplexen so gering ist, dass man von annähernd freier Drehbarkeit sprechen kann.^[42] Der elektropositive Charakter des Bor-Atoms, welcher die gute σ -Donor-Fähigkeit des Boryl-Liganden bedingt, begründet ebenfalls den starken *trans*-Effekt, den dieser Ligand auf konkurrierende Liganden ausübt.

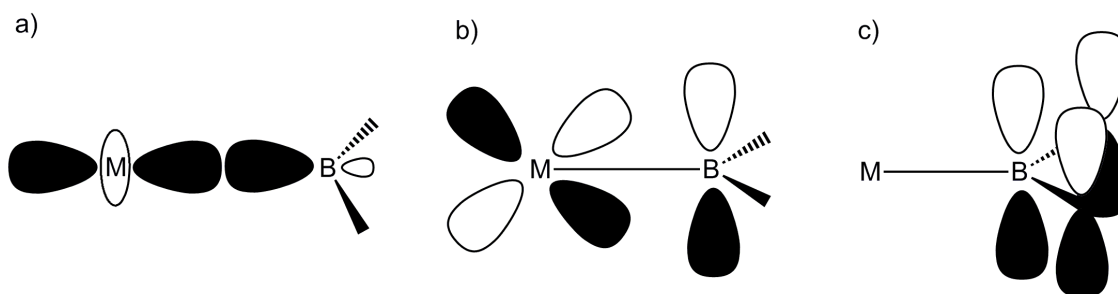


Abbildung 7: Darstellung der verschiedenen Bindungsanteile der Metall–Boryl-Bindung.

Diese Erkenntnis wurde sowohl präparativ^[55-58] als auch theoretisch^[59;60] intensiv überprüft. Dabei ergab sich, dass die stark σ -donierenden Boryl-Liganden einen sehr starken *trans*-Effekt ausüben. Hierbei zeigt das Hybridorbital, welches die σ -Bindung mit dem Metall ausbildet, einen hohen p-Charakter. Das σ -bindende Hybridorbital zum Metall wird von den Substituenten am Bor-Atom beeinflusst, wodurch dieser Einfluß auf den *trans*-Effekt des Boryl-Liganden nehmen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Boryl-Liganden mit höherem p-Charakter im σ -bindenden Hybridorbital die besseren σ -Donoren sind und die längeren M–B-Bindungen aufzeigen.^[10]

3. Anwendung

Die Bedeutung später Übergangsmetalle in Metall-vermittelten Borylierungsreaktionen hat die Erforschung der daran beteiligten Boryl-Spezies beflügelt. Hier wird, nicht zuletzt wegen der Bedeutung der Suzuki-Kupplung für die organische Synthese, den Gruppe 10 Metallen besondere Aufmerksamkeit zuteil. Bei letztgenannter Reaktion handelt es sich um eine sehr wertvolle Methode zur C–C-Bindungsknüpfung, die über eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Organoboraten mit organischen Elektrophilen verläuft.^[61;62] Ebenfalls fällt den Gruppe 10 Metallen eine herausragende Rolle in der Borylierung von ungesättigten organischen Verbindungen zu.^[34;63-81]

Verschiedene Untersuchungen an Nickel-katalysierten Borylierungen organischer Substrate legen ebenfalls die Beteiligung von Übergangsmetall-Boryl-Spezies nahe.^[77;79;82;83] Die Nickel-Catecholoboryl-Verbindung $[(\text{PNP})\text{Ni}(\text{BCat})]$ (**12**) ($\text{PNP} = 5\text{-N}[2\text{-P}(\text{iPr})_2\text{-4-methylphenyl}]_2$) konnte sogar strukturell untersucht werden und stellt den ersten strukturell untersuchten Ni(II)-Boryl-Komplex dar (Abbildung 8, links).^[84]

Generell ist Nickel als „kostengünstige Alternative“ zu seinen schwereren Homologen interessant. **12** eignet sich eine BCat-Einheit auf Brombenzol zu übertragen, wobei PhBCat und $[(\text{PNP})(\text{Br})\text{Ni}]$ entstehen. Unter Zugabe von $\text{Na}[\text{BH}_4]$ kann dann der anfängliche Ni(II)-Komplex $[(\text{PNP})(\text{H})\text{Ni}]$ wieder zurückgewonnen werden (Abbildung 8, rechts).^[84]

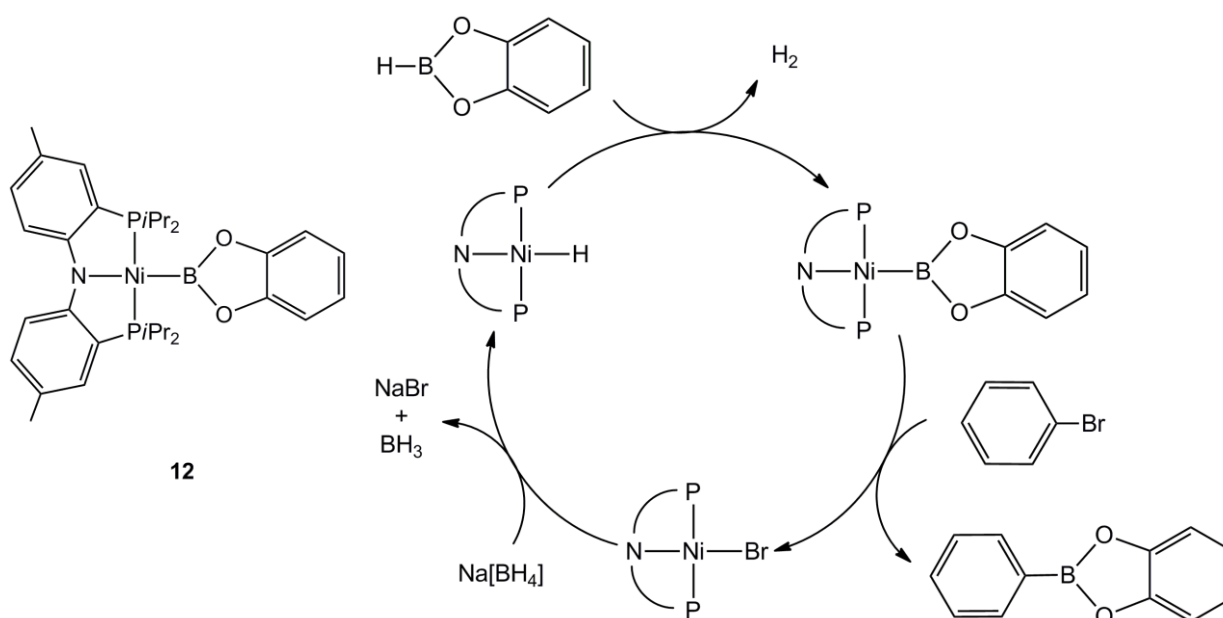


Abbildung 8: Links: Ni(II)-Boryl-Komplex **12**; Rechts: Borylierung von Brombenzol mit Hilfe von **12**.

Boryl-Verbindungen von Metallen der Gruppe 11 zeigen ebenfalls katalytische Aktivität, wie der im Jahre 2005 isolierte Cu(I)-Komplex $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{BPin})]$ (**13**) (NHC = *N*-heterocyclisches Carben) verdeutlicht, welcher in Anwesenheit von Bis(pinakolato)diboran(4) CO_2 zu CO reduziert (Abbildung 9). **13** selbst wird aus Bis(pinakolato)diboran(4) und $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{OtBu})]$ dargestellt.^[85]

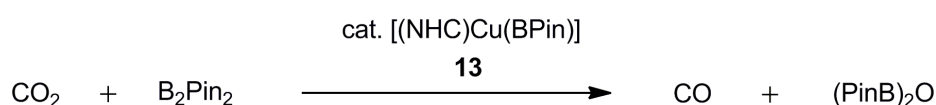


Abbildung 9: Reduktion von CO_2 zu CO in Anwesenheit katalytischer Mengen **13**.

III. Borylen-Komplexe

Der Gruppe der Borylen-Komplexe kommt aufgrund der nahen elektronischen Verwandtschaft des BF-Liganden zu CO und N₂ besondere Aufmerksamkeit zu. Im Gegensatz zu CO und N₂, welche unter Normalbedingungen stabile Moleküle sind, kann auf die Existenz von freiem BF und anderen Borylen-Spezies nur durch Abfangreaktionen geschlossen werden.^[86-90] Im Jahre 1995 bzw. 1998 gelang erstmals die Stabilisierung eines :BR-Fragments im verbrückenden^[91] bzw. terminalen^[92;93] Modus in der Liganden-Sphäre eines Übergangsmetalls. Schon früh konnten theoretische Untersuchungen der Grenzorbitale zeigen, dass bei energetisch relativ ähnlichen LUMOs, freie Borylen-Spezies wie :BF und :BNR₂ im Vergleich zu den isoelektronischen Molekülen N₂ und CO relativ hochliegende HOMOs aufweisen (Abbildung 10).^[94]

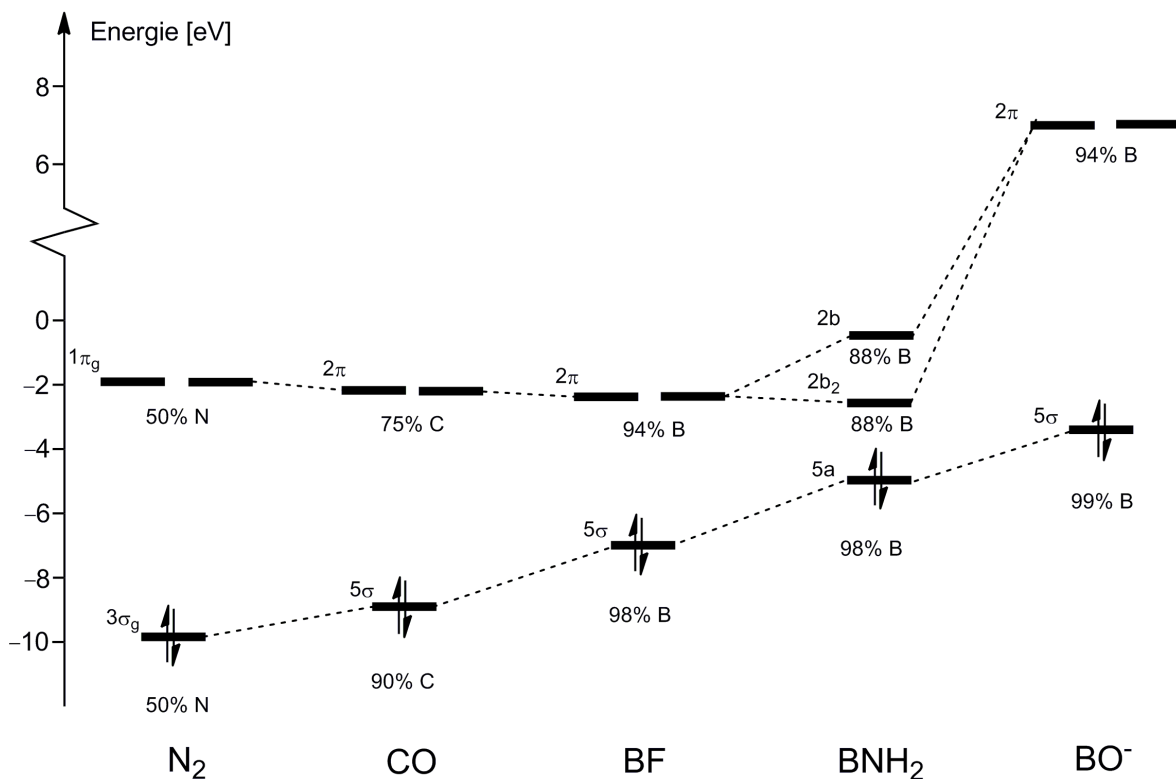


Abbildung 10: Valenzorbitalenergien (in eV) von N₂, CO, BF, BNH₂ und BO⁻. Der prozentuale Charakter des elektropositiveren Bindungspartners in jedem Orbital ist ebenfalls angegeben.

Bezüglich einer Bindung zum Übergangsmetall bedeutet dies, dass der BF-Ligand aufgrund des hochliegenden HOMOs sowie der hohen Lokalisierung der Elektronendichte am Bor-Zentrum verglichen mit N₂ und CO der bessere σ-Ligand sein sollte. Das energetisch

annähernd konstant liegende LUMO weist auf ähnliche π -Akzeptor-Fähigkeiten der drei zweiatomigen Moleküle hin. Der BO^- -Ligand dagegen besitzt wegen des sehr hochliegenden LUMOs kaum π -Akzeptor-, aber jedoch aufgrund des energetisch angehobenen HOMOs eine sehr starke σ -Donor-Fähigkeit. Trotz der hohen thermodynamischen Stabilität, welche für den BF-Liganden und die entsprechenden Komplexe theoretisch vorhergesagt wurde, führt die hohe Polarität der Bindung, bedingt durch die großen Differenzen der Elektronegativitäten der Bindungspartner, zu einer kinetischen Labilität des Liganden. Diese erschwert die praktische Handhabung dieser Spezies.^[95] Die kinetische Labilität des BF-Liganden, welche sich auch in einem kleinen HOMO-LUMO-Abstand widerspiegelt, beträgt für BF nur 4.6 eV (CO: 7.0 eV; N_2 : 8.0 eV).^[96] Eine Abschirmung des reaktiven Bor-Zentrums durch sterisch anspruchsvolle Amino-Gruppen (BNR_2) oder die verbrückende Koordination des BX-Liganden zwischen zwei Metall-Zentren wurden als potentielle Lösungen vorgeschlagen und konnten synthetisch bereits realisiert werden.^[14;96-100] Nach der Darstellung von verbrückten Chlor- und Bromborylen-Komplexen^[101] gelang kürzlich zudem erstmals die Stabilisierung eines BF-Liganden im verbrückenden Modus zwischen zwei Metall-Zentren.^[102]

IV. Terminale Borylen-Komplexe

1. Darstellung

Im Jahre 1998 konnten diese hochreaktiven Moleküle erstmals durch die Koordination an ein Übergangsmetall stabilisiert werden. A. H. Cowley *et al.* gelang die Darstellung des Borylen-Komplexes $[\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}(\text{BCp}^*)]$ (**14**)^[93] sowie kurze Zeit später der analogen Verbindung $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCp}^*)]$ (**15**)^[103] über Salzeliminierung bzw. Halogenid-Abstraktion (Abbildung 11). In diesen ungewöhnlichen Eisen-Komplexen ist die Bor-Einheit in einem η^5 -Koordinationsmodus mit einem Cp^* -Fragment verbunden. Obwohl die Fe–B-Bindungsabstände von **14** (2.010(3) Å) und **15** (1.977(3) Å) vergleichbar sind mit Bindungsabständen in anderen Eisen-Borylen-Komplexen, befinden sich die stark Hochfeldverschobenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen (**14**: $\delta = -35.3$ ppm und **15**: $\delta = -37.9$ ppm) eher im Bereich für hypervalente Bor-Kerne. Ebenfalls sprechen durchgeführte NBO-Rechnungen gegen die Klassifizierung von **14** und **15** als Borylen-Komplexe, da ihre Fe–B-Bindungen keinen Mehrfachbindungscharakter aufweisen.

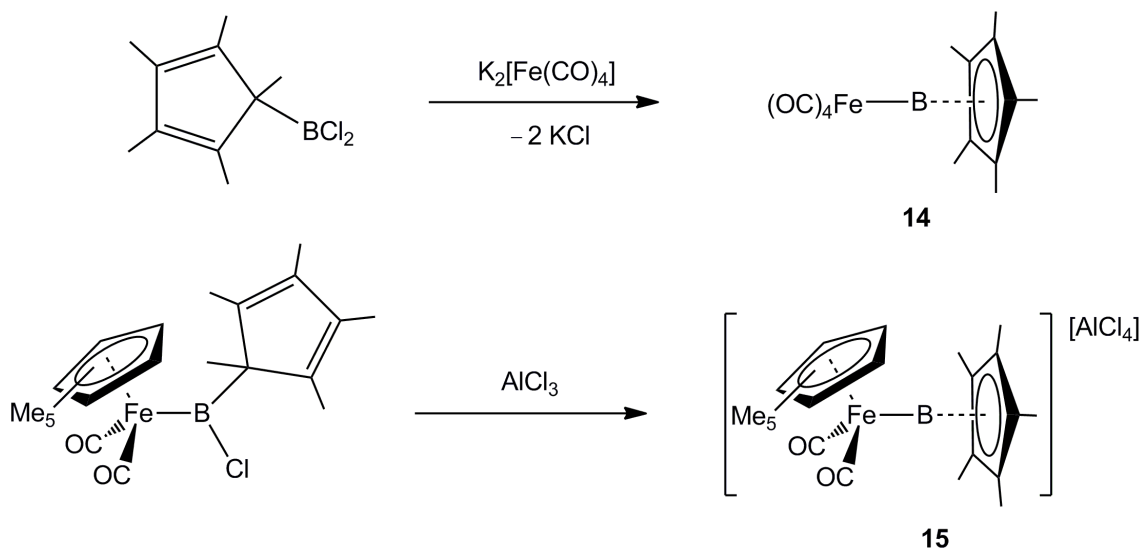


Abbildung 11: Darstellung der Cp^* -koordinierten Eisen-Boryl-Komplexe **14** und **15**.

Annähernd zeitgleich führte der Synthesansatz der doppelten Salzeliminierung von H. Braunschweig *et al.* zur Darstellung terminaler Aminoborylen-Komplexe der Gruppe 6

Metalle $[\{M(\text{CO})_5\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ($M = \text{Cr}$ (**16**)^[92], $M = \text{Mo}$ (**17**)^[104] und $M = \text{W}$ (**18**)^[92]) aus einem Dihalogenaminoboran und dem jeweiligen Metallcarbonylaten (Abbildung 12). Alle drei Verbindungen zeigen eine erstaunliche thermische Stabilität und weisen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen im Bereich von $\delta = 90$ ppm auf ($\delta = 92.3$ (**16**), 89.7 (**17**) und 86.6 ppm (**18**)).

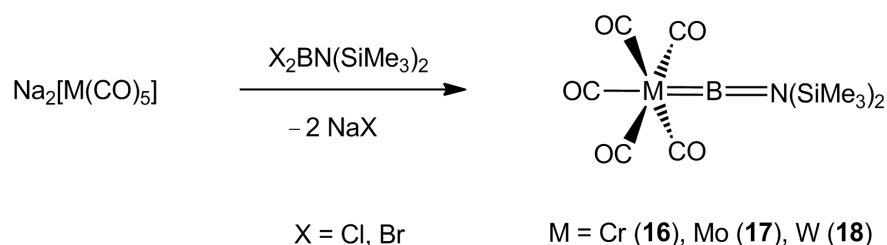


Abbildung 12: Synthese der terminalen Aminoborylen-Komplexe **16**, **17** und **18**.

Die Bedeutung des Elektronen-schiebenden Amino-Substituenten am Bor für die Stabilität der Verbindungen **16–18** kann an folgendem Produkt verdeutlicht werden: eine Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3$ mit $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ führt ebenfalls unter zweifacher Salzeliminierung zur Bildung einer terminalen Borylen-Spezies $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{B}-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**19**).^[105] Dieses Hypersilyl-Derivat **19** zeigt jedoch ein stark Tieffeld-verschobenes $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ($\delta = 204.3$ ppm) und eine verminderte Stabilität verglichen mit den Aminoborylen-Verbindungen **16–18**. Beides sind gute Hinweise auf eine deutlich verringerte elektronische Stabilisierung des Bor-Zentrums in **19** aufgrund eines weniger stark Elektronen-schiebenden Substituenten.

Ein ganz anderer synthetischer Ansatz führte zur Synthese der ersten terminalen Borylen-Verbindung ohne CO-Liganden am Metall-Zentrum. Ausgehend vom reaktiven Ru(II)-Komplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{H})\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2)]$ mit einem *side-on*-koordinierten H_2 -Molekül kann durch Zugabe von MesBH_2 und unter Abspaltung von H_2 im Vakuum der terminale Borylen-Komplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{H})\text{Ru}(\text{BMes})]$ (**20**)^[106] generiert werden (Abbildung 13). Das Produkt zeigt ein $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 106.0$ ppm. Als Zwischenstufe wird eine Bis- σ -Boran-Struktur vermutet, welche später durch eine Röntgenspektroskopieanalyse bestätigt werden konnte.

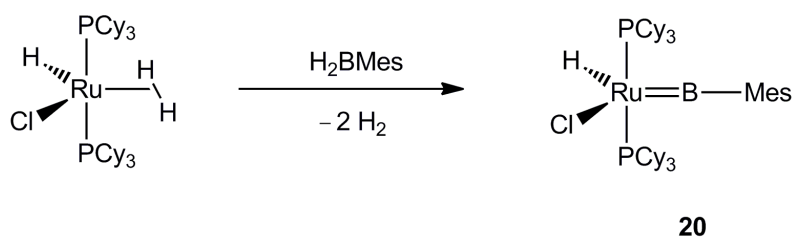


Abbildung 13: Darstellung des terminalen Ruthenium-Borylen-Komplexes **20**.

Besonders bemerkenswert ist, dass unter H_2 -Druckatmosphäre Reversibilität der Reaktion zu MesBH_2 und $[(\text{C}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{H})\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2)]$ beobachtet werden kann.

Strukturell ähnliche, kationische Eisen-Borylen-Komplexe sind aus Halogenboryl-Verbindungen durch Halogenidabstraktion zugänglich. S. Aldridge *et al.* Veröffentlichte 2003 die Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BMes})][\text{BAr}^f_4](\mathbf{21})^{[107]}$ (Abbildung 14) sowie später weiterer linearer Eisen-Borylen-Verbindungen des Typs $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{B}=\text{NL}_2)][\text{BAr}^f_4]$ (**22**: $\text{R} = \text{L} = \text{Me}^{[108]}$; **23**: $\text{R} = \text{H}$, $\text{L} = \text{Cy}^{[109]}$; **24**: $\text{R} = \text{H}$, $\text{L} = i\text{Pr}^{[110]}$), welche alle durch die Umsetzung der entsprechenden Halogenboryl-Verbindungen mit $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ erhalten werden konnten. Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen von **22–24** befinden sich in einem engen Bereich zwischen $\delta = 88\text{--}94$ ppm, während das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal für **21** Hochfeld-verschoben bei $\delta = 145.0$ ppm zu finden ist. DFT-Rechnungen weisen der Fe–B-Bindung in diesen Komplexen einen signifikanten Doppelbindungscharakter zu, weshalb **21–24** als „echte“ kationische Borylen-Vertreter beschrieben werden können. ^[107-109]

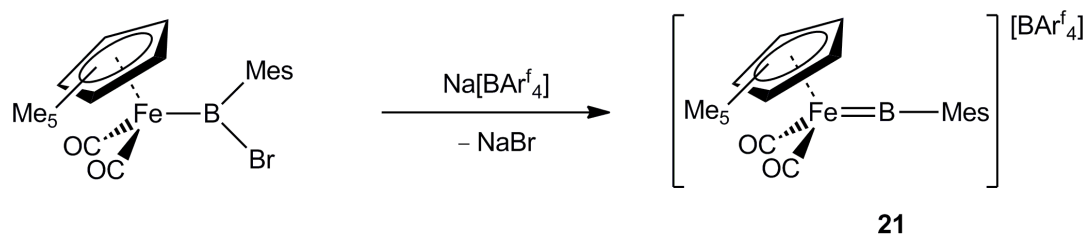


Abbildung 14: Synthese des ersten kationischen, terminalen Borylen-Komplexes **21**.

Ersetzt man an einem analogen Boryl-System die Carbonyl-Liganden am Eisen-Zentrum durch weniger π -acide Phosphan-Liganden und erhöht somit die Nucleophilie des Metall-Zentrums, wie beispielsweise im Aminohalogenboryl-Komplex $[\{\text{CpFe}(\text{PR}_3)_2\}\{\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2\}]$

(**25**: $\text{PR}_3 = \frac{1}{2} \text{ dmpe}$, **26**: PPhMe_2), so findet eine spontane Halogenidabstraktion statt und es bildet sich ohne weitere Zugabe von Abstraktionsreagenzien der kationische Borylen-Komplex $[\{\text{CpFe}(\text{PR}_3)_2\}(\text{B}=\text{NMe}_2)][\text{Cl}]$ (**27**).^[111]

Die Halogenidabstraktion erweist sich auch als nützliches Werkzeug zur Darstellung kationischer Borylen-Komplexe der Gruppe 10 Metalle. Besitzt das Bor-Zentrum neben dem Halogenid einen sterisch anspruchsvollen Liganden wie in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{Pt}\{\text{B}(\text{Br})\text{Mes}\}]$, so führt die Abstraktion des Halogenids durch Zugabe von $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ zur Ausbildung des kationischen Komplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{Pt}(\text{BMes})][\text{BAr}^f_4]$ (**28**) (Abbildung 15).^[112]

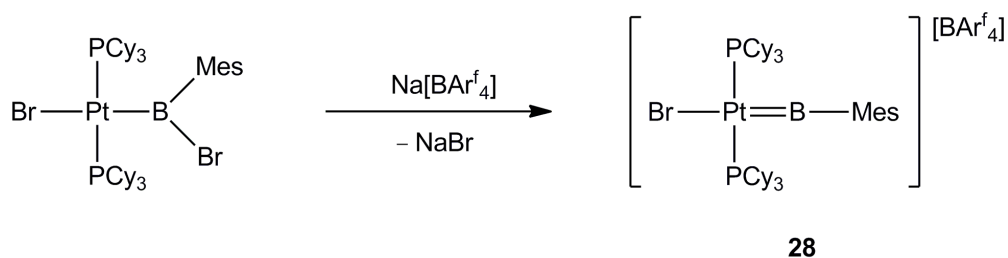


Abbildung 15: Synthese des kationischen Borylen-Komplexes **28**.

Ist der Ligand am Bor-Zentrum jedoch sterisch weniger anspruchsvoll, so wird lediglich das Platin-gebundene Bromid abstrahiert und es erfolgt die Bildung eines kationischen T-förmigen Platin-Boryl-Komplexes.^[55;113]

2. Reaktivität

Terminale Borylen-Verbindungen zeigen bisher eine Reihe interessanter Reaktivitäten. Aminoborylen-Komplexe $[\{\text{M}(\text{CO})_5\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**16–18**) haben sich als nützliche Borylen-Quellen erwiesen. So ist eine Übertragung des Aminoborylen-Liganden $:\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ auf weitere Übergangsmetall-Fragmente möglich, wodurch ein neuartiger Zugang zu bisher unbekannt terminalen, homodinuklearen und heterodinuklearen-verbrückten Borylen-Verbindungen erhalten wird.

So gelingt es beispielsweise die Borylen-Einheit des Aminoborylen-Komplexes **18** unter photolytischen Bedingungen auf den Kobalt-Halbsandwichkomplex $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ zu transferieren und den heterodinuklearen, verbrückten Borylen-Komplex $[\{\text{CpCo}(\text{CO})\}\{\mu\text{-B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (**29**) zu generieren. **29** spaltet nach 14 Stunden in THF $[\text{W}(\text{CO})_6]$ ab und lagert sich zum terminalen Aminoborylen

$[\{\text{CpCo}(\text{CO})\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**30**) um (Abbildung 16). **30** zeigt sich in Lösung jedoch wenig stabil, so dass nach ca. einem Monat der homodinuklear-verbrückte Borylen-Komplex $[\{\text{CpCo}(\text{CO})\}_2\{\mu\text{-B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**31**) isoliert werden kann. Da **30** jedoch lediglich in Ausbeuten von 30% erhalten wird, kann von einer nicht-stöchiometrischen Reaktion ausgegangen werden.^[114]

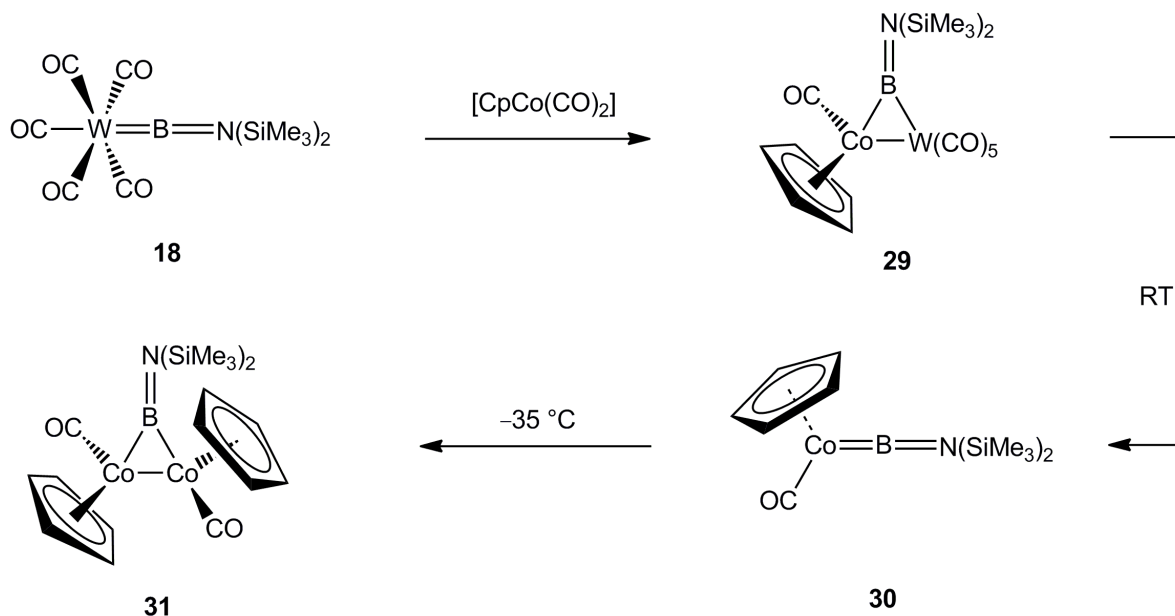


Abbildung 16: Synthese verschiedener Bor-haltiger Kobalt-Komplexe **29–31**.

Dass die Borylen-Einheit nicht nur auf Übergangsmetall-Komplexe übergehen kann, zeigt die Umsetzung der Aminoborylen-Komplexe **16** und **18** mit verschiedenen Alkinen unter Bestrahlung. Als Reaktionsprodukte können die entsprechenden Borirene **32–34** isoliert werden (Abbildung 17). Borirene sind isoelektronisch zum Cyclopropenylium-Kation und somit die kleinsten Boracyclen mit einer aromatischen 2π -Elektronen-Stabilisierung. Werden Diine eingesetzt, so gelingt die Darstellung entsprechender Diboriren-Verbindungen.^[115]

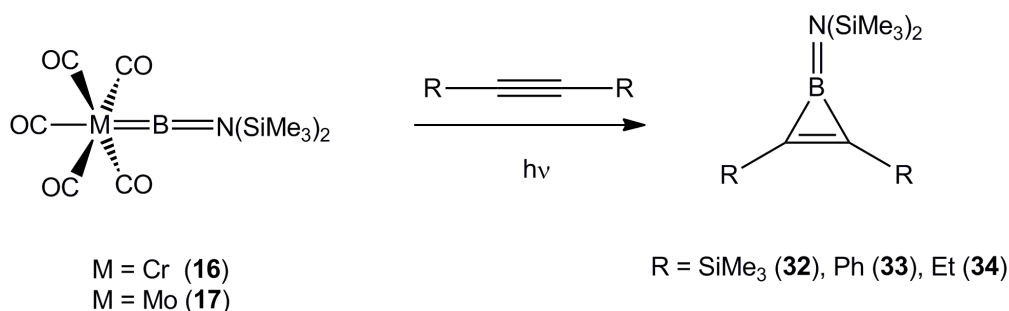


Abbildung 17: Darstellung der Boriren-Verbindungen **32–34** via Borylenttransfer.

Einen starken *trans*-Einfluss des Borylen-Liganden legt folgende Beobachtung nahe: Werden die Aminoborylen-Komplexe **16–18** in Anwesenheit von PCy_3 bestrahlt, so lassen sich in allen Fällen Verbindungen der Zusammensetzung $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{M}(\text{CO})_4\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**35**), $\text{M} = \text{Mo}$ (**36**), $\text{M} = \text{W}$ (**37**)) erhalten, in welchen der Borylen-Ligand *trans*-ständig zum Phosphan-Liganden an das Metall-Zentrum koordiniert ist.^[104]

Gegenüber Übergangsmetall-haltigen Lewis-Basen zeigen Aminoborylen-Komplexe ebenfalls eine sehr interessante Reaktivität. Die Zugabe der niedervalenten Palladium(0)-Verbindung $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ zu den Aminoborylenen **16–18** führt in allen Fällen zur Bildung der $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$ -Addukte $[\{\text{M}(\text{CO})_4\}(\mu\text{-B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-CO})\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**38**), $\text{M} = \text{Mo}$ (**39**), $\text{M} = \text{W}$ (**40**)) (Abbildung 18).

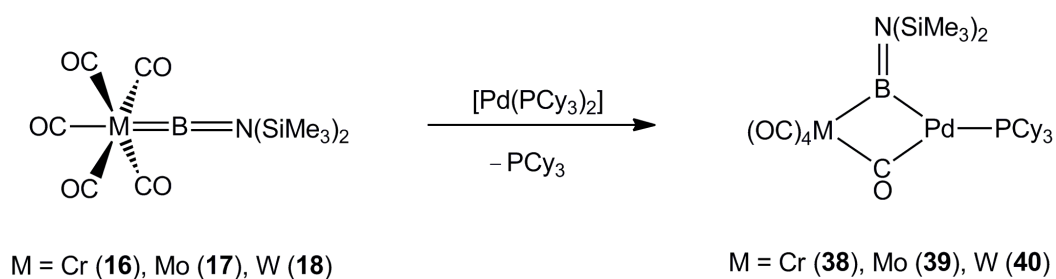


Abbildung 18: Darstellung der Metallbasen-stabilisierten Aminoborylen-Komplexe **38–40**.

Auch kationische Eisen-Borylen-Komplexe reagieren mit verschiedenen C-, N- und O-Nukleophilen zu einer Reihe von Basen-Addukten. Eine solche Reaktivität wurde für neutrale und demnach nukleophilere Borylene noch nicht beobachtet. Beispielsweise reagiert der kationische Komplex $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}(\text{B}=\text{NCy}_2)][\text{BAr}_4^f]$ (**23**) mit 4-Picolin oder THF zu den

entsprechenden Addukten **41** und **42** (Abbildung 19). Im Fall der schwächeren Base THF ist die Addukt-Bildung sogar reversibel. Die Reaktion geht einher mit einem Abknicken der M–B–N-Einheit aus der Linearität sowie einem deutlichen Hochfeld-Shift des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals im Vergleich zur Ausgangs-Verbindung.^[116]

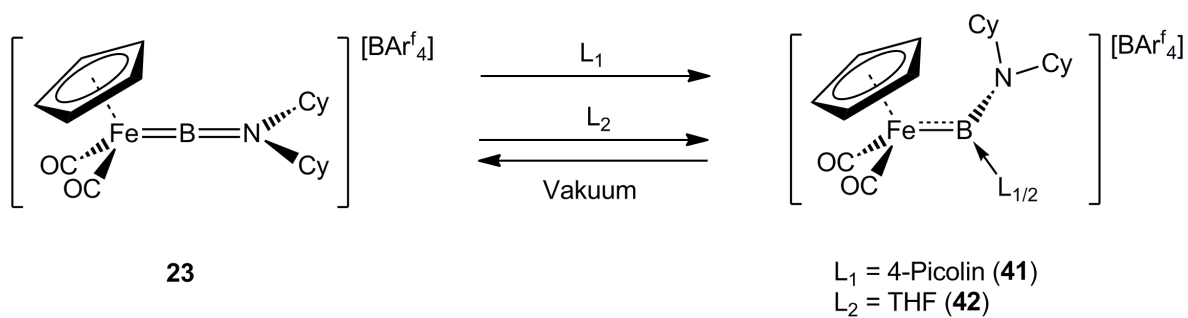


Abbildung 19: Darstellung der kationischen, Basen-stabilisierten Eisen-Borylen-Verbindungen **41** und **42**.

V. Verbrückte Borylen-Komplexe

Die Synthesewege zu verbrückten Borylen-Komplexen sind ebenfalls vielfältig. Im Jahre 1995 konnte der erste verbrückte, homodinukleare Borylen-Komplex mit eindeutigem Borylen-Charakter $[\{\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B}=\text{NMe}_2)]$ (**43**) aus zwei Äquivalenten $\text{K}[\text{Cp}^*(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ bzw. $\text{K}[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiPhMe}_2)]$ und einem Äquivalent Diboran(4) dargestellt und vollständig charakterisiert werden (Abbildung 20).^[91]

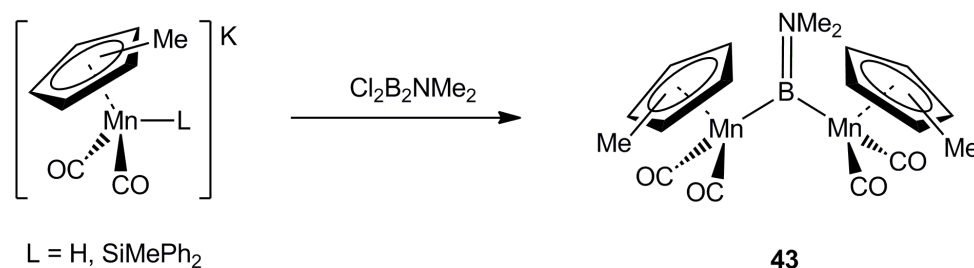


Abbildung 20: Darstellung von **43**.

Einige Jahre darauf gelang dann die zweistufige Synthese zweier weiterer verbrückter Borylen-Komplexe von Gruppe 8 Metallen $[\{\text{RM}(\text{CO})\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-B}=\text{NMe}_2)]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{R} = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) aus X_2BNMe_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und den entsprechenden Metallcarbonylaten.^[117] Der Vorteil dieses Synthesewegs ist, dass auf das sehr reaktive Diboran(4) verzichtet werden kann. Die Dimethylamino-Gruppe erschwerte jedoch eine weitere Funktionalisierung am zentralen Bor, sodass nach weiteren Zugangsmöglichkeiten zu leichter funktionalisierbaren, verbrückten Borylen-Komplexen gesucht wurde.

Die erste Darstellung eines solchen verbrückten Halogenborylen-Komplexes gelang aus dem homodinuklear-verbrückten Aminoborylen-Komplex **43**, der mit einem Überschuss HCl zum verbrückten Chlorborylen-Komplex $[\{\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**44**) umgesetzt werden konnte.^[118] Im Gegensatz zu homodinuklear-verbrückten Borylen-Komplexen, welche vornehmlich über Salzeliminierung dargestellt werden, bedient man sich zur Darstellung heterodinuklear-verbrückter Borylen-Komplexe der oxidativen Addition einer B-Br-Bindung. Die Umsetzung der Halogenboryl-Komplexe $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\text{B}(\text{Br})\text{R}\}]$ ($\text{R} = \text{Br}$ (**45**), $\text{R} = \text{Fc}$ (**46**)) mit der niedervalenten Pd(0)-Spezies $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ führt unter oxidativer Addition der B-Br-Bindung zu den heterodinuklear-verbrückten Komplexen $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BR})\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\text{Br}\}]$ ^[119] ($\text{R} = \text{Br}$ (**47**), $\text{R} = \text{Fc}$ (**48**)) (Abbildung 21).

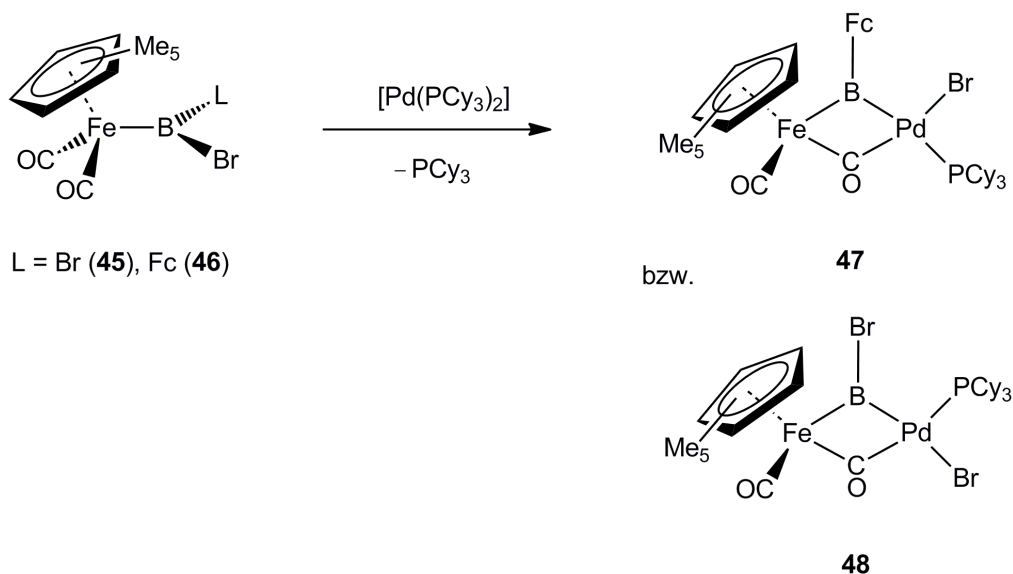


Abbildung 21: Darstellung der heterodinuklearen Komplexe **47** und **48**.

Beide Produkte zeigen einen verbrückenden Carbonyl- und Borylen-Liganden, unterscheiden sich jedoch in der Anordnung der Liganden um das Pd-Zentrum. Es wird vermutet, dass **47** das thermodynamisch begünstigte Produkt mit einer *trans*-Anordnung der beiden sterisch anspruchsvolleren Liganden (PCy₃ und Ferrocenyl) ist. **48** stellt dagegen das kinetisch kontrollierte Produkt der oxidativen Addition mit einer *trans*-Anordnung des Boryl- zum Bromid-Liganden dar. Dementsprechend zeigen beide Produkte auch relativ unterschiedliche ¹¹B{¹H}-NMR-Signale bei $\delta = 118$ (**47**) und 136 ppm (**48**).

T. P. Fehlner und A. R. Rheingold gelang schon im Jahre 1988 die Darstellung des ersten trinuklearen Borylen-Komplexes [Cp₃(μ^3 -PPh₂)Co₃(μ^3 -BPh)] (**49**) (Abbildung 22).^[120] **49** konnte aus dem mononuklearen Precursor [Cp₃(PPh₃)₂Co] und BH₃·THF unter Wanderung einer Phenylgruppe zum Bor-Zentrum und H₂-Freisetzung dargestellt werden.

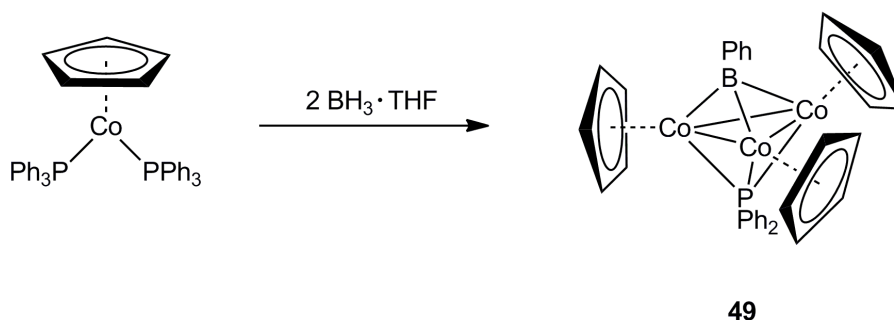


Abbildung 22: Darstellung des homotrिनuklearen Borylen-Komplexes **49**.

VI. Borido-Komplexe

Die erste Synthese eines Borido-Komplexes, d.h. einer Verbindung, in welcher das zentrale Bor-Atom lediglich von zwei Metall-Zentren koordiniert wird, gelang im Jahre 2005 (Abbildung 23).

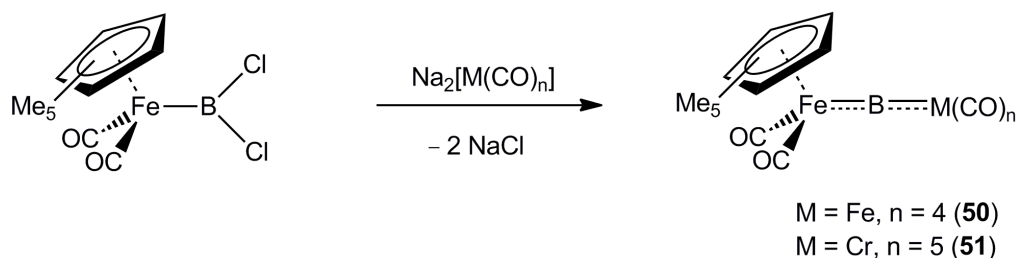


Abbildung 23: Darstellung der ersten Borido-Komplexe **50** und **51**.

$[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{M}(\text{CO})_n\}]$ (**50**: $M = \text{Fe}$, $n = 4$; **51**: $M = \text{Cr}$, $n = 5$) konnte über eine doppelte Salzeliminierung aus dem Dichlorboryl-Komplex $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]$ und einem Äquivalent $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_n]$ ($M = \text{Fe}$, $n = 4$; $M = \text{Cr}$, $n = 5$) bei tiefen Temperaturen dargestellt werden. Beide Komplexe zeigen die für diese Klasse charakteristischen, extrem Tieffeld-verschobenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale ($\delta = 190.9$ (**50**), 204.6 ppm (**51**)) sowie eine lineare M–B–M-Anordnung in der Struktur des Festkörpers.

Wie schon für kationische Aminoborylen-Komplexe gezeigt, kann die Abstraktion eines Halogenid-Liganden am zentralen Bor-Atom auch zur Synthese linearer M–B–M-Systeme eingesetzt werden.^[107-110] So lassen sich die kationischen Borido-Verbindungen $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-B})][\text{BAr}^f_4]$ (**52**) und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-B})[\text{BAr}^f_4]$ (**53**) aus den jeweiligen verbrückten Borylen-Komplexen unter Zugabe von $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ erzeugen (Abbildung 24).^[121] Beide Verbindungen weisen deutlich Tieffeld-verschobene $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale auf, wobei der Eisen-Komplex **53** mit $\delta = 193.7$ ppm eine geringere chemische Verschiebung als der Mangan-Komplex **52** ($\delta = 224.9$ ppm) zeigt.

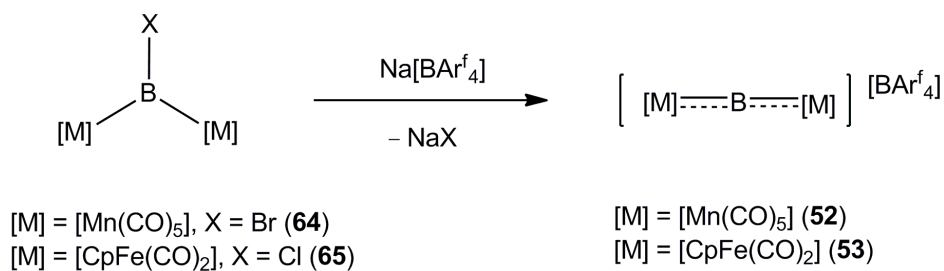


Abbildung 24: Darstellung der kationischen Borylen-Komplexe **52** und **53**.

Die Reduktion der Bor–Halogen-Bindung kann ebenfalls eingesetzt werden um lineare M–B–M-Systeme zu generieren. So führt die Reduktion des verbrückten Borylen-Komplexes $[\{\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**44**) mit Lithiumpulver in DME zur Bildung des Boryl-Anions $[\{\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B})][\text{Li}(\text{DME})_3]$ (**54**, Abbildung 25).^[122]

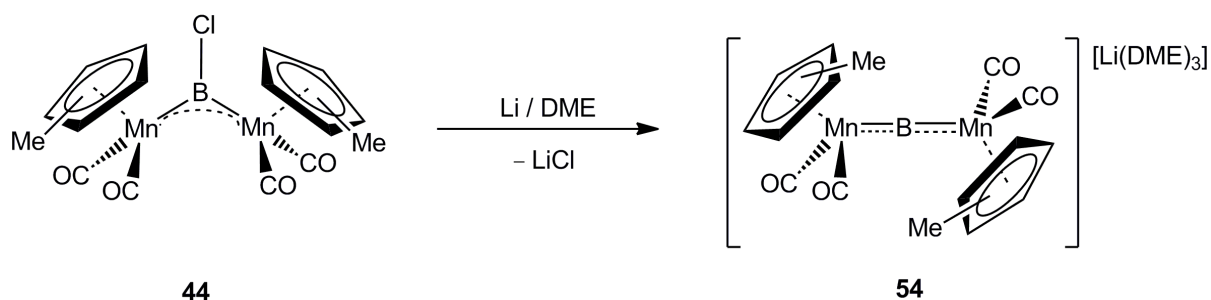


Abbildung 25: Darstellung des anionischen Borylen-Komplexes **54**.

Die Bildung dieser linearen anionischen Verbindung geht ebenfalls mit einer Tieffeldverschiebung des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals ($\delta = 195.3$ ppm) einher.

B. Diskussion der Ergebnisse

I. Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetall-Boryl-Komplexen

1. Einleitung: Übergangsmetall-Dihalogenboryl-Komplexe und deren Reaktivität

Die Zahl der strukturell untersuchten Dihalogenboryl-Verbindungen ist bislang begrenzt. Die Bildung vieler Komplexe erfolgt über eine oxidative Addition einer B–B-Bindung an ein Metall-Fragment, so auch bei der Darstellung der Platin-Difluorboryl-Verbindung *cis*-[(Ph₃P)₂Pt(BF₂)₂] (**55**) aus B₂F₄ und [(Ph₃P)₂Pt(η^2 -C₂H₄)].^[123] Die quadratisch-planare Verbindung **55** stellt den ersten strukturell charakterisierten Komplex mit einem BF₂-Liganden dar. Derzeit ist nur die Synthese eines Difluorboryl-Komplexes aus einer Salzeliminierungsreaktion bekannt; durch Umsetzung von Li[Cp^{*}(Me₃P)(H)Ir] mit BF₃·OEt₂ zu [Cp^{*}(Me₃P)(H)Ir(BF₂)].^[124] Bisher konnte keine erfolgreiche Substitution am Bor-Zentrum der Fluorboryl-Komplexe erreicht werden, was wahrscheinlich mit der hohen thermodynamischen Stabilität der B–F-Bindung und der geringen Tendenz des Fluorid-Liganden als Abgangsgruppe zu fungieren, begründet werden kann.^[125] Dichlorboryl-Komplexe zeigen dagegen eine reichhaltige Folgechemie, wie an dem Dichlorboryl-Komplex [(Ph₃P)₂(Cl)Os(CO)(BCl₂)] veranschaulicht werden soll. Dieser wird aus [(Ph₃P)₂(Cl)Os(CO)Ph] und HBCl₂·OEt₂ unter Freisetzung eines Äquivalents Benzol gewonnen und kann als Vorstufe zur Darstellung weiterer Derivate genutzt werden, welche vornehmlich aus der Substitution eines Chlorid-Liganden resultieren.^[126-128] Dihalogenboryl-Komplexe der Gruppe 10 Metalle, insbesondere des Platins, sind ebenfalls zugänglich. Die Umsetzung verschiedener Pt(0)-Diphosphankomplexe führt zur erfolgreichen Darstellung von [(Me₃P)₂(Cl)Pt(BCl₂)],^[129] [(Cy₃P)₂(Br)Pt(BBr₂)]^[56] und [(Cy₃P)₂(I)Pt(BI₂)]^[130], welche alle eine *trans*-Anordnung von Boryl- und Halogenid-Liganden besitzen. Eine Salzeliminierungsreaktion zwischen einem Carbonylmetallat Na[M] (M = [CpFe(CO)₂] [Cp^{*}Fe(CO)₂], [Mn(CO)₅]) und BX₃ (X = Cl, Br) führt in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Dihalogenboryl-Verbindungen [{CpFe(CO)₂}(BCl₂)] (**56**), [{Cp^{*}Fe(CO)₂}(BX₂)] (X = Cl (**57**), X = Br (**58**)) und [{Mn(CO)₅}(BX₂)] (X = Cl (**59**), X = Br (**60**)).^[45;131] Bemerkenswert ist, dass die Boryl-Komplexe **56** und **58** in der

Anwesenheit von 4-Methylpyridin stabile Lewis-Säure-Base-Addukte bilden, was mit einer deutlichen Fe–B-Bindungsaufweitung einhergeht.^[45;131]

2. Darstellung und Charakterisierung neuer Übergangsmetall-Dihalogenboryl-Komplexe

Weitere Dihalogenboryl-Komplexe können nach der in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Syntheseroute für $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]$ (**57**) dargestellt werden.^[131] Eine Lösung von BCl_3 in Toluol wird tropfenweise zu einer auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension des Metallcarbonylats $\text{Na}[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_4]$ gegeben. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird das gewünschte Produkt mit Hexan extrahiert und durch Kristallisation aus einer konzentrierten, gekühlten Hexan-Lösung als hellgelbe Kristalle in Ausbeuten von 34% analysenrein gewonnen (Abbildung 26). $[\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_4\}(\text{BCl}_2)]$ (**61**) zeigt im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta = 95.5\text{ ppm}$, welches relativ nahe am Signal für die Dihalogenboryl-Verbindung **59** ohne PCy_3 -Liganden ($\delta = 94.3\text{ ppm}$) liegt. Das Heteroatom- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der isolierten Verbindung zeigt ein auffällig breites Signal bei $\delta = 61.2\text{ ppm}$, dessen Linienbreite wohl auf eine Quadrupol-Kopplung mit dem Bor zurückzuführen ist.

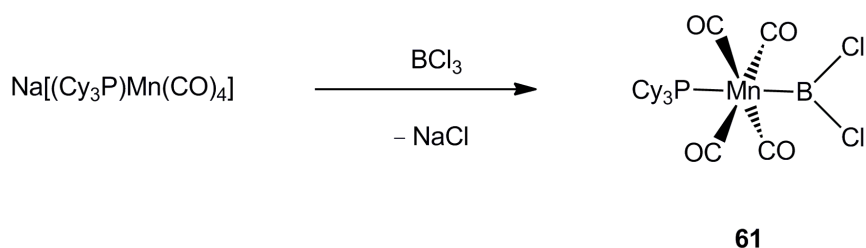


Abbildung 26: Darstellung von **61**.

Erwähnenswert ist zudem, dass bei Durchführung der Umsetzung bei Temperaturen über $-60\text{ }^\circ\text{C}$ oder sehr schneller Zugabe der BCl_3 -Lösung zwei breite Signale bei $\delta = 61.2$ und 50.1 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden, von denen das erste bei langsamer Zugabe von BCl_3 in der Kälte ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) deutlich überwiegt. Da man für das breite Bor-Signal im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Veränderung beobachtet, ist von der Bildung zweier sehr ähnlicher Verbindungen auszugehen, was auf das Vorliegen einer Mischung aus *cis/trans*-Substitution bezüglich der PCy_3 - und Boryl-Liganden hindeutet. Thermodynamische und

sterische Stabilisierung sprechen für eine *trans*-Anordnung von Boryl- und PCy₃-Ligand, da diese einerseits die geringst mögliche Abstoßung der sterisch anspruchsvollen Gruppen gewährleistet und andererseits dem *trans*-Einfluss der Boryl-Gruppe Rechnung trägt. Die Aufarbeitung erlaubt die selektive Isolierung nur eines dieser Produkte. Die vermutete Anordnung der Liganden konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen bestätigt werden (Abbildung 27). **61** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* mit einem zur Boryl-Gruppe *trans*-ständigen PCy₃-Liganden (B–Mn–P 173.5(2) Å). Verglichen mit dem nicht PCy₃-substituierten Boryl-Komplex [{Mn(CO)₅}(BCl₂)] (**59**) (2.060(5) Å) ist die Mn–B-Bindung in **61** um ungefähr 4 pm auf 2.020(6) Å verkürzt. Da der Phosphan-Ligand gute σ-Donor-Fähigkeiten aufweist, jedoch verglichen mit dem Carbonyl-Liganden ein wesentlich schwächerer π-Akzeptor darstellt, führt der *trans*-Effekt der Boryl-Gruppe in **61** zu einer verstärkten π-Rückbindung vom Metall-Zentrum zum Bor-Atom und somit einer Verkürzung dieser im Vergleich zum Mn–B-Abstand in **59**. Die Mn–P-Bindung (2.365(2) Å) bleibt dagegen fast unbeeinflusst und ist gut vergleichbar mit selbiger in *cis*-[(Cy₃P)(Cl)Mn(CO)₄] (2.3992 Å, siehe Anhang für Kristallstrukturanalyse) oder des zweikernigen, ebenfalls *trans*-substituierten σ-Alkynyl-Komplexes [{Co₂(CO)₂}{μ-PhCCMn(CO)₄(PCy₃)}] (2.415 (9) Å).^[132]

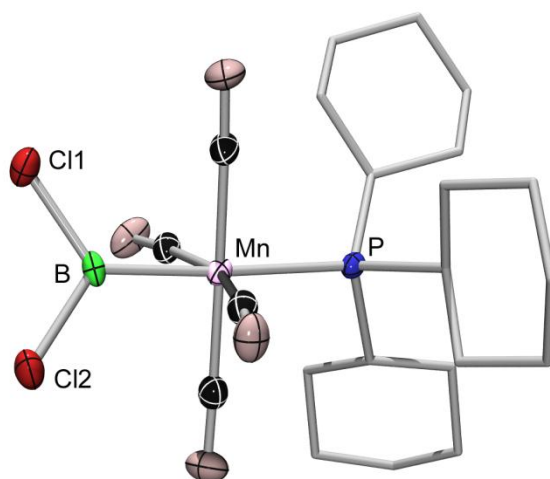


Abbildung 27: Molekülstruktur von **61**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoff-Atome sowie Ellipsoide der Cyclohexyl-Substituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Mn–B 2.020(6), Mn–P 2.365(2), B–Cl1 1.801(7), B–Cl2 1.789(7), B–Mn–P 173.52(19), Cl1–B–Cl2 110.0(3), Mn–C1–O1 176.5(6), Mn–C2–O2 173.7(6), Mn–C3–O3 173.7(6), Mn–C4–O4 173.8(6), C1–Mn–B 91.2(3), C2–Mn–B 84.2(3), C3–Mn–B 86.1(3), C4–Mn–B 78.7(3).

Die starke σ-Donorfähigkeit des Borylliganden steht im Zusammenhang mit ausgeprägtem

Regenschirm-Effekt in **61**.^[133] Belegen lässt sich dies anhand der Werte für die C_{eq}-Mn-B- und Mn-C_{eq}-O-Winkel, welche für **61** kleiner sind als für den Boryl-Komplex **59** ohne *trans*-ständigen Phosphan-Liganden (Durchschnittswerte: **59**: C_{eq}-Mn-B 85.6° und M-C_{eq}-O 178.2°; **61**: C_{eq}-Mn-B 85.0° und M-C_{eq}-O 174.4°).

Ein ähnliches Substitutionsmuster von einem Phosphan und einem Bor-zentrierten Liganden am Metall-Zentrum konnte bei der photolytischen Umsetzung der Aminoborylen-Komplexe [{M(CO)₅}{B=N(SiMe₃)₂}] (**16–18**) mit PCy₃ beobachtet werden. In allen drei Fällen werden als Produkte *trans*-[{(Cy₃P)M(CO)₄}{B=N(SiMe₃)₂}] (M = Cr (**35**), Mo (**36**), W (**37**)) erhalten, welche in Analogie zu **61** breite ³¹P{¹H}-NMR-Signale bei δ = 64.7 (**35**), 51.1 (**36**) und 35.0 ppm (**37**) zeigen. Da der M-P-Abstand für **61** (2.365(2) Å) deutlich kürzer als für alle *trans*-[M(CO)₄(PCy₃)](B=N(SiMe₃)₂)-Komplexe (**35**: 2.4159(5) Å; **36**: 2.5999(7) Å; **37**: 2.5720(13) Å) ist, kann vermutet werden, dass der BCl₂-Ligand einen schwächer ausgeprägten *trans*-Effekt auf den gegenüberliegenden Phosphan-Liganden ausübt als der B=N(SiMe₃)₂-Ligand.

Analog zu etablierten Syntheserouten sollen im Folgenden die entsprechenden Dihalogenboryl-Verbindungen des Rheniumpentacarbonyls dargestellt werden. Hierzu wird Na[Re(CO)₅] mit einem Überschuss an BX₃ (X = Cl, Br) in Toluol bzw. Hexan bei -30 °C umgesetzt (Abbildung 28).

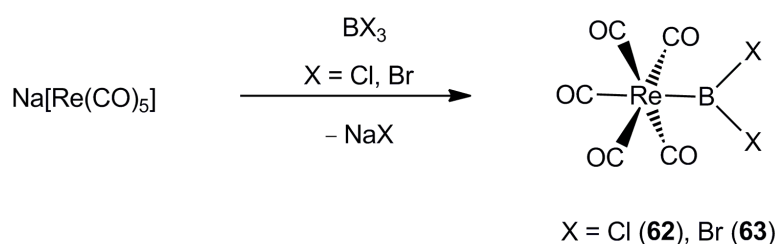


Abbildung 28: Darstellung von **62** und **63**.

Die Reaktionskontrolle mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung der Dihalogenboryl-Komplexe [{Re(CO)₅}(BCl₂)] (**62**; δ = 82.0 ppm) und [{Re(CO)₅}(BBr₂)] (**63**; δ = 79.5 ppm) hin.

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum sind je zwei Signale sichtbar (**62**: δ = 182.8 ppm (4 x CO_{cis}),

181.5 ppm (1 x CO_{trans}); **63**: $\delta = 182.9$ ppm (4 x CO_{cis}), 182.0 ppm (1 x CO_{trans})), welche auch in ihren Intensitäten den *trans*- bzw. *cis*-ständigen Carbonyl-Liganden entsprechen. **62** kann über Sublimation im HV (10^{-2} mbar) bei 30 °C analysenrein in einer Ausbeute von 77% als weißer Feststoff isoliert werden. Da sich **63** als weniger temperaturstabil erweist, gelingt die Isolierung nur über Umkristallisation aus einer gesättigten Hexan-Lösung bei -30 °C. Der hellgelbe Feststoff wird in Ausbeuten von 37% erhalten. Die Verbindungen **62** und **63** erweisen sich als luft- und feuchtigkeitsempfindlich, können aber unter Argon-Atmosphäre bei -35 °C mehrere Monate gelagert werden. Die IR-Spektren von **62** und **63** zeigen je drei Banden für die Carbonyl-Liganden bei $\tilde{\nu} = 2133, 2023$ und 1994 cm⁻¹ (**62**) bzw. $\tilde{\nu} = 2133, 2022$ und 1993 cm⁻¹ (**63**), was auf eine oktaedrische Verbindung der Zusammensetzung [M(CO)₅L] mit der Punktgruppe C_{4v} hindeutet. Aus einer auf -30 °C abgekühlten Lösung von **62** in Hexan konnten Einkristalle isoliert und röntgenkristallographisch untersucht werden (Abbildung 29).

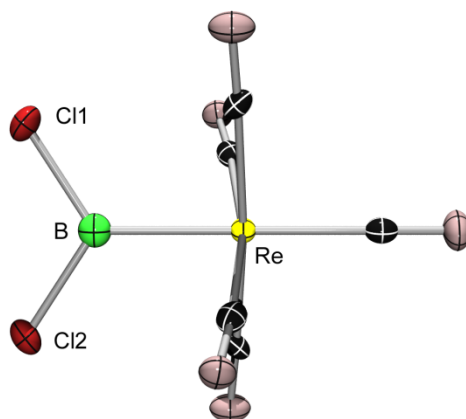


Abbildung 29: Molekülstruktur von **62**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Re–B 2.189(16), Re–CO_{trans} 2.036(13), Re–CO_{cis} 2.002(3)–2.005(3), B–Cl, 1.7929(9) Cl1–B–Cl2 110.7(8).

62 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd2*. Im Allgemeinen sind Verbindungen mit elektronenpräzisen Re–B-Bindungen wenig untersucht. Die Re–B-Bindung (2.189(16) Å) in **62** ist deutlich kürzer als in verschiedenen Cluster-Spezies wie z.B. dem arachno-2-Metallatetraboran [(dppf)Re(CO)₂(B₃H₈)] (dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen; Re–B 2.432(4) Å)^[134], was Grund zur Annahme eines gewissen Doppelbindungscharakters gibt. Der zur Boryl-Gruppe *trans*-ständige Carbonyl-Ligand weist im Vergleich zu den vier *cis*-ständigen Liganden (2.005(3) Å) eine

verlängerte M–C-Bindung auf (2.036(13) Å). Dies kann als weiterer Beleg für den starken *trans*-Effekt des borzentrierten Liganden gewertet werden. Ähnlich zu **61** kann bei **62** ein Regenschirm-Effekt beobachtet werden, der durch die C_{eq}–Re–B- (84.78(11)–87.38(11) °) und Re–C_{eq}–O-Winkel (175.2(3)–177.7(3)°) quantifiziert werden kann.

3. Reaktivität von Übergangsmetall-Dihalogenboryl-Komplexen

Im Folgenden soll versucht werden über den Weg der Salzeliminierung heterodinukleare Borylen-Komplexe aus Dihalogenboryl-Komplexen und diversen Metallcarbonylatoen darzustellen. Hierzu wird eine Reihe von Dihalogenboryl-Komplexen mit einem Überschuss verschiedener Metallcarbonylate in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt. Es zeigt sich, dass zwischen Na[Cp*Fe(CO)₂], K[Cp*Fe(CO)₂], Na[Mn(CO)₅] bzw. Na[(Cy₃P)Mn(CO)₄] und den Dihalogenboryl-Komplexen [{Cp*Fe(CO)₂}(BCl₂)] (**57**), [{Cp*Fe(CO)₂}(BBr₂)] (**58**), [Mn(CO)₅](BCl₂)] (**59**), [Mn(CO)₅](BBr₂)] (**60**), [Re(CO)₅](BCl₂)] (**62**) und [Re(CO)₅](BBr₂)] (**63**) keine Umsetzung zu beobachten ist.

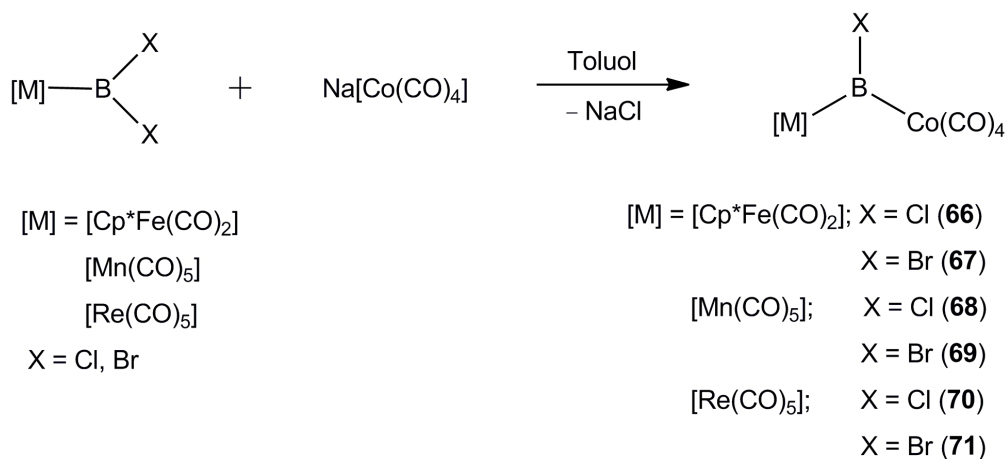


Abbildung 30: Darstellung von **66**–**71**.

Erst die Umsetzung mit dem kleinen Metallcarbonylat Na[Co(CO)₄] führt zu einer Farbvertiefung der Reaktionsmischung (Abbildung 30). Die ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren aller Umsetzungen zeigen eine deutliche Verschiebung des ¹¹B{¹H}-NMR-Signals um 20 bis 30 ppm ins tiefe Feld auf (Tabelle 1).

Tabelle 1: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Umsetzung der Dihalogoboryl-Komplexe **57–60** und **62–63** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ sowie der entsprechenden Produkte.

Edukt		$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	Produkt		$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]
57	$[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]$	94.9	66	$[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$	121.2
58	$[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BBr}_2)]$	91.0	67	$[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BBr})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$	121.5
59	$[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]$	94.2	68	$[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$	116.6
60	$[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BBr}_2)]$	92.9	69	$[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BBr})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$	117.9
62	$[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]$	82.0	70	$[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$	101.6
63	$[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BBr}_2)]$	79.5	71	$[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BBr})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$	102.4

Ähnliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen findet man beim Übergang von Dihalogoboryl- zum homodinuklearen Borylen-Komplex, wie beispielsweise von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]$ (**57**; $\delta = 90.0$ ppm) zu $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**64**; $\delta = 146.6$ ppm) oder $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BBr}_2)]$ (**60**; $\delta = 92.9$ ppm) zu $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BBr})]$ (**65**; $\delta = 163.6$ ppm). Deshalb ist auch in diesem Fall von der Bildung entsprechender heterodinuklearer Komplexe der Zusammensetzung $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BX})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ ($X = \text{Cl}$ (**66**), Br (**67**)), $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BX})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ ($X = \text{Cl}$ (**68**), $X = \text{Br}$ (**69**)) und $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BX})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ ($X = \text{Cl}$ (**70**), $X = \text{Br}$ (**71**)) auszugehen. Aufgrund der sehr langen Reaktionszeiten und der begrenzten Stabilität der Produkte **66–71** in Lösung gelang es jedoch nicht, diese in analytisch reiner Form zu isolieren.

Bisher war die Darstellung der neutralen Borido-Komplexe $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**51**) und $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}]$ (**50**) auf die Syntheseroute der doppelten Salzeliminierung zwischen dem Dihalogoboryl-Komplex $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]$ (**57**) und einem Metallcarbonylat sowie die Verfügbarkeit von letzterem beschränkt. Um die Löslichkeit und Reaktivität der dianionischen Metallcarbonylat-Spezies zu erhöhen, muss die Reaktion in THF durchgeführt werden, weshalb eine gewisse Stabilität der Boryl-Komplexe gegen Ether-Spaltung unabdingbar ist.^[135] So zeigt sich, dass analoge Umsetzungen mit sterisch weniger abgeschirmten Boryl-Komplexen $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BX}_2)]$ ($X = \text{Cl}$ (**59**), $X = \text{Br}$ (**60**)) oder $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BX}_2)]$ ($X = \text{Cl}$ (**62**),

X = Br (**63**)) mit einer vollständigen Zersetzung der Ausgangsverbindungen verbunden ist.

Das einfach geladene $[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Anion kann in einer Umsetzung mit Dihalogen-Verbindungen als Syntheseäquivalent eines zweifach negativ geladenen Ions angesehen werden, da nach der primären Salzeliminierung eine weitere HX-Eliminierung potenziell möglich ist. Im Folgenden soll versucht werden, verschiedene Dihalogenboryl-Verbindungen mit $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ umzusetzen, mit dem Ziel einen neuen Zugang zu linearen Borido-Komplexen zu entwickeln.

Hierzu werden die Dihalogenboryl-Verbindungen $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BX}_2)]$ (X = Cl (**57**), X = Br (**58**)) $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BX}_2)]$ (X = Cl (**59**), X = Br (**60**)) sowie $[\{\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2\}(\text{BX}_2)]$ (**61**) mit einem Überschuss an $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ in Toluol bei RT umgesetzt (Abbildung 31). Für die Boryl-Komplexe **57** und **58** ist eine Grünfärbung der Reaktionsmischung, für **59–61** eine Färbung nach orange bis rot zu erkennen. Eine Reaktionskontrolle mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zeigt Tieffeld-verschobene Signale bei $\delta = 182.7$ (**72**), 182.2 (**73**) und bei 182.9 ppm (**74**), welche im Vergleich zu den jeweiligen Edukt-Verbindungen ($\delta = 94.9$ (**57**), 91.0 (**58**), 94.3 (**59**), 92.9 (**60**), 95.9 (**61**) ppm) außergewöhnlich stark ins tiefe Feld verschoben sind. Ein derartiger Tieffeld-Shift war bisher ein charakteristisches Merkmal von terminalen Borido-Komplexen, wie $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}]$ (**50**; $\delta = 190.9$ ppm) oder $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**51**; $\delta = 204.6$ ppm).^[135] Durch Extraktion mit Hexan wird das ausgefallene KX sowie überschüssiges $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ abgetrennt. **72** ist ein grüner Feststoff, der im ^1H -NMR-Spektrum zwei Singulets für die Cp^* - bzw. Cp -Protonen bei $\delta = 4.44$ und 1.55 ppm in einem relativen Integrationsverhältnis von $3 : 1$ zeigt, was im Einklang mit einer Formulierung $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ (**72**) steht. **73** erweist sich in Lösung als wenig stabil, weshalb die analysenreine Isolierung nicht möglich ist. Die Einführung des PCy_3 -Liganden in **74** erhöht die Stabilität der Verbindung deutlich weshalb **74** als orangefarbener Feststoff *via* Kristallisation aus einer gekühlten Hexan-Lösung bei -35 °C analysenrein und in Ausbeuten von 41% isoliert werden kann. Im ^1H -NMR-Spektrum ist wie zu erwarten ein Singulett ($\delta = 4.25$ ppm) zu detektieren. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt dagegen ein breites Signal bei $\delta = 63.2$ ppm, welches leicht verschoben gegenüber dem der Ausgangsverbindung **61** ($\delta = 61.1$ ppm) ist. Die spektroskopischen Daten lassen somit eine Produktzusammensetzung von $[\{\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ (**74**) vermuten.

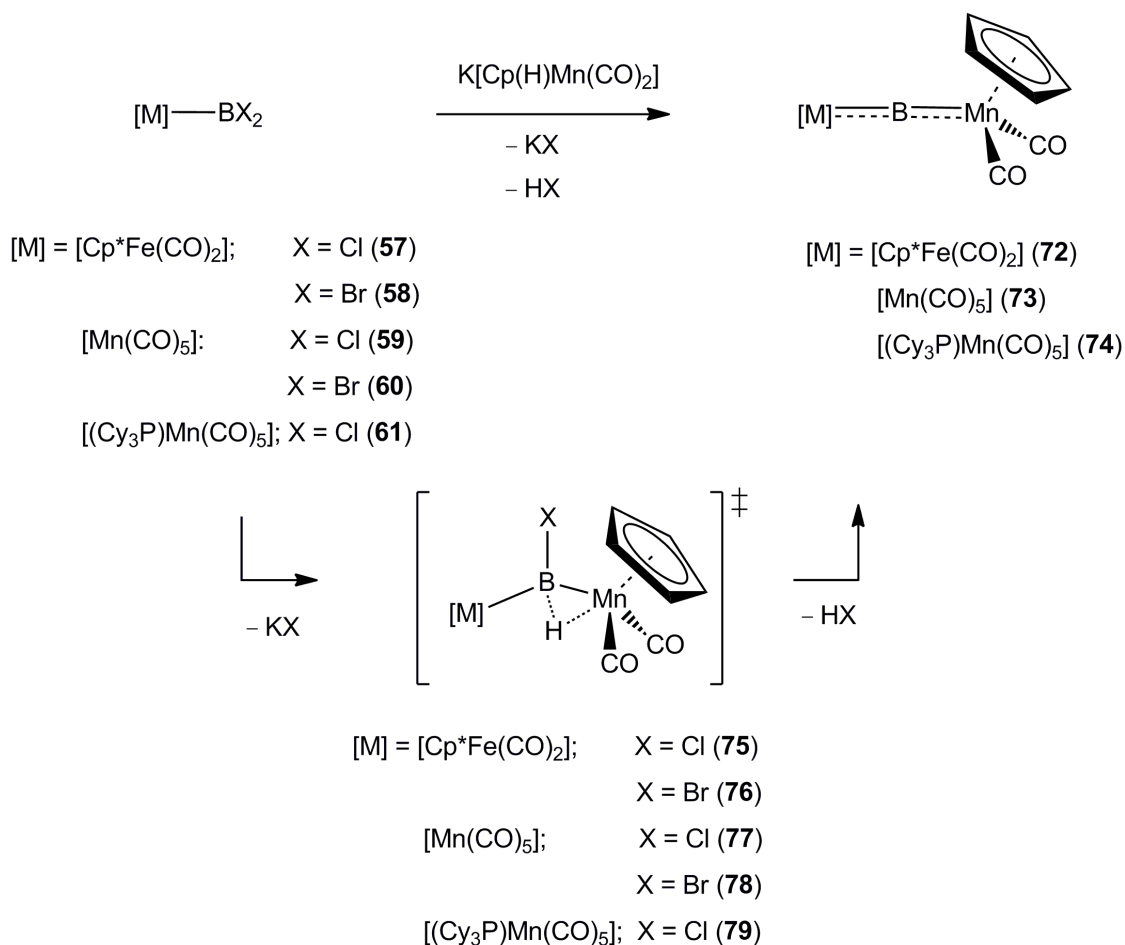


Abbildung 31: Darstellung **72–74** mit den entsprechenden Zwischenstufen **75–79**.

Bemerkenswerterweise scheinen oben genannte Reaktionen zweistufig zu verlaufen. Die erste Stufe findet sofort nach der Zusammengabe der beiden Edukte statt und ist durch einen Farbumschlag nach grün (**72**) bzw. orange bis rot (**73** und **74**) gekennzeichnet. Die unmittelbar nach der Zugabe der Reaktanden gemessenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen Resonanzen bei $\delta = 129.1$ (**75**), 123.4 (**77**), 119.7 (**78**) und 129.1 ppm (**79**), welche eindeutig den verschiedenen Zwischenprodukten zugeordnet werden können. Lediglich für **76** kann keine Zwischenstufe detektiert werden (Tabelle 2). Die chemischen Verschiebungen der Zwischenprodukte **75–79** liegen in allen Fällen zwischen denen der Boryl-Edukte und denen der Produkte **72–74**. Zudem befinden sich diese $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen in einem Bereich ($\delta = 110\text{--}130$ ppm), in welchem auch die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale der verbrückten Borylen-Komplexe **66–71** beobachtet werden konnten.

Table 2: ^{11}B (^1H)-NMR-Daten von Edukt, Zwischenstufe und Produkt in Verlauf der Synthese von **72**–**74**

Edukt	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	Zwischenprodukte	$\delta(^{11}\text{B}) / \delta(^1\text{H})$ [ppm]		Produkte	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]
57 $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]$	94.9	75 $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BCl})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$	129.1			
58 $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BBr}_2)]$	91.0	76 $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BBr})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$	-11.3		72 $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$	182.7
59 $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]$	94.2	77 $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BCl})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$	k. A.			
60 $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BBr}_2)]$	92.9	78 $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BBr})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$	123.4			
61 $[\{\{\text{Cy}_3\text{P}\}\text{Mn}(\text{CO})_4\}(\text{BCl}_2)]$	82.0	79 $[\{\{\text{Cy}_3\text{P}\}\text{Mn}(\text{CO})_4\}(\mu\text{-BCl})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$	-11.1		73 $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$	182.2
			119.7			
			-13.8			
			129.1		74 $[\{\{\text{Cy}_3\text{P}\}\text{Mn}(\text{CO})_4\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$	182.9
			-14.0			

Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für alle Zwischenstufen ein breites Signal im hydridischen Bereich bei $\delta = -11.3$ (**75**), -11.1 (**77**), -13.8 (**78**) und -14.0 ppm (**79**), welches im Bor-gekoppelten Spektrum eine deutlich größere Halbwertsbreite aufweist, weshalb auf eine Wechselwirkung des Metall-gebundenen Wasserstoff-Atoms mit dem Bor-Zentrum und somit auf die Gegenwart verbrückender Protonen in **75–79** geschlossen werden kann.

Um genauere Informationen über die Zwischenstufen zu erlangen wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Es stellt sich heraus, dass der heterodinukleare Komplex $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BCl})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ (**77**) als optimierte Grundzustandsgeometrie ebenfalls eine Bor–Wasserstoff–Metall-Wechselwirkung aufweist (HOMO–82) (Abbildung 32).

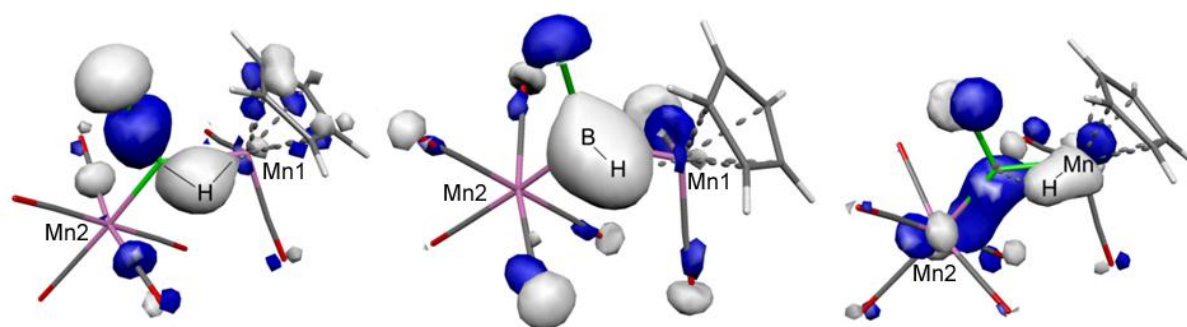


Abbildung 32: Kohn-Sham-Orbitale zur Beschreibung der Wechselwirkungen in **77**: HOMO–88 (links), HOMO–55 (Mitte) und HOMO–82 (rechts).

Für die Wechselwirkung zwischen Bor und Wasserstoff sind hauptsächlich die Orbitale HOMO–55 und für die Wechselwirkung zwischen Mangan und Wasserstoff HOMO–88 zuständig. Die berechneten NMR-Parameter (^{11}B : $\delta = 132.4$ ppm; ^1H : $\delta = -14.7$ (M–H–B), 4.74 (Cp) ppm) zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment (^{11}B : $\delta = 123.4$ ppm; ^1H : $\delta = -11.1$ (M–H–B), 4.03 (Cp) ppm). Aus diesem Grund scheint eine Formulierung der Zwischenprodukte **75–79** durchaus gerechtfertigt. Die Verlängerung der Reaktionszeit führt abschließend zur Abspaltung eines Äquivalents HX (X = Cl, Br) und zur Bildung der terminalen Borylen-Verbindungen **72–74**.

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können aus einer Lösung von **72** bzw. **74** in Hexan bei -35 °C erhalten werden. **72** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Abbildungen 33, links) und **74** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ (Abbildungen 33, rechts). Beide Verbindungen zeigen eine für Borido-Verbindungen charakteristische lineare M–B–M-Anordnung (**72**: $174.5(1)\text{ °}$; **74**: $176.6(2)\text{ °}$). Der M–B-Bindungsabstand in **72** ($1.893(2)\text{ Å}$) und **74** ($1.976(3)\text{ Å}$) ist verglichen mit den Ausgangsverbindungen **59** ($1.942(3)\text{ Å}$) und **61** ($2.020(6)\text{ Å}$) deutlich verkürzt. Somit ist die Fe–B-Bindungslänge in **72** eher vergleichbar mit bekannten terminalen Borylen-Komplexen wie $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**51**; $1.862(2)\text{ Å}$)^[136] oder $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{B}=\text{NCy}_2)][\text{BAr}^f_4]$ (**23**; $1.859(6)\text{ Å}$)^[110].

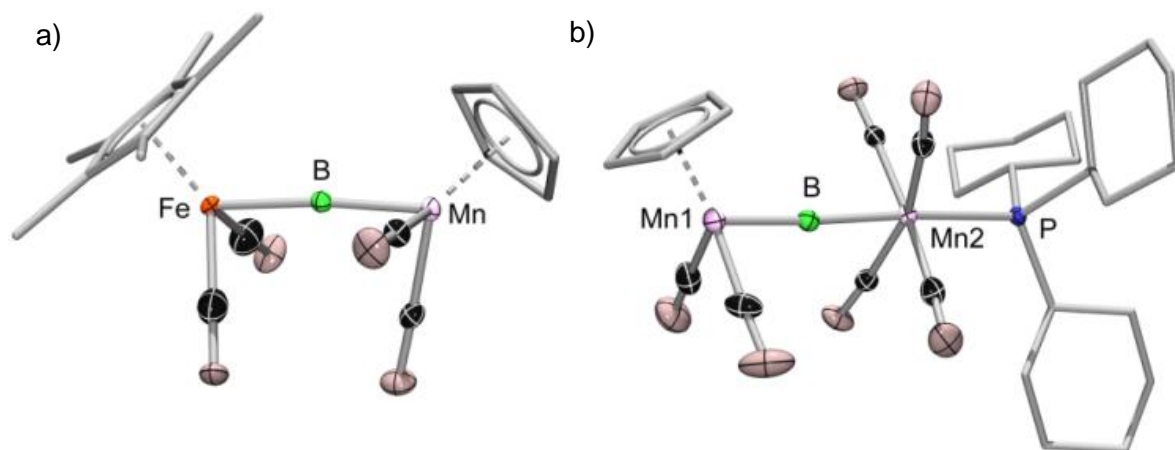


Abbildung 33: a) Molekülstruktur von **72**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoff-Atome sowie Ellipsoide der Cyclopentadienyl- und (Pentamethyl)cyclopentadienyl-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe–B $1.893(2)$, B–Mn $1.825(2)$, Fe–B–Mn $174.54(14)$.

b) Molekülstruktur von **74**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoff-Atome sowie Ellipsoide der Cyclohexyl-Substituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Mn1–B $1.818(3)$, B–Mn2 $1.976(3)$, Mn2–P $2.3682(9)$, Mn1–B–Mn2 $176.6(2)$, C1–Mn2–B $85.48(14)$, C2–Mn2–B $80.60(14)$, C3–Mn2–B $87.11(13)$, C4–Mn2–B $82.75(14)$, O1–C1–Mn2 $175.4(3)$, O2–C2–Mn2 $175.1(3)$, O3–C3–Mn2 $176.6(3)$, O4–C4–Mn2 $173.2(3)$.

Beide Mn–B-Bindungen zum Cymantren-Fragment (**72**: $1.825(2)\text{ Å}$; **74**: $1.818(3)\text{ Å}$) liegen zudem vielmehr im Bereich von Borylen-Komplexen wie $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}(\text{B}^t\text{Bu})]$ ($1.809(9)\text{ Å}$)^[137] als von Boryl-Verbindungen $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]$ (**59**; $2.060(5)\text{ Å}$) oder $[\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BCat})]$ ($2.180(6)\text{ Å}$). Die M–B-Bindungsverkürzung so wie die lineare M–B–M-Anordnung legen eine π -Wechselwirkung entlang der linearen Einheit nahe. Aufgrund des *trans*-ständigen PCy₃-Liganden ist die Mn2–B-Bindung ($1.976(3)\text{ Å}$) deutlich länger als die

Mn1–B-Bindung (1.818(3) Å) im gleichen Molekül. Eine ähnliche Bindungsverlängerung konnte bei der *trans*-PCy₃-Substitution von $[\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**17**; B–N 1.355(2) Å) zu $[\{\text{Cy}_3\text{P}\}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**36**; B–N 1.365(3) Å) beobachtet werden. Wie schon die Ausgangsverbindung **61** zeigt **74** einen Regenschirm-Effekt. Dieser wird durch die Winkel $\text{C}_{\text{eq}}\text{–Mn–B} = 83.9^\circ$ und $\text{Mn–C}_{\text{eq}}\text{–O} = 175.1^\circ$ veranschaulicht, welche in **74** kleinere Werte annehmen als im Boryl-Komplex **61** ($\text{C}_{\text{eq}}\text{–Mn–B} = 85.6^\circ$, $\text{Mn–C}_{\text{eq}}\text{–O} = 178.2^\circ$). Korreliert man die Ausprägung des Regenschirm-Effekts mit der Stärke der M–B- π -Rückbindung,^[104;105;133] kann eine starke M \rightarrow B-Rückbindung in **74** im Vergleich zur Boryl-Verbindung **61** extrahiert werden. Der Mn2–P-Abstand (2.3682(9) Å) des *trans*-ständigen PCy₃-Liganden in **74** wird von dem formalen Austausch der Boryl- (**61**: Mn–P 2.365(2) Å) gegen eine Borylen-Einheit nicht beeinflusst. Aufgrund der sterischen Abstoßung der beiden Cyclopentadienyl-Liganden in **72** liegen die $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ - und $\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}$ -Einheit um 59.4° gegeneinander verdreht vor.

Da sich dieser Ansatz als erfolgreich zur Synthese von terminalen Borylen-Komplexen erwiesen hat, werden auch die Rhenium-Boryl-Komplexe $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BX}_2)]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**62**), $\text{X} = \text{Br}$ (**63**)) mit $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ umgesetzt (Abbildung 34). Umsetzung von **62** und **63** in Toluol bei RT mit äquimolaren Mengen $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ führt zu einer Farbänderung der Reaktionsmischung nach orange. Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegen die Bildung neuer Bor-haltiger Substanzen mit chemischen Verschiebungen bei $\delta = 113.4$ (**62**) und 108.7 ppm (**63**). Da im ^1H -NMR-Spektrum jeweils ein Signal im hydridischen Bereich bei $\delta = -14.1$ (**62**) bzw. -13.4 ppm (**63**) zu detektieren ist, welches bei Bor-Entkopplung eine geringere Halbwertsbreite besitzt, liegt die Vermutung nahe, dass sich ebenfalls eine Zwischenstufe der Zusammensetzung $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BX})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**80**), $\text{X} = \text{Br}$ (**81**)) analog zu **75–79** gebildet hat. Abweichend von den vorher beschriebenen Substanzen bleibt im Fall von **80** und **81** die spontane Abspaltung von HX und Entstehung der terminalen Verbindungen aus. Dagegen zeigen sich nach ca. 2 h erste Zersetzungserscheinungen.

Wird ein weiteres Äquivalent $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ zugegeben bzw. **62** und **63** mit einem großen Überschuss an $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ umgesetzt, so kann in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Bildung zweier anderer Bor-haltiger Substanzen bei $\delta = 155$ (**82**) und 163 (**83a**) ppm beobachtet werden, wobei **82** im deutlichen Überschuss vorliegt. Das ^1H -NMR-Spektrum

B Diskussion der Ergebnisse

zeigt hierbei ein Hauptsignal bei $\delta = 4.16$ ppm (**82**) sowie zwei weitere Signale bei $\delta = 4.38$ und 4.08 ppm (**83a**), welche gleiche Intensität aufweisen. Im hydridischen Bereich werden ebenfalls zwei Signale detektiert ($\delta = -10.9$ und -15.4 ppm), von denen nur die Halbwertsbreite des letzteren bei Bor-Entkopplung abnimmt. Unabhängig davon, welcher Boryl-Komplex (**62** bzw. **63**) eingesetzt wird, werden identische Produktsignale erhalten.

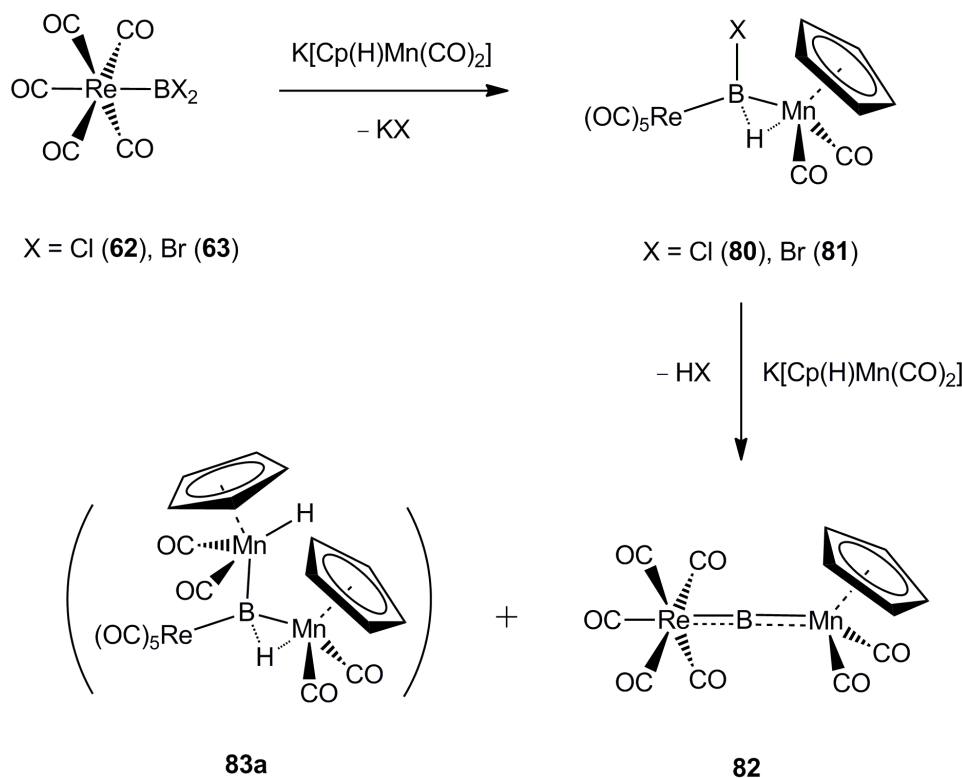


Abbildung 34: Darstellung von **82** mit möglichem Nebenprodukt **83a**.

Nach Interpretation der vorhanden spektroskopischen Daten muss vermutet werden, dass sich aufgrund der langen Lebensdauer der Zwischenstufe ein Produktgemisch bildet. Dieses besteht hauptsächlich aus dem terminalen Borido-Komplex $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ (**82**) und einem Trimetalloboran-Komplex **83a**, der sich aus der Zwischenstufe $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BX})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**80**), Br (**81**)) und überschüssigem $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ über eine Salzeliminierung gebildet hat. Unter Berücksichtigung der ^{11}B -NMR-Verschiebung von $\delta = 163$ ppm, der zwei Signale im Cyclopentadienyl-Bereich sowie des Vorhandenseins eines terminalen und eines verbrückenden Wasserstoffs kann eine Zusammensetzung als $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu^3\text{-B})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}\{\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2\}]$ (**83a**) vermutet werden. Aufgrund sehr ähnlicher

Löslichkeiten und nahe beieinander liegender Sublimationstemperaturen gelingt es nicht, das Produktgemisch zu trennen und **82** bzw. **83a** sauber zu isolieren.

Zur Kontrolle wird versucht, das Halogenid am Bor-Zentrum der Zwischenstufen **80** und **81** durch ein Metallcarbonylat zu substituieren. Hierzu wird **80** mit einem leichten Überschuss $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Toluol umgesetzt (Abbildung 35).

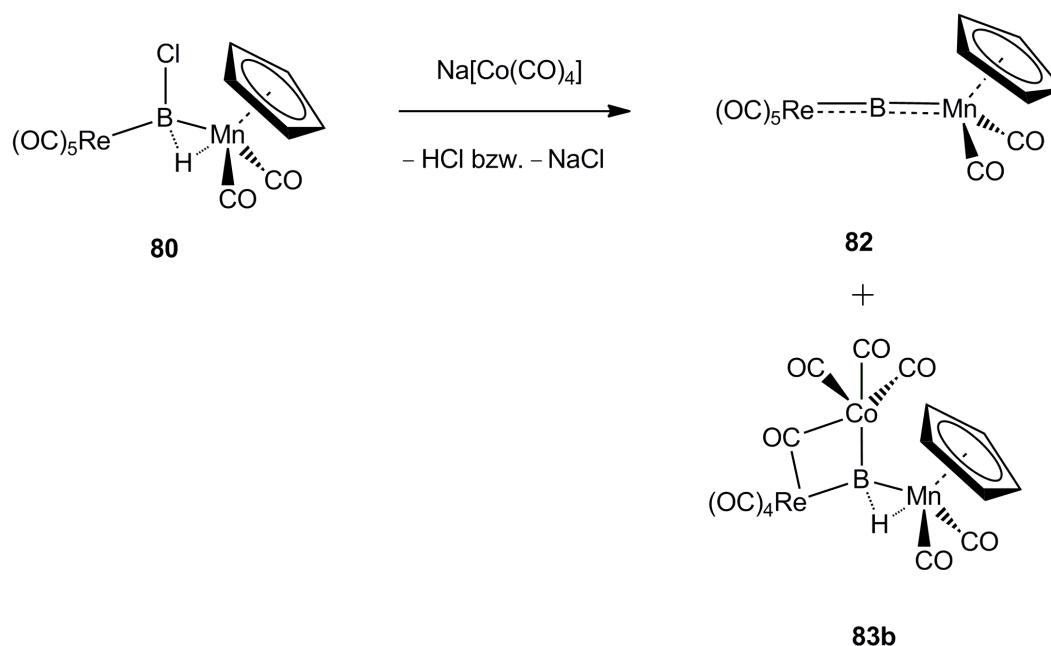


Abbildung 35: Umsetzung des heterodinuclear-verbrückten Borylen-Komplexes **80** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann ebenfalls ein Produktgemisch aus $\delta = 155.4$ ppm (**82**) und $\delta = 178.8$ ppm (**83b**) beobachtet werden, wobei letzteres Signal vermutlich auf das Vorhandensein eines Borido-Komplexes der Zusammensetzung $[\{\text{Re}(\text{CO})_4\}(\mu^3\text{-B})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-CO})\{\text{Co}(\text{CO})_3\}]$ hindeutet. Die Befunde, dass der Halogenid-Ligand in **80** eine Salzeliminierungsreaktion mit dem Metallcarbonylat eingeht sowie dass das Entstehen von **82** unabhängig von der Art des zugegebenen Metallcarbonylats ist, weisen auf die oben vermutete Produktzusammensetzung hin.

Versucht man jedoch, ausgehend von $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ Borylen-Komplexe mit Aryl- oder Alkyl-Substituenten über zweifache Salzeliminierung darzustellen, so gelangt man nicht zu den gewünschten terminalen Produkten (Abbildung 36). Die Umsetzung von $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ mit MesBCl_2 in Toluol bei Raumtemperatur führt zu einer sofortigen Rotfärbung der Reaktionslösung und einem neuen Signal im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei

$\delta = 92.2$ ppm. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neben einem neuen Cp-Signal bei $\delta = 3.91$ ppm ein breites Signal im hydridischen Bereich bei $\delta = -16.8$ ppm, welches im Bor-entkoppelten Spektrum deutlich schärfer erscheint.

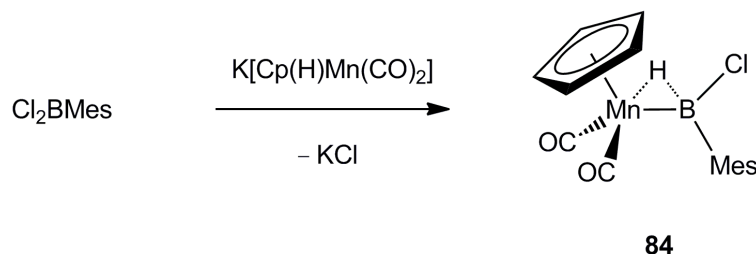


Abbildung 36: Darstellung von **84**.

Dieser Befund zusammen mit den für B–H und M–H-Bindungen charakteristischen Schwingungsfrequenzen im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 1736$ und 1610 cm^{-1} weisen auf die Bildung des σ -Boran-Komplexes $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-H})\{\text{B}(\text{Cl})\text{Mes}\}]$ (**84**) hin. Ähnliche Spezies wurden bereits von Hartwig *et al.* im Jahre 2000 beschrieben.^[138] Es wurde berichtet, dass sowohl die Photolyse von Cymantren mit HBCat und HBPIn als auch die Reaktion von $\text{K}[\text{Cp}'(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ mit ClBCat oder ClBPIn zu den entsprechenden σ -Boran-Verbindungen $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-H})(\text{BCat})]$ bzw. $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-H})(\text{BPIn})]$ führt. Diese Verbindungen zeigen ebenfalls hydridische $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\delta = -14.5$ und -15.7 ppm.

Desweiteren führt auch die Umsetzung von Germyl- und Silyl-Halogenboranen mit $\text{K}[\text{Cp}'(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ zu den entsprechenden Germyl- und Silyl-Verbindungen, welche ebenfalls das Elektronendefizit am Bor-Zentrum über eine Mn–H–B-Brücke auszugleichen versuchen.^[139]

Der σ -Boran-Komplex **84** lässt sich in festem Zustand für einige Wochen bei -30 °C unter Schutzgasatmosphäre lagern, wohingegen in Lösung nach einigen Stunden Zersetzung eintritt. Auch ist es nicht möglich nachträglich eine HCl Abstraktion zu initiieren; alle Umsetzungen von **84** mit verschiedenen Basen wie BuLi, LDA, NEt_3 , KH oder $\text{K}[\text{BHEt}_3]$ sowie mit unterschiedlichen Halogenabstraktionsreagenzien wie $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ und $\text{Ag}[\text{BAr}^f_4]$ bleiben erfolglos oder führen zur Zersetzung.

II. Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von verbrückten Übergangsmetall-Borylen-Komplexen

1. Einleitung: Darstellung verbrückter Übergangsmetall-Borylen-Komplexe

Die Darstellung eines verbrückten Halogenborylen-Komplexes $[\{\text{Cp}^{\ast}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**44**) gelang erstmals im Jahre 2000 ausgehend vom Aminoborylen-Komplex $[\{\text{Cp}^{\ast}\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B=NMe}_2)]$ (**43**) durch Umsetzung mit einem Überschuss an HCl.^[118] Dieser Ansatz erwies sich nur als sehr eingeschränkt anwendbar und ist von einer hohen Stabilität des Eduktes abhängig. Eine direkte Route wurde letztendlich 2007 entwickelt. In einer einstufigen Synthese gelang die Darstellung von $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**64**) und $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BX})]$ (X = Cl (**85**), X = Br (**65**)) aus BX_3 und zwei Äquivalenten des entsprechenden Metallcarbonyls.^[140] Einige Jahre später konnte dann die Stabilisierung eines BF-Fragments im verbrückter Borylen-Komplex $[\{\text{CpRu}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BF})]$ erreicht werden.^[102]

Eine nicht auf Salzeliminierung basierende Methode zur Erzeugung von verbrückten homo-, sowie heterodinuklearen Aminoborylen-Spezies stellt der photolytische Borylenttransfer dar. Hierbei wird die Aminoborylen-Einheit terminaler Gruppe 6 Aminoborylen-Komplexe auf ein bzw. zwei Äquivalente einer Halbsandwich-Verbindung teilweise oder vollständig übertragen.^[114;141-144]

2. Darstellung neuer verbrückter Übergangsmetall-Halogenborylen-Komplexe

Analog zum homodinuklearen Borylen-Komplex $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**85**) sollte sein schwereres Rhenium-Homologes dargestellt werden (Abbildung 37). Die Umsetzung von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ mit einer Lösung von BCl_3 in Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ resultiert in einer dunkelgelben Suspension. Die quantitative Umsetzung zum Borylen-Komplex benötigt einen großen Überschuss (3–4 Äquivalente) an Metallcarbonylat, wobei die Ursache hierfür noch nicht aufgeklärt werden konnte. Eine Reaktionskontrolle mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

zeigt ein neues, breites Signal bei $\delta = 137.4$ ppm an, welches relativ zu $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]$ (**62**; $\delta = 82.0$ ppm) deutlich Tieffeld-verschoben auftritt. Die Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten zum verwandten, verbrückten Manganborylen-Komplex $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**85**; $\delta = 159.9$ ppm) lassen hierbei die Bildung des verbrückten Chlorborylen-Komplexes $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**86**) vermuten. Nach Abtrennung der unlöslichen Bestandteile kann das Produkt durch Umkristallisation aus Hexan als spektroskopisch reiner, dunkelgelber Feststoff in einer Ausbeute von 67% isoliert werden.

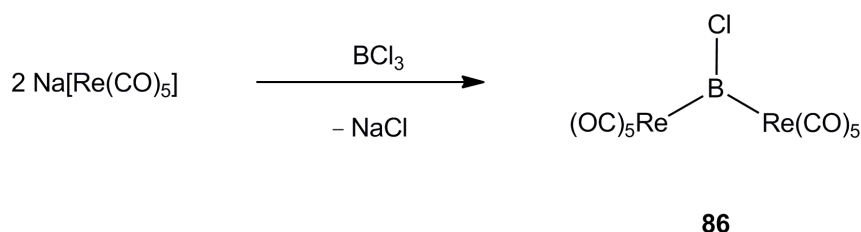


Abbildung 37: Darstellung von **86**.

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können aus einer Lösung von **86** in Hexan bei -35 °C erhalten werden (Abbildung 38). **86** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, wobei das Boratom trigonal-planar koordiniert vorliegt. Der Re1–B–Re2 Winkel ist mit $133.0(3)^\circ$ im Vergleich zu **85** (Mn1–B–Mn2 $131.65(10)^\circ$) leicht aufgeweitet.

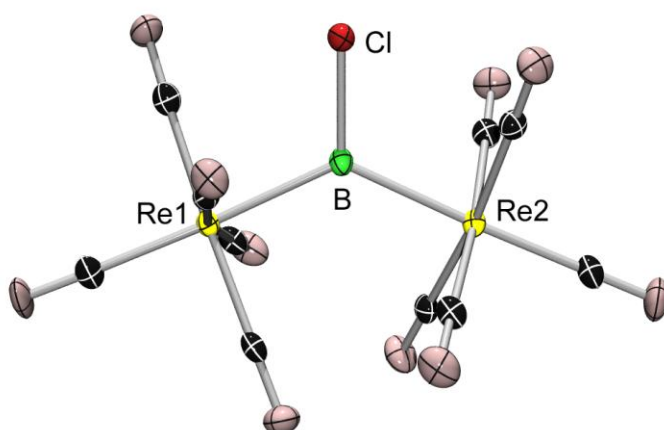


Abbildung 38: Molekülstruktur von **86**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Re1–B 2.292(6), Re2–B 2.296(6), B–Cl 1.840(6), Re1–B–Re2 $133.0(3)$, Re1–B–Cl $113.6(3)$, Re2–B–Cl $113.4(3)$.

Desweiteren sind die Re1–B (2.292(6) Å) und Re2–B-Bindungen (2.296(6) Å) deutlich länger als im Boryl-Komplex $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]$ (**62**; 2.189(16) Å). Der B–Cl-Bindungsabstand in **86** ist mit 1.840(6) Å ebenfalls verlängert (vgl. **62**: 1.793(1) Å) und dem des Mangan-Analogons **85** (1.804(2) Å) sehr ähnlich. Im Vergleich mit $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B}=\text{NMe}_2)]$ (Mn1–Mn2 2.031(2) Å)^[143] ist der Re1–Re2-Bindungsabstand mit 4.206(3) Å wesentlich größer, weshalb eine direkte Re–Re-Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann.

Die Strukturdaten von **86** liefern keine Anhaltspunkte für einen vom Borylen-Liganden ausgelösten *trans*-Effekt, da sich die Re–CO_{cis}-Abstände (1.977(6)–2.019(6) Å) kaum von denen der Re–C_{trans}-Bindungen (2.001(6)–2.007(6) Å) unterscheiden.

3. Reaktivität verbrückter Übergangsmetall-Halogenborylen-Komplexe

Es konnte gezeigt werden, dass die Halogenid-Abstraktion aus Halogenboryl-Komplexen mit der Bildung von terminalen, kationischen Borylen-Komplexen einhergeht. Auf diese Weise konnten Aldridge *et al.* erstmals verschiedene kationische Eisenborylen-Komplexe des Typs $[\{\text{RFe}(\text{CO})_2\}(\text{BL})]^+$ (R = Cp, Cp^{*}) (L = Mesityl, NiPr₂, NCy₂) durch Umsetzung des entsprechenden Halogenboryl-Komplexes mit Na[BAr^f₄] erhalten.^[107;110;116;145-147] Die Umsetzung von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}\{\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2\}]$ mit dmpe oder PPhMe₂ ermöglichte vor kurzem sogar die Synthese von $[\{\text{CpFe}(\text{PR}_3)_2\}\{\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2\}]$ (PR₃ = ½ dmpe, PPhMe₂), welches ohne Zusatz eines Abstraktionsreagenzes spontan in die kationischen Borylen-Komplexe $[\{\text{CpFe}(\text{PR}_3)_2\}\{\text{B}=\text{NMe}_2\}][\text{Cl}]$ übergeht.^[148] Dieser Ansatz ist nicht nur auf Eisen-Halbsandwichkomplexe beschränkt. Analog gelang die Darstellung des erste kationischen Platin-Borylen-Komplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})(\text{BMes})][\text{BAr}^f_4]$ durch Reaktion von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})(\text{B}(\text{Br})\text{Mes})]$ mit Na[BAr^f₄].^[149]

Auf entsprechende Weise können aus verbrückten Halogenborylen-Komplexen durch Halogenid-Abstraktion kationische Borido-Komplexe dargestellt werden. So führt die Umsetzung von $[\{\text{Cp}^f\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**89**) mit Na[BAr^f₄] in CH₂Cl₂, ähnlich wie bei der Reaktion von $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BBr})]$ (**64**) mit Na[BAr^f₄] zu $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-B})][\text{BAr}^f_4]$ (**52**)^[121], zu einem Aufhellen der Reaktionslösung, Bildung eines NaCl-Niederschlags und einem Tieffeldshift im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum von

$\delta = 146.6$ ppm nach $\delta = 193.7$ ppm (Abbildung 39).

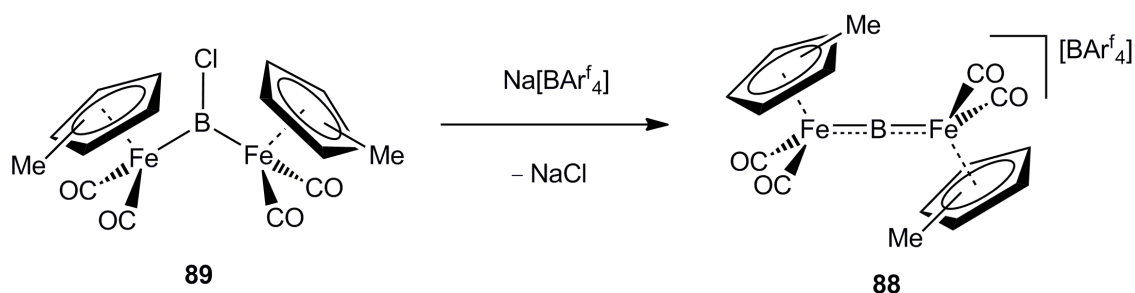


Abbildung 39: Darstellung von **88**.

Das analysenreine Produkt $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})][\text{BAr}^f_4]$ (**88**) kann in guter Ausbeute (66%) durch Kristallisation erhalten werden und zeigt im Vergleich zu $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-B})][\text{BAr}^f_4]$ (**52**) sowohl in Lösung als auch im Feststoff eine deutlich erhöhte thermische Stabilität.

Aus einer Lösung von **88** in CH_2Cl_2 können über Nacht bei -30 °C schwach-rote Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 40). $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B})][\text{BAr}^f_4]$ (**88**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$, wobei eine asymmetrische Einheit zwei unabhängige Ionenpaare enthält.

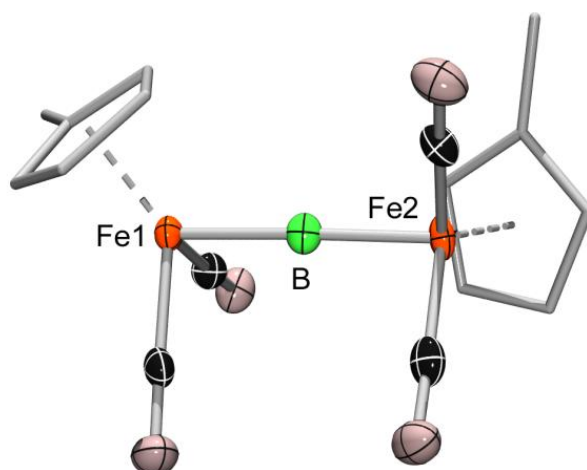


Abbildung 40: Molekülstruktur von **88**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoff-Atome, Ellipsoide der Cyclopentadienyl-Liganden sowie das nichtkoordinierende Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe1–B 1.828(5), Fe2–B 1.851(5), Fe1–B–Fe2 174.6(3).

Aufgrund einer Fehlordnung wird jedoch nur eines der beiden Paare in der folgenden Strukturdiskussion zur Bindungsanalyse herangezogen. Das wichtigste Strukturmerkmal des Kations $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})]^+$ stellt die lineare Fe1–B–Fe2-Anordnung mit einem Winkel von $174.6(3)^\circ$ dar, welche auch schon für neutrale Borido-Komplexe gefunden wurde.^[136] Die beiden $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ -Fragmente sind mit einem Torsionswinkel von 107.2° deutlich gegeneinander verdreht. Die Fe–B-Bindungen ($1.828(5)$ und $1.851(5) \text{ \AA}$) sind im Vergleich zu **64** ($2.018(2)$ und $2.006(2) \text{ \AA}$) eindeutig verkürzt und liegen vielmehr im Bereich der Fe–B-Bindungslängen des kationischen Aminoborylen-Komplexes $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{B}=\text{NCy}_2)][\text{BAr}^f_4]$ (**23**; $1.858(6) \text{ \AA}$)^[116] oder des neutralen Borido-Komplexes $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}]$ (**50**; $1.863(2)$ und $1.867(2) \text{ \AA}$)^[135].

Um Einblicke in die elektronische Struktur zu erhalten, wurden theoretische Rechnungen an der vereinfachten Modellverbindung $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B})]^+$ durchgeführt und die Energiehyperfläche des Kations auf DFT/B3LYP-Niveau berechnet. Als Energieminimum wird eine gefundene C_{2h} -symmetrische Struktur aufgefunden, welche nicht mit der in der Kristallstruktur gefundenen C_s -Symmetrie übereinstimmt. Letztere stellt vielmehr einen niedrig-liegenden Übergangszustand dar ($\Delta E = +2.7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Das C_{2v} -symmetrische Konformationsisomer von **88** wurde mittels Frequenzanalyse als Sattelpunkt charakterisiert. Die niedrige Rotationsbarriere von (12.9 kJ mol^{-1}) weist auf nahezu freie Drehbarkeit der $\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}$ -Fragmente um die Fe–B–Fe-Bindungsachse hin.

Das IR-Spektrum von **88** zeigt im Bereich der CO-Streckschwingungen zwei scharfe Signale bei $\tilde{\nu} = 2063$ und 2011 cm^{-1} und eine breite Bande bei $\tilde{\nu} = 2043 \text{ cm}^{-1}$, was die Gegenwart eines C_2 -symmetrischen Moleküls in Lösung vermuten läßt. Die experimentell bestimmten IR-Parameter können durch theoretische Daten bestätigt werden. Hier finden sich die skalierten Frequenzen der Carbonyl-Schwingungen bei $\tilde{\nu} = 2068, 2048, 2029$ und 2026 cm^{-1} .

Der *Wiberg-Bindungs-Index* (WBI) zur Beschreibung des kovalenten Anteils der Metall–Bor-Wechselwirkung in **88** nimmt einen Wert von 0.76 an und liegt somit in einem Bereich, der auch für Aminoborylen-Komplexe (wie z.B. $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**16**; 0.74) gefunden wurde. Letzteren wird eine ausgeprägte Metall–Bor- π -Komponente zugeschrieben. Im Vergleich hierzu wurde der WBI für die Boryl-Verbindung $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]$ (**56**) lediglich auf 0.18 bestimmt.^[104]

Ein weiterer guter Hinweis auf eine delokalisierte Fe–B–Fe-Einheit ist das π -ähnliche Orbital (je nach Orbitalsymmetrie HOMO–3 bis HOMO–9; Abbildung 41a), welches die Metall–Bor–Rückbindungsanteile beschreibt. Zusammen mit der zylindrischen Verteilung der Elektronenlokalisierungsfunktion um die Fe–B-Bindung (Abbildung 41b) erscheint ein ausgeprägter delokalisierte Charakter der π -Elektronen der Fe–B–Fe-Einheit plausibel.

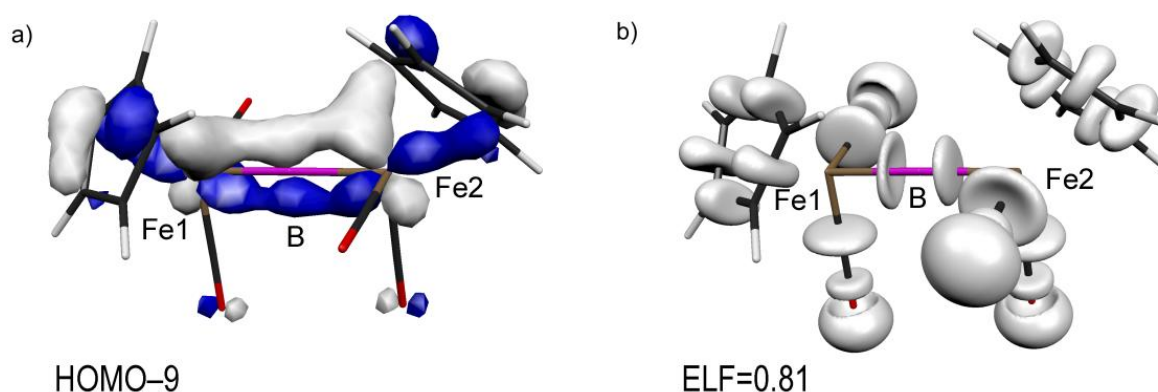


Abbildung 41: a) Kohn-Sham-Orbitale zur Beschreibung der Fe–B–Fe- π -Wechselwirkung; b) Isoflächen der ELF von **88** (die Isoflächen der Kernelektronen sowie der Valenzelektronen der Wasserstoffatome sind nicht gezeigt).

Nachdem sich die Synthese der kationischen Borido-Komplexe $[\{M\}_2(\mu\text{-B})][\text{BAr}^f_4]$ ($M = \{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ (**88**), $M = \{\text{Mn}(\text{CO})_5\}$ (**52**))^[121] sowie $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-B})[\text{AlCl}_4]$ (**90**)^[102] als erfolgreich erwiesen hat, wurde versucht, das Konzept auf die schwereren Homologen auszuweiten. Insbesondere die geringe Stabilität von $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2(\mu\text{-B})[\text{BAr}^f_4]$ (**52**) erschwerte bislang eine Untersuchung der Reaktivität solcher Verbindungen. Theoretische Studien sagen indes voraus, dass die Bindungsenthalpie der M–B-Bindung von den leichteren zu den schwereren Homologen hin zunimmt, da mit steigendem Radius der d-Orbitale die Abstoßung der inneren, kernzentrierten Orbitale abnimmt.^[104] Dieser Befund legt die Vermutung nahe, dass eine Re–B-Bindung im Vergleich zur Mn–B-Bindung stabiler sein sollte, was auch mit indirekter Erhöhung der Stabilität des kationischen Produkts einhergehen würde.

Die Umsetzung des verbrückten Borylen-Komplexes $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**86**) mit einer stöchiometrischen Menge $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ in CH_2Cl_2 führt ebenfalls zu einer Bromidabstraktion und der Bildung des kationischen Komplexes $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-B})][\text{BAr}^f_4]$ (**91**; Abbildung 42).

Die Reaktion verläuft vollständig und kann mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Hierbei zeigt das kationische Produkt ein $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 207$ ppm, welches im Vergleich zur Ausgangsverbindung **86** ($\delta = 137.4$ ppm), deutlich zu tieferem Feld verschoben ist. **91** wird als analysenreiner Feststoff durch Kristallisation bei -30 °C aus CH_2Cl_2 in Ausbeuten von 23% isoliert.

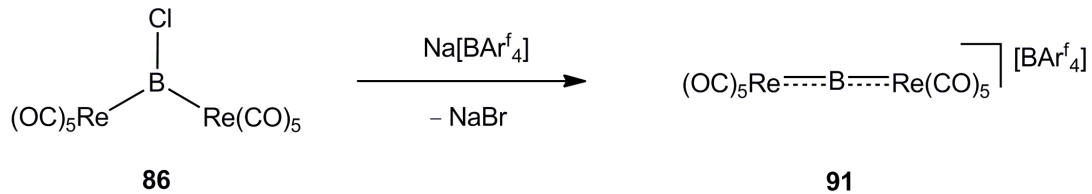


Abbildung 42: Darstellung von **91**.

Bei -35 °C können Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse aus einer gesättigten CH_2Cl_2 Lösung erhalten werden. **91** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Das Kation nimmt D_{4h} -Symmetrie ein und zeigt eine hohe strukturelle Analogie zu $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-B})]^+$ (Abbildung 43).

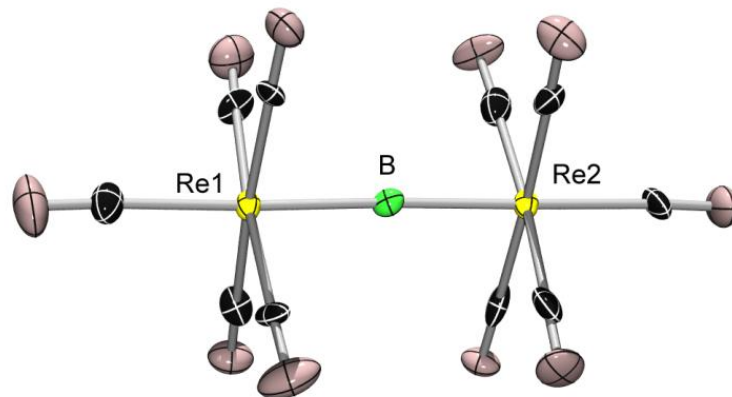


Abbildung 43: Molekülstruktur von **91**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Das nichtkoordinierende Gegenion ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Re–B 2.078(1), Re–C_{trans} 2.081(3), Re–C_{cis} 2.007(2)–2.015(3), Re1–B–Re2 180.00(2).

Besonders auffällig an der Festkörperstruktur von **91** und zudem äußerst charakteristisch für einen Borido-Komplex ist die lineare Re1–B–Re2-Einheit ($180.00(5)^\circ$) wie sie ebenfalls in

den analogen Verbindungen **52** und **88** beobachtet wurde. Die Re–B-Bindungen (2.0778(2) Å) sind im Vergleich zum Ausgangskomplex **86** (Re1–B 2.292(6) und Re2–B 2.296(6) Å) deutlich verkürzt, was vermutlich mit einer verstärkten d_{π} - p_{π} -Wechselwirkung entlang der linearen Re–B–Re-Bindungseinheit zusammenhängt. Als Resultat des starken *trans*-Effektes der Borylen-Fragmente zeigen die axialen Carbonyl-Liganden deutlich verlängerte Re–C-Bindungen (Re–C_{trans} 2.081(3) Å) als die equatorialen Carbonyl-Liganden (Re–C_{cis} 2.007(2)–2.015(3) Å). In **91** findet sich hingegen ein weniger stark ausgeprägter Regenschirm-Effekt als im Boryl-Komplex **61** (Durchschnittswerte: **91**: C_{cis}–Re–B 87.98° und Re–C_{cis}–O 178.84°; **61**: C_{cis}–Re–B 86.13°, Re–C_{cis}–O 176.2°).

Neben einer Halogenid-Abstraktion besteht für verbrückte Halogenborylen-Komplexe prinzipiell auch die Möglichkeit einer oxidativen Addition der B–X-Bindungen an ein Metall-Fragment. Um dies zu untersuchen wurde bereits früher die Reaktivität des niedervalenten Pt(0)-Komplex [Pt(PCy₃)₂] gegenüber B–X-Bindungen ausgiebig getestet.^[56] So führt die Reaktion von [{Fc}(BBr₂)] mit [Pt(PCy₃)₂] über eine oxidative Addition der B–Br-Bindung zum Pt(II)-Ferrocenyl(bromo)boryl-Komplex *trans*-[(Cy₃P)₂(Br)Pt{B(Br)Fc}], welcher zu seiner Zeit den ersten, vollständig charakterisierten Platinboryl-Komplex ohne heteroatom-stabilisierten Boryl-Liganden darstellte.^[150] Dass die oxidative Addition von B–X-Bindungen an niedervalente Pt(0)-Verbindungen Zugang zu Platinboryl-Verbindungen auf breiter Ebene bedeutet, konnte im Jahre 2007 gezeigt werden. In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von Mono-, Di- und Trihalogen-Boranen mit [Pt(PCy₃)₂] umgesetzt. Anhand der unterschiedlichen Bindungslängen in den erhaltenen Produkten konnte erstmals der *trans*-Einfluss des Boryl-Liganden^[56] quantifiziert werden, wobei die Ergebnisse später auch theoretisch untermauert wurden.^[151]

Entsprechend dieser Reaktivität wurden die verbrückten Borylen-Komplexe **65** und **86** mit [Pt(PCy₃)₂] bei RT umgesetzt (Abbildung 44). Die Farbe der Reaktionslösung vertieft sich in beiden Fällen sofort. Die Resonanzen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Platin-gebundenen Phosphan-Liganden bei $\delta = 34.4$ ppm (**92**: ¹J_{Pt–P} = 2789 Hz) und $\delta = 35.2$ ppm (**93**: ¹J_{Pt–P} = 2730 Hz) sind in ihrer chemischen Verschiebung und Größe der Kopplungskonstanten vergleichbar mit denjenigen anderer Pt(II)-Boryl-Komplexe wie *trans*-[(Cy₃P)₂(Br)Pt(BCat)] (³¹P: $\delta = 28.7$ ppm, ¹J_{Pt–P} = 2587 Hz),^[56] *trans*-

$[(\text{C}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{Pt}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (^{31}P : $\delta = 31.2$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2389$ Hz)^[152] oder auch der *trans*- $[(\text{C}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Pt}\{\text{BC}_4\text{Ph}_4\}]$ (^{31}P : $\delta = 35.7$ ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2946$ Hz).^[153] Die Abwesenheit von freiem PCy_3 weist ebenfalls auf ein intaktes $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ -Fragment und die Größe der $^1J_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstanten auf eine *trans*-Anordnung der Phosphan-Liganden am Platin hin.^[154] Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist für beide Umsetzungen kein Signal mehr zu beobachten, ein Phänomen, das für Platin-gebundene Bor-Kerne schon häufiger beobachtet wurde.^[113] Die erhaltenen Daten legen die Vermutung nahe, dass die Insertion des niedervalenten $\text{Pt}(0)$ -Komplexes in die B-Cl-Bindung zur Bildung von $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2(\text{Br})\}]$ (**92**) und $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})\}]$ (**93**) geführt hat.

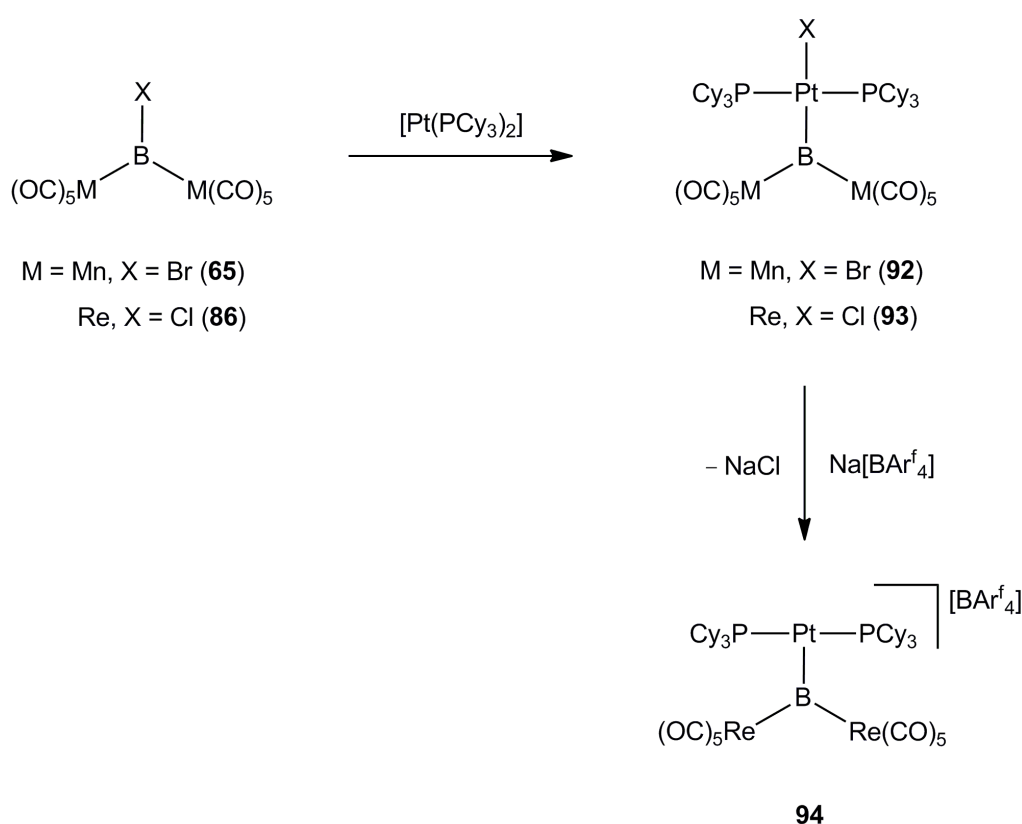


Abbildung 44: Umsetzung von **65** und **86** mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$.

Da **92** und **93** nur eine begrenzte Stabilität in Lösung zeigen, konnten keine analysenreinen Produkte isoliert werden. Analog zu bereits bekannten Experimenten an anderen Platinboryl-Komplexen wurde zudem versucht, den zum Bor-Atom *trans*-ständigen Chlorid-Liganden am Platin-Zentrum von **93** zu abstrahieren und somit einen kationischen Komplex zu erhalten. Hierzu wurde das Rohprodukt **93** mit einer äquimolaren Menge an $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ in CH_2Cl_2 bei RT versetzt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann ein Tieffeld-verschobenes Singulett bei

$\delta = 56.1$ ppm mit einer relativ unveränderten Kopplungskonstanten ${}^1J_{\text{Pt-P}} = 2796$ Hz beobachtet werden. Ein ${}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ist erneut nicht zu detektieren, was wiederum auf eine große Halbwertsbreite aufgrund der Kopplung mit dem Platin-Zentrum zurückgeführt werden kann. Das Reaktionsprodukt **94** ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan, Benzol oder Toluol unlöslich. Eine ausreichende Löslichkeit besteht hingegen in polaren Solventien wie Dichlormethan oder Chloroform. Die erhaltenen NMR-Daten stehen im Einklang mit denen von bereits literaturbekannten kationischen Boryl-Verbindungen. Die Umsetzung von $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ mit *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{Pt}\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}]$ ist z.B. mit einer Verschiebung des Signals von $\delta = 25.5$ ppm (${}^1J_{\text{Pt-P}} = 2892$ Hz) auf $\delta = 41.7$ ppm (${}^1J_{\text{Pt-P}} = 2914$ Hz) im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für das kationische Produkt *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}][\text{BAr}^f_4]$ verbunden.^[113] Gleiches kann für das Platin-substituierte Borol-Kation festgestellt werden: die Reaktion von $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{Cl})\text{Pt}\{\text{BC}_4(\text{Ph})_4\}]$ mit $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ (${}^{31}\text{P}$: $\delta = 35.7$ ppm, ${}^1J_{\text{Pt-P}} = 2946$ Hz) resultiert in einem Tieffeld-Shift im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf $\delta = 53.5$ ppm (${}^1J_{\text{Pt-P}} = 2850$ Hz) für die kationische, T-förmige Platin(II)-Boryl-Verbindung.^[153] In beiden Fällen kann das Platin-gebundene Bor-Zentrum nicht mehr beobachtet werden, wohingegen das ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei annähernd konstant bleibender Kopplungskonstante einen Tieffeld-Shift um ca. $\delta = 16\text{--}18$ ppm erfährt. Sowohl die eingeschränkte Löslichkeit von **94** als auch der Vergleich mit literaturbekannten kationischen Platinboryl-Verbindungen legen die Vermutung nahe, dass ebenfalls ein Komplex der Zusammensetzung $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\mu^3\text{-B})\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2][\text{BAr}^f_4]$ (**94**) gebildet wurde.

Desweiteren wurde versucht, den Chlorid-Liganden in **65** durch ein Metall-Fragment zu substituieren. Formal sollte der Austausch des dritten Substituenten in BR_3 als logische Folge von einfach Metall-gebundenem Boryl-Komplex (MBR_2) über zweifach Metall-gebundenen, verbrückten Borylen-Komplex (M_2BR) hin zu dreifach Metall-gebundenem Trimetalloboran (M_3B) zu betrachten sein.

Mit diesem Hintergrund wird eine Toluol-Lösung von $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BBr})]$ (**65**) mit einem Überschuss an $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ versetzt (Abbildung 45), was von einer Farbänderung der gelben Suspension zu rot begleitet ist. Im ${}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein breites, sehr Tieffeld-verschobenes Signal bei $\delta = 195.8$ ppm zu erkennen (vgl. **65**: $\delta = 163.6$ ppm). In diesem Bereich sind bisher hauptsächlich die Resonanzen von M_2B -Verbindungen wie der neutrale, terminale Borylen-Komplex $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**51**; $\delta = 204.3$ ppm) oder die anionische Verbindung $[\text{Li}(\text{dme})_3][\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B})]$ (**54**; $\delta = 195.3$ ppm) vorgefunden

worden.

Im Gegensatz dazu zeigen die bis zu diesem Zeitpunkt bekannten Komplexe mit einem dreifach substituierten Metall-Zentrum, d.h. $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{M}(\text{PCy}_3)\}(\mu\text{-Br})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Br}\}(\mu^3\text{-B})]$ ($\text{M} = \text{Pt}$ (**95**), $\text{M} = \text{Pd}$ (**96**)) wesentlich weniger Tieffeld-verschobene Signale (**95**: $\delta = 130$, **96**: 144 ppm). Eine Elementaranalyse deutet jedoch auf eine Zusammensetzung $[\text{M}_3(\text{CO})_{13}\text{B}]$ hin. Weiterführende Aufarbeitung liefert ein analysenreines, orangefarbenes Produkt **97** in mäßigen Ausbeuten von 33%.

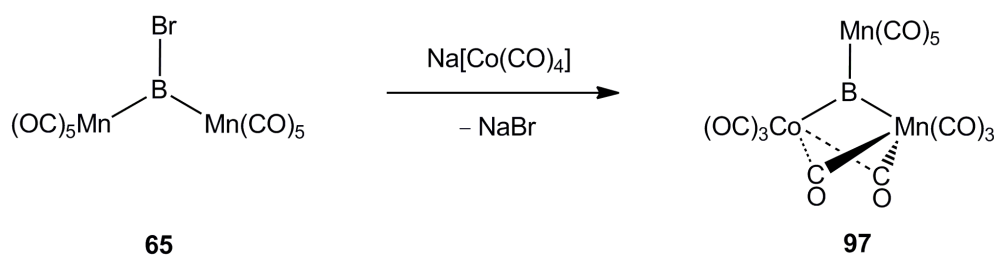


Abbildung 45: Darstellung von **97**.

Eine eindeutige Identifizierung gelingt letztlich durch eine Kristallstrukturanalyse von **97** (Abbildung 46). **97** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und setzt sich gemäß $[\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}(\mu\text{-CO})_2\{\text{Co}(\text{CO})_3\}(\mu^3\text{-B})\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}]$ (**97**) zusammen. Aufgrund einer Fehlordnung der $\{\text{Co}(\text{CO})_3\}$ - und der benachbarten $\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}$ -Einheit können jedoch nur die Strukturdaten des Molekürumpfs (ca. 70%) diskutiert werden. Besonders bemerkenswert ist die trigonal-planare Koordination (Summe der Bindungswinkel: 359.3°) von drei Übergangsmetall-Fragmenten um das zentrale Bor-Atom. Ein $\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}$ -Fragment ist unabhängig pseudooktaedrisch koordiniert und mit keinem anderen Liganden außer dem Bor-Atom (Mn2-B 2.129(2) Å) verbunden. Die beiden weiteren Metallkomplex-Fragmente werden über zwei halbverbrückende CO-Liganden miteinander verbunden. Generell sind halbverbrückende CO-Liganden keine Seltenheit: So besitzt $[\text{Os}_4(\text{CO})_{14}]$ ^[155;156] neben zehn terminalen auch vier halbverbrückende Carbonyl-Liganden. Diese bilden mit einem Metall-Atom zwar eine fast lineare Anordnung, es ist jedoch auch eine Verzerrung in Richtung des zweiten Metall-Zentrums zu beobachten. Auch in der zweikernigen Vanadium-Verbindung $[\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_2]$ ^[157;158] liegen drei terminale und zwei halbverbrückende Carbonyl-Liganden vor. Letzteren können im IR-Spektrum eindeutig Banden mit Schwingungsfrequenzen unterhalb von $\tilde{\nu} = 1900 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden.

Die Mn–C_μ–O_μ-Einheiten in **97** sind kaum abgewinkelt (169.2(2) und 170.3(2)°) und weisen deutlich in die Richtung des Co-Zentrums. Die Beobachtungen, dass der Co–C_μ-Abstand (2.591(2) und 2.592(3) Å) im Vergleich mit den Mn–C_μ-Abständen (1.879(2) und 1.879(1) Å) relativ lang ist und dass die C–O-Bindung im Rahmen der Messgenauigkeit nur eine vernachlässigbare Aufweitung erfährt, weisen jedoch nur auf ein schwaches Ausmaß der Verbrückung hin. Zudem ist der Co–B-Abstand (1.903(2) Å) demjenigen in [{CpCo(CO)}{μ-B=N(SiMe)₃}{W(CO)₅}] (1.913(3) Å)^[114] sehr ähnlich, während das verbrückte {Mn1(CO)₅}-Fragment (Mn1–B 2.290(2) Å) deutlich schwächer an das Bor-Atom gebunden ist als die unverbrückte {Mn(CO)₅}-Einheit (Mn2–B 2.129(2) Å). Das IR-Spektrum weist neben einer komplizierten Carbonyl-Region keinerlei erkennbare Banden unter $\tilde{\nu} = 1980 \text{ cm}^{-1}$ auf.

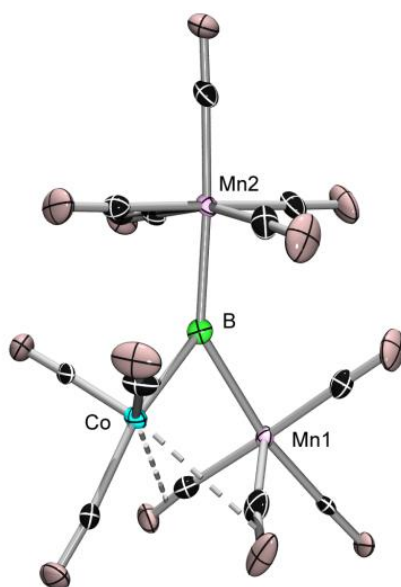


Abbildung 46: Molekülstruktur von **97**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: B–Mn1 2.290(2), B–Mn2 2.129(2), B–Co1 1.903(2); Mn1–B–Mn2 140.0(1), Mn2–B–Co1 78.05(7), Co1–B–Mn1 142.0(1).

Nach all diesen Befunden kann davon ausgegangen werden, dass der Elektronenbedarf des formal ungesättigten Co-Atoms nur im geringen Umfang von dem benachbarten Mn-Atom (Co–Mn 2.6569(6) Å) und den halbverbrückenden CO-Liganden gedeckt wird, weshalb ein erheblicher M–B-Mehrfachbindungscharakter angenommen werden muss.

Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **97** zeigt zwei breite ($\delta = 216.1, 212.9 \text{ ppm}$) und zwei

scharfe Signale ($\delta = 209.2, 208.6$ ppm), wobei letztere in einem relativen Verhältnis von 4 : 1 auftreten und den CO-Liganden des unverbrückten $\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}$ -Fragmentes zugeordnet werden können. Die große Halbwertsbreite der anderen Signale ist vermutlich auf die mangelnde koordinative Absättigung des $\{\text{Co}(\text{CO})_3\}$ -Fragments und die damit verbundene Fluktuation bzw. auf das Quadrupol-Moment des Co-Kerns zurückzuführen.

Um die Bindungssituation genauer zu untersuchen, wurden die Kohn-Sham-Orbitale von **97** mit Hilfe von DFT-Rechnungen bestimmt (Abbildung 47).

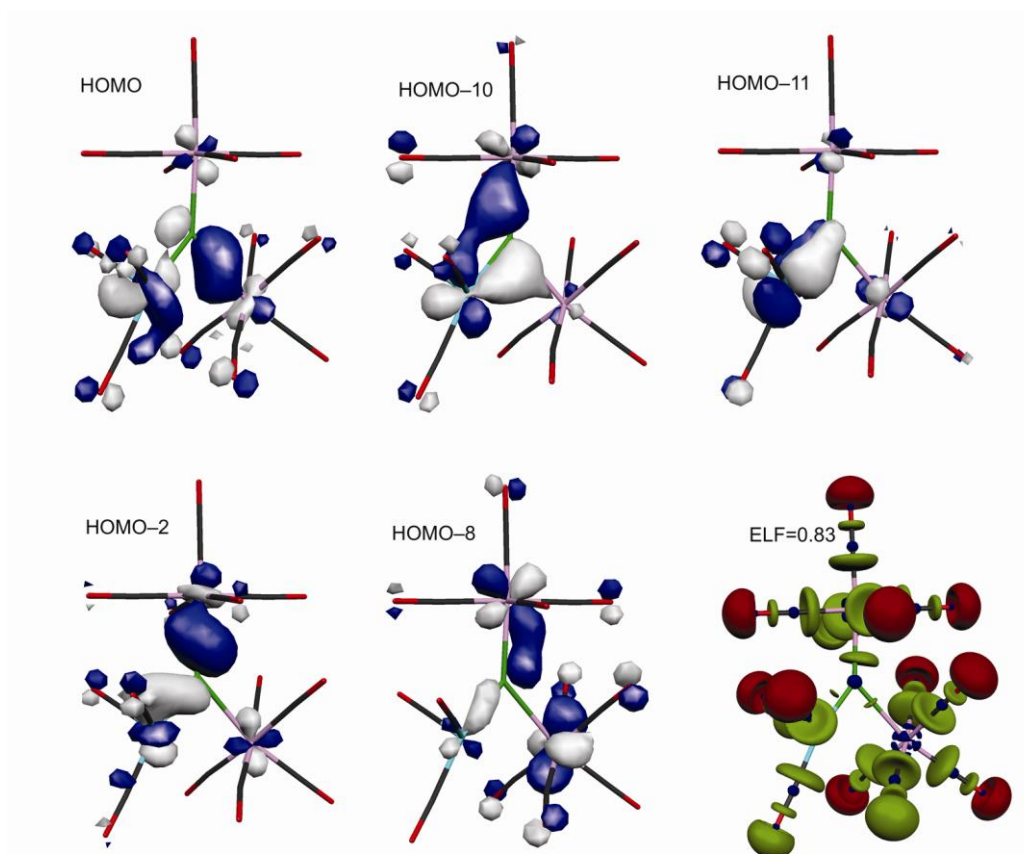


Abbildung 47: Kohn-Sham Orbitale der relevanten Wechselwirkungen in **97** sowie eine Darstellung der ELF. Farbe repräsentativ für verschiedene Elemente: B - grün, Mn - pink, C - cyan, O - rot. Die ELF Basins werden farblich codiert dargestellt: disynaptisch - grün, monsynaptisch - rot und Kernbasins - blau.

Aus den Rechnungen geht hervor, dass die trigonal-planare Koordination des Bor-Atoms nicht mit der Ausrichtung der p-Orbitale vereinbar ist, weshalb Mischungen von s- und p-Orbitalen zur Bindungsbeschreibung herangezogen werden müssen. Beide $\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}$ -Fragmente zeigen vornehmlich σ -Wechselwirkungen (HOMO, HOMO-2, HOMO-10). Die π -Bindungsanteile zum Bor befinden sich in der M_3 -Bindungsebene und sind zu allen drei

Metallen ausgebildet (HOMO–8 und HOMO–10). Diese werden auch als *in-plane*-Wechselwirkungen bezeichnet (währscheinlich eine Mischung von p_x - und p_y -Orbitalen am Bor), Ein weiterer π -Bindungsanteil ist senkrecht zur M_3 -Ebene ausgerichtet und kann der Rückbindung in das leere p_z -Orbital am Bor-Atom zugeschrieben werden. Diese orthogonale π -Wechselwirkung mit dem p_z -Orbital kann ausschließlich für das Co-Zentrum beobachtet werden (HOMO–11). Vermutlich ist diese π -Wechselwirkung dafür verantwortlich, dass der Elektronenbedarf des Co-Zentrums so stark verringert und die Wechselwirkung zu den verbrückenden CO-Liganden in diesem Maße abschwächt ist, wodurch eine nahezu terminale Koordination der Carbonyl-Liganden am Mn-Zentrum möglich wird.

Die Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) von **97** offenbart, dass sich drei Maxima in der Nähe des Bor-Zentrums befinden. (Abbildung 47, rechts unten). Das Mn–B-Valenzbasin des unabhängigen, σ -gebundenen $\{Mn_2(CO)_5\}$ -Fragments zeigt erwartungsgemäß sowohl innerhalb als auch senkrecht zur BM_3 -Ebene ähnliche Ausdehnung. Seine Ausrichtung auf Mn1 liefert eine Erklärung für den größeren Abstand des Bor-Atoms zur $\{Mn(CO)_5\}$ -Einheit im Vergleich zum $\{Co(CO)_3\}$ -Fragment. Die somit geringere Pauli-Abstoßung in diesem Bereich führt zu etwas erhöhten ELF-Werten. Die Bedeutung der $Co \rightarrow B-\pi$ -Rückbindung in **97** wird wiederum durch die Aufweitung des Co–B-Valenzbasins senkrecht zur BM_3 -Ebene betont.

Somit belegt die theoretische Bindungsanalyse des dreikernigen Borid-Komplexes **97** das Vorliegen von drei kovalenten M–B-Bindungen, weshalb **97** als das erste Beispiel für ein Trimetalloboran angesehen werden kann. Um den Ansatz zur Synthese von Trimetalloboranen weiter auszuweiten, wurden zudem der verbrückte Borylen-Komplex $[[CpFe(CO)_2]_2(\mu-BCl)]$ (**64**) mit einem großen Überschuss an $Na[Co(CO)_4]$ in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt (Abbildung 48). Das $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein neues, im Vergleich zu den Edukten (**64**: $\delta = 146.6$ ppm) Tieffeld-verschobene Signal bei $\delta = 186.5$ ppm (**99**) Das analysenreine Produkt **99** fällt nach Aufarbeitung in Form von roten Kristallen in mäßigen Ausbeuten von 44% an. Der Boryl-Komplex $[[CpFe(CO)_2]_2(\mu-BBr)\{Fc\}]$ (**98**) zeigt eine ähnliche Reaktivität: ein Umsatz mit $Na[Co(CO)_4]$ in Toluol führt zu einem Tieffeld-Shift im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum für die Produktverbindung **100** (**98**: 103.0 ppm; **100** $\delta = 138.2$ ppm), welche als rote Kristalle in Ausbeuten von 45% isoliert werden kann.

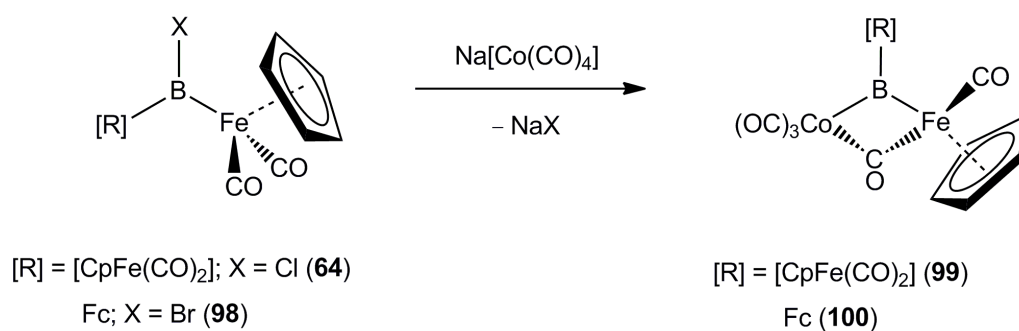


Abbildung 48: Darstellung von **99** und **100**.

Beide Verbindungen können mittels Kristallstrukturanalyse untersucht werden (Abbildung 49) und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

Im Gegensatz zu **99**, welche als Vertreter der Klasse der Trimetalloboran-Verbindungen bezeichnet werden kann, handelt es sich bei Verbindung **100** um einen heterodinuklearen, verbrückten Borylen-Komplex. Da beide Verbindungen strukturelle Ähnlichkeit zeigen und auf identischen Wege erhalten wurden, sollen sie im Folgenden strukturell vergleichend diskutiert werden.

Ähnlich zu **97** ist das zentrale Bor-Atom in **99** und **100** jeweils trigonal-planar von drei Liganden umgeben (**99**: $\Sigma = 360^\circ$; **100**: $\Sigma = 359.5^\circ$). Es fällt auf, dass im Gegensatz zum Trimetalloboran **97**, welches zwei halbverbrückende Carbonyl-Liganden zwischen dem Mn1- und dem Co-Zentrum aufweist, in **99** und **100** nur jeweils eine Verbrückung zwischen dem Co- und dem Fe1-Zentrum zu beobachten ist. Im Unterschied zum IR-Spektrum von **97**, in welchem keine für verbrückende Carbonyl-Liganden charakteristischen Banden unter $\tilde{\nu} = 1980 \text{ cm}^{-1}$ detektiert werden konnten, zeigen die IR-Spektren von **99** und **100** jeweils ein Signal bei $\tilde{\nu} = 1794$ bzw. 1856 cm^{-1} . Der Co–B-Abstand ist für die einfach verbrückten Verbindungen **99** (1.974(2) Å) und **100** (1.965(2) Å) vergleichbar, jedoch etwas länger als in **97** (1.903(2) Å). Die beiden Fe–B-Bindungen in **99** zum verbrückenden (Fe1–B 1.9706(16) Å) bzw. zum unverbrückenden [CpFe(OC)₂]-Fragment (Fe1–B 1.9789(16) Å) unterscheiden sich im Gegensatz zu den strukturellen Parametern von **97** kaum. Der dip-Winkel (Fe2–Cent_{Cp}–B) in **100** von 2.4° läßt eine Fe–B-Wechselwirkung als eher unwahrscheinlich erscheinen.

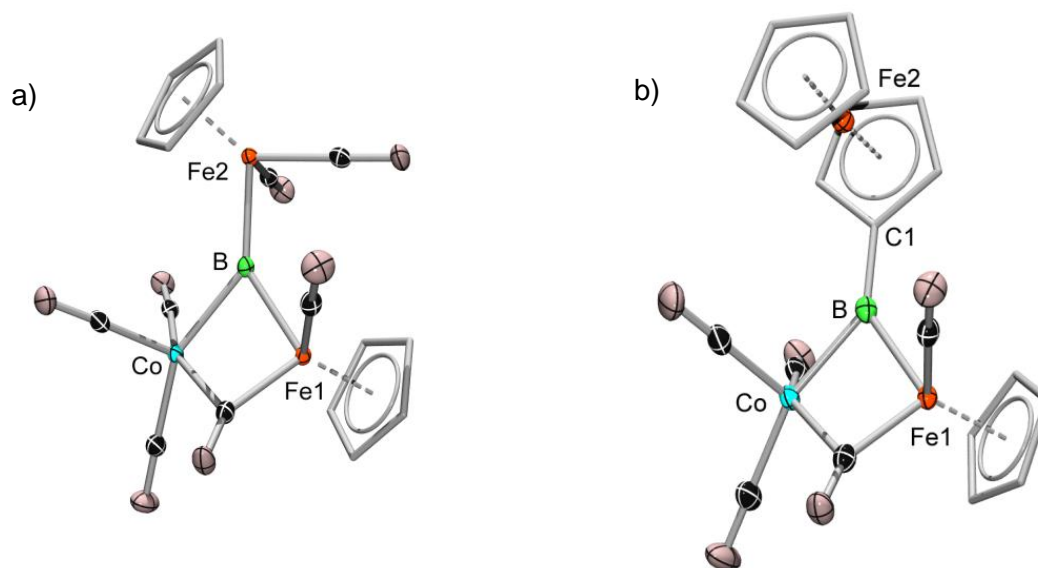


Abbildung 49: a) Molekülstruktur von **99**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeits-niveau abgebildet. Ellipsoide des Cp-Liganden und die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: B–Fe1 1.9706(16), B–Fe2 1.9689(16), B–Co 1.9743(19); Fe1–B–Fe2 142.23(9), Fe2–B–Co1 139.89(9), Co1–B–Fe1 77.81(6).

b) Molekülstruktur von **100**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeits-niveau abgebildet. Ellipsoide des Cp-Liganden und die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe1–B 1.960(2), Co–B 1.965(2), C1–B 1.518(3), Co–B–Fe1 80.70(8), Fe1–B–C1 140.72(14), C1–B–Co 138.07(14).

Abschließend bleibt anzumerken, dass sich eine Synthese von trigonal-planaren M_3B bzw. M_2BR -Verbindungen ausgehend von verbrückten Borylen-Komplexen bzw. halogen-substituierten Boryl-Komplexen nur mit $Na[Co(CO)_4]$ als erfolgreich erwiesen hat. Andere Metallcarbonylate wie $Na[Mn(CO)_5]$, $Na[(PCy_3)Mn(CO)_4]$, $K[CpFe(CO)_2]$ oder $Na[Cp^*Fe(CO)_2]$ führen zu keiner erfolgreichen Umsetzung. Da es jedoch möglich ist, $GaCl_3$ mit drei Äquivalenten $Na[Mn(CO)_5]$ zu $[Ga\{Mn(CO)_5\}_3]$ umzusetzen,^[159] ist zu vermuten, dass sterische Gründe eine dritte Substitution am Bor-Atom auf das weniger anspruchsvolle $[Co(CO)_4]^-$ -Anion limitieren.

III. Synthese von Borirenen und Borylen-Komplexen *via* Borylentransfer

1. Einleitung: Borylentransfer als Quelle für Borirene und neue Borylen-Komplexe

Zur Untersuchung der hochreaktiven Borylen-Fragmente wurde im Jahre 1984 von West *et al.* „Ph₃SiB“ *in situ* generiert und in einer [2+2]-Cycloaddition mit Bis(trimethylsilyl)acetylen abgefangen. Als Produkt konnte das erste Boriren isoliert und mittels Massenspektrometrie und NMR Spektroskopie nachgewiesen werden.^[90] Allgemein werden zyklisch-konjugierte, dreigliedrige und borhaltige Systeme, welche isoelektronisch zum Cyclopropenylum-Kation sind und aufgrund ihrer zwei π -Elektronen nach der Hückel-Regel aromatisch sein sollten, als Borirene bezeichnet. Nachdem die Erzeugung einiger weiterer Boriren-Verbindungen mit speziellen Syntheserouten erfolgreich gelang,^[90;160-163] eröffnete die Entdeckung des photolytischen Borylentransfers von Gruppe 6 Aminoborylen-Verbindungen des Typs $[\{M(\text{CO})_5\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ($M = \text{Cr}$ (**16**), $M = \text{W}$ (**18**)) auf ungesättigte, organische Substrate wie Alkine und Dialkine im Jahre 2005 einen breiteren Zugang zu dieser Spezies.^[115] Borirene mit anderem Substituentenmuster am Bor-Zentrum konnten ausgehend von dem terminalen Borido-Komplex $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**51**) erhalten werden. Hierbei erwies sich die Übertragung der Metalloborylen-Einheit $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})$ unter photolytischen Bedingungen auf Bis(trimethylsilyl)acetylen unter Bildung eines Ferroborens als möglich.^[164] DFT-Rechnungen legen eine Delokalisation über den gesamten Boriren-Ring nahe und schreiben der Fe–B-Bindung hauptsächlich σ -Bindungscharakter zu.

Der Transfer der Aminoborylen-Einheit bleibt nicht auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe beschränkt. Es ist ebenfalls möglich, diese auf weitere Übergangsmetall-Fragmente zu übertragen. Ein solcher Borylen-Austausch stellt neben der klassischen Salzeliminierung einen alternativen Syntheseweg für Borylen-Komplexe dar und ermöglicht zudem die Darstellung von bisher nicht zugänglichen Vertretern dieser Substanzklasse. So ist die photolytisch-induzierte Übertragung der Borylen-Einheit von $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**16**) auf $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ mit der Bildung des ersten Halbsandwich-Komplexes mit einem terminalen Borylen-Liganden $[\{\text{CpV}(\text{CO})_3\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ verbunden.^[165] Abhängig von der Natur des Substrates und den Reaktionsbedingungen konnten sowohl verbrückte^[114;143;144]

als auch terminale^[142] Aminoborylen-Komplexe erhalten werden. Schließlich gelang es auch, beide Carbonyl-Liganden in $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ durch Aminoborylen-Liganden zu ersetzen und dadurch das erste terminale Bisborylen darzustellen und zu charakterisieren.^[166]

2. Synthese neuer Ferroborene

Diesbezüglich wurde zuerst untersucht, ob der photolytische Borylenttransfer der $\{\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\}$ -Einheit aus **51** auch auf andere Substrate als Bis(trimethylsilyl)acetylen anwendbar ist.

Hierzu wird ein Überschuss von Diphenylacetylen mit **51** in Toluol zur Reaktion gebracht, wobei nach drei Stunden Bestrahlung vollständiger Umsatz an **51** zu beobachten ist (Abbildung 50). Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR- ($\delta = 53.7$ ppm) und ^1H -NMR-Signale ($\delta = 1.63$ (s, Cp^*) ppm) liegen im Bereich des schon bekannten Ferroborens $\{\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}\}\{\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}\}$ (**101**) (^{11}B : $\delta = 63.1$ ppm; ^1H : $\delta = 1.63$ (s, Cp^*) ppm) und deuten auf die Bildung von $\{\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}\}\{\text{C}_2(\text{Ph})_2\}\}$ (**102**) hin. Entstandenes $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ wird abgetrennt und **102** durch Kristallisation als analysenreiner roter Feststoff in einer Ausbeute von 41% isoliert.

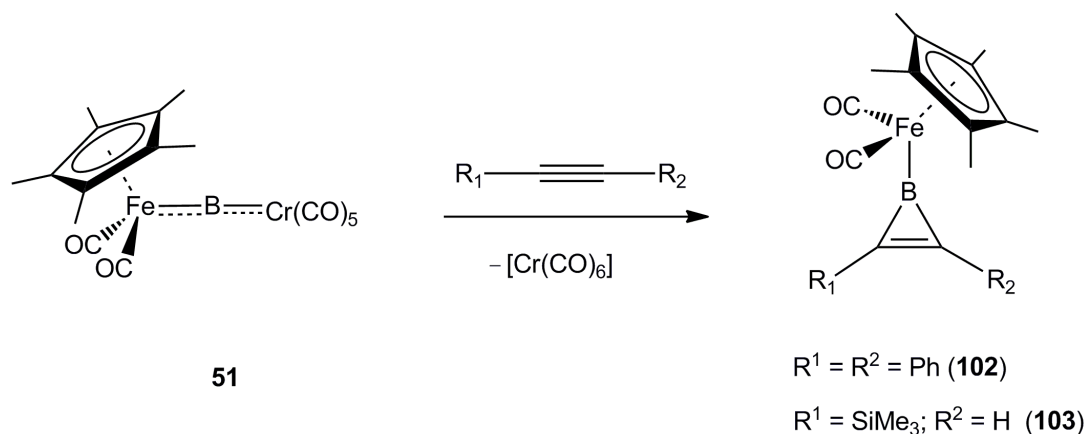


Abbildung 50: Darstellung der Ferroborene **102** und **103**.

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten, gekühlten Lösung von **102** in Hexan erhalten werden (Abbildung 51), wobei **102** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisiert. Das charakteristischste Strukturmerkmal von **102** stellt der dreigliedrige Boracyclus dar, dessen Bindungslängen (B–C1 1.491(9), B–C2 1.500(9), C1–C2 1.357(9) Å) vergleichbar zu denen des Aminoborens $\{\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{B}\}\{\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}\}$ (B–C1/2 1.485(3) Å, C1–C2 1.376(4) Å) und des bekannten

Ferroborens $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}\}\{\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (B–C1/2 1.490(4) Å, C1–C2 1.371(3) Å) sind. Die generelle Verkürzung der B–C- bzw. Verlängerung der C–C-Bindungen innerhalb der dreigliedrigen Ringe gegenüber B–C-Einfach- bzw. C=C-Doppelbindungen liegt hierbei in der Delokalisation der beiden π -Elektronen über ein bindendes Molekülorbital bestehend aus den p-Orbitalen der Ring-Atome begründet.^[115;162]

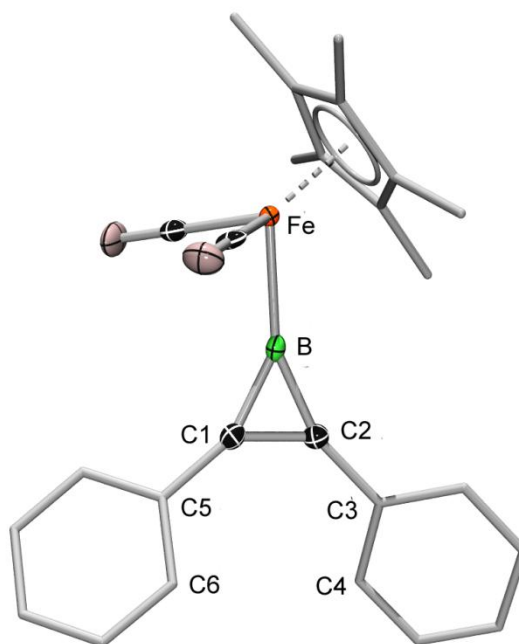


Abbildung 51: Molekülstruktur von **102**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Ellipsoide des Cp*- und Phenyl-Liganden, sowie die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe–B 1.993(7), B–C1 1.491(9), B–C2 1.500(9), C1–C2 1.357(9), C1–C5 1.456(8), C2–C3 1.473(8), Fe–B–C1 157.1(5), Fe–B–C2 148.7(5), C1–B–C2 53.9(4), C1–C2–B 62.7(4), C2–C1–B 63.4(4), C5–C1–C2–C3 5.2(14), C6–C5–C1–C2 31.1(12), C4–C3–C2–C1 27.8(1).

Der Fe–B-Bindungsabstand (1.993(7) Å) ist geringfügig länger als der des bekannten Ferroborens (1.979(3) Å) bzw. der in $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}(\text{BCat})]$ (1.959(6) Å).^[167] Zusammen mit den CO-Schwingungsfrequenzen von **102** ($\tilde{\nu} = 1938$ und 1987 cm^{-1} ; vgl. $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}\}\{\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]$ $\tilde{\nu} = 1936$ und 1988 cm^{-1})^[168] weist dieser Befund auf eine verminderte d_{π} - p_{π} -Wechselwirkung hin.

Die Phenyl-Substituenten sind leicht aus der coplanaren Anordnung zum Boriren-Ring herausgedreht, was durch die Torsionswinkel C5–C1–C2–C3 5.2(14)°, C6–C5–C1–C2 31.1(12)° und C4–C3–C2–C1 27.8(1)° veranschaulicht wird. Diese Verdrillung ist vermutlich auf sterischen Wechselwirkungen der räumlich nahen, aromatischen Protonen an C4 und C6

begründet. Die daraus resultierende sterische Spannung führt jedoch nicht zur Unterbrechung der aromatischen Delokalisierung, wie aus den verkürzten C–C-Bindungen (C1–C5 1.456(8) Å); C2–C3-Bindungen 1.473(8) Å) hervorgeht.

Die Synthese von **102** gelingt nicht nur unter photolytischen, sondern auch unter thermischen Bedingungen. Das Erhitzen einer Reaktionsmischung von **51** und einem Äquivalent Diphenylacetylen auf 80 °C über einen Zeitraum von drei Tagen führt in guten Ausbeuten von 73% ebenfalls zur Bildung von **102**. Während der Reaktion treten vergleichsweise wenige Nebenprodukte auf, wodurch die Isolierung von **102** im Vergleich zur photolytischen Reaktionsführung erleichtert wird.

Die Übertragung der Borylen-Einheit auf terminale Alkine ermöglicht den Zugang zu Borirenen mit ringständigen CH-Einheiten, was eine interessante Folgechemie vermuten lässt. Bestrahlung einer Lösung von **51** und einem Überschuss von (Trimethylsilyl)acetylen in Benzol bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von zwei Stunden führt zur Entsehung eines neuen Signals bei $\delta = 58.0$ ppm im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welches einem neuartigen Ferroborenen zugeordnet werden kann. Nach Aufarbeitung wird das endständige Boriren $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}\}\{\text{C}_2(\text{SiMe}_3)\text{H}\}]$ (**103**) als dunkelgelber Feststoff in guten Ausbeuten von 78% isoliert. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Signale für die Cp^* - ($\delta = 1.61$ ppm) und die SiMe_3 -Protonen ($\delta = 0.33$ ppm). Das terminale Proton des Trimethylsilylacetylen erfährt einen ausgeprägten Tieffeld-Shift von $\delta = 2.06$ ppm nach $\delta = 10.3$ ppm, wobei dieser Wert mit den berechneten Werten für die Protonen des Cyclopropenylium-Kations ($\delta = 10.4$ ppm) übereinstimmt.^[169] Die Kombination aus hoher Ringspannung^[169] und π -Elektronen-Delokalisierung ist hierbei vermutlich für die extreme chemische Verschiebung dieses ^1H -NMR-Signals verantwortlich.

Abschließend sollte noch erwähnt werden, dass eine Übertragung des Ferroborylen-Restes von **51** auf Bis(*para*-trifluormethylphenyl)acetylen weder unter photolytischen noch unter thermischen Bedingungen möglich ist. Bei Betrachtung der Reaktionszeiten fällt auf, dass die Übertragung auf das elektronenreiche Bis(trimethylsilyl)acetylen schneller gelingt als auf das weniger elektronenreiche Diphenylacetylen, und dass ein Transfer auf das relativ elektronenarme Bis(trifluormethyl)acetylen überhaupt nicht mehr bewerkstelligt werden kann. Das wiederum bedeutet, dass ein elektronenreiches Substrat den Boryltransfer erleichtert.

3. Synthese neuer Bor-Komplexe *via* Borylenttransfer

Erhitzen einer Mischung aus **51** und $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ für zwei Stunden bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ führt zur Bildung von zwei neuartigen, Bor-haltigen Verbindungen mit $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen bei $\delta = 190$ (**105**) und $\delta = 169$ ppm (**104**) (Abbildung 52). Innerhalb von zwei Tagen ist ein vollständiger Umsatz von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ zu erkennen, wobei das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Produktsignal bei $\delta = 190$ ppm auch nicht umgesetztes **51** ($\delta = 205$ ppm) anzeigt. Zugabe eines weiteren Äquivalentes $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ resultiert nach einem weiteren Tag bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ im vollständigen Verbrauch von **51**. Das nunmehr einzige detektierbare $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ist das von **105** ($\delta = 190$ ppm). Die Reaktion verläuft erwartungsgemäß direkt quantitativ, wobei **51** mit zwei Äquivalenten $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt wird. **105** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum Signale für die Cp- ($\delta = 5.01$ ppm) und Cp*-Protonen ($\delta = 1.53$ ppm) in einem relativen Verhältnis von 2 : 3. Die Stöchiometrie läßt die Bildung eines Trimetalloborans mit der Zusammensetzung $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu^3\text{-B})\{\text{CpCo}(\text{CO})\}_2]$ (**105**) mit zwei $\{\text{CpCo}(\text{CO})\}$ - und einem $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ -Fragment vermuten. Das IR-Spektrum von **105** weist CO-Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 1995, 1952, 1943$ und 1934 cm^{-1} auf. Das Fehlen von Banden bei $\tilde{\nu} = 1850\text{ cm}^{-1}$ deutet auf die Abwesenheit verbrückender Carbonyl-Liganden hin. **105** wird nach Umkristallisieren aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ analysenrein in Form eines roten Feststoffs in Ausbeuten von 60% erhalten.

Die selektive Darstellung und Isolierung der Zwischenstufe **104** (^{11}B : $\delta = 169$ ppm) gelingt nicht, da die Bildung von **104** langsamer verläuft als die weitere Umsetzung zum verbrückten Borylen-Komplex **105**. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **104** erfolgt deshalb direkt aus der Reaktionsmischung. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Signale bei $\delta = 4.91$ ppm für die Cp-Protonen des Kobalt-Fragments und bei $\delta = 1.49$ ppm für die Cp*-Protonen der Eisen-Einheit. Das Integrationsverhältnis von 3 : 1 belegt eine 1 : 1 Zusammensetzung bezüglich der Kobalt- und Eisen-Halbsandwich-Fragmente und deutet somit auf den terminalen Borido-Komplex $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{CpCo}(\text{CO})\}]$ (**104**) als Zwischenstufe hin.

Eine ähnliche Beobachtung konnte schon bei der Übertragung des Aminoborylen-Liganden von $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**18**) auf $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ gemacht werden.^[114] Hier entsteht intermediär ebenfalls ein terminales Borylen, welches anschließend in einen verbrückten

Aminoborylen-Komplex übergeht.

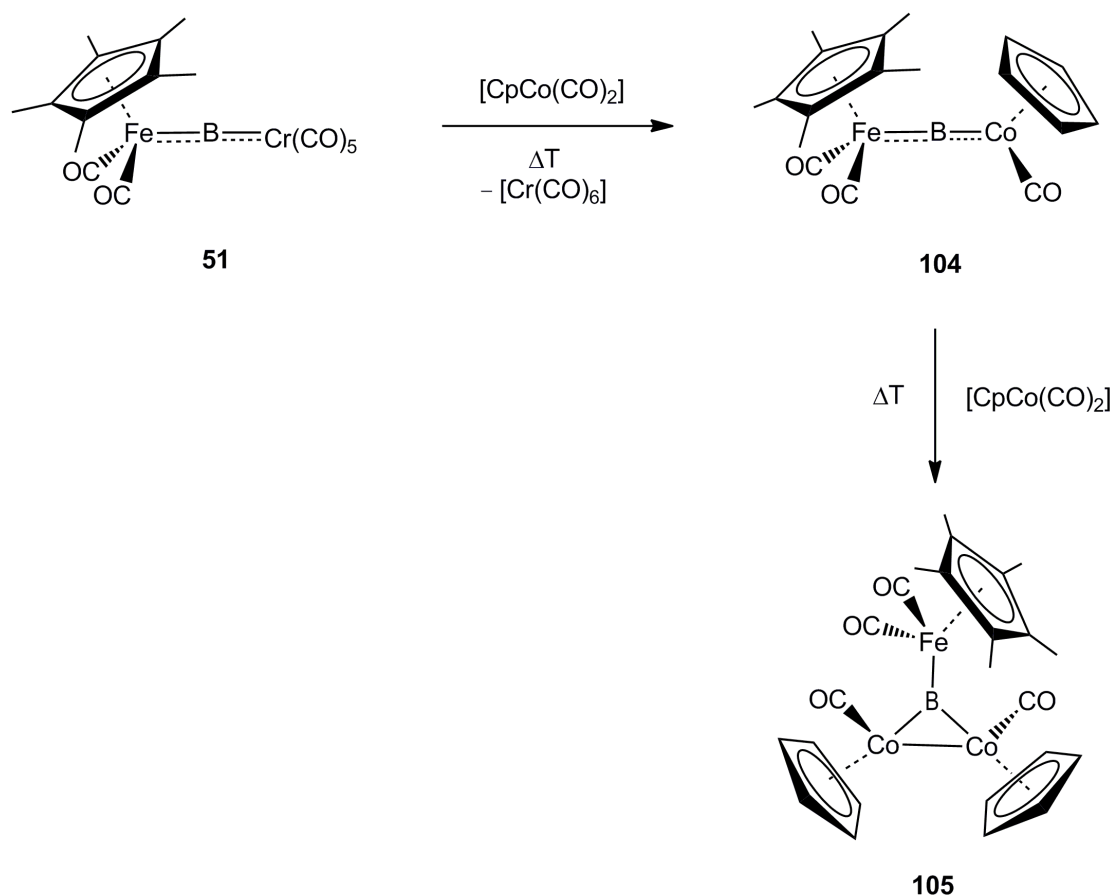


Abbildung 52: Darstellung von **105**.

Die vermutete Zusammensetzung von **105** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 53). **105** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$, wobei beide $\{\text{CpCo(CO)}\}$ -Einheiten sowohl über eine Metall–Metall-Bindung als auch einen verbrückenden Borylen-Liganden miteinander verbunden sind. Das Bor- und die beiden Kobalt-Zentren bilden ein gleichschenkliges Dreieck mit einem Co–Co-Bindungsabstand von $2.4872(15) \text{ \AA}$ und Co–B-Bindungslängen von $1.957(8)$ und $1.970(6) \text{ \AA}$. Kobalt befinden sich in einem Bereich, der bereits für Co–B-Bindungen bekannter Bor-verbrückter Komplexe wie z.B. $[\{\text{CpFe(CO)}\}(\mu\text{-CO})\{\text{Co(CO)}_3\}(\mu^3\text{-B})\{\text{CpFe(CO)}_2\}]$ (**106**; $1.9743(19) \text{ \AA}$) oder auch $[\{\text{CpCo(CO)}\}_2\{\mu\text{-B=N(SiMe}_3)_2\}]$ (**107**; $1.952(2) \text{ \AA}$)^[114] beschrieben wurde. Sowohl die Festkörperstruktur der Metalloborylen-verbrückten Verbindung **105** als auch die der Aminoborylen-verbrückten Spezies **107** weisen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem Methylen-verbrückten Kobalt-Komplex $[\{\text{CpCo(CO)}\}_2(\mu\text{-CH}_2)]$ auf.^[170] So besitzen alle drei

Verbindungen auffällig kleine Co–Co-Abstände (**105**: 2.487(2) Å, **106**: 2.493(5) Å, $[\{\text{CpCo}(\text{CO})\}_2(\mu\text{-CH}_2)]$: 2.497(1) Å). In Übereinstimmung mit den Regeln der effektiven Kernladungszahl (EAN-Regel) spricht dieser Befund für eine direkte Metall–Metall-Wechselwirkung.

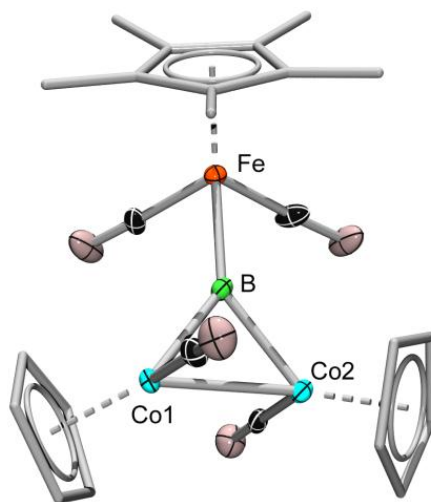


Abbildung 53: Molekülstruktur von **105**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Ellipsoide der Cp*- und Cp-Liganden, sowie die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe1–B 1.971(6), B–Co1 1.957(8), B–Co2 1.970(6), Co1–Co2 2.4872(15), Co1–B–Co2 78.6(2), Fe–B–Co1 143.6(4), Fe–B–Co2 137.1(5).

Desweiteren nehmen in **105** die beiden Cp- und Carbonyl-Liganden der Kobalt-Halbsandwich-Fragmente eine *anti*-Anordnung bezüglich der Co1–Co2–B-Ebene ein. Die Fe–B-Bindung in **105** (1.971(6) Å) ist im Vergleich zu **51** (1.8617(19) Å) deutlich verlängert, was einen geringeren π -Bindungsanteil andeutet. Die Bindungslänge ist hierbei vergleichbar mit denen anderer Trimetalloborane wie $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-CO})\{\text{Co}(\text{CO})_3\}(\mu^3\text{-B})]$ (**99**; 1.9706(16) Å).

Um die Isolierung eines terminalen Kobalt-Borido-Komplexes zu ermöglichen, wurde **51** im Folgenden mit $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$ umgesetzt. Der erhöhte sterische Anspruch des Cp*-Liganden könnte prinzipiell die Anlagerung eines weiteren Halbsandwich-Kobalt-Fragmentes effektiv verhindern (Abbildung 54). Erhitzen der Reaktionslösung für zwei Tage auf 80 °C führt zu einem neuen Signal bei $\delta = 170$ ppm (**107**) im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welches im Vergleich zur Ausgangsverbindung **51** ($\delta = 204.9$ ppm) deutlich Hochfeld-verschoben ist und in einem ähnlichen Bereich liegt wie der terminale Borylen-Komplex **104** ($\delta = 169$ ppm). Im

^1H -NMR-Spektrum werden zwei Signale bei $\delta = 1.68$ ppm und $\delta = 1.40$ ppm für die Cp^* -Protonen im äquimolaren Integrationsverhältnis aufgefunden, weshalb eine Formulierung des Produkts **107** als $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\}]$ plausibel erscheint. Im Laufe der Reaktion ist jedoch eine Grünfärbung der Reaktionsmischung zu erkennen und es wird kein weiterer Umsatz beobachtet.

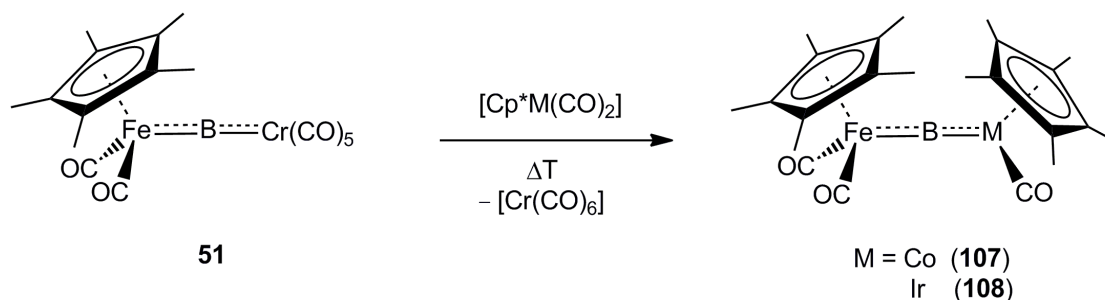


Abbildung 54: Darstellung der Verbindungen **107** und **108**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein zusätzliches Signal bei $\delta = 1.41$ ppm, welches charakteristisch für das grün gefärbte Dimerisierungsprodukt von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$ ist.^[171] Da dimeres $[\{\text{Cp}^*\text{Co}\}_2(\mu\text{-CO})_2]$ nicht mehr als Akzeptor für die Borylen-Einheit zur Verfügung steht, ist für den vollständigen Umsatz von **51** die Zugabe von weiterem $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$ notwendig. Eine Trennung des komplexen Reaktionsgemisches ist nicht mehr möglich, weshalb **107** nicht in reiner Form isoliert werden kann. Die analoge Umsetzung unter photochemischen Bedingungen führt zu keinerlei Produktbildung. Neben der Bildung von $[\{\text{Cp}^*\text{Co}\}_2(\mu\text{-CO})_2]$ sind nur Zersetzungsprodukte zu beobachten.

Zur Realisierung einer terminalen Borido-Spezies der Gruppe 9 Metalle wird **51** zudem mit $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ umgesetzt, welches kaum eine Tendenz zur Dimerisierung zeigt.^[172] Hierzu wurde eine Toluol-Lösung von **51** mit einem Äquivalent $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ für zwei Tage auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt (Abbildung 54). Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ist hierbei ein deutlich Hochfeldverschobenes, breites Signal bei $\delta = 139.6$ ppm zu erkennen, dessen chemische Verschiebung ungewöhnlich für einen terminalen Borido-Komplex ist (allg.: ^{11}B $\delta = 190\text{--}230$ ppm).^[97] Das ^1H -NMR-Spektrum deutet jedoch die Bildung einer terminalen Borylen-Verbindung an, wie aus den zwei neuen Signalen bei $\delta = 2.15$ und 1.54 ppm für die Cp^* -Liganden mit einer relativen Integration von $1 : 1$ abgeleitet werden kann. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Pentan kann $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}]$ (**108**) mit einer Ausbeute von 49% in

Form von gelben Kristallen isoliert werden.

Der endgültige Strukturbeweis wird durch eine Röntgenstrukturanalyse an einem geeigneten Einkristall erbracht (Abbildung 55). **108** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ und weist erwartungsgemäß eine lineare Fe–B–Ir-Anordnung ($177.51(16)^\circ$) auf. Der Fe–B-Abstand ($1.894(3) \text{ \AA}$) ist nur geringfügig länger als in **51** ($1.867(9) \text{ \AA}$), jedoch wesentlich kürzer als in diversen, verwandten Boryl-Verbindungen wie $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]$ (**57**; $1.943(3) \text{ \AA}$)^[131] oder $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCat})]$ ($1.959(6) \text{ \AA}$).^[167] Aus diesem Grunde kann von einem beträchtlichen π -Anteil an der Fe–B-Bindung ausgegangen werden. Gleichermaßen ist die Ir–B-Bindung ($1.888(3) \text{ \AA}$) signifikant kürzer als bekannte Ir–B-Abstände in Boryl-Komplexen wie z.B. $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}(\text{Cat})]$ ($2.023(10) \text{ \AA}$)^[173] oder *fac*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{BF}_2)_3]$ ^[174] ($2.066(10)$, $2.083(6)$, $2.088(5) \text{ \AA}$) und ähnelt vielmehr dem Wert von $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ($1.892(3) \text{ \AA}$). Da für letzteren eine beachtliche π -Beteiligung an der Ir–B-Bindung diskutiert wurde, sollte dies auch bei **108** zutreffen. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen sind die $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ - und $\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}$ -Fragmente gegeneinander verdreht (Cent1–Fe–Ir–Cent2 103.0°).

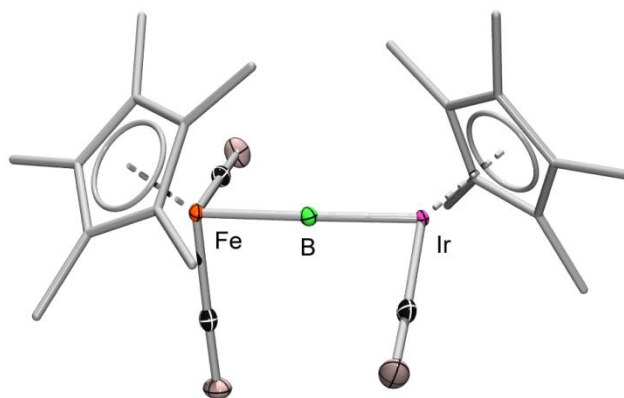


Abbildung 55: Molekülstruktur von **108**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Ellipsoide der (Pentamethyl)cyclopentadienyl-Liganden sowie die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1–B 1.894(3), Ir–B 1.888(3), Fe–B–Ir 177.51(16).

Um die breite Anwendbarkeit des Ansatzes zu überprüfen, wurde **51** zudem mit $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2]$ unter ansonsten analogen Bedingungen umgesetzt (Abbildung 56). Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt nach einem Tag ein breites Signal bei $\delta = 166.4 \text{ ppm}$, welches im Vergleich zu **51** ($\delta = 204.6 \text{ ppm}$) deutlich Hochfeld-verschoben ist. Zusammen mit der

Beobachtung zweier neuer Singulets im ^1H NMR Spektrum bei $\delta = 2.17$ und 1.51 ppm im Verhältnis $1:1$ für die Cp^* -Liganden ist somit von der Bildung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\}]$ (**109**) auszugehen. **109** kann jedoch nicht isoliert werden, da die Verbindung im Verlauf der Aufarbeitung eine Folgereaktion zu **110** (^{11}B : $\delta = 186.4$ ppm) eingeht.

Ein identisches Signal wird auch nach Erhitzen der Reaktionslösung für zwei Tage auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Der neuartigen Spezies **110** können im ^1H -NMR-Spektrum drei Singulets bei $\delta = 1.99$, 1.62 und 1.49 ppm für drei nicht-äquivalente Cp^* -Liganden zugeordnet werden. Desweiteren zeigt das IR-Spektrum auffällig blauverschobene Signale bei $\tilde{\nu} = 1845$, 1796 und 1776 cm^{-1} , welche die Gegenwart von verbrückenden CO-Gruppen anzeigen.

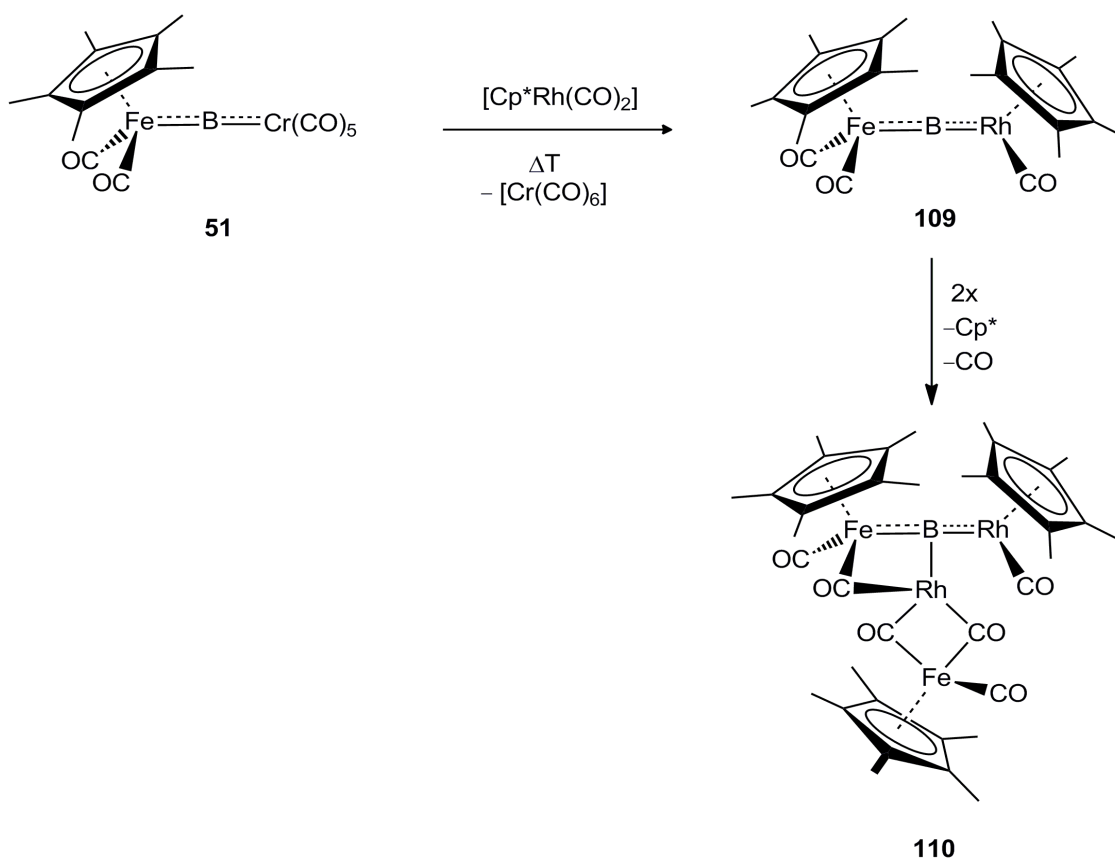


Abbildung 56: Darstellung von **110**.

Kristallisation von **110** aus Pentan bei RT liefert geeignete Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse. Der tetranukleare Komplex $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})_2(\mu^3\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}\}\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\}]$ (**110**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und

zeigt eine auffällige Geometrie (Abbildung 57). Eine lineare Fe1–B–Rh1-Einheit ($173.22(14)^\circ$) ist orthogonal an ein weiteres heterodinukleares $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}\}$ -Fragment über eine Rh2–B-Bindung koordiniert. Zusätzlich wird eine verbrückende CO-Gruppe zwischen Fe1 und Rh2 aufgefunden. Das zentrale Bor-Atom nimmt eine T-förmige Koordinationssphäre mit zwei kürzeren (Fe1–B $1.878(2) \text{ \AA}$, Rh1–B $1.920(2) \text{ \AA}$) und einer längeren M–B-Bindung (Rh2–B $2.103(2) \text{ \AA}$) ein. Während der Fe–B-Abstand vergleichbar zu anderen Eisenborylen-Spezies wie $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\text{B}=\text{NCy}_2\}][\text{BAR}^f_4]$ (**23**; $1.859(6) \text{ \AA}$)^[116] oder $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B})][\text{BAR}^f_4]$ (**53**; $1.828(5) \text{ \AA}$)^[121] ist, erweist sich die Rh1–B-Bindung im Vergleich zu anderen verbrückten Borylen-Komplexen $[\{\text{CpRh}(\text{CO})\}\{\mu\text{-B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ ($2.004(4) \text{ \AA}$)^[144;175] oder $[\{\text{CpRh}(\text{CO})\}_2\{\mu\text{-B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ($2.054(2) \text{ \AA}$)^[142] als deutlich verkürzt. Beide Beobachtungen lassen auf einen ausgeprägten π -Anteil in der linearen Fe1–B–Rh1-Einheit schließen.

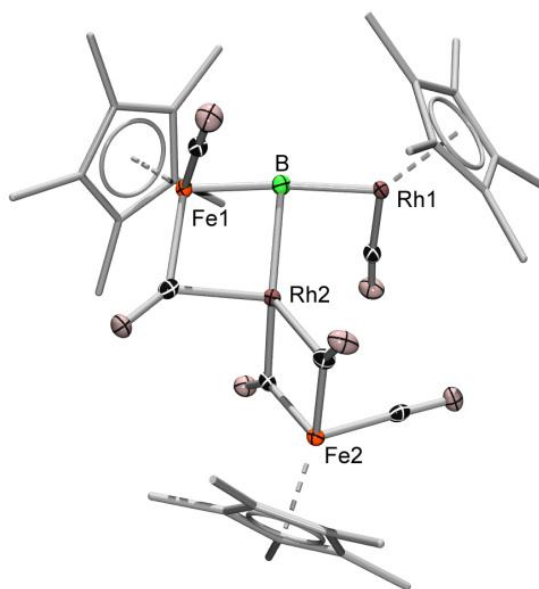


Abbildung 57: Molekülstruktur von **110**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeits-niveau abgebildet. Wasserstoff-Atome sowie Ellipsoide der Cp*-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: B–Fe1 $1.878(2)$, B–Rh1 $1.920(2)$, B–Rh2 $2.103(2)$, Rh2–Fe2 $2.6196(11)$, Rh1–Rh2 $2.9155(12)$, Fe1–B–Rh1 $173.22(14)$, Fe1–B–Rh2 $81.39(9)$, Rh2–B–Rh1 $92.5(4)$.

Der Rh2–B-Abstand ($2.103(2) \text{ \AA}$) liegt im Bereich non bisher bekannter Metallbasen-stabilisierter Boran-Komplexe wie $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Cl})\text{Rh}\{\text{B}(\text{mt})_3\}]$ (mt = methimazolyl; $2.132(6) \text{ \AA}$)^[24] oder $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Rh}(\mu\text{-H}_2\text{BC}_8\text{H}_{14})]$ ($2.170(2) \text{ \AA}$)^[176]

Neben der Koordination an das zentrale Bor-Atom ist das Rh2-Zentrum über zwei

verbrückende Carbonyl-Liganden mit der $\{\text{Cp}^*\text{Fe}_2\}$ -Einheit sowie über einen verbrückenden Carbonyl-Liganden mit dem $\{\text{Cp}^*\text{Fe}_1\}$ -Fragment verknüpft. Dieser Befund spiegelt sich auch im IR-Spektrum von **110** wieder, welches drei verschiedene Banden im charakteristischen Bereich für verbrückende Carbonyl-Liganden offenbart ($\tilde{\nu} = 1824, 1796, 1776 \text{ cm}^{-1}$). Die Bindungssituation in **110** ist somit ähnlich zu denen von Metallbasen-stabilisierten Borido-Komplexen. Diese besitzen eine T-förmige Geometrie, eine lineare Borido-Einheit (M1–B–M2) sowie eine orthogonal auf das Bor-Zentrum gerichtete $\{\text{Pt}(\text{PR}_3)\}$ -Einheit (R = Cy, *i*Pr).^[177] Die geringe koordinative Absättigung des Rh₂-Zentrums lässt zusätzliche Metall–Metall-Wechselwirkungen vermuten. Insbesondere der relativ kurze Rh₂–Fe₂-Abstand von 2.6196(11) Å befindet sich in einem Bereich, für den in verwandten Verbindungen mit $\{\text{Cp}^*(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}\}$ -Fragmenten eine Metall–Metall-Wechselwirkung diskutiert wurde, so beispielweise in $[(\text{TXPB})\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}]$ (TXPB = 2,7-Di-*t*-butyl-5-diphenylboryl-4-diphenylphosphino-9,9-dimethylthioxanthen, 2.665(3) Å)^[178] oder $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}_2]$ (2.616(3) Å)^[179]. Der Rh₁–Rh₂-Abstand (2.916(1) Å) ist deutlich länger als Abstände in anderen einfach-verbrückten, homodinuklearen Rhodium-Komplexen wie $[\{\text{CpRh}(\text{CO})\}_2\{\mu\text{-B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (2.668(3) Å)^[142] oder $[\{\text{CpRh}(\text{CO})\}_2(\mu^2\text{-CH}_2)]$ (2.665(1) Å)^[180], jedoch deutlich kürzer als in diversen zweifach-verbrückten Dirhodiumkomplexen wie $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ (3.310(5) Å)^[181]. Eine mögliche Rh–Rh-Wechselwirkung in **110** ist somit allein anhand der strukturellen Daten nicht zweifelsfrei zu bestimmen.

Nachfolgende Experimente konnten zeigen, dass der Boryltransfer neben Cp- und Carbonyl-Funktionalitäten auch weitere Liganden am Metall-Zentrum des Halbsandwich-Komplexes toleriert, wodurch neuartige Borylen-Komplexe mit einer interessanten Folgechemie potenziell zugänglich werden sollten.

Hierzu wurde **51** mit einem Überschuss an $[\text{Cp}(\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3]$ bei 80 °C umgesetzt (Abbildung 58). Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nach vier Stunden den vollständigen Umsatz von **51** an und läßt ein neues, Hochfeld-verschobenes Signal bei $\delta = 139.5 \text{ ppm}$ (vgl.: **51**: $\delta = 204.9 \text{ ppm}$) erkennen. Das Integrationsverhältnis von 1 : 3 für die ^1H -NMR-Signale der Cp- ($\delta = 5.00 \text{ ppm}$) und Cp* -Protonen ($\delta = 1.54 \text{ ppm}$) deutet auf die Bildung einer terminalen Borylen-Spezies hin. Auch das Signal für das hydridische Proton am Molybdän erfährt eine Verschiebung von $\delta = -5.48 \text{ ppm}$ auf -7.34 ppm . Die Halbwertsbreite dieser

Resonanz nimmt im Bor-gekoppelten ^1H -NMR-Spektrum von 40 auf 50 Hz zu, was eine direkte Wechselwirkung mit dem Bor-Zentrum vermuten lässt. Aufarbeitung liefert $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2](\mu\text{-B})(\mu\text{-H})\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}$ (**111**) analysenrein in Form von hellroten Kristallen in einer Ausbeute von 84%.

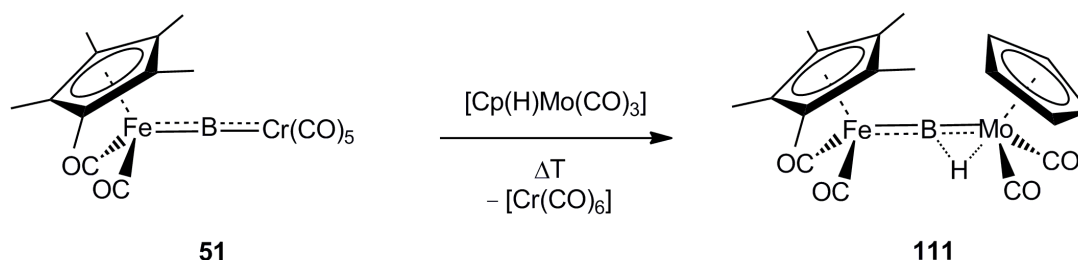


Abbildung 58: Darstellung von **111**.

111 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ und zeigt das charakteristische Strukturmerkmal einer terminalen Borido-Verbindung, d.h. eine lineare Fe–B–Mo-Einheit ($176.1(2)^\circ$) (Abbildung 59). Die Fe–B-Bindung ($1.911(4) \text{ \AA}$) ist im Vergleich zu den Fe–B-Abständen anderer terminaler Borylen-Komplexe wie **51** $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ ($1.867(19) \text{ \AA}$) oder $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dmpe})\}\{\text{B}=\text{NMe}_2\}][\text{Cl}]$ (**25**; $1.811(3) \text{ \AA}$)^[111] deutlich verlängert und befindet sich annähernd im Bereich derer für Boryl-Komplexe wie $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}(\text{BCat})]$ ($1.959(6) \text{ \AA}$)^[167] oder $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]$ (**57**; $1.943(3) \text{ \AA}$)^[131]. Das metallgebundene Wasserstoff-Atom kann eindeutig lokalisiert und seine Koordination frei verfeinert werden. H1 nimmt demnach eine verbrückende Position zwischen dem Mo- und dem Bor-Zentrum ein (Mo–H $1.80(5) \text{ \AA}$, B–H $1.37(5) \text{ \AA}$, B–Mo–H $41.3(15)^\circ$; Mo–B–H $60(2)^\circ$). Zudem ist der Mo–B-Abstand in **111** ($2.024(4) \text{ \AA}$) deutlich kleiner als im Diboran(4)yl-Komplex $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_3\}(\text{B}=\text{NMe}_2)_2(\text{Br})]$ ($2.367(2) \text{ \AA}$)^[182] oder in der terminalen Aminoborylen-Spezies $[\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}\{\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**17**; $2.152(2) \text{ \AA}$)^[104].

Die größte strukturelle Ähnlichkeit zu **111** zeigt das Borinium-Kation $[(\text{P}i\text{Pr}_3)_2(\text{Cl})(\text{H})_2\text{Os}\{\eta^2\text{-HBN}(\text{CH}_3)_2\}]$, welches aus $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2(\text{Cl})_2(\text{H})_2\text{Os}]$ und $\text{Me}_2\text{NH-BH}_3$ unter HCl- und H_2 -Abspaltung erhalten wird. Hier liegt eine annähernd lineare Os–B–N-Anordnung ($165.2(4)^\circ$) vor, in welcher die Os–B-Bindung ($1.923(6) \text{ \AA}$) zusätzlich von einem Wasserstoff verbrückt wird. Offenbar hat die B–H-Wechselwirkung in diesem Fall keinen größeren Einfluss auf die Koordinationssphäre des Bor-Zentrums und die Linearität der Os–B–N-Einheit bleibt

bestehen.

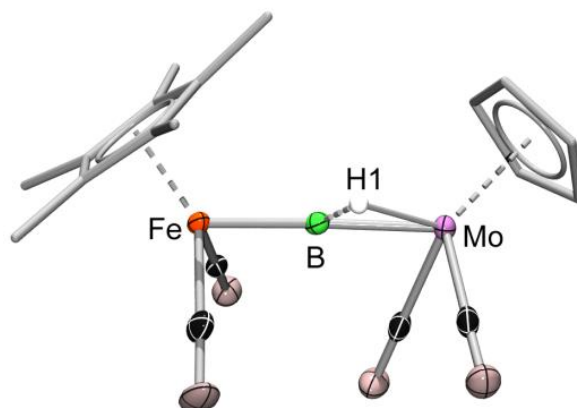


Abbildung 59: Molekülstruktur von **111**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Die Ellipsoide der Cp*- und Cp-Liganden sowie die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1–B 1.911(4), Mo–B 2.024(4), Mo–H1 1.80(5), B–H1 1.37(5), Fe–B–Mo 176.1(2), B–Mo–H1 41.3(15), Mo–B–H1 60(2).

Berechnete Werte (Bindungslängen [Å] und Winkel [°]): Fe1–B 1.943, Mo–B 2.012, Mo–H 1.798, B–H 1.353, Fe–B–Mo 175.8, B–Mo–H 41.1, H–B–Mo 60.9

Die strukturellen Konsequenzen beim Übergang von Hydridoborat- zu Boryl-Komplexen sind an verschiedenen Niobocen- und Tantalocen-Komplexen mit Hilfe von HBCat bzw. HBPin intensiv untersucht worden.^[183-185] Hierbei konnte demonstriert werden, dass B–H-Wechselwirkungen nicht unbedingt mit einer Rehybridisierung am Bor-Zentrum einhergehen müssen. Detaillierte Studien an Metall-gebundenen σ -Boranen (M = Ti, Nb, Mn, Re, Ni und Ru)^[186] offenbaren einige Gemeinsamkeiten, welche auch für **111** zutreffend sind: i) Die Halbwertsbreite des ^1H -NMR-Signals wird im Bor-entkoppelten Spektrum geringer; ii) Die Auflösung der $J_{\text{B-H}}$ -Kopplung ist in den meisten Fällen nicht möglich iii) Das Wasserstoff-Atom hat eindeutig hydridischen Charakter (^1H : $-5.4 < \delta < -17.1$). Zudem ist der B–H-Abstand von $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{H})_2(\eta^2\text{-HBPin})(\eta^2\text{-H}_2)]$ (1.30(2) Å),^[187] einem charakteristischen Vertreter dieser Substanzklasse, in derselben Größenordnung wie bei **111** (1.37(5) Å). Allgemein weisen B–H-Fragmente mit verbrückten H-Atomen längere B–H-Abstände auf als entsprechende Spezies mit terminalem gebundenen Wasserstoff-Atomen wie z.B. $[(\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3)(\text{BH}_2\text{-PMe}_3)]$ (1.18(6) Å).^[188]

Weitere Informationen über den Bindungsmodus in **111** wurden durch DFT-Rechnungen an der vereinfachten Modellsubstanz $[(\text{CpFe}(\text{CO})_2)(\mu\text{-B})(\mu\text{-H})\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}]$ erhalten. Die berechneten Bindungslängen (Abbildung 59) stimmen gut mit den experimentell bestimmten

Werten überein. Auch die theoretisch bestimmten NMR-Parameter (^{11}B : $\delta = 146.9$ ppm, ^1H : $\delta = -7.69$, 5.44 (CpMo) ppm) decken sich mit den experimentellen Daten (^{11}B : $\delta = 139.5$ ppm, ^1H : $\delta = -7.34$, und 5.00 (CpMo) ppm). Die Gegenwart einer B–H-Wechselwirkung wird zudem durch die optimierte Struktur bestätigt (B–H 1.353 \AA ; Mo–H 1.798 \AA Mo–B 2.012 \AA , Fe–B 1.943 \AA). Desweiteren deuten die Wiberg-Bindungs-Indices (WBI) für die Mo–B-Bindung (1.11) einen höheren kovalenten Bindungsanteil als für die Fe–B-Bindung (0.65) an. Frühere Rechnungen an $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\text{BSi}(\text{SiH}_3)_3\}]$ liefern einen WBI von 0.97 für die Cr–B-Bindung, wobei dieser Bindung ein gewisser Mehrfachbindungsanteil zugesprochen wurde.^[104] Die B–H-Wechselwirkung in **111** hat möglicherweise zur Folge, dass die Delokalisierung entlang der Fe–B–Mo-Bindungsachse gestört und somit der π -Charakter der Fe–B-Bindung herabgesetzt wird, wodurch deren ungewöhnliche Verlängerung begründet werden könnte.

Abschließend sollte erwähnt werden, dass ein photolytischer Boryltransfer von **51** auf ein- oder zweikernige Carbonyl-Komplexe wie $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9]$ nicht realisierbar ist. Mit steigender Reaktionszeit ist lediglich zunehmende Zersetzung von **51** zu beobachten. Eine Ausnahme bildet hierbei $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$. Nach zwei Tagen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ kann ein neues $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 190$ ppm sowie ein neues ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 1.37$ ppm detektiert werden. Diese Werte entsprechen in guter Näherung dem literaturbekannten $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}]$ (**50**)^[136] und können mit großer Wahrscheinlichkeit diesem terminalen Borylen-Komplex zugeordnet werden.

Auffallend ist bei all diesen Umsetzungen zudem, dass nach mehreren Tagen ein neues, breites $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 170$ ppm sowie ein neues Singulett im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 1.68$ ppm detektierbar ist. Dieser Signalsatz wird auch erhalten, wenn **51** allein über mehrere Tage bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wird. Da sich die Reaktion durch Zugabe von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}]_2$ deutlich beschleunigen lässt, erscheint die Bildung eines Trimetalloborans der Zusammensetzung $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}]_3(\mu^3\text{-B})$ plausibel, welches durch Reaktion von **51** mit seinem Hauptzerfallsprodukt gebildet werden könnte. Aufgrund nicht vollständiger Umsetzung konnte das Produkt jedoch nicht sauber isoliert und genauer untersucht werden.

IV. Synthese von Metallbasen-stabilisierten Borido-Komplexen

1. Einleitung: Übergangsmetall-Basen-Stabilisierung

Schon in den 70–80iger Jahren entwickelten Shriver,^[189] Werner^[190] und andere das Konzept der Übergangsmetallbasizität, d.h. der Wechselwirkung von elektronenreichen Übergangsmetallen mit Elektrophilen. Obwohl Borane BR₃ geeignete Elektrophile darstellen sollten, gelang Hill *et al.* erst im Jahre 1999 die Synthese und vollständige Charakterisierung eines solchen Vertreters. Durch Reaktion von [(Ph₃P)₂(Cl)Ru(CO)(CH=CHC(Ph₂)OH)] mit Na[HB(mt)₃] (mt = 2-Sulfanyl-1-methylimidazol) konnte der Boratran-Komplex [(Ph₃P)Ru(CO){B(mt)₃}] (**1**) erhalten werden.^[22] In einigen Fällen war es ebenfalls möglich Metallbasen-stabilisierte Boryl-Komplexe darzustellen. So wurde sowohl im dimeren Komplex [{Rh(dippe)}(μ-BCat)(μ-H)₂{Rh(dippe)(H)}]^[191] als auch im dinuklearen Monoboryl-Komplex [{Cp*Fe}(μ-BCl₂)(μ-CO)₂{Pd(PCy₃)}]^[192] eine dative Wechselwirkung vom elektronenreichen Rhodium- bzw. Palladium-Zentrum zum Boryl-Liganden hin aufgefunden. Kurze Zeit später konnte auch eine Metallbasen-Stabilisierung von Borylen-Komplexen verwirklicht werden. Die Umsetzung des Aminoborylen-Komplexes [{Cr(CO)₅}{B=N(SiMe₃)₂}] (**15**) mit niedervalentem [Pd(PCy₃)₂] lieferte [{Cr(CO)₄}(μ-CO){μ-B=N(SiMe₃)₂}{Pd(PCy₃)}]^[193] mit einer annähernd linearen Cr–B–N-Einheit und einem orthogonal-koordinierten und auf das Bor-Zentrum ausgerichteten {Pd(PCy₃)}-Fragment.

Desweiteren wurde versucht die Anzahl der Metall-Fragmente in der Koordinationssphäre des Bors über schrittweise oxidative Addition in die B–Br-Bindungen von [{Cp*Fe(CO)₂}(BBr₂)] (**58**) zu erhöhen. Die erste oxidative Addition führte hierbei zur Bildung des heterodinuklearen Borylen-Komplexes [{Cp*Fe(CO)}(μ-CO)(μ-BBr){Pd(PCy₃)Br}] (**47**).^[119] Eine analoge Verbindung [{Cp*Fe(CO)}(μ-CO)(μ-BBr){Pt(PCy₃)Br}] kann anschließend mit einem weiteren Äquivalent [M(PCy₃)₂] (M = Pt, Pd) umgesetzt werden. Auf diese Weise konnten die ungewöhnlichen, dreikernigen Spezies [{Cp*Fe(CO)}(μ-CO){M(PCy₃)}(μ-Br){Pt(PCy₃)Br}(μ³-B)] (M = Pt (**112**), Pd (**113**)) isoliert werden, welche auch eine lineare M–B–M-Einheit aufweisen und zusätzlich ein dazu

senkrechtes, am Bor-Zentrum koordiniertes $\{M-PCy_3\}$ -Fragment ($M = Pd, Pt$) besitzen (Abbildung 60). DFT-Rechnungen zufolge können **112** und **113** am besten als „Übergangsmetallbasen-stabilisierte Borido-Verbindung“ beschrieben werden.^[194]

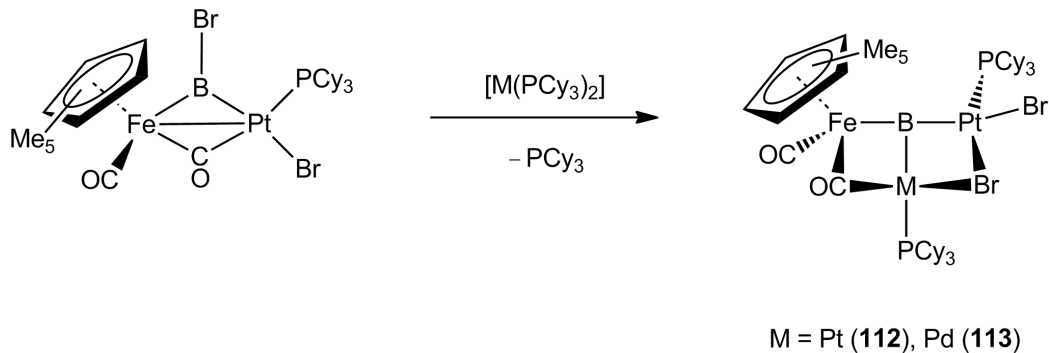


Abbildung 60: Darstellung der dreikernigen Komplexe **112** und **113**.

2. Synthese neuer Metallbasen-stabilsierter Borido-Komplexe

Ein alternativer Ansatz zur Generierung derartiger T-förmiger Struktur motive konnte prinzipiell direkt aus der Umsetzung eines terminalen Borido-Komplexes mit einem basischen Übergangsmetall-Komplex bestehen. Hierzu wurde **51** mit einer äquimolaren Menge $[Pt(PiPr_3)_3]$ in C_6D_6 bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (Abbildung 61).

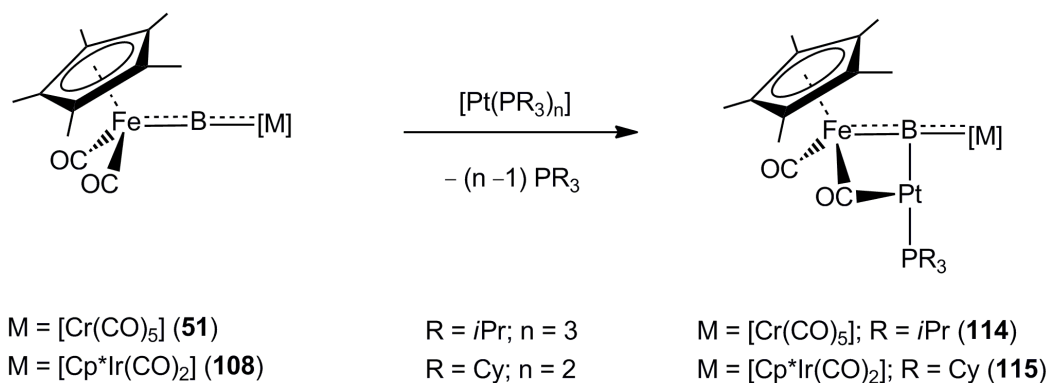


Abbildung 61: Darstellung von **114** und **115**.

Die Umsetzung ist mit einer sofortigen Farbvertiefung und der Entstehung einer neuen Verbindung mit einem breiten $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 228$ ppm verbunden (vgl. **51**: ^{11}B : $\delta = 204.6$ ppm). Auch im 1H -NMR-Spektrum kann eine neue Resonanz für die Protonen des Cp^* -Rings bei $\delta = 1.65$ ppm detektiert werden. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum

zeigt neben freiem Phosphan ($\delta = -19.0$ ppm) ein scharfes Signal bei $\delta = 59.7$ ppm, dessen auffällig große Kopplungskonstante $^1J_{\text{Pt-P}} = 4731$ Hz vergleichbar mit derjenigen von **112** ($^1J_{\text{Pt-P}} = 4703$ Hz) ist. Die bemerkenswerteste Bande im IR-Spektrum deutet ähnlich wie bei **112** und **113** auf die Gegenwart verbrückender CO-Liganden hin ($\tilde{\nu} = 1787$ cm^{-1} ; vgl. **112**: $\tilde{\nu} = 1798$ cm^{-1} ; **113**: $\tilde{\nu} = 1771$ cm^{-1}). Kristallisation aus Hexan bei -30 °C liefert den trinuklearen Komplex **114** in Ausbeute von 35%.

Ähnliche Ergebnisse werden bei der Umsetzung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}]$ (**108**) mit stöchiometrischen Mengen $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$, erhalten. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt die Bildung einer neuen, borhaltigen Verbindung mit einem breiten, Hochfeld-verschobenen Signal bei $\delta = 168.5$ ppm (vgl.: **108**: $\delta = 139.2$ ppm). Erneut zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Anwesenheit von freiem PCy_3 ($\delta = 10.0$ ppm) sowie die Entstehung eines neuen Singulets bei $\delta = 58.0$ ppm ($^1J_{\text{Pt-P}} = 4822$ Hz). Das IR-Spektrum läßt wiederum auf die Gegenwart von verbrückenden Carbonyl-Liganden schließen ($\tilde{\nu} = 1772$ cm^{-1}). Das Reaktionsprodukt **115** kann in Form roter Kristalle aus einer gekühlten Hexan-Lösung analysenrein mit einer Ausbeute von 32% erhalten werden.

Die Zusammensetzung von **114** und **115** konnte letztendlich durch Röntgenstrukturanalyse zu $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}(\mu^3\text{-B})]$ (**114**) bzw. $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}(\mu^3\text{-B})]$ (**115**) aufgeklärt werden (Abbildungen 62). Beide Komplexe kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P-1$ und zeigen die erwartete T-förmige Struktur mit einer linearen Fe-B-M-Einheit (M = Cr (**114**) $174.68(16)^\circ$; M = Ir (**115**) $173.6(6)^\circ$) und ein orthogonal am Bor-Zentrum koordiniertes PtR_3 -Fragment (**114**: R = *i*Pr, Fe-B-Pt $83.79(11)^\circ$, Pt-B-Cr $93.52(11)^\circ$; **115**: R = Cy, Fe-B-Pt $81.6(3)^\circ$, Pt-B-Ir $92.5(4)^\circ$). Sowohl **114** als auch **115** besitzen zudem eine verbrückende Carbonyl-Gruppe zwischen der Platin- und den Eisen-Einheit. Analog zu **112** (Pt-B $2.158(4)$ Å) ist der Pt-B-Abstand relativ lang (**114**: $2.052(3)$ Å; **115**: $2.070(10)$ Å) und im Vergleich zu gewöhnlichen in Platinboryl-Spezies wie *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Br})\text{Pt}(\text{BBr}_2)]$ ($1.983(5)$ Å)^[56] oder *trans*- $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Pt}\{\text{B}(\text{Cl})\text{NEt}_2\}]$ ($2.005(4)$ Å)^[129] deutlich verlängert.

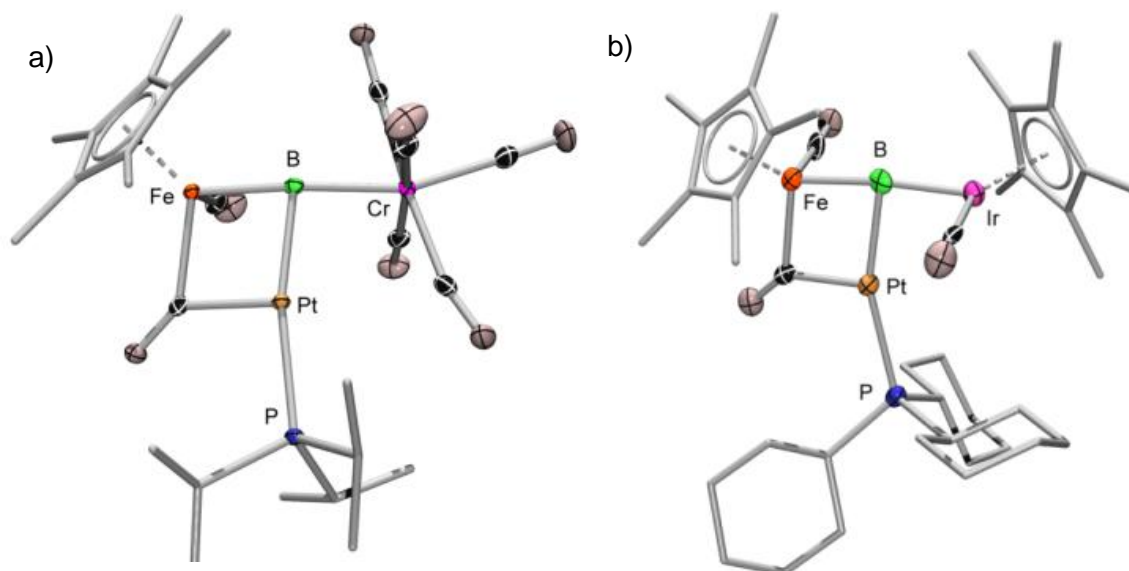


Abbildung 62: a) Molekülstruktur von **114**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeits-niveau abgebildet. Die Ellipsoide der Cp*- und Isopropyl-Liganden sowie die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: B–Fe 1.870(3), B–Cr 2.032(4), B–Pt 2.052(3); Fe–B–Cr 174.68(16), Fe–B–Pt 83.79(11)°, Pt–B–Cr 93.52(11)°.

b) Molekülstruktur von **115**. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeits-niveau abgebildet. Wasserstoff-Atome sowie Ellipsoide der Cp*-Substituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: B–Fe 1.897(10), B–Ir 1.949(10), B–Pt 2.070(10); P–Pt 2.284(2), Fe–B–Ir 173.6(6), Fe–B–Pt 81.6(3)°, Pt–B–Ir 92.5(4)°.

Desweiteren sind die Cr/Ir–B-Abstände (**114**: 2.032(4) Å; **115**: 1.949(10) Å) im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen (**51**: 1.975(3) Å, **108**: 1.888(3) Å) signifikant größer. Die Fe–B-Bindungen (**114**: 1.870(3) Å; **115**: 1.897(10) Å) sind hingegen nahezu identisch (vgl. **51**: 1.867(9) Å; **108**: 1.894(3) Å), was vermutlich auf die koordinative Fixierung durch die verbrückenden Carbonyl-Liganden zurückzuführen ist. Im Allgemeinen weisen beide Festkörperstrukturen große strukturelle Ähnlichkeit zu den verwandten, dreikernigen Komplexen $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}(\mu\text{-Br})\{\text{M}(\text{PCy}_3)\text{Br}\}(\mu^3\text{-B})]$ (**112**, **113**) auf. Somit erscheint auch hier eine Beschreibung von **114** und **115** als Übergangsmetall-Basen-stabilisierte, terminale Borido-Komplexe als gerechtfertigt.

Da das Bor-Zentrum in den T-förmigen Verbindungen **114** und **115** noch eine weitere freie Koordinationsstelle besitzt, wurde nachfolgend versucht, diese durch ein zusätzliches Metallbasen-Fragment zu besetzen. Dementsprechend wurde **51** mit zwei Äquivalenten $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ in C_6D_6 bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei erneut eine sofortige Farbvertiefung der Reaktionsmischung zu beobachten ist (Abbildung 63). Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein breites extrem Tieffeld-verschobenes Signal bei $\delta = 230$ ppm (vgl. **51**: $\delta = 204.6$ ppm) und im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ebenfalls nur eine Resonanz bei $\delta = 57.2$ ppm mit einer großen Kopplungskonstante $^1J_{\text{Pt-P}} = 4293$ Hz zu erkennen. Derartige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Parameter wurden bereits für die Übergangsmetall-Basen-stabilisierten Borido-Komplexe **114** und **115** beobachtet. Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie führt nicht zur Aufspaltung des Signals. Auch im ^1H -NMR-Spektrum wird nur ein Signal bei $\delta = 1.83$ ppm für die Cp^* Protonen detektiert, während das IR-Spektrum neben einem komplexen Bereich für terminale CO-Liganden drei Signale ($\tilde{\nu} = 1781, 1769$ und 1736 cm^{-1}) ausweist, weshalb die Gegenwart von drei unterschiedlichen CO-Verbrückungen anzunehmen ist. Die Stöchiometrie der Umsetzung sowie die spektroskopischen Daten deuten somit auf die Bildung einer Verbindung mit der Zusammensetzung $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}_2(\mu\text{-CO})_2\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}(\mu^4\text{-B})]$ (**117**) hin. Die Isolierung von **117** gelingt analysenrein in Ausbeuten von 63% in Form eines roten Feststoffes.

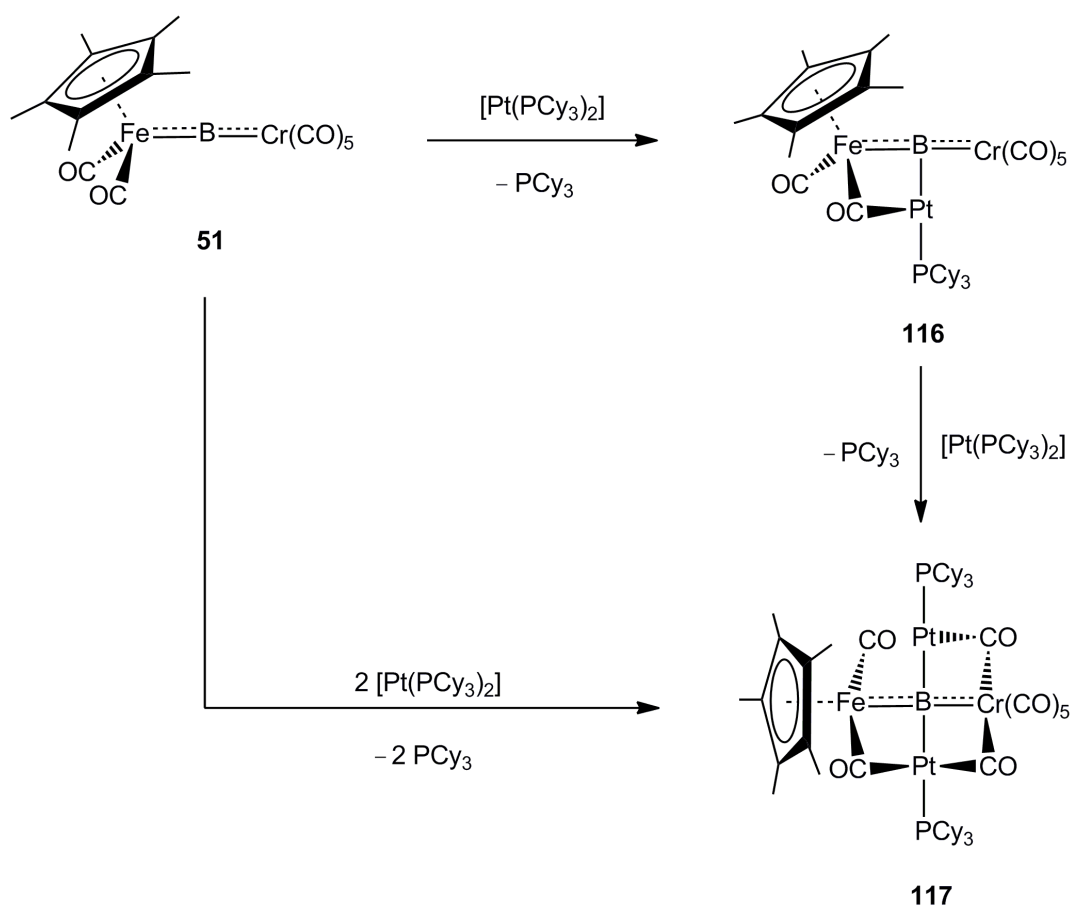


Abbildung 63: Darstellung von **116** und **117**.

Identische Befunde werden bei der sukzessiven Umsetzung von **51** mit zwei Äquivalenten

[Pt(PCy₃)₂] erhalten. Nach Zugabe des ersten Äquivalents ist im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum ein Tieffeld-verschobenes Signal bei $\delta = 206.4$ ppm zu erkennen, während das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum eine einzige Resonanz bei $\delta = 50.1$ (¹J_{Pt-P} = 4715 Hz) anzeigt. Zusammen mit einer ¹H-NMR-Resonanz bei $\delta = 1.68$ ppm und einer IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 1787$ cm⁻¹ deuten die spektroskopischen Daten somit auf die intermediäre Entstehung von $[\{\text{Cp}^*\text{FeCO}\}\{\mu\text{-CO}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}\{\mu^3\text{-B}\}]$ (**116**) hin.

Zugabe eines zweiten Äquivalents [Pt(PCy₃)₂] zum Reaktionsgemisch liefert einen identischen NMR-spektroskopischen Datensatz wie nach der direkten Umsetzung von **51** mit zwei Äquivalenten [Pt(PCy₃)₂]. Es soll noch erwähnt werden, dass sich die chemische Verschiebung des breiten ¹¹B-NMR-Signals nur geringfügig ändert (**116**: 232 (br) ppm; **117**: 229 (vbr) ppm), die Halbwertsbreite des Signals beim Übergang von **116** (1350 Hz) zu **117** (2190 Hz) jedoch deutlich zunimmt.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung von **117** in Hexan bei -30 °C erhalten werden (Abbildung 64). **117** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und zeigt eine ungewöhnliche Koordinationssphäre um das Bor-Zentrum. Das zentrale Bor-Atom ist von vier Übergangsmetall-Fragmenten umgeben, nimmt jedoch keine tetraedrische sondern eine annähernd quadratisch-planare Geometrie an. Die Festkörperstruktur weist eine nahezu lineare Fe-B-Cr-Anordnung (159.0(6)°) mit zwei orthogonal auf das Bor-Zentrum gerichteten {Pt(PCy₃)₂}-Fragmenten (Fe-B-Pt1 80.5(4)°, Fe-B-Pt2 124.3(5)°, Pt1-B-Cr 80.8(3)°, Pt2-B-Cr 76.7(3)°) auf. Der Pt1-B-Pt2-Winkel beträgt nur 142.3(5)°. Dies ist vermutlich auf den sterischen Anspruch der PCy₃-Liganden sowie auf die tetraedrischen Koordination des Eisen-Atoms zurückzuführen, welche wiederum einen der verbrückenden Carbonyl-Liganden aus der M₄B-Ebene „herausziehen“.

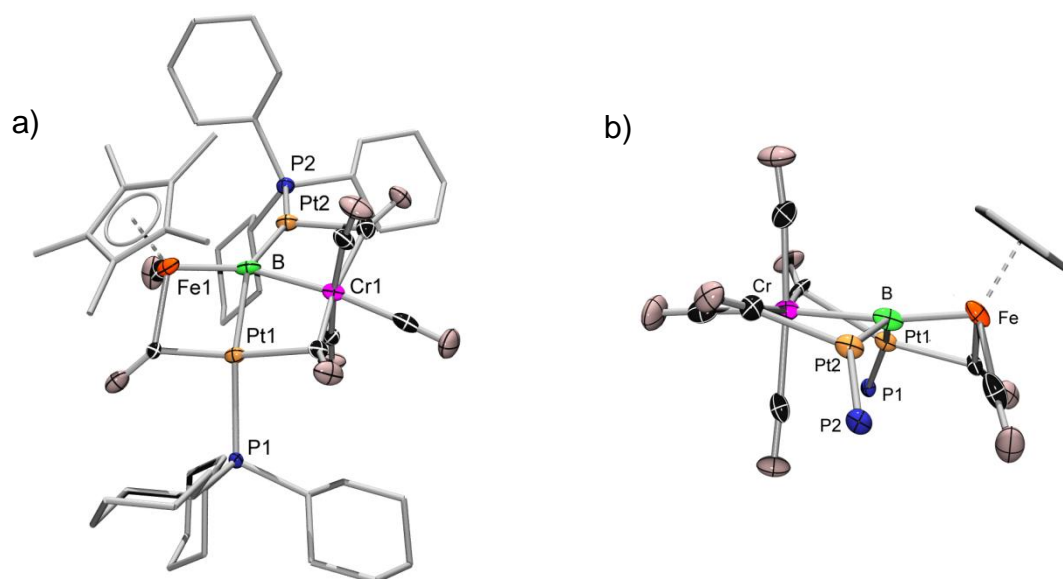


Abbildung 64: a) Molekülstruktur von **117**. b) Blick auf **117** entlang der Pt2–B–Pt1-Achse. Thermische Ellipsoide sind auf dem 50% Wahrscheinlichkeitsniveau abgebildet. Wasserstoff-Atome, Ellipsoide der Cp^{*}- und Cyclohexyl-Substituenten sowie die Cyclohexyl-Substituenten sind in b) aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: B–Fe 1.931(10), B–Cr 2.165(9), B–Pt1 2.110(9); B–Pt2 2.079(11); Fe–B–Cr 159.0(6), Fe–B–Pt1 80.5(4), Fe–B–Pt2 124.3(5), Pt1–B–Cr 80.8(3), Pt2–B–Cr 76.7(3), Pt1–B–Pt2 142.3(5).

Die Fe–B-Bindung (1.931(10) Å) ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung **51** (1.867(9) Å), zum T-förmigen Komplex **112** (1.903(4) Å) sowie zu den Übergangsmetall-Basen-stabilisierten Spezies **114** (1.870(3) Å) und **115** (1.897(10) Å) aufgeweitet. Diese Bindungsverlängerung resultiert sowohl aus der Erhöhung der Koordinationszahl am zentralen Bor-Atom als auch aus der zusätzlichen Elektronendichte, welche durch die {Pt(PCy₃)}-Fragmente bereitgestellt werden. Alle genannten Fe–B-Abstände liegen in einem Bereich, der auch bei Borylen-Komplexen wie [{Cp^{*}Fe(CO)₂}{B=NCy₂}] [BAR^f₄] (**23**; 1.859(6) Å)^[116] oder [{Cp^{*}Fe(CO)₂}(μ-B){Fe(CO)₄}] (**50**; 1.863(2) Å)^[135] aufgefunden wird, weshalb ein gewisser Grad an Mehrfachbindungscharakter anzunehmen ist. Die Cr–B-Bindung (2.165(9) Å) zeigt gegenläufiges Verhalten. Während diese im Vergleich zu **51** (1.975(3) Å) deutlich verlängert erscheint, ist der Cr–B-Bindungsabstand im T-förmigen M₃B-Komplex **114** (2.032(4) Å) nur geringfügig kürzer. Letzteres kann vermutlich auf die Gegenwart zweier verbrückender Carbonyl-Liganden in **117** zurückgeführt werden, welche womöglich eine gewisse strukturelle Fixierung vorgeben und im Fall von **114** nicht vorliegen. Die langen Pt–B-Abstände in **117** (B–Pt1 2.110(9) Å; B–Pt2 2.079(11) Å) liegen in derselben

Größenordnung wie die in **112** (2.158(4) Å), **114** (2.052(3) Å) und **115** (2.070(10) Å). Erwähnenswert ist zudem, dass die Pt–B-Bindung innerhalb des zweifach Carbonyl-verbückten {Pt1(PCy₃)}-Fragments (2.110(9) Å) etwas länger als die der einfach CO-verbückten {Pt2(PCy₃)}-Einheit (2.079(11) Å) ist. Im Vergleich zu Platinboryl-Verbindungen wie [(Me₂PhP)₂(Cl)Pt(BCl₂)] (1.988(3) Å)^[129] und *trans*-[(Cy₃P)₂(I)Pt(BI₂)] (1.947(8) Å)^[130] sind die Pt–B-Abstände in **112–115** und **117** als relativ groß einzustufen und vielmehr mit denen in Metallbasen-stabilisierten Boryl-, Borylen- bzw. Borido-Komplexen (2.00–2.50 Å) vergleichbar.^[195]

Obwohl die Kristallstruktur von **117** zwei unterschiedliche {Pt(PCy₃)}-Fragmente beinhaltet, zeigt das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **117** in Lösung lediglich ein Signal, welches auch bei tiefen Temperaturen (bis –60 °C) nicht aufspaltet. Letztlich kann jedoch nicht aufgeklärt werden, ob die Ursache für dieses Phänomen in der Dynamik des Systems oder einer zufälligen Überlagerung der beiden ³¹P{¹H}-NMR-Resonanzen begründet liegt.

Derartige ungewöhnliche, quadratisch-planare Koordinationsmodi sind in der Kohlenstoffchemie eingehend untersucht und als *Anti-van't Hoff-Le Bel*-Verbindungen des Kohlenstoffs bekannt geworden.^[196;197] Schon im Jahre 1970 postulierte R. Hoffmann die Modellgrundlagen eines hypothetischen, planaren Methanmoleküls. Die tetraedrische Struktur des Methans resultiert aus den vier Bindungen der Kohlenstoff-sp³-Hybridorbitale mit den s-Orbitalen des Wasserstoffs. Die Bindungssituation im planaren Molekül muss sich dagegen von der tetraedrischen wesentlich unterscheiden, da die Orthogonalität der drei p-Orbitale keine Hybridisierung zulässt, bei der alle vier Hybridorbitale in einer Ebene liegen. Eine sp²-Hybridisierung des zentralen Kohlenstoff-Atoms verspricht die günstigste Struktur. An den vier C–H-Bindungen im σ-Bindungssystem sind sechs Elektronen beteiligt, während das zur Bindungsebene senkrecht stehende p-Orbital mit zwei weiteren Elektronen besetzt ist. Somit resultieren zwei normale 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen zwischen den sp²-Hybridorbitalen und zwei der Wasserstoff- sowie eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung mit den beiden anderen Wasserstoff-Atomen (Abbildung 65).^[198] Rechnungen zufolge ist eine solche planare Koordination mit einer erheblichen Destabilisierung des Systems gegenüber der Tetraederstruktur (ca. 120 kcal/mol)^[199] verbunden, dieser Energiebetrag liegt signifikant über dem des C–H-Bindungsbruchs (103 kcal/mol).^[200]

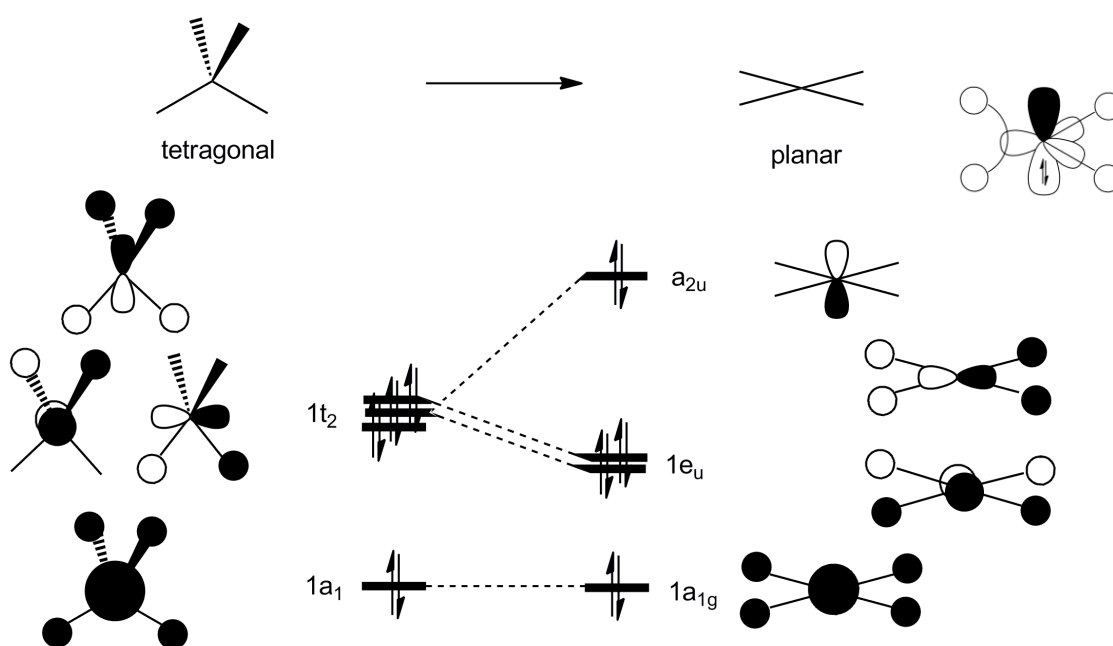


Abbildung 65: Walsh-Diagramm für die besetzten Molekülorbitale des tetraedrischen und quadratisch-planaren CH₄.

Zahlreiche theoretische Untersuchungen^[201-207] und enorme experimentelle Anstrengungen wurden unternommen um derartige Strukturen dennoch zugänglich zu machen. Zum einen wurde versucht, durch Einbringen des Kohlenstoffs in ein planares System die gewünschte Koordination zu erzwingen bzw. die ungünstige elektronische Situation des Kohlenstoffs durch verschiedene Substituenten zu stabilisieren.^[196;208;209] Hierzu wäre u. a. denkbar, die Elektronendichte im σ -Bindungssystem zu erhöhen und im π -System entsprechend zu verringern, was durch Elektronendelokalisation in unbesetzte Substituentenorbitale oder ein konjugiertes π -System erreicht werden könnte. Rechnungen favorisieren elektropositive Metall-Atome als Substituenten am Kohlenstoff, da diese als σ -Donoren die Elektronendichte im elektronenarmen σ -Bindungssystem erhöhen und zugleich die hohe Elektronendichte des p-Orbitals durch Wechselwirkungen mit unbesetzten Orbitalen delokalisieren könnten.^[197] Dieses Konzept findet Umsetzung in dem von W. Siebert im Jahre 1999 vorgestellten Diborylcarben $[\{C(SiMe_3)_2\}\{CpCo(\mu^4-B)(\mu^4-C)\}(BMe_3)(C_5Me_3H_2)\}\{CpCo\}]$ (**118**), welches neben einem planar-kooordinierten Kohlenstoff ebenfalls ein planares, vierfach-kooordiniertes Bor-Zentrum aufweist (Abbildung 66, links).^[210-212]

Das von P. R. von Schleyer *et al.* entwickelte^[213] und mittlerweile synthetisch angewandte^[214] Konzept des sequentiellen Austauschs von Wasserstoff-Atomen durch Alkalimetalle zur

Stabilisierung des planaren, vierfach-koordinierten Methans mündete in der erfolgreichen Synthese des monomeren dilithiierten Methandiid-Komplexes **119** (Abbildung 66, rechts).^[215]

Analoge heteroatom-substituierte Verbindungen wurden dagegen wesentlich weniger intensiv erforscht. Die Stabilisierung der planaren Koordination am Bor-Zentrum führt in einigen Fällen zu nichtklassischen Strukturen.^[216-218] Dies konnte in Anwesenheit von Metall-Atomen^[219] bzw. durch Erzeugung einer Mehrzentrenbindungssituation am Bor-Atom auch ohne zusätzliche Metall-Atome^[220-222] realisiert werden. In keinem dieser Fälle gelang es jedoch, eine ideale quadratisch-planare Umgebung des Bor-Zentrums zu generieren.

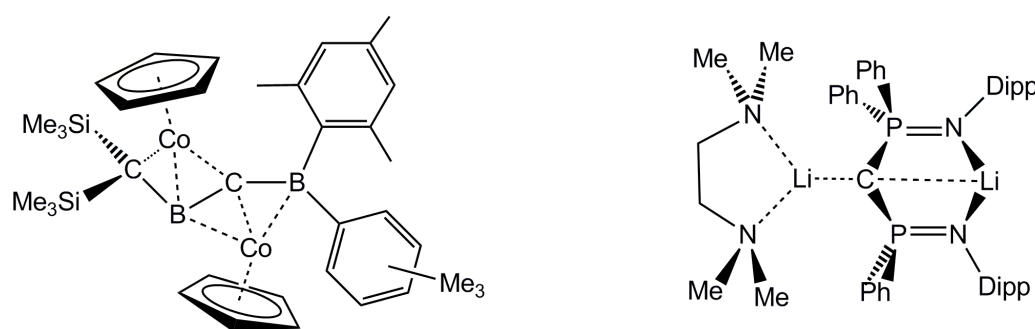


Abbildung 66: links: Komplex-stabilisiertes Diborylcarbens **118**;
rechts: monomerer dilithiiertes Methandiinkomplex **119** (Dippe = 2, 6-Diisopropylphenyl)

117 zeigt hingegen ein nahezu quadratisch-planares Bor-Zentrum, welches von vier elektropositiven Metall-Fragmenten umgeben ist. Die Linearität der Fe–B–Cr-Bindung läßt auf jedem Fall einen gewissen Grad an Delokalisierung entlang dieser Einheit plausibel erscheinen. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass den Bindungen des Bor-Zentrums zu beiden Platin-Substituenten im wesentlichen dativer Charakter zugeschrieben wird, weshalb diese keine π -Akzeptorfähigkeiten aufweisen sollten.

Abschließend wurde untersucht, ob der experimentelle Ansatz zur Darstellung von **117** auch auf andere niedervalente Pt(0)-Komplexe übertragbar ist. Umsetzung von **51** mit einem Äquivalent $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ führt zur sofortigen Reaktion, wobei jedoch nur 50% der Ausgangsverbindung **51** verbraucht wird (Abbildung 67). Neben dem Signal von **51** ($\delta = 204.6$ ppm) zeigt das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein weiteres, Hochfeld-verschobenes Signal bei $\delta = 230$ ppm. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Dublett bei $\delta = 14.7$ ppm

($^1J_{\text{Pt-P}} = 1837 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P-P}} = 21.5 \text{ Hz}$), ein Singulett bei $\delta = 64.5 \text{ ppm}$ sowie ein Singulett für freies PEt_3 bei $\delta = -11.2 \text{ ppm}$ zu erkennen. Erst die Zugabe eines weiteren Äquivalentes $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ führt zur quantitativen Umsetzung von **51**. Die Befunde deuten auf die Bildung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}_2(\mu\text{-CO})_2\{\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)\}(\mu^4\text{-B})]$ (**120**) hin.

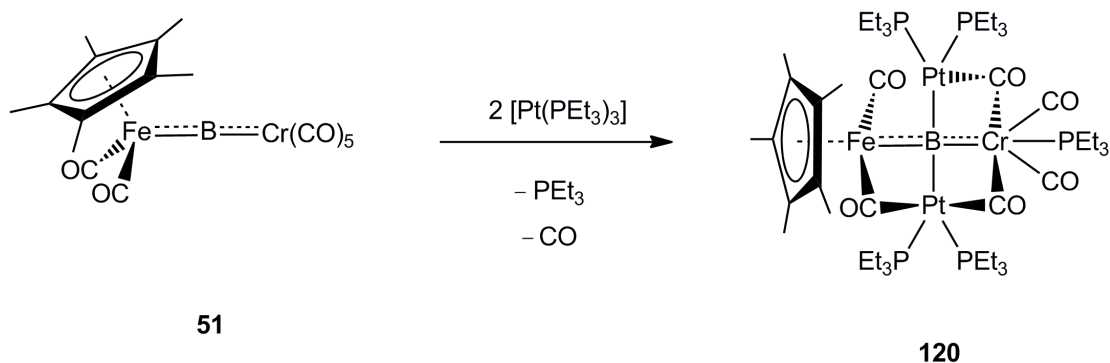


Abbildung 67: Darstellung von **120**.

Die Anwesenheit von freiem PEt_3 lässt vermuten, dass lediglich ein $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Fragment koordiniert vorliegt. Die Stöchiometrie der Reaktanden sowie das Integrationsverhältnis der ^1H -NMR-Signale der Cp^* - und $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Protonen von 1 : 5 lassen den Schluss zu, dass die Bildung der zweifach $\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}$ -koordinierten Spezies bevorzugt abläuft. Das verbreiterte Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 64.5 \text{ ppm}$ liegt zudem im Bereich von Phosphan-substituierten Chrom-Carbonyl-Komplexen,^[223] weshalb davon auszugehen ist, dass das kleinere Phosphan PEt_3 in **120** einen Carbonyl-Liganden zu substituieren vermag. Sowohl der ausgeprägte *trans*-Einfluss des Bor-Zentrums^[56] als auch sterische Überlegungen bevorzugen hier eine *trans*-Substitution bezüglich des Bor-zentrierten Liganden. Eine derartige Reaktivität konnte außerdem schon für Umsetzungen von Aminoborylen-Komplexen mit verschiedenen Phosphanen beobachtet werden.^[104] **120** erweist sich in Lösung jedoch nicht als ausreichend stabil, um eine analysenreine Isolierung zu erlauben.

C. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene neuartige Boryl- Borylen- und Borido-Komplexe dargestellt und charakterisiert. Hierbei konnten bisher unbekannte Koordinationsmodi am zentralen Bor-Atom zugänglich gemacht werden. Die synthetisierten Verbindungen wurden auf ihre chemischen Eigenschaften hin untersucht. Mittels spektroskopischer und struktureller Befunde wurden weitere Erkenntnisse über die Natur der Metall-Bor-Bindung erhalten.

Die drei Boryl-Komplexe **61–63** können gemäß einer etablierten Syntheseroute aus BX_3 und entsprechenden Metallcarbonylaten durch Salzeliminierungsreaktionen dargestellt werden. Die Synthese der Verbindungen gelang in Ausbeuten von 35–77% (Abbildung 68).

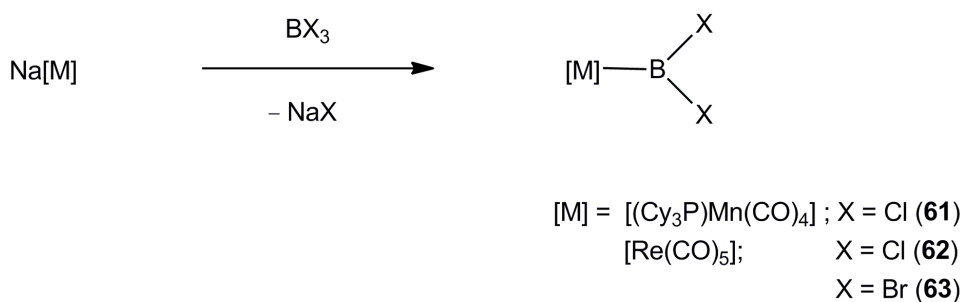


Abbildung 68: Synthese der Boryl-Komplexe **61–63**.

Wie für verwandte Boryl-Verbindungen beobachtet,^[45] zeigt sich auch bei **61–63**, dass aufgrund der kurzen M–B-Bindungslängen von einem π -Rückbindungsanteil der M–B-Bindung ausgegangen werden kann.

Boryl-Verbindungen eignen sich als Ausgangsverbindungen sowohl für die Synthese von heterodinuklear-verbrückten Borylen-Spezies als auch für terminale Borido-Komplexe. So führt die Umsetzung der Boryl-Komplexe $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]$ (**57**), $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BBr}_2)]$ (**58**), $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]$ (**59**), $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BBr}_2)]$ (**60**), $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]$ (**62**) und $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BBr}_2)]$ (**63**) mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Toluol führt zur Bildung der entsprechenden heterodinuklear-verbrückten Borylen-Verbindungen $[\{\text{M}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ ($\text{M} = [\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]; \text{X} = \text{Cl}$ (**66**); $\text{M} = [\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]; \text{X} = \text{Br}$ (**67**); $\text{M} = [\text{Mn}(\text{CO})_5]; \text{X} = \text{Cl}$ (**68**); $\text{M} = [\text{Mn}(\text{CO})_5]; \text{X} = \text{Br}$ (**69**); $\text{M} = [\text{Re}(\text{CO})_5]; \text{X} = \text{Cl}$ (**70**); $\text{M} = [\text{Mn}(\text{CO})_5]; \text{X} = \text{Br}$ (**71**)), welche jedoch aufgrund geringer Stabilität in Lösung

nicht analysenrein isoliert werden konnten.

Die Reaktion der Dihalogenboryl-Komplexe **57–63** mit $K[Cp(H)Mn(CO)_2]$ stellt eine neue Strategie zur Darstellung von terminalen Borido-Komplexen dar. Verbindungen des Typs $[[M](\mu-B)\{CpMn(CO)_2\}]$ ($M = [Cp^*Fe(CO)_2]$ (**72**), $[Mn(CO)_5]$ (**73**) und $[(Cy_3P)Mn(CO)_4]$ (**74**)) können in Ausbeuten von 41–52% dargestellt werden (Abbildung 69).

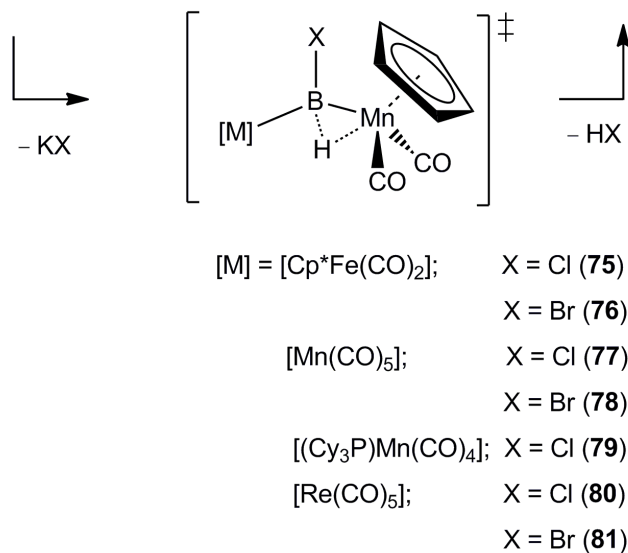
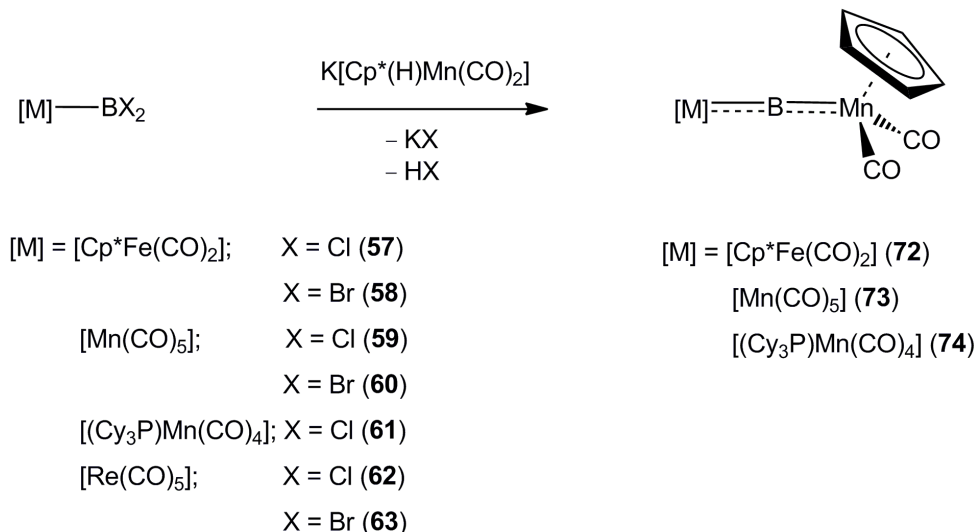


Abbildung 69: Synthese der terminaler Borido-Komplexe **72–74**.

Genauere Untersuchungen der Reaktion zeigten, dass diese zweistufig verläuft. Im ersten Schritt erfolgt nach einer Salzeliminierung die Bildung von einer $[[M](\mu-BX)(\mu-H)\{CpMn(CO)_2\}]$ -Zwischenstufe (**75–79**), welche charakteristische 1H -

NMR-Signale im hydridischen Bereich von $\delta = -11$ bis -14 ppm zeigt. Im Weiteren spalten **75–79** spontan HX ab und gehen somit in die entsprechenden terminalen Borido-Verbindungen **72–74** über.

Lediglich die heterodinuklear-verbrückten Komplexe des Rheniumpentacarbonyls $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BX})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ ($X = \text{Cl}$ (**80**), Br (**81**)) benötigen zur Bildung der terminalen Borido-Verbindung $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ (**82**) die Zugabe eines weiteren Äquivalents $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$. Die nicht stöchiometrischen Reaktionsbedingungen führen jedoch auch zur Bildung eines Bor-haltigen Nebenproduktes $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu^3\text{-B})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}\{\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2\}]$ (**83a**).

Die analoge Reaktion von $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ mit MesBCl_2 führt hingegen nicht zur Bildung eines entsprechenden terminalen Alkylborylen-Komplexes. Umsetzung von MesBCl_2 mit $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ resultiert analog zu den entsprechenden Germyl- und Silyl-Verbindungen in der Bildung eines σ -Boran-Komplexes $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-HBMes})]$ (**84**), welcher einen verbrückenden Wasserstoff zwischen den Bor- und Mangan-Zentren aufweist ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = -16.8$ ppm) (Abbildung 70).

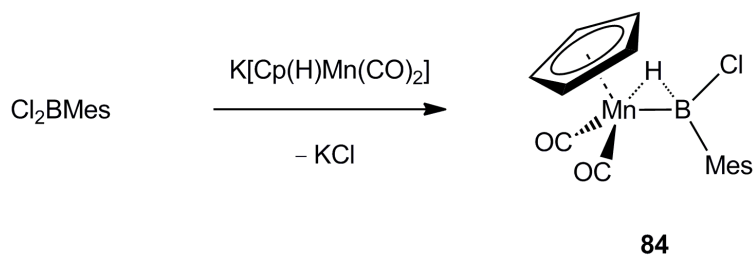


Abbildung 70: Darstellung des σ -Boran-Komplexes **84**.

Die Reihe der homodinuklear-verbrückten Borylen-Komplexe konnte um den Vertreter $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**86**) ergänzt werden, welcher direkt aus BCl_3 und einem zweifachen Überschuss $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ erhalten werden kann. **86** lässt sich in guten Ausbeuten von 67% isolieren und zeigt ein breites $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = 137.4$ ppm.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Reaktivität homodinuklear-verbrückter Borylen-Komplexe hinsichtlich der Halogenidabstraktion, der Insertion eines Metall-Zentrums in die B-X-Bindung sowie der Substitution des Halogenids durch ein Metallcarbonylat untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die Zugabe von $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ zu den homodinuklear-verbrückten

Borylen-Komplexen $[\{\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**64**) und $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BBr})]$ (**86**) zur Halogenidabstraktion führt, wodurch die linearen, kationischen Borido-Komplexe $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-B})[\text{BAr}^f_4]$ (**88**) und $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-B})][\text{BAr}^f_4]$ (**91**) erhalten werden konnten (Abbildung 71). Diese Verbindungen zeigen stark Tieffeld-verschobene $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale bei $\delta = 193.7$ ppm (**88**) bzw. $\delta = 207$ ppm (**91**). **88** und **91** konnten röntgenkristallographisch untersucht werden. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen weisen beide Spezies verkürzte M–B-Bindungslängen auf, was auf einen deutlichen π -Rückbindungsanteil der M–B-Bindungen hindeutet.

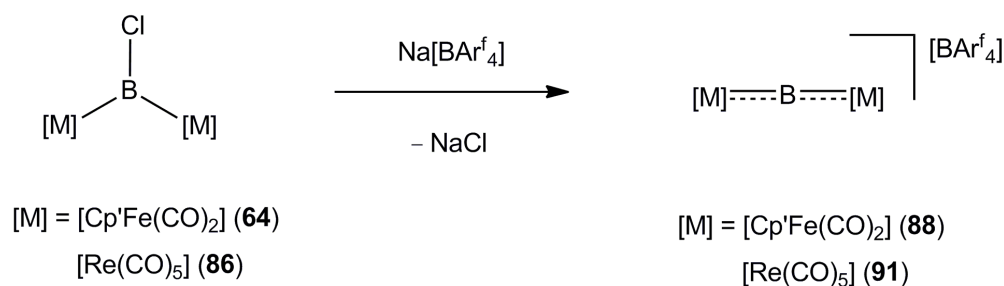
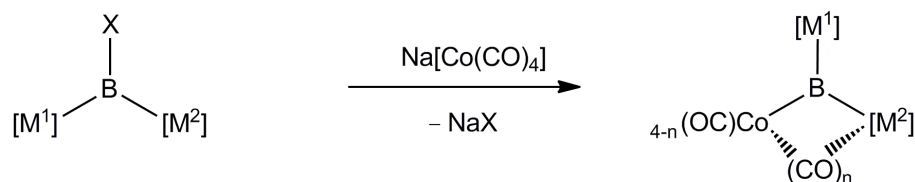


Abbildung 71: Synthese der kationischen Borido-Komplexe **88** und **91**.

Die Umsetzung von $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BBr})]$ (**65**) und $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**86**) mit dem niedervalenten Platin-Komplex $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ führt zu einer spontanen Reaktion, welche durch einen Farbumschlag der Reaktionsmischung von orange nach rot gekennzeichnet ist. Spektroskopische Hinweise legen die Bildung von borhaltigen Spezies der Zusammensetzung $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\}(\text{Br})]$ (**92**) bzw. $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\}(\text{Cl})]$ (**93**) nahe, welche sich über die oxidative Addition der B–X-Bindung an das Pt(0)-Zentrum gebildet haben.

Die Umsetzung der Halogenborylen-Verbindungen **64**, **65** sowie des Ferrocenylborans **98** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ führt über eine Salzeliminierung zur Bildung der jeweiligen Trimetalloborane **97**, **99** und einer strukturell analogen Verbindung **100**, welche in Ausbeuten von 33–45% isoliert werden (Abbildung 72).



$[\text{M}^1] = [\text{M}^2] = [\text{Mn(CO)}_5]$; X = Br (**65**)

$[\text{M}^1] = [\text{M}^2] = [\text{Mn(CO)}_5]$; n = 2 (**97**)

$[\text{M}^1] = [\text{M}^2] = [\text{CpFe(CO)}_2]$; X = Cl (**64**)

$[\text{M}^1] = [\text{M}^2] = [\text{CpFe(CO)}_2]$; n = 1 (**99**)

$[\text{M}^1] = \text{Fc}$; $[\text{M}^2] = [\text{CpFe(CO)}_2]$; X = Br (**98**)

$[\text{M}^1] = \text{Fc}$; $[\text{M}^2] = [\text{CpFe(CO)}_2]$; n = 1 (**100**)

Abbildung 72: Darstellung der Trimetalloboran-Verbindungen **97**, **99** und **100**.

Die beiden „echten“ Trimetalloborane **97** und **99** weisen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Frequenzen bei signifikant tiefem Feld auf ($\delta = 195.8$ (**97**), 186.5 (**99**) ppm), wohingegen **100** aufgrund des Ferrocenyl-Liganden etwas Hochfeld-verschobener detektiert wird ($\delta = 138.2$ ppm).

Alle drei Verbindungen konnten vollständig charakterisiert und mittels Einkristallröntgenbeugungsexperimenten untersucht werden. So kann gezeigt werden, dass in **97**, **99** und **100** das zentrale Bor-Zentrum trigonal-planar von drei Metall-Fragmenten umgeben ist, wovon mindestens zwei über einen verbrückenden Carbonyl-Liganden verbunden sind.

Der Borido-Komplex **51** kann sowohl unter photolytischen als auch thermischen Bedingungen als Quelle für die Metalloborylen-Einheit $\{\{\text{Cp}^*\text{Fe(CO)}_2\}(\mu\text{-B})\}$ nutzbar gemacht werden. Die Umsetzung von **51** mit Diphenylacetylen führt in guten Ausbeuten (thermisch: 73%; photochemisch: 41%) zur Bildung des bislang zweiten bekannten Ferroborylens $\{\{\text{Cp}^*\text{Fe(CO)}_2\}\{\text{C}_2(\text{Ph})_2\}\}$ (**102**). Die analoge Umsetzung mit Trimethylsilylacetylen resultiert in einem weiteren Komplex dieser Substanzklasse $\{\{\text{Cp}^*\text{Fe(CO)}_2\}\{\text{C}_2(\text{SiMe}_3)\text{H}\}\}$ (**103**), welcher eine besonders charakteristische ^1H -NMR-Verschiebung bei $\delta = 10.4$ ppm für das ringgebundene Proton zeigt.

Es gelingt ebenfalls, die Metalloborylen-Einheit auf weitere Metall-Fragmente zu übertragen. Dieser intermetallische Borylentransfer eröffnet einen neuen, breiteren Zugang zu verschiedenartigen Metall-Bor-Komplexen (Abbildung 75). Die thermische Umsetzung von **51** und $[\text{CpCo(CO)}_2]$ führt in guten Ausbeuten zur Bildung des Trimetalloborans $\{\{\text{Cp}^*\text{Fe(CO)}_2\}\{\mu^3\text{-B}\}\{\text{CpCo(CO)}_2\}_2\}$ (**104**). Die Produktbildung verläuft vermutlich über den intermediär gebildeten, terminalen Borido-Komplex $\{\{\text{Cp}^*\text{Fe(CO)}_2\}(\mu\text{-B})\}\{\text{CpCo(CO)}\}$

(105), welcher NMR-spektroskopisch detektiert werden kann.

Die Verwendung eines Metall-Fragments mit dem sterisch anspruchsvollen Cp^{*}-Liganden ermöglicht hingegen die Synthese eines terminalen Borido-Komplexes. Dementsprechend führt die Umsetzung von **51** mit [Cp^{*}Ir(CO)₂] unter thermischen Bedingungen in guten Ausbeuten von 49% zur Bildung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}]$ (**108**); Abbildung 73).

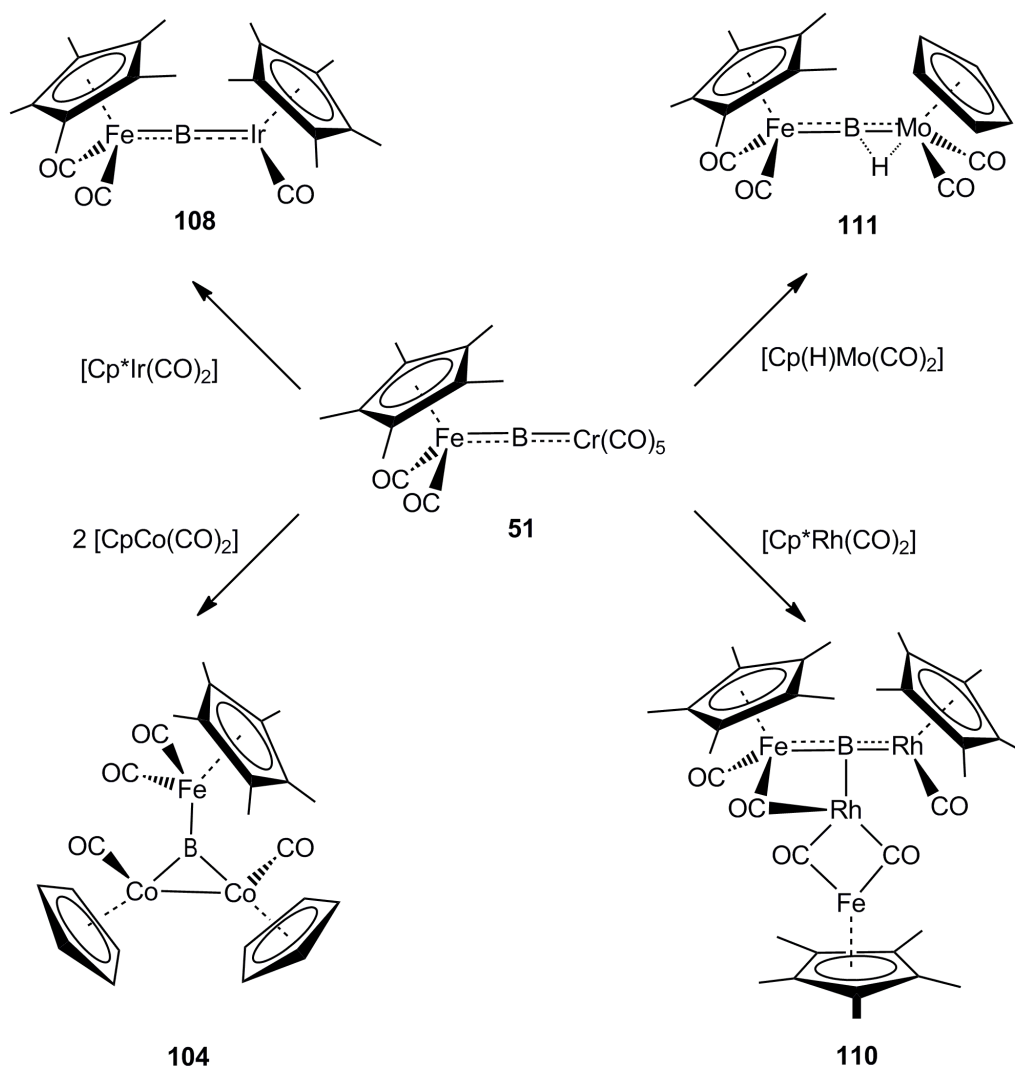


Abbildung 73: Produkte des intermetallischen Borylentransfers ausgehend von **51**.

Die analoge Umsetzung von **51** mit $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2]$ liefert hingegen die strukturell komplexe, tetranukleare Verbindung $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu^3\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}\}\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\}]$ (**110**) in guten Ausbeuten von 53%. Auch hier gibt es Hinweise darauf, dass der Reaktionsweg über einen im ¹H- und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum detektierbaren, jedoch nicht isolierbaren Borido-

Komplex der Zusammensetzung $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\}]$ (**109**) verläuft.

Der intermetallische Boryltransfer auf das Metall-Fragment $[\text{Cp}^*(\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3]$ mit einem hydridischen Wasserstoff resultiert in exzellenten Ausbeuten in der Bildung des terminalen Borido-Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-B})(\mu\text{-H})\{\text{Cp}\text{Mo}(\text{CO})_2\}]$ (**111**), welcher einen verbrückenden Wasserstoff über der Mo–B-Bindung der linearen Mo–B–Fe-Einheit besitzt.

Die Reaktion der Borido-Komplexe $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**51**) und $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}]$ (**108**) mit den Metall-basischen Platin-Komplexen $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_3]$ ermöglicht die Isolierung der ungewöhnlichen T-förmigen Spezies **114–116** in Ausbeuten von 32–35% (Abbildung 74).

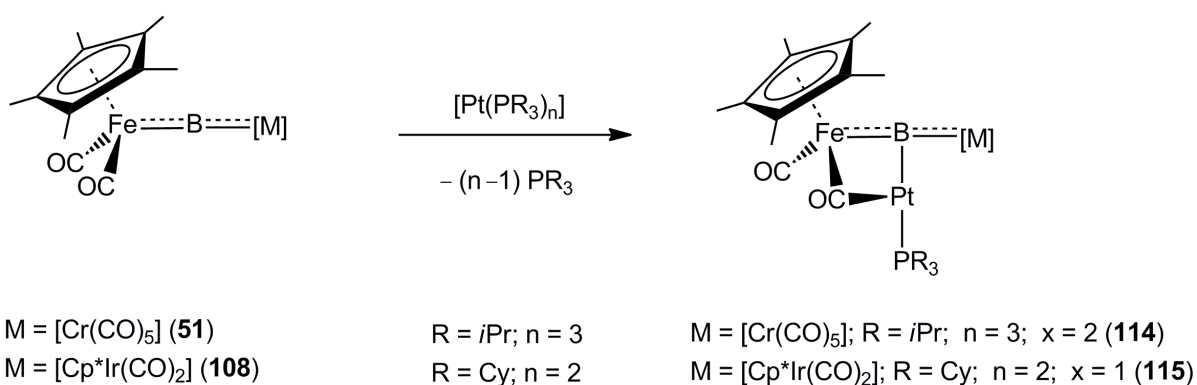


Abbildung 74: Darstellung der T-förmigen Verbindungen **114–116**.

Ein ähnliches Strukturmotiv ist für das Produkt der zweifachen Insertion von $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ und $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ in die B–Br-Bindungen des Dihalogenboryl-Komplexes $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BBr}_2)]$ beschrieben worden. Der isolierte Komplex $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}(\mu\text{-Br})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Br}\}(\mu^3\text{-B})]$ (**113**) wird, gestützt durch die Ergebnisse von DFT-Rechnungen, als Metallbasen-stabilisierter Borido-Komplex beschrieben. **114** und **115** konnten röntgenkristallographisch untersucht werden und zeigen ebenfalls eine T-förmige Struktur. Desweiteren stellt sich heraus, dass in beiden Verbindungen die M–B-Bindungslängen vergleichbar mit anderen Borido-Komplexen sind, jedoch deutlich verlängerte Pt–B-Bindungsabstände als Platin-Borylkomplexe aufweisen, ein Befund, der bereits für andere Metallbasen-Addukte beschrieben wurden.

Mit einem weiteren $\{\text{PtR}_2\}$ -Fragment gelingt es, die vierte Koordinationsstelle am zentralen Bor-Atom zu besetzen. Hierzu wird **51** mit zwei Äquivalenten einer niedervalenten Gruppe

10 Metall-Komplexe $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ umgesetzt (Abbildung 75). Demnach konnten die tetranuklearen Komplexe **117** und **120** in Ausbeuten von 63 bzw. 30% isoliert werden. Die Festkörperstruktur von **117** offenbart ein zentrales Bor-Atom, welches annähernd quadratisch-planar von vier Übergangsmetall-Fragmenten umgeben ist. Vor Jahrzehnten wurde ein ebensolcher Koordinationsmodus in der Kohlenstoffchemie für CM_4 (M = elektropositive Metall-Atome) postuliert und später realisiert. Derartige Spezies sind heutzutage als *Anti-van't Hoff-Le Bel*-Verbindungen bekannt. ^[196-198;201-207;210-213]

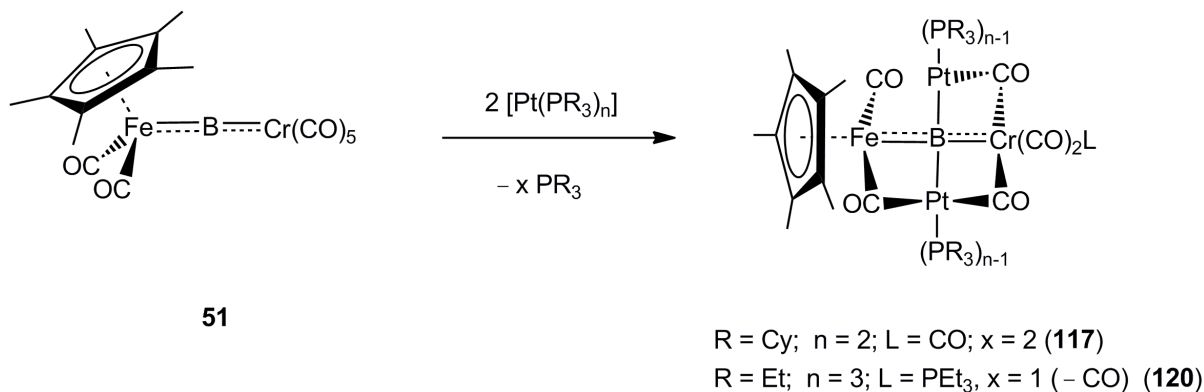


Abbildung 75: Darstellung der beiden tetranuklearen Verbindungen **117** und **120**.

D. Summary

This work highlights the synthesis and characterization of a variety of novel boryl, borylene and borido complexes. Thus, it has been possible to establish new coordination modes at the boron centre. In order to gain further insight into the nature of the metal-boron bond, the chemical properties of these species have been investigated by means of spectroscopic methods and X-ray diffraction.

According to a well-established synthetic protocol, the boryl compounds **61–63** could be prepared by salt-elimination reaction of BX_3 and the corresponding metal carbonylate in isolated yields of 35–77% (Figure 76).

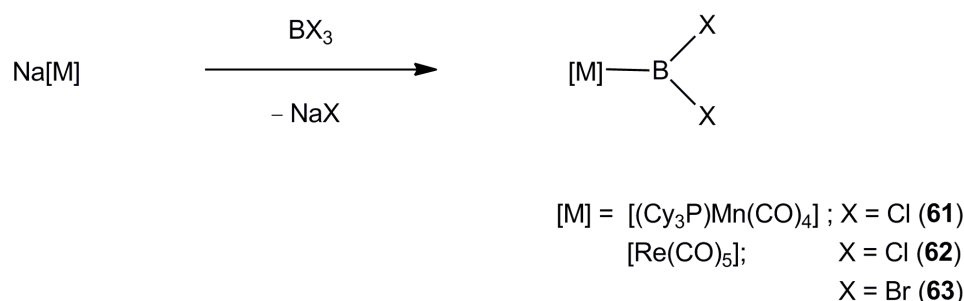


Figure 76: Synthesis of the boryl complexes **61–63**.

As observed for related boryl species, the relatively short M–B bond lengths in **61–63** suggest a certain degree of π contribution to the metal-boron bond.

In general, boryl compounds turned out to be suitable starting materials for both, the preparation of heterodinuclear bridged borylene compounds and terminal borido complexes. Reaction of $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]$ (**57**), $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BBr}_2)]$ (**58**), $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]$ (**59**), $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BBr}_2)]$ (**60**), $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]$ (**62**) and $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BBr}_2)]$ (**63**), $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ and $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in toluene afforded the expected heterodinuclear bridged boryl species $[\{\text{M}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-B}X)\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ ($\text{M} = [\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]$; $\text{X} = \text{Cl}$ (**66**); $\text{M} = [\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]$; $\text{X} = \text{Br}$ (**67**); $\text{M} = [\text{Mn}(\text{CO})_5]$; $\text{X} = \text{Cl}$ (**68**); $\text{M} = [\text{Mn}(\text{CO})_5]$; $\text{X} = \text{Br}$ (**69**); $\text{M} = [\text{Re}(\text{CO})_5]$; $\text{X} = \text{Cl}$ (**70**); $\text{M} = [\text{Mn}(\text{CO})_5]$; $\text{X} = \text{Br}$ (**71**)). Low stability in solution precluded their isolation in analytically pure quality.

The reaction of **57–63** with $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})(\text{CO})_2\text{Mn}]$ opened up a new route to terminal borido complexes of the type $[[\text{M}](\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ ($\text{M} = [\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (**72**);

D Summary

$M = [\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (**73**); $M = [(\text{Cy}_3\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_4]$ (**74**)), which have been obtained in yields of 41–52%. Further studies regarding the mechanism of the transformation indicated a two-stage process. The first step consists of a salt elimination reaction to yield the intermediate species $[\{M\}(\mu\text{-BX})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ (**75–81**), which could be detected by their characteristic $^1\text{H-NMR}$ signals in the hydridic region around $\delta = -11$ to -10 ppm. **75–79** spontaneously release HX to afford the corresponding terminal borolenes **72–74** (Figure 79).

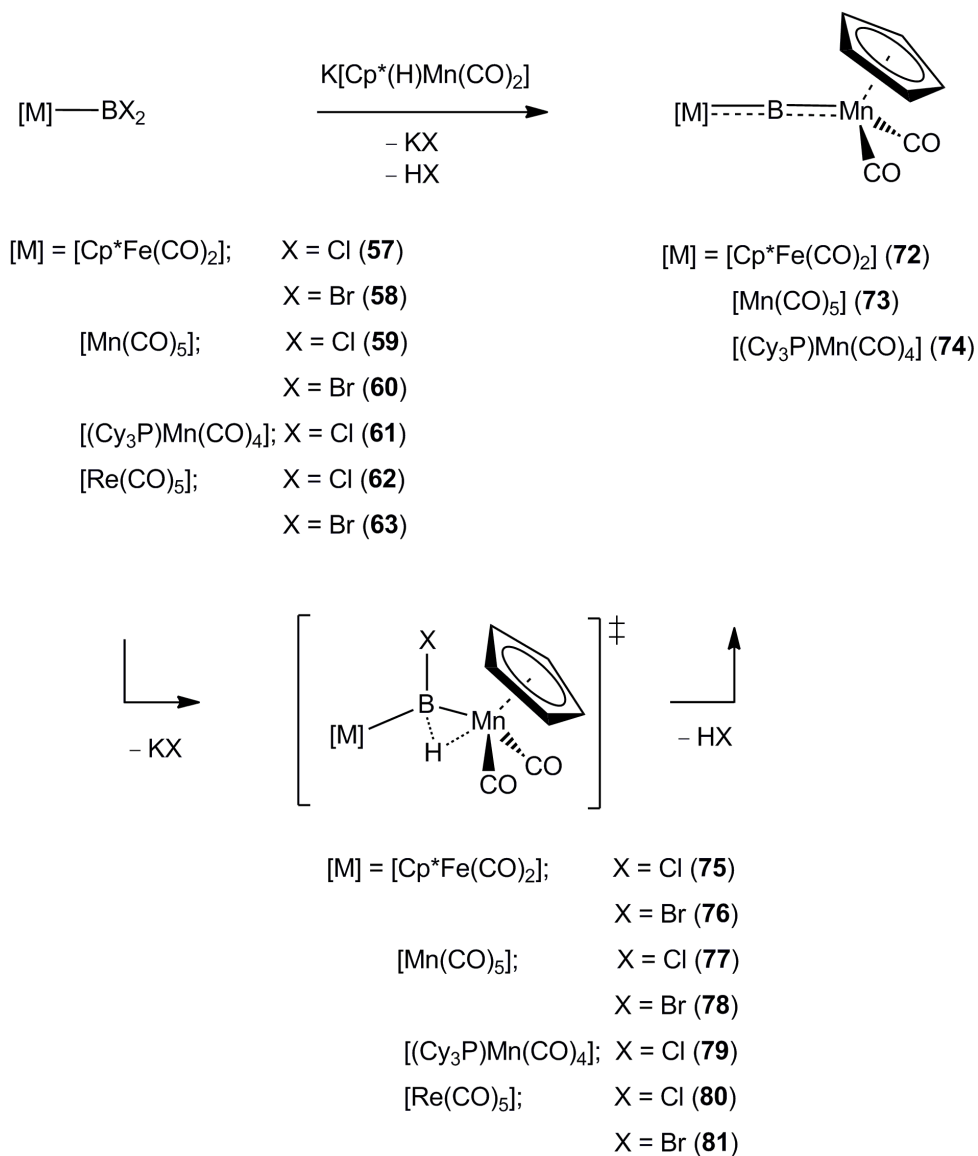


Figure 77: Synthesis of the terminal borido compounds **72–74**.

By contrast, the heterodinuclear bridged analogs of rhenium pentacarbonyl $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (X = Cl (**80**); X = Br(**81**)) require an additional equivalent of

$\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ to generate the anticipated terminal borido complexes $[\{\text{Re}(\text{CO})_5(\mu\text{-B})\}\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ (**82**) but a side product $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu^3\text{-B})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}\{\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2\}]$ (**83**) as well.

It also became apparent, that $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ is not a suitable reagent for the transformation of Cl_2BMes into the corresponding terminal aryl borylene complex. As already observed for related germyl- and a silyl species, the reaction of MesBCl_2 and $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ led to the formation of a σ -borane compound $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-HBMes})]$ (**84**), which features a characteristic ^1H NMR resonance for the proton in bridging position between the boron atom and the manganese center (^1H : $\delta = -16.8$ ppm; Figure 78).

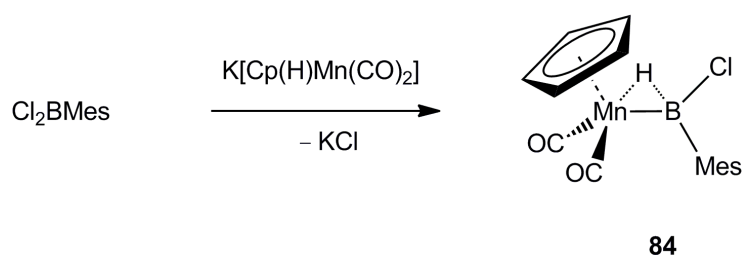


Figure 78: Synthesis of the σ -borane compound **84**.

To complete the series of heterodinuclear bridged borylene complexes $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**86**) was prepared by reaction of BCl_3 with a twofold excess of $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$. **86** can be isolated in good yields of 67% and displays a broad $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR signal at $\delta = 137.4$ ppm.

The reactivity of homodinuclear bridged borylene complexes was investigated with respect to halide abstraction, insertion of metal fragments into the B-X bond and nucleophilic substitution of the halide by a metal carbonylate. Thus, it has been demonstrated that halide abstraction occurred upon treatment of $[\{\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**64**) and $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**86**) with $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$, affording the linear, cationic borido complexes $[\{\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B})][\text{BAr}^f_4]$ (**88**) and $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-B})][\text{BAr}^f_4]$ (**91**), respectively (Figure 79).

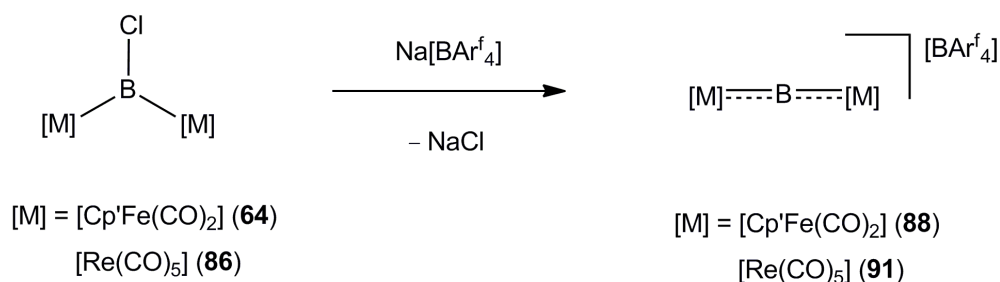


Figure 79: Synthesis of the cationic borido complexes **88** and **91**.

Both compounds display a low field shifted $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR signals at $\delta = 193.7$ ppm (**88**) and $\delta = 207$ ppm (**91**), respectively. X-ray diffraction studies on **88** and **91** revealed rather short M–B distances in comparison to the starting materials for which a significant degree of π -delocalisation within the M–B–M moiety was suggested.

Treatment of $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BBr})]$ (**65**) and $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**86**) with the low valent platinum species $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)]$ resulted in spontaneous reactions accompanied by a colour change from orange to red. Spectroscopic data suggest the formation of the boron containing species $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2(\text{Br})\}]$ (**92**) and $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})\}]$ (**93**), respectively, which were formed by oxidative addition of the B–X bond to the Pt(0) center.

Salt elimination reactions of the borylenes **64**, **65** and **98** with $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ led to the formation of the trimetallo boranes **97**, **99** and a structurally similar compound **100**, which were received in yields of 33–45% (Figure 80). X-ray crystallography on **97**, **99** and **100** confirmed the presence of a trigonal planar boron center, which is coordinated by three transition metal fragments, two of which feature at least one bridging CO ligand

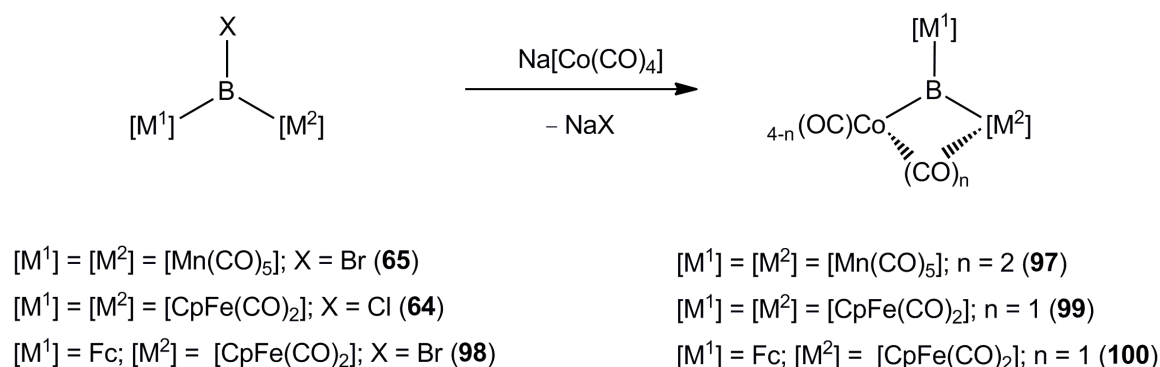


Figure 80: Synthesis of the trimetallo boranes **97**, **99** and **100**.

The „true“ trimetallo boranes **97** and **99** display $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR resonances which are considerably low field shifted (**97**: $\delta = 195.8$ ppm, **99**: 186.5 ppm), while the corresponding signal for **100** appears at a much higher field ($\delta = 138.2$ ppm), which can be attributed to the presence of the ferrocenyl ligand (Figure 81).

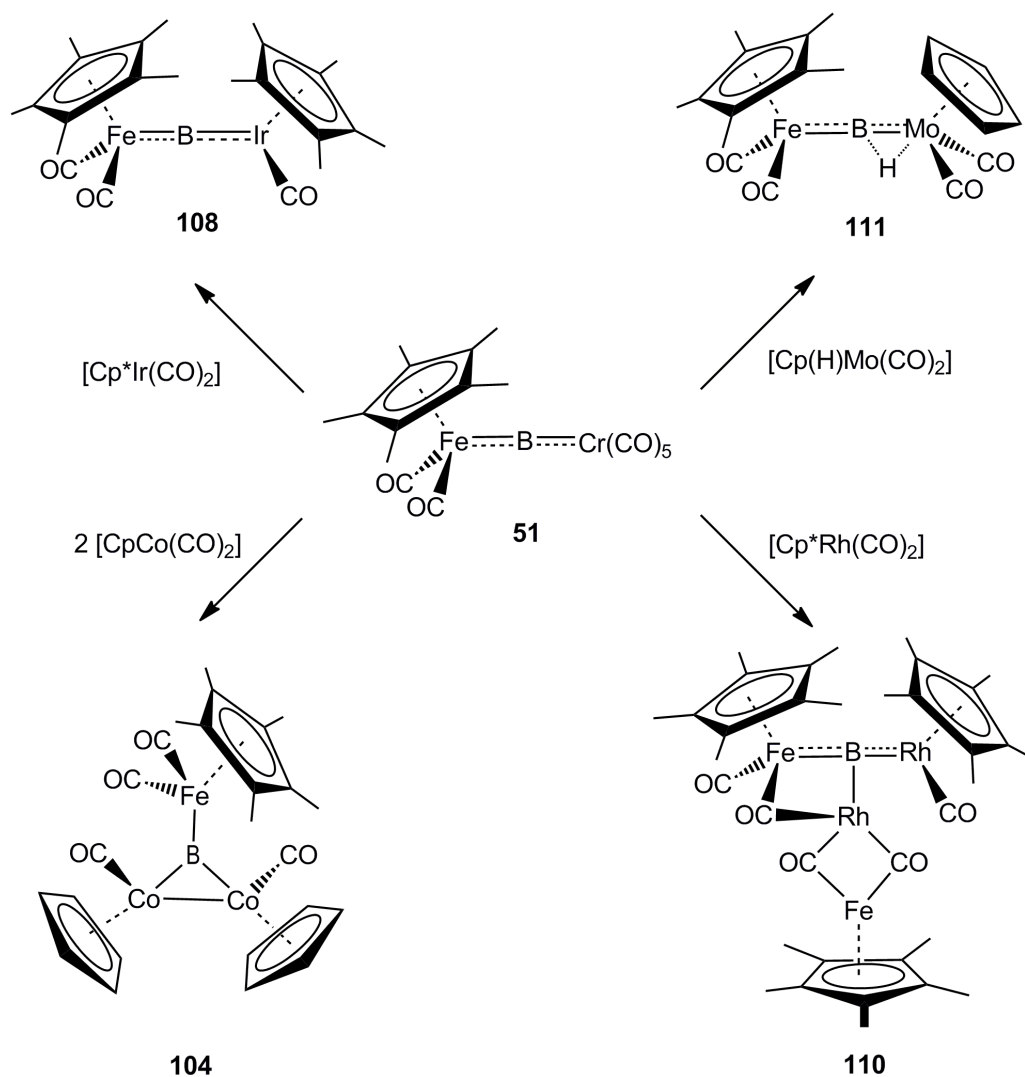


Figure 81: Products of the intermetallic borylene transfer based on the starting material **51**.

The borido complex **51** can be employed as a source for the borylene fragment $\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})$ both under thermal and photochemical conditions. Thus, reaction of **51** with diphenylacetylene afforded the ferroborylene $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}\}\{\text{C}_2(\text{Ph})_2\}]$ (**102**) in satisfying yields (thermally: 73%; photochemically: 41%). Analogous reaction with trimethylacetylene resulted in the formation of a terminal ferroborylene $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}\}\{\text{C}_2(\text{SiMe}_3)\text{H}\}]$ (**103**), which features a characteristic ^1H NMR resonance at $\delta = 10.4$ ppm, assignable to the proton at the three-membered ring.

D Summary

Furthermore, the metalloborylene moiety can also be transferred successfully to transition metal fragments, thus creating a versatile route to various new boron compounds by intermetallic borylene transfer.

Reaction of **51** with $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ under thermal conditions resulted in the formation of the trimetallo borane $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu^3\text{-B})\{\text{CpCo}(\text{CO})\}_2]$ (**104**) in yields of 60%. Most likely, the transformation proceeds *via* the intermediate terminal borido complex $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{CpCo}(\text{CO})\}]$ (**105**), which can be detected by NMR spectroscopy.

By contrast, if a metal fragment bearing a sterically demanding Cp^* ligand is employed, a terminal borido complex was obtained. Accordingly, reaction of **51** with $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ under thermal conditions yielded $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}]$ (**108**) in acceptable yields of 49%.

However, the similar reaction of **51** with $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2]$ enabled for the isolation of the tetranuclear species $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu^3\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2\text{Rh}\}\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\}]$ (**110**) in yields of 53%. Again, the mechanism presumably involves an intermediate terminal borido complex of the type $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\}]$ (**109**), which could not be isolated, but detected in the ^1H and $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the reaction mixture.

Intermetallic borylene transfer involving a metal fragment with a hydridic proton such as $[\text{Cp}^*(\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3]$ generated the terminal borido complex $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})(\mu\text{-H})\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}]$ (**111**) quantitatively the latter featuring a bridging proton between the molybdenum and boron center.

Treatment of the borido species $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**51**) and $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}]$ (**108**) with the basic platinum complexes $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ and $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_3]$, respectively, led to the formation of the unusual T-shaped structures **114–116** in moderate yields of 32–35% (Figure 82).

It should be noted, that a structural related motif has been observed for the product of the double insertion of $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ into both B–Br-bonds of $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BBr}_2)]$. The final T-shaped product $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}(\mu\text{-Br})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Br}\}(\mu^3\text{-B})]$ (**113**) was described as a metal base stabilized borido complex on the basis of DFT calculations. X-ray diffraction on **114** and **115** revealed M–B-bond distances comparable those found for borido

complexes. In addition, the Pt–B distances are significantly elongated and resemble those those found in metal base adducts of other boron species.

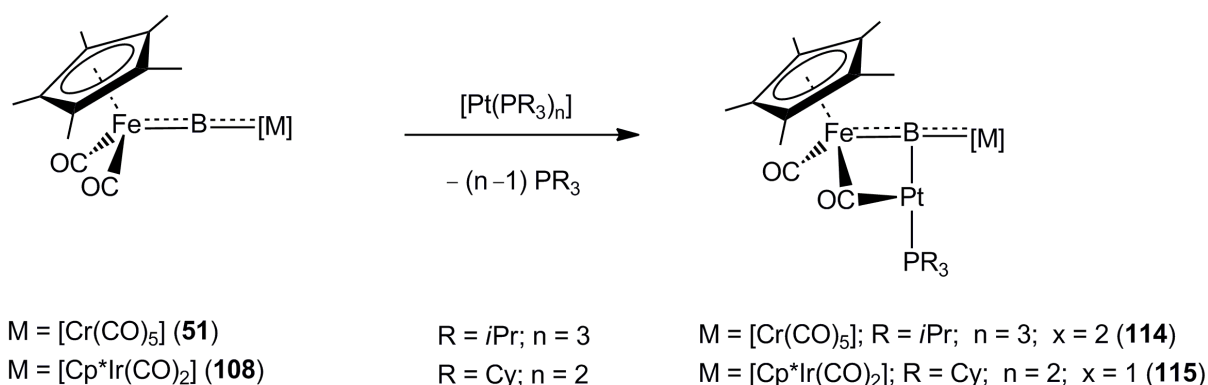


Figure 82: Synthesis of the T-shaped complexes **114–116**.

In principle, an additional $\{\text{PtR}_2\}$ fragment might be capable of occupying the last free coordination site at the central boron atom within these structures. This was eventually achieved by addition of two equivalents of low-valent $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ or $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ to **51** (Figure 83).

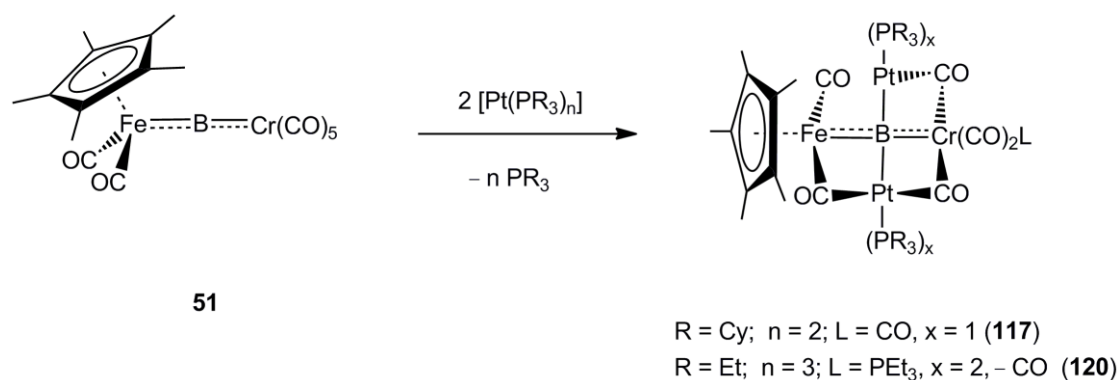


Figure 83: Synthesis of the tetranuclear complexes **117** and **120**.

Thus, the tetranuclear species **117** and **120** were obtained in isolation yields of 63% and 30%, respectively. The solid state structure of **117** revealed the presence of an almost square-planar boron center, which is surrounded by four transition metal fragments. A couple of decades ago, a similar coordination mode has been postulated for CM_4 species ($M = \text{electropositive metal atoms}$), which could be realized later on. Nowadays, these types of complexes are known as *Anti-van't Hoff-Le Bel*-compounds.^[196-198;201-207;210-213]

E. Experimenteller Teil

I. Allgemeine Verfahrensweisen

1. Arbeitstechniken 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 Glovebox 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 durchgeführten ^{11}B -, ^{13}C -, ^{19}F -, und ^{31}P -NMR sind Protonen-Breitband entkoppelt. Die Angaben der chemischen Verschiebung δ in ppm beziehen sich auf TMS (^1H , ^{13}C), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B) und 85 % H_3PO_4 (^{31}P).

Die IR-Spektren wurden auf einem FT-IR-Spektrometer Vektor 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 (400–550 W) und vorgeschalteten IR-Filtern durchgeführt.

2. Ausgangsverbindungen

Folgende Edukte wurden nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt:

$[\{\text{Fc}\}(\text{BBr}_2)]^{[224]}$, $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]^{[225]}$, $\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^{[226]}$, $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]^{[13]}$, $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{[13]}$, $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)]^{[227]}$, $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]^{[228]}$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]^{[229]}$, $\text{MesBCl}_2^{[230]}$, $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]^{[231]}$, $[\text{Pt}(\text{PiPr}_3)_3]^{[232]}$, $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]^{[131]}$, $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BBr}_2)]^{[131]}$, $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]^{[131]}$, $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\text{BBr}_2)]^{[131]}$, $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BCl})]^{[101]}$, $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BBr})]^{[101]}$, $\text{MesBCl}_2^{[233]}$, $[\{\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]^{[101]}$, $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]^{[234]}$, $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]^{[235]}$, $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]^{[136]}$, $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}(\text{B}(\text{Fc})\text{Br})]^{[236]}$, $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]^{[237]}$, $[\text{Cp}(\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_3]^{[238]}$.

Alle anderen Verbindungen wurden käuflich erworben und in der erhaltener Qualität eingesetzt.

II. Synthese von Dihalogenboryl-Komplexen

(1) Synthese von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_4](\text{BCl}_2)$ (**61**):

Eine Suspension von 500 mg (1.06 mmol) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)]$ in 10 mL Toluol wird auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit 6 mL einer 3.0 M BCl_3 Lösung in Toluol (2.00 mmol) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird weitere 30 min gerührt, um danach alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abzuziehen. Der orangefarbene Rückstand wird mit 20 mL Hexan versetzt und alle unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert. Die rote Lösung wird auf 5 mL eingengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach 24 h kann das Produkt **61** in Form von hell-gelben Kristallen erhalten und im HV getrocknet werden. Ausbeute: 184 mg (35%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1968$ (vs, CO), 1948 (vs, CO) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.00 - 2.17$ (m, 33 H, Cy) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 37.2$ (d, $^1J_{\text{C-P}} = 13$ Hz, C1, Cy), 29.5 (s, C3/5, Cy), 27.6 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 8$ Hz, C2/6, Cy), 26.3 (s, C4, Cy) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 95.9$ (br) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 61.1$ (br) ppm; El. Anal.: ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{BMnCl}_2$: C 49.93, H 6.29; gef. C 50.89, H 6.51.

(2) Synthese von $[\text{Re}(\text{CO})_5](\text{BCl}_2)$ (**62**):

Eine Suspension von 500 mg (1.43 mmol) $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ in 10 ml Toluol wird auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit 1.5 mL einer 1.67 M BCl_3 Lösung in Toluol (2.51 mmol) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird weitere 30 min gerührt, um danach alle flüchtigen Bestandteile in Vakuum abzuziehen. Der gelbe Rückstand wird mit 20 mL Hexan versetzt, alle unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert und das Lösungsmittel bis zum Trocknen abgezogen. Das gewünschte weiße Produkt **62** kann bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ und bei 10^{-2} mbar aus dem hellgelben Rückstand heraussublimiert werden. Ausbeute: 450 mg (77%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2133$ (m, CO), 2023 (s, CO) cm^{-1} ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 182.8$ (4 x CO_{cis}), 181.5 (1 x CO_{trans}) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 82.0$ (br) ppm; El. Anal.: ber. für $\text{C}_5\text{O}_5\text{BMnCl}_2$: C 14.72; gef. C 14.98.

(3) Synthese von $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BBr}_2)]$ (**63**):

Eine Suspension von 500 mg (1.43 mmol) $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ in 10 mL Hexan werden auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit 5.4 mL einer 0.53 M BBr_3 -Lösung in Hexan (2.86 mmol) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird weitere 30 min gerührt und dann alle flüchtigen Bestandteile in Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird mit 20 mL Hexan versetzt, alle unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert. Die gelbe Lösung wird auf 5 mL eingeeengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach ca. 24 h konnte das Produkt **63** in Form von gelben Kristallen erhalten und im HV getrocknet werden. Ausbeute: 260 mg (37%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2133$ (m, CO), 2027 (s, CO) cm^{-1} ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 182.9$ (4 x CO_{cis}), 182.0 (1 x CO_{trans}) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 79.5$ (br) ppm; El. Anal.: ber. für $\text{C}_5\text{O}_5\text{BMnBr}_2$: C 12.08, gef. C 12.65.

III. Synthese von heterodinuklearen verbrückten Borylen-Komplexen

(1) Versuch zur Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (**66**):

Zu einer Lösung von 20 mg (0.061 mmol) **57** in 5 mL Toluol wird 18 mg (0.092 mmol) festes $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ gegeben. Während die Reaktionsmischung bei RT für 3 h rührt, verfärbt sie sich dunkelrot. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV abgezogen und das Produkt mit 10 mL Hexan aus dem festen Rückstand herausextrahiert. Eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung einer heterodinuklearen-verbrückten Borylenspezies $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (**66**) hin.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 121.4$ ppm.

(2) Versuch zur Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BBr})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (67):

Zu einer Lösung von 20 mg (0.048 mmol) **58** in 5 mL Toluol wird 14 mg (0.072 mmol) festes $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ gegeben. Während die Reaktionsmischung bei RT für 2 h rührt, verfärbt sie sich dunkelrot. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV abgezogen und das Produkt mit 10 mL Hexan aus dem festen Rückstand herausextrahiert. Eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung einer heterodinuklearen-verbrückten Borylenspezies von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BBr})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (**67**) hin.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 121.5$ ppm.

(3) Versuch zur Synthese von $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (68):

Zu einer Lösung von 50 mg (0.072 mmol) **59** in 5 mL Toluol wird 21 mg (0.109 mmol) festes $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ gegeben. Während die Reaktionsmischung bei RT für 2 h rührt, verfärbt diese sich orangefarben. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV abgezogen und das Produkt mit 10 mL Hexan aus dem festen Rückstand herausextrahiert. Eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung einer heterodinuklear-verbrückten Borylenspezies $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (**68**) hin.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 116.6$ ppm.

(4) Versuch zur Synthese von $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BBr})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (69):

Zu einer Lösung von 20 mg (0.056 mmol) **60** in 5 mL Toluol wird 16 mg (0.084 mmol) festes $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ gegeben. Während die Reaktionsmischung bei RT für 3 h rührt, verfärbt diese sich dunkelrot. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV abgezogen und das Produkt mit 10 mL Hexan aus dem festen Rückstand herausextrahiert. Eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung einer heterodinuklearen-verbrückten Borylenspezies $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BBr})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (**69**) hin.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 117.9$ ppm.

(5) Versuch zur Synthese von $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (70):

Zu einer Lösung von 20 mg (0.056 mmol) **62** in 5 mL Toluol wird 16 mg (0.084 mmol) festes $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ gegeben. Während die Reaktionsmischung bei RT für 2 h rührt, verfärbt diese sich dunkelgelb. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV abgezogen und das Produkt mit 10 mL Hexan aus dem festen Rückstand extrahiert. Eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung einer heterodinuklearen-verbrückten Borylenspezies $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BCl})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (**70**) hin.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 101.6$ ppm.

(6) Versuch zur Synthese von $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BBr})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (71):

Zu einer Lösung von 20 mg (0.040 mmol) **63** in 5 mL Toluol wird 12 mg (0.060 mmol) festes $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ gegeben. Während die Reaktionsmischung bei RT für 2 h rührt, verfärbt diese sich dunkelrot. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV abgezogen und das Produkt mit 10 mL Hexan aus dem festen Rückstand herausextrahiert. Eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung einer heterodinuklearen-verbrückte Borylenspezies $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-BBr})\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$ (**71**) hin.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 102.8$ ppm.

IV. Synthese von terminalen Borylen-Komplexen über Salz- und HX-Eliminierung

(1) Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ (72):

Eine Lösung von 50 mg (0.152 mol) $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BCl}_2)]$ (**57**) in 5 mL Toluol wird bei RT langsam zu einer Suspension von einem leichten Überschuss 36 mg (0.167 mmol) $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ in 5 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort tiefrot und wird 1 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der dunkle Rückstand mit 10 mL Hexan extrahiert. Die konzentrierte Lösung wird für 1 d bei -30 °C gelagert. Das gewünschte Produkt **72** kann als grüne Kristalle gewonnen und im HV getrocknet werden. Ausbeute: 37 mg (52%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2016$, (s, CO), 2006 (s, CO), 1965 (s, CO), 1940 (s, CO), 1889 (s, CO) cm^{-1} ;
 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 4.44$ (s, CpMn, 5 H), 1.55 (s, Cp*Fe, 15 H) ppm;
 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 182.7$ (br) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR
 (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 218.2$ (CO), 212.5 (CO), 97.3 (Cp*Fe), 81.8 (CpMn), 9.8
 (Cp*Fe) ppm; El. Anal.: ber. für $\text{C}_{19}\text{O}_4\text{H}_{20}\text{BFeMn}$: C 45.04 H 4.93; gef.: C 44.86 H 4.92.

(2) Synthese von $\{[\text{Mn}(\text{CO})_5](\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}\}$ (**73**):

Eine Lösung von 50 mg (0.137 mol) $\{[\text{Mn}(\text{CO})_5](\text{BBr}_2)\}$ (**60**) in 5 mL Toluol wird bei RT langsam zu einer Suspension von einem Überschuss 40 mg (0.185 mol) $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ in 5 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort tiefgelb und wird 1 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der dunkelgelbe Rückstand mit 10 mL Hexan extrahiert. Die konzentrierte Lösung wird für 3 d bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und das amorph ausfallende Cymantren sukzessiv über Filtration entfernt. Das gewünschte Produkt **73** kann als gelber Feststoff gewonnen und im HV getrocknet werden. Ausbeute: 22 mg (50%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 4.25$ (s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}$, 5 H) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR
 (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 182.2$ (br) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K):
 $\delta = 82.4$ ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mn}$) ppm.

(3) Synthese von $\{[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Mn}(\text{CO})_4](\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}\}$ (**74**):

Eine Lösung von 20 mg (0.038 mmol) $\{[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)](\text{BCl}_2)\}$ (**61**) in 5 mL Toluol wird bei RT langsam zu einer Suspension von 10 mg (0.045 mmol) $\text{K}[(\eta^5\text{-Cp})(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ in 5 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort tieforange und wird 1 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der dunkelorange farbene Rückstand mit 10 mL Hexan extrahiert. Die konzentrierte Lösung wird für 1 d bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das gewünschte Produkt **74** kann als orangefarbene Kristalle gewonnen und im HV getrocknet werden. Ausbeute: 10 mg (41%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1968$ (s, CO), 1958 (s, CO), 1893 (m, CO) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 4.25$ (s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}$, 5 H), 1.05–2.34 (m, PCy_3 , 33 H) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 189$ (br) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 82.0$ (s, C_5H_5), 37.1 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 35.8$ Hz), 29.5 (s), 27.6 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 35.8$ Hz), 26.0 (s) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 63.2$ (br) ppm; El. Anal.: ber. für $\text{C}_{29}\text{O}_6\text{H}_{38}\text{BPMn}_2$: C 54.92 H 6.04; gef.: C 55.58 H 6.82.

(4) Versuch der Synthese von $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ (**82**):

Eine Lösung von 30 mg (0.073 mmol) $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\text{BCl}_2)]$ (**62**) in 5 ml Toluol wird bei RT langsam zu einer Suspension von einem Überschuss 32 mg (0.15 mmol) $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ in 5 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort tieforange und wird 1 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der dunkel orangefarbene Rückstand mit 10 mL Hexan extrahiert. Die konzentrierte Lösung wird für 1 d bei -30 °C gelagert. Das gewünschte Produkt von $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu\text{-B})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}]$ (**82**) kann nicht analysenrein isoliert werden.

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 4.16$ (s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}$, 5 H) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 155$ (br) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 82.7$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}$) ppm.

Vermutetes Nebenprodukt $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}(\mu^3\text{-B})(\mu\text{-H})\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}\{\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2\}]$ (**83a**): ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 4.38$ (s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}$, 5 H), 4.08 (s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}$, 5 H), -10.9 (Mn-H), -15.4 (Mn-H-B) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 163$ (br) ppm.

V. Synthese von σ -Boranen

(1) Synthese von $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-HB}(\text{Cl})\text{Mes})]$ (**84**):

110 mg (0.550 mmol) Cl_2BMes wird unter Rühren und bei RT zu einer Suspension von 180 mg (0.833 mmol) $\text{K}[\text{Cp}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ in 10 mL Toluol gegeben. Die Lösung klart sich sofort auf und färbt sich tieforange. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der feste Rückstand mit 5 mL Hexan extrahiert. Die Lösung wird auf 5 mL eingeeengt und für 20 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das gewünschte Produkt **84** kann in Form eines orangefarbenen Feststoffs gewonnen und im HV getrocknet werden. Ausbeute: 42 mg (22%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2002$ (s, CO), 1948 (s, CO), 1736 (m, B-H), 1609 (m, Mn-H) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 6.68$ (m, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$, 2 H), 3.91 (m, C_5H_5 , 5 H), 3.07 (s, para- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$, 3 H), 2.15 (s, ortho- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$, 6 H), -16.7 (s, BH, 1 H) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 92.1$ (br) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 137.3$ ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 86.8 (C_5H_5), 21.1 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$) ppm; El. Anal.:ber. für $\text{C}_5\text{O}_5\text{BMnBr}_2$: C 56.61 H 5.12; gef.: C 56.66 H 5.12.

VI. Synthese von homodinuklearen-verbrückten Borylen-Komplexen

(1) Synthese von $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**86**):

Eine Suspension von 720 mg (2.06 mmol) $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ in 15 mL Toluol wird auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und unter Rühren langsam mit 0.3 mL einer 1.67 M (0.52 mmol) Lösung von BCl_3 in Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur rührt das Reaktionsgemisch für weitere 2 h, wobei sich die Lösung dunkelorange färbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der orangefarbene Rückstand mit 40 mL Hexan extrahiert. Die Lösung wird auf 5 mL eingeeengt und 2 d bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das Produkt **86** fällt als dunkelgelbe Kristalle an und wird im HV getrocknet. Ausbeute: 240 mg (67%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2107$ (s, CO), 2044 (s, CO), 2015 (s, CO), 1994 (s, CO), 1933 (m, CO) cm^{-1} ;
 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 137.4$ (br) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 186.9$ (4 x CO_{trans}), 185.4 (1 x CO_{cis}) ppm; El. Anal.: ber. für $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{BMn}_2\text{Cl}$: C 17.47; gef.: C 17.18.

VII. Synthese von kationischen Borido-Komplexen

(1) Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B})][\text{BAr}^f_4]$ (**88**):

(10 mg, 0.025 mmol) von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-BCl})]$ (**64**) und $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ (22 mg, 0.025 mmol) werden in Dichlormethan (3 mL) über einen Zeitraum von 5 min in einer Glovebox zur Reaktion gebracht. Die rote Lösung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der rote Feststoff wird mit Hexan (3 x 1 mL) gewaschen und aus Dichlormethan / Toluol (1 : 2) umkristallisiert. $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B})][\text{BAr}^f_4]$ (**88**) wird als schwach roter Feststoff isoliert. Ausbeute: 21 mg (66%).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2063$ (s, CO), 2043 (w, CO), 2011 (s, CO) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 7.72, 7.57$ (s, 12 H, BAr^f_4), 5.33 (s, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 5.12 (s, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 2.05 (s, 6 H, CH_3) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 12.7$ (s, CH_3), 84.5, 86.2 (s, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 117.2 (m, C4, BAr^f_4), 124.2 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 272$ Hz, CF_3), 128.3 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 32$ Hz, C3/5, BAr^f_4), 135.0 (s, C2/6, BAr^f_4), 205.5 (s, CO) ppm; Wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses wurden keine Signale für die am Bor gebundenen Kohlenstoff-Atome gefunden; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 193.7$ (br), -7.20 (s, BAr^f_4) ppm; El. Anal.: ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{F}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_4$: C 45.90, H 2.09; gef.: C 45.79 H 2.09.

(2) Synthese von $\{[Re(CO)_5]_2(\mu-B)[BAr^f_4]\}$ (91):

(50 mg, 0.066 mmol) von **86** und $Na[BAr^f_4]$ (62 mg, 0.070 mmol) werden in CH_2Cl_2 (3 mL) über einen Zeitraum von 15 min in einer Glovebox zur Reaktion gebracht. Die rote Lösung wird filtriert, und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Der rote Feststoff wird mit Hexan (3x 1 mL) gewaschen und aus Dichlormethan / Toluol (1 : 2) umkristallisiert. **91** wird als schwach gelber Feststoff isoliert. Ausbeute: 23 mg (23%).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2306$ (s, CO), 2178 (m, CO), 2091 (m, CO), 2058 (s, CO), 2007 (m, CO) cm^{-1} . 1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 7.72, 7.57$ (s, 12 H, BAr^f_4) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR aufgrund geringer Stabilität in Lösung nicht detektierbar; $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (64 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 207$ (br), -7.20 ppm (s, BAr^f_4). El. Anal.: ber. für $C_{48}H_{26}B_2F_{24}Re_2O_4 \cdot CH_2Cl_2$: C 32.05, H 0.88; gef.: C 31.82 H 0.94.

VIII. Umsetzung von homodinuklearer, verbrückter Borylen-Komplexe mit $[Pt(PCy_3)_2]$

(1) Versuch der Darstellung von $\{[Mn(CO)_5]_2(\mu^3-B)\{Pt(PCy_3)_2\}(Cl)\}$ (92):

Zu einer Lösung von **85** (20 mg, 0.046 mmol) in 3 mL C_6D_6 wird langsam eine Lösung von $[Pt(PCy_3)_2]$ (35 mg, 0.046 mmol) in 3 mL Benzol zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich umgehend tiefgelb. Eine Untersuchung mittels heteronuklearer NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung einer Bor-Spezies der Zusammensetzung $\{[Mn(CO)_5]_2(\mu^3-B)\{Pt(PCy_3)_2\}(Cl)\}$ (**92**) hin.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (64 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 34.4$ ppm ($^1J_{Pt-P} = 2789$ Hz) ppm.

(2) Versuch der Darstellung von $\{[Re(CO)_5]_2(\mu^3-B)\{Pt(PCy_3)_2\}(Cl)\}$ (93):

Zu einer Lösung von **86** (20 mg, 0.026 mmol) in 3 mL C_6D_6 wird langsam eine Lösung von $[Pt(PCy_3)_2]$ (20 mg, 0.026 mmol) in 3 mL Benzol zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich umgehend hell-rot. Eine Untersuchung mittels heteronuklear NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung einer Borspezies der Zusammensetzung $\{[Re(CO)_5]_2(\mu^3-B)\{Pt(PCy_3)_2\}(Cl)\}$ (**93**) hin.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 35.2$ ppm ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2730$ Hz) ppm.

(3) Versuch der Darstellung von $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2\{\mu^3\text{-B}\}\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\}][\text{BAR}^f_4]$ (**94**):

Verbindung **93** wird in *situ* in Toluol hergestellt [**86**: 30 mg, 0.039 mmol mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ 30 mg, 0.039 mmol]. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 27 mg (0.030 mmol) $\text{Na}[\text{BAR}^f_4]$ versetzt. Unter Rühren entfärbt sich die Lösung leicht und es bildet sich ein Salz, welches über Filtration abgetrennt werden kann. Eine Untersuchung mittels heteronuklearer NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung einer kationischen Borspezies der Zusammensetzung $[\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2\}][\text{BAR}^f_4]$ (**94**) hin.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz, CH_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 56.1$ ppm ($^1J_{\text{Pt-P}} = 2796$ Hz) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -7.21$ ppm.

IX. Synthese von Trimetalloboranen

(1) Synthese von $[\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}(\mu\text{-CO})_2\{\text{Co}(\text{CO})_3\}(\mu^3\text{-B})\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}]$ (**97**):

Eine Mischung von $[\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-BBr})]$ (**65**) (90 mg, 0.187 mmol) mit einem großen Überschuss an $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (73 mg, 0.374 mmol) werden 12 h bei RT in Toluol (5 mL) gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, anschließend wird Hexan (20 mL) zugegeben. Die Mischung wird filtriert, konzentriert und über Nacht bei -60 °C aufbewahrt. Die dabei gebildeten roten Kristalle **97** werden gesammelt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 34 mg (33%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2083$ (CO), 2063 (CO), 2056 (CO), 2044 (CO), 2025 (CO), 2015 (CO), 2007, 1984 ($\mu\text{-CO}$), 1980 ($\mu\text{-CO}$) cm^{-1} ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 216.1$ (br), 212.9 (br), 209.2, 208.6 ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 195.8$ (br) ppm; El. Anal.: ber. für $\text{C}_{13}\text{B}_2\text{CoMn}_2\text{O}_{13}$: C 28.71; gef.: C 28.39.

(2) Synthese von $[\{\text{CpFe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Co}(\text{CO})_3\}(\mu^3\text{-B})\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}]$ (99**):**

30 mg (0.075 mmol) **64** werden mit einem Überschuss von 30 mg (0.15 mmol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 5 mL Toluol bei RT für 3 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der dunkelrote Rückstand mit 10 mL Hexan extrahiert. Die rote Lösung wird eingeeengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das Produkt $[\{\text{CpFe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Co}(\text{CO})_3\}(\mu^3\text{-B})\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}]$ (**99**) wird in Form von roten Kristallen gewonnen und im HV getrocknet. Ausbeute: 17 mg (45%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2022$ (m, CO), 1998 (s, CO), 1960 (s, CO), 1794 (s, $\mu\text{-CO}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 4.33$ (s, 5 H, C_5H_5), 4.27 (s, 5 H, C_5H_5) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 186.5$ ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 86.6$ (C_5H_5), 86.5 (C_5H_5) ppm.

(3) Synthese von $[\{\text{CpFe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Co}(\text{CO})_3\}(\mu^3\text{-B})\{\text{Fc}\}]$ (100**):**

60 mg (0.115 mmol) $[\{\text{Fc}\}(\mu\text{-BBr}_2)]$ (**98**) werden mit einem Überschuss von 44 mg (0.225 mmol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 5 mL Toluol bei RT für 5 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der dunkelrote Rückstand mit 10 mL Hexan extrahiert. Die rote Lösung wird eingeeengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das Produkt **100** kann in Form roter Kristalle gewonnen und im HV getrocknet werden. Ausbeute: 38 mg (54%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2050$ (s, CO), 1992 (s, CO), 1977 (s, CO), 1964 (s, CO), 1956 (s, CO) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 4.43$ (br, C_5H_4 , 2 H), 4.39 (pt, C_5H_4 , 2 H), 4.09 (s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fc}$, 5 H), 4.08 (s, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$, 5 H) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 138.2$ (br) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 85.6$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fp}$), 77.2 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Fc}$), 74.2 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Fc}$), 70.0 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fc}$) ppm; El. Anal.: ber. für $\text{C}_{20}\text{O}_5\text{H}_4\text{BFe}_2\text{Co}$: C 46.57 H 2.74; gef.: C 46.97 H 3.03.

X. Darstellung von Borirenen

(1) Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BC}_2(\text{Ph})_2)]$ (**102**):

a) Photochemische Umsetzung:

Eine Lösung von 50 mg (0.111 mmol) des Borido-Komplexes **51** und 20 mg (0.112 mmol) Bisphenylacetylen in 0.5 mL Benzol werden für 3 h bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden entfernt und der dunkelrote Rückstand in 0.5 mL Hexan aufgenommen. Die Lösung wird filtriert. Nach einigen Tagen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kann die Lösung vom auskristallisierten $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ abdekantiert werden. Nach der Filtration durch Silicagel und dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im HV kann das Produkt **102** als orangefarbener Feststoff gewonnen werden. Ausbeute: 20 mg (41%).

b) Thermische Umsetzung:

Eine Lösung von 30 mg (0.066 mmol) des Borido-Komplexes **51** und 12 mg (0.066 mmol) Bisphenylacetylen in 0.5 mL Benzol werden für 2 d auf $90\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden entfernt und der dunkelrote Rückstand in 0.5 mL Hexan aufgenommen. Die Lösung wird filtriert. Nach einigen Tagen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kann die Lösung vom auskristallisierten $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ abdekantiert werden. Nach der Filtration durch Silica-Gel und dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum kann das Produkt **102** als roter Feststoff gewonnen werden. Ausbeute: 21 mg (73%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1938$ (s, CO), 1987 (s, CO) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 8.02$ (d, $^3J_{\text{meta}} = 7.5$ Hz, 4 H, *o*-H), 7.74 (pq, $^3J_{\text{para}} = 3.4$ Hz, $^3J_{\text{ortho}} = 6.2$ Hz, 4 H, *m*-H), 7.22 (d, $^3J_{\text{meta}} = 7.5$ Hz, 4 H, *p*-H), 1.75 (s, 15 H, C_5Me_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 10.0$ (s, C_5Me_5), 95.1 (s, C_5Me_5), 125.3 , 126.7 , 128.7 , 135.2 (s, Ph), 154.4 (s, =C), 216.5 (s, CO); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 53.7$ (s) ppm; El. Anal.: ber. für $\text{C}_{26}\text{O}_2\text{H}_{25}\text{BFe}$: C 71.60 H 5.78; gef.: C 71.51 H 5.92.

(2) Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\text{BC}_2(\text{SiMe}_3)\text{H})]$ (103**):**

Eine Lösung von 40 mg (0.088 mmol) des Borido-Komplexes **51** in 0.5 mL Benzol wird mit einem Überschuss von 34 mg (0.200 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen in Toluol versetzt und für 2 h photolysiert. Alle flüchtigen Bestandteile werden entfernt und der dunkelrote Rückstand in 0.5 mL Hexan aufgenommen. Die Lösung wird filtriert. Nach einigen Tagen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kann die Lösung vom auskristallisierten $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ abdekantiert werden. Nach der Filtration durch Silica-Gel und dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum kann das Produkt **103** als orangefarbener Feststoff gewonnen werden. Ausbeute: 25 mg (78%).

IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 1993$ (s, CO), 1948 (s, CO) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 10.62$ (s, H, 1 H), 1.61 (s, C_5Me_5 , 15 H), 0.34 (s, SiMe_3 , 9 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 94.7$ (C_5Me_5), 9.4 (C_5Me_5), 0.6 (SiMe_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz, C_6D_6): $\delta = 58.9$ (s) ppm.

XI. Neue Borylene via Boryltransfer**(1) Synthese von $[\{\text{CpCo}(\text{CO})\}_2(\mu^3\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}]$ (**104**):**

Eine Mischung von 20 mg (0.044 mmol) der Borido-Verbindung **51** und 0.4 mL einer 0.2 M Lösung (0.080 mmol) $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ in Toluol in 1 mL C_6D_6 wird auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach 2 d werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der dunkelrote Rückstand mit 5 mL Hexan extrahiert. Das konzentrierte Filtrat wird 2 d bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und das gewünschte Produkt **104** in Form von roten Kristallen erhalten. Diese werden im HV getrocknet. Ausbeute: 15 mg (60%)

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1995$ (s, CO), 1952 (m, CO), 1943 (m, CO), 1934 (s, CO) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 5.01$ (s, 15 H, C_5Me_5), 1.52 (s, 10 H, C_5H_5); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 190.1$ (br); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 97.9$ (s, FeC_5Me_5), 86.7 (s, CoC_5H_5), 9.9 (s, FeC_5Me_5); El. Anal.: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{BF}_2\text{FeCo}_2$: C 51.29; H 4.48; gef.: C 51.58; H 4.65.

(2) Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu^2\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}]$ (108):

Eine Lösung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu^2\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**51**) (37 mg, 0.082 mmol) in C_6D_6 (4 mL) werden zu festem $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (27 mg, 0.070 mmol) gegeben und für zwei Tage auf 80°C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand mit 5 mL Hexan extrahiert. Das konzentrierte Filtrat wird über Nacht bei -30°C gelagert und das gewünschte Produkt **108** kann als gelbe Kristalle isoliert und im HV getrocknet werden. Ausbeute: 21 mg (49%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2012$ (s, CO), 1962 (s, CO), 1935 (m, CO) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 2.19$ (s, 15 H, IrC_5Me_5), 1.54 (s, 15 H, FeC_5Me_5); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 139.6$ (br, s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 211.5$ (CO), 97.2 (s, FeC_5Me_5), 96.2 (s, IrC_5Me_5), 11.4 (s, IrC_5Me_5), 9.8 (s, FeC_5Me_5); El. Anal.: ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{FeBIr}$: C 52.58; H 4.65; gef.: C 53.14; H 4.87.

(3) Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu^3\text{-B})\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu^2\text{-CO})_2\text{Rh}\}\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\}]$ (110):

Festes $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2]$ (10 mg, 34 μmol) wird zu einer Lösung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**51**) (16 mg, 36 μmol) in C_6D_6 (4 mL) gegeben und für 4 d auf 80°C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand mit 5 ml Hexan extrahiert. Das konzentrierte Filtrat wird über Nacht bei -35°C gelagert und das gewünschte Produkt **110** kann als gelbgrüne Kristalle isoliert und im HV getrocknet werden. Ausbeute: 8 mg (53%)

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1984$ (s, CO), 1952 (m, CO), 1824 (m, CO), 1796 (s, CO), 1776 (s, CO) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.99$ (s, 15 H, RhC_5Me_5), 1.62 (s, 15 H, FeC_5Me_5), 1.49 (s, 15 H, FeC_5Me_5) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 186.4$ (br s) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 99.5$ (RhC_5Me_5), 96.5 (FeC_5Me_5), 11.0 (RhC_5Me_5), 9.61 (FeC_5Me_5) ppm.; El. Anal.: ber. $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{BFe}_2\text{Rh}_2\text{O}_5$: C 48.10, H 5.20; gef.: C 48.61, H 5.45.

(4) Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})(\mu\text{-H})\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}]$ (111):

Eine Lösung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**51**) (40 mg, 0.088 mmol) in C_6D_6 (4 mL) wird zu festem $[\text{Cp}(\text{H})\text{Mo}(\text{CO})_2]$ (44 mg, 0.179 mmol) gegeben und für zwei Tage auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand mit 5 mL Hexan extrahiert. Das konzentrierte Filtrat wird über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und das gewünschte Produkt **111** kann als rote Kristalle isoliert und im HV getrocknet werden. Ausbeute: 35 mg (84%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2015$ (s, CO), 2009 (s, CO), 1965 (s, CO) 1957 (s, CO) 1874 (s, CO) cm^{-1} ;
 ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 5.00$ (s, 5 H, MoC_5H_5), 1.54 (s, 15 H, FeC_5Me_5),
 -7.34 (br, 1 H, Mo-H) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 138.7$
 (HDW = 50 Hz) (br, s) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K):
 $\delta = 229.2$ (CO), 213.4 (CO), 96.4 (s, FeC_5Me_5), 88.9 (s, MoC_5H_5), 9.7 (s, FeC_5Me_5) ppm; El.
 Anal.: ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{FeBMo}$: C 47.90; H 4.03; gef.: C 48.10; H 4.35.

XII. Synthese von Basen-stabilisierten Borylen-Komplexen**(1) Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}(\mu^3\text{-B})]$ (114):**

Festes $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_3]$ (45 mg, 0.066 mmol) wird bei RT zu einer Lösung von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ (**51**) (30 mg, 0.066 mmol) in 5 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich sofort tiefrot. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und 10 mL Hexan zugeführt. Das Gemisch wird filtriert, konzentriert und auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht abgekühlt. Die erhaltenen dunkelroten Kristalle von **114** werden durch Entfernen der Mutterlösung isoliert und im HV getrocknet. Ausbeute: 19 mg (35%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2040$ (s, CO), 1977 (s, CO), 1940 (s, CO), 1914 (br, CO), 1887 (br, CO),
 1869 (br, CO), 1787 (s, $\mu\text{-CO}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 2.66$ (m, 3 H,
 CH), 1.65 (s, 15 H, C_5Me_5), 1.13 (dd, 18 H, CH_3 , $^1J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 14.4$ Hz) ppm;
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 221.0$ (CO), 97.6 (C_5Me_5), 23.8 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 23.6$
 Hz, CH), 19.8 (CH_3), 10.01 (C_5Me_5) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K):
 $\delta = 228$ (vbr) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 59.7$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 4731$ Hz) ppm.
 El. Anal.: ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{BCrFeO}_7\text{PPt}$: C 38.78, H 4.11; gef.: C 38.82 H 4.55.

(2) Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}(\mu^3\text{-B})]$ (115):

Festes $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (13 mg, 0.017 mmol) wird zu einer Lösung von **51** (10 mg, 0.017 mmol) in C_6D_6 gegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort tiefrot. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand mit 4 mL Hexan extrahiert und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das Produkt **115** kann in Form roter Kristalle isoliert und im HV getrocknet werden. Ausbeute: 6 mg (32%).

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1930$ (s), 1863 (w), 1771 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 2.20$ (s, 15 H, IrC_5Me_5), 1.84 (s, 15 H, FeC_5Me_5) 1.16–2.42 (m, 30 H, Cy); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 168.5$ (br, s) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 176.4$ (s, CO), 96.3 (s, FeC_5Me_5), 95.3 (s, IrC_5Me_5), 11.4 (s, IrC_5Me_5), 10.6 (s, FeC_5Me_5) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): $\delta = 58.0$ (s, $^1J_{\text{Pt-P}} = 4822$ Hz) ppm; El. Anal.: ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{63}\text{FeBIrO}_3\text{P}_2\text{Pt}$: C, 45.22; H, 5.84; gef.: C, 45.51; H, 5.82.

(3) Versuch der Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}(\mu^3\text{-B})]$ (116):

Festes $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (25 mg, 0.033 mmol) wird zu einer Lösung von **51** (15.0 mg, 0.033 mmol) in 5 mL bei RT gegeben. Die Reaktionsmischung verändert ihre Farbe unvermittelt zu dunkelrot. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der feste Rückstand mit 10 mL extrahiert. Eine Untersuchung mittels heteronuklear NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung einer Borspezies der Zusammensetzung $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}(\mu^3\text{-B})]$ (**116**) hin.

IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2039$ (s), 1975 (s), 1939 (s), 1914 (m), 1787 (s) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 2.5\text{--}2.7$ (m, 3 H, CH), 2.2–2.4 (m, 6 H, CH_2), 1.68 (s, 15 H, C_5Me_5), 1.4–1.1 (m, 24 H, CH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 97.5$ (s, C_5Me_5), 33.3 (d, CH, $^2J_{\text{P-C}} = 29\text{Hz}$), 30.6 (m, CH), 28.0 (m, CH), 27 (s, CH), 10.0 (C_5Me_5) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 232$ (br) ppm (1350 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 50.1$ (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4715$ Hz) ppm.

(4) Synthese von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})_3\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_2\}(\mu^4\text{-B})]$ (117):

Festes $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (51 mg, 0.066 mmol) wird zu einer Lösung von **51** (15 mg, 0.033 mmol) in 5 mL bei RT gegeben. Die Reaktionsmischung verändert ihre Farbe unvermittelt zu dunkelrot. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der feste Rückstand mit 10 mL extrahiert. Die aufkonzentrierte Lösung wird über Nacht bei -30°C gelagert. Das Produkt $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})_3\{\text{Pt}(\text{PCy}_3)\}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_2\}(\mu^4\text{-B})]$ (**117**) wird in Form dunkelroter Kristalle erhalten, welche im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 30 mg (63%).

IR (hexane): $\tilde{\nu} = 2007$ (s), 1948 (m), 1922 (s), 1780 (m, $\mu\text{-CO}$), 1770 (m, $\mu\text{-CO}$), 1736 (m, $\mu\text{-CO}$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 2.66\text{--}2.71$ (m, 6 H, CH), 2.15–2.36 (m, 12 H, CH_2), 1.83 (s, 15 H, C_5Me_5), 1.1–1.4 (m, 48 H, CH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 237.2$ (s, CO), 230.5 (s, CO), 98.4 (s, C_5Me_5), 35.0 (d, CH, $^2J_{\text{P-C}} = 21$ Hz), 30.7 (d, CH, $^1J_{\text{P-C}} = 113$ Hz), 28.0 (d, CH, $^3J_{\text{P-C}} = 10$ Hz), 26.8 (s, CH), 10.9 (s, C_5Me_5) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 230$ (vbr) ppm (2190 Hz) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 57.2$ (s, $^1J_{\text{P-Pt}} = 4293$ Hz) ppm; Anal. ber. für $\text{FeCrPt}_2\text{P}_2\text{C}_{56}\text{B}_7\text{H}_{88}$: C 46.58 H 6.14. gef.: C 47.18 H 6.17.

(5) Versuch der Synthese von $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Fe}\}(\mu\text{-CO})\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)\}(\mu^4\text{-B})]$ (120):

Festes $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ (60 mg, 0.09 mmol) wird in einem Young-NMR-Rohr vorgelegt. Im HV wird bei ca. 60°C ein Äquivalent PEt_3 heraussublimiert. Das erhaltene rote Öl wird in 4 mL C_6D_6 gelöst und mit 20 mg (0.045 mmol) von **51** versetzt. Die Reaktionslösung verfärbt sich bei Zugabe von **51** von rot nach braun. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV abgezogen und der Rückstand mit 5 mL Hexan extrahiert. Eine Untersuchung mittels heteronuklearer NMR-Spektroskopie weist auf die Bildung einer Borspezies der Zusammensetzung $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\}(\mu\text{-CO})_3\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)\}(\mu^4\text{-B})]$ (**120**) hin. Ausbeute: 22 mg (30%; nicht analysenrein).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 1.80$ (s, 15 H, C_5Me_5) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 98.0$ (s, C_5Me_5), 8.4 (s, C_5Me_5) ppm; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 230$ (830 Hz) ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6 , 296 K): $\delta = 64.9$ (br, Cr- PEt_3), 14.7 (d, $^2J_{\text{Pt-P}} = 1837$ Hz) ppm.

F. Kristallstrukturanalyse

Die Kristalldaten wurden mittels $\text{MoK}\alpha$ Strahlung und CCD Flächendetektor mit einem Bruker X8 APEX II Diffraktometer mit Multi-layer Spiegel Monochromator gesammelt. Die Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, mit dem Shelx Software Paket gelöst^[239] und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotropisch verfeinert. Allen Wasserstoffatomen wurden soweit nicht anders vermerkt idealisierte Positionen zugewiesen und sie wurden in die Berechnung der Strukturaktoren mit einbezogen. Kristallographische Daten (CIF) wurden bei der *Crystallographic Database Cambridge* (CCDC) hinterlegt und können unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif angefordert werden. Im Anhang zur Kristallstrukturanalyse sind wichtige Daten und Parameter der Strukturbestimmungen sowie CCDC-Nummern der publizierten Verbindungen angegeben.

Verbindung	61	62	63
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	$C_{22}H_{33}BCl_2MnO_4$ P	$C_5BCl_2O_5Re$	$C_{17}H_{20}BFeMnO_6$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	529.10	407.96	441.93
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$Fdd2$	$C2/c$
a [\AA]	15.474(2)	6.8286(3)	29.8195(8)
b [\AA]	10.6728(15)	23.9454(11)	8.6773(2)
c [\AA]	15.557(2)	12.2302(6)	14.8157(4)
α [$^\circ$]	90.00	90.00	90.00
β [$^\circ$]	95.399(6)	90.00	99.5020(10)
γ [$^\circ$]	90.00	90.00	90.00
V [\AA^3]	2557.9(6)	1999.80(16)	3781.01(17)
Z	4	8	8
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.374	2.710	1.553
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.813	12.674	1.464
F(000)	1104	1472	1808
Beugungsbereich	$1.77 \leq \theta \leq 26.40$	$3.40 \leq \theta \leq 28.33^\circ$	$1.38 \leq \theta \leq 30.56^\circ$
Gemessene Reflexe	5227	52446	113713
Unabhängige Reflexe	5227	1243	5693
min/max Transmission	0.3081/0.7454	0.280 / 0.498	0.7389 / 0.9304
Daten/Parameter/Einschränkungen	5227 / 288 / 73	1243 / 66 / 1	5693 / 240 / 0
GOF von F^2	1.100	1.213	1.065
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0599$ $wR^2 = 0.1531$	$R_1 = 0.0125$ $wR^2 = 0.0369$	$R_1 = 0.0409$ $wR^2 = 0.1225$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0767$ $wR^2 = 0.1658$	$R_1 = 0.0125$ $wR^2 = 0.0369$	$R_1 = 0.0433$ $wR^2 = 0.1245$
Restelektronendichte [$e \text{\AA}^{-3}$] min/max	1.091 / -0.485	0.614 / -0.556	1.606 / -1.751
Flack-Parameter	-	0.070(12)	-

	74	86	88
Verbindung			
CCDC-Nummer	-	-	676478
Empirische Formel	$C_{29}H_{38}BMn_2O_6P$	$C_{10}BClO_{10}Re_2$	$C_{97}H_{54}B_4Cl_2F_{48}Fe_4 O_8$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	634.25	559.01	2596.94
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	orthorombisch	monoklin	orthorombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pca2₁</i>
a [\AA]	15.3134(19)	12.7599(11)	17.3261(5)
b [\AA]	17.533(2)	9.6499(9)	16.7145(5)
c [\AA]	22.231(3)	12.8458(11)	34.7524(11)
α [$^\circ$]	90.00	90.00	90
β [$^\circ$]	90.00	92.041(2)	90
χ [$^\circ$]	90.00	90.00	90
V [\AA^3]	5968.9(14)	1580.7(2)	10064.2(5)
Z	8	5	4
Berechnete Dichte [$g \text{ cm}^{-3}$]	1.412	2.936	1.714
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.939	15.518	0.764
F(000)	2640	1248	5160
Beugungsbereich	$1.83 \leq \theta \leq 28.31^\circ$	$1.60 \leq \theta \leq 28.30^\circ$	$1.17 \leq \theta \leq 26.13$
Gemessene Reflexe	329155	36297	18962
Unabhängige Reflexe	7418	3880	17815
min/max Transmission	0.6287/0.7457	0.3380/0.7457	0.783/0.98
Daten/Parameter/Einschränkungen	7418 / 348 / 0	3880 / 217 / 0	18962 / 1560 / 123
GOF von F^2	1.106	1.100	1.085
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0372$ $wR^2 = 0.1002$	$R_1 = 0.0215$ $wR^2 = 0.0544$	$R_1 = 0.0483$ $wR^2 = 0.1185$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0480$ $wR^2 = 0.1123$	$R_1 = 0.0256$ $wR^2 = 0.0567$	$R_1 = 0.0523$ $wR^2 = 0.1215$
Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$] min/max	1.259 / -0.772	5.024 / -1.319	1.658 / -0.612
Flack-Parameter	-	-	0.080(11)

Verbindung	91	97	99
CCDC-Nummer	-	721478	-
Empirische Formel	$C_{43}H_{14}B_2Cl_2F_{24}O_{10}Re_2$	$C_{13}BCoMn_2O_{13}$	$C_{47}H_{36}B_2Co_2Fe_4O_{10}$
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	1611.46	543.75	1123.64
Temperatur [K]	293(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
a[Å]	13.6591(8)	8.5432(14)	8.5531(6)
b[Å]	16.2220(10)	16.650(3)	23.4618(18)
c[Å]	23.4091(16)	12.896(2)	21.9881(16)
α [°]	90.00	90	90.00
β [°]	96.230(3)	97.623(7)	97.386(3)
χ [°]	90.00	90	90.00
V[Å ³]	5156.3(6)	1818.2(5)	4375.8(6)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	2.076	1.986	1.706
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.936	2.338	2.092
F(000)	3048	1056	2264
Beugungsbereich	1.75 ≤ θ ≤ 26.39°	2.01 ≤ θ ≤ 30.59°	1.27 ≤ θ ≤ 30.57°
Gemessene Reflexe	37577	49342	340562
Unabhängige Reflexe	5236	4992	12189
min/max Transmission	0.4781/0.7454	0.8920 / 0.5216	0.6798 / 0.9594
Daten/Parameter/Einschränkungen	5236 / 390 / 0	4992 / 60 / 329	12189 / 587 / 0
GOF von F ²	1.035	1.059	1.052
R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0217 wR ² = 0.0519	R ₁ = 0.0306 wR ² = 0.0717	R ₁ = 0.0292 wR ² = 0.0589
R-Werte [alle Daten]	R ₁ = 0.0264, wR ² = 0.0546	R ₁ = 0.0365 wR ² = 0.0754	R ₁ = 0.0458 wR ² = 0.0664
Restelektronendichte [e Å ⁻³] min/max	1.061 / -0.669	0.996 / -0.663	0.513 / -0.452
Flack-Parameter	-	-	-

Verbindung	100	102	104
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	$C_{47}H_{36}B_2CO_2Fe_4O_{10}$	$C_{26}H_{25}BFeO_2$	$C_{21}H_{50}BCO_2FeO_6$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	1123.64	436.12	583.13
Temperatur [K]	100(2)	99(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P-1$
a [\AA]	8.5531(6)	7.9116(4)	8.4229(5)
b [\AA]	23.4618(18)	12.1828(7)	9.3440(6)
c [\AA]	21.9881(16)	23.0068(13)	14.8307(10)
α [$^\circ$]	90.00	90	96.074(3)
β [$^\circ$]	97.386(3)	97.500(2)	98.049(3)
χ [$^\circ$]	90.00	90	98.704(3)
V [\AA^3]	4375.8(6)	2198.5(2)	1132.76(13)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	2.092	1.318	1.710
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2264	0.705	2.116
F(000)	2264	912	618
Beugungsbereich	$1.27 \leq \theta \leq 30.57^\circ$	$1.79 \leq \theta \leq 26.05$	$1.40 \leq \theta \leq 26.04$
Gemessene Reflexe	340562	4332	146048
Unabhängige Reflexe	12189	4237	4470
min/max Transmission	0.6798 / 0.9594	0.8379 / 0.8836	0.5930/0.7453
Daten/Parameter/Einschränkungen	12189 / 587 / 0	4332 / 271 / 0	4470 / 294 / 0
GOF von F^2	1.052	1.258	1.055
R-Werte [$I > 2 \sigma(I)$]	$R_1 = 0.0292$ $wR^2 = 0.0589$	$R_1 = 0.0884$ $wR^2 = 0.2212$	$R_1 = 0.0326$, $wR^2 = 0.0827$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0458$ $wR^2 = 0.0664$	$R_1 = 0.0892$ $wR^2 = 0.2215$	$R_1 = 0.0348$ $wR^2 = 0.0846$
Restelektronendichte [$e \text{\AA}^{-3}$] min/max	0.513 / -0.452	1.326 / -1.135	2.386 / -0.451
Flack-Parameter	-	-	-

Verbindung	108	110	111
CCDC-Nummer	783009	825189	-
Empirische Formel	C ₄₁ H ₆₃ BF ₆ IrO ₃ Pt	C ₃₆ H ₄₅ BF ₂ O ₆ Rh ₂	C ₁₉ H ₂₁ BF ₆ MoO ₄
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	1088.83	902.05	475.96
Temperatur [K]	103(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	orthorombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/n</i>
a [Å]	39.742(4)	8.8386(7)	8.2389(8)
b [Å]	22.688(2)	11.5497(9)	18.901(2)
c [Å]	9.5605(9)	18.0410(14)	12.4663(14)
α [°]	90.00	88.332(4)	90.00
β [°]	90.00	79.256(3)	101.349(5)
χ [°]	90.00	83.798(3)	90.00
V [Å ³]	8620.4(13)	1798.7(2)	1903.3(4)
Z	8	2	4
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.678	1.665	1.661
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.720	1.735	1.441
F(000)	4272	912	960
Beugungsbereich	1.78 ≤ θ ≤ 26.73°	1.15 ≤ θ ≤ 30.51°	1.98 ≤ θ ≤ 26.04°
Gemessene Reflexe	9122	85082	88202
Unabhängige Reflexe	9122	10273	3712
min/max Transmission	0.3616 / 0.7748	0.6194 / 0.7461	0.8318 / 1.0000
Daten/Parameter/Einschränkungen	9122 / 452 / 0	10273 / 439 / 0	3712 / 244 / 0
GOF von F ²	2.732	1.043	1.175
R-Werte [I > 2σ(I)]	R ¹ = 0.0635 wR ² = 0.1238	R ₁ = 0.0228 wR ² = 0.0426	R ₁ = 0.0319 wR ² = 0.0869
R-Werte [alle Daten]	R ¹ = 0.0755 wR ² = 0.1247	R ₁ = 0.0357 wR ² = 0.0457	R ₁ = 0.0344 wR ² = 0.0890
Restelektronendichte [e Å ⁻³] min/max	2.461 / -4.891	0.546 / -0.392	0.995 / -0.637
Flack-Parameter	-	-	-

Verbindung	114	115	117
CCDC-Nummer	771110	-	-
Empirische Formel	$C_{29}H_{36}BCrFeO_7Pt$	$C_{41}H_{63}BFeIrO_3Pt$	$C_{59}H_{95}BCrFeO_7P_2Pt_2$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	841.30	1088.83	1487.13
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pccn</i>	<i>P</i> -1
a [\AA]	9.7820(8)	39.742(4)	10.6020(4)
b [\AA]	10.7025(9)	22.688(2)	21.3919(7)
c [\AA]	15.4503(13)	9.5605(9)	27.7412(12)
A [$^\circ$]	92.497(2)	90.00	109.819(2)
b [$^\circ$]	100.607(2)	90.00	97.761(3)
c [$^\circ$]	107.3240(10)	90.00	97.076(2)
V [\AA^3]	1509.4(2)	8620.4(13)	5767.6(4)
Z	2	8	4
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.851	1.678	1.713
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5.548	6.720	5.372
F(000)	828	4272	2984
Beugungsbereich	$1.35 \leq \theta \leq 26.05^\circ$	$1.78 \leq \theta \leq 26.73^\circ$	$0.79 \leq \theta \leq 28.49$
Gemessene Reflexe	38375	9122	160614
Unabhängige Reflexe	5867	9122	28241
min/max Transmission	0.2722 / 0.4003	0.3616 / 0.7748	0.6176/0.7457
Daten/Parameter/Einschränkungen	5867 / 354 / 0	9122 / 452 / 0	28341 / 1271 / 39
GOF von F^2	1.105	2.732	1.064
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0138,$ $wR^2 = 0.0346$	$R_1 = 0.0635,$ $wR^2 = 0.1238$	$R_1 = 0.0647,$ $wR^2 = 0.1332$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0143,$ $wR^2 = 0.0347$	$R_1 = 0.0755,$ $wR^2 = 0.1247$	$R_1 = 0.1131,$ $wR^2 = 0.1522$
Restelektronendichte [$e \text{\AA}^{-3}$] min/max	0.824 / -0.654	2.461 / -4.891	7.127 / -5.552
Flack-Parameter	-	-	-

Verbindung	-
CCDC-Nummer	-
Empirische Formel	$C_{22}H_{33}BClMnO_4P$
Molgewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	493.12784
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [\AA]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	$P2_1/c$
Raumgruppe	monoklin
a [\AA]	9.03
b [\AA]	11.03
c [\AA]	22.71
A [$^\circ$]	90
b [$^\circ$]	91.94
c [$^\circ$]	90
V [\AA^3]	2298.2(5)
Z	4
Berechnete Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.387
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.785
F(000)	1004
Beugungsbereich	$1.78 \leq \theta \leq 26.09^\circ$
Gemessene Reflexe	4538
Unabhängige Reflexe	3318
min/max Transmission	1.78
Daten/Parameter/Einschränkungen	4538 / 262 / 0
GOF von F^2	1.119
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1503$ $wR^2 = 0.1185$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.3088$ $wR^2 = 0.2919$
Restelektronendichte [$e \text{\AA}^{-3}$]	
min/max	

G. Quantenmechanische Rechnungen

Alle SCF Rechnungen wurden mit Gaussian03 auf einem Linux basierten Cluster durchgeführt.^[235] Die Rechnungen erfolgten unter DFT-Methoden unter Verwendung von B3LYP-Hybridfunctionals und der 6-31G(d,p)- (für H, B, C, O und P), 6-11G(d,p)- (für Cl) bzw. Stuttgart Relativistic Small Core ECP- (für Metalle) Basissätze.^[256–259] Die IR-Frequenzen wurden auf das Carbonyl-Signal skaliert. Wiberg-Bond-Indices wurden mit NBO 5.0G Programm bestimmt.^[260] Die ELF der Verbindung **97** wurde mithilfe des TopMoD-Programmpakets berechnet.^[261] Die Darstellung der Molekülorbitale und ELF-Oberflächen erfolgte mithilfe des Programms MOLEKEL 4.3.^[262]

Die Summe der Population der entsprechenden Valenz-Basins der M–B-Bindungen in **88** 2.15 e

Die Energien E_h und ZPVE (in Hatrees, in Klammern angegeben) wurden als folgende berechnet:

88 C_{2h}: –1112.94893960 (0.210446) Minimum

88 C₂: –1112.94797203 (0.210414) Übergangszustand

88 C_{2v}: –1112.94438593 (0.210312) Sattelpunkt

97: Cs: –1852.84228375 (0.115680) Minimum

H. Literaturverzeichnis

- [1] A. Ludi, *J.Chem.Educ.* **1981**, 58, 1013.
- [2] E. Frankland, *Justus Liebigs Ann.Chem.* **1849**, 171–213.
- [3] H. Noeth G. Schmid, *Angew.Chem.* **1963**, 75, 861–862.
- [4] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, und T. B. Marder, *J.Am.Chem.Soc.* **1990**, 112, 9399–9400.
- [5] J. R. Knorr J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, 9, 3008–3010.
- [6] X. Wang, B. O. Roos, L. Andrews, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2010**, 49, 157–160, S157/1.
- [7] H. Braunschweig, *Angew.Chem.Int.Ed.* **1998**, 37, 1786–1801.
- [8] H. Chen J. F. Hartwig, *Angew.Chem.Int.Ed.* **1999**, 38, 3391–3393.
- [9] J. Y. Cho M. R. Smith, III, *Abstracts of Papers, 220th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, August 20-24, 2000* **2000**, INOR–022.
- [10] L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem.Commun.(Cambridge, U.K.)* **2009**, 3987–3995.
- [11] J. F. Hartwig, *ACS Symposium Series* **2004**, 885, 136–154.
- [12] J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, 127, 2538–2552.
- [13] K. M. Waltz, C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1999**, 18, 3383–3393.
- [14] D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem.Commun.(Cambridge, U.K.)* **2009**, 1157–1171.
- [15] D. F. Shriver, *J.Am.Chem.Soc.* **1963**, 85, 3509–3510.
- [16] H. Braunschweig T. Wagner, *Chem.Ber.* **1994**, 127, 1613–1614.
- [17] H. Braunschweig T. Wagner, *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences* **1996**, 51, 1618–1620.
- [18] H. Braunschweig C. Kollann, *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences* **1999**, 54, 839–842.
- [19] J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg.Chem.* **1979**, 18, 1702–1709.

- [20] G. W. Parshall, *J.Am.Chem.Soc.* **1964**, *86*, 361–364.
- [21] M. R. S. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 913–916.
- [22] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew.Chem.Int.Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761.
- [23] 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.
- [24] I. R. Crossley, M. R. S. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, und D. J. Williams, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2005**, 221–223.
- [25] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062–1064.
- [26] M. Sircoglou, S. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, W. Gu, M. Mercy, C. H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, und D. Bourissou, *J.Am.Chem.Soc.* **2008**, *130*, 16729–16738.
- [27] I. R. Crossley und A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, *23*, 5656–5658.
- [28] S. Bontemps, G. Bouhadir, W. Gu, M. Mercy, C. H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, und D. Bourissou, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2008**, *47*, 1481–1484.
- [29] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, und D. Bourissou, *J.Am.Chem.Soc.* **2006**, *128*, 12056–12057.
- [30] A. F. Hill, *Organometallics* **2006**, *25*, 4741–4743.
- [31] G. Parkin, *Organometallics* **2006**, *25*, 4744–4747.
- [32] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, und N. C. Norman, *Inorg.Chem.* **1994**, *33*, 4623–4624.
- [33] 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, und F. E. S. Souza, *J.Organomet.Chem.* **1998**, *550*, 183–192.
- [34] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [35] H. Braunschweig, K. Kollann, U. Englert, *Eur.J.Inorg.Chem.* **1998**, 465–468.
- [36] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur.J.Inorg.Chem.* **1999**, 1523–1529.
- [37] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **2002**,

- 3851–3858.
- [38] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3851–3858.
- [39] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem.Commun.(Cambridge, U.K.)* **2002**, 856–857.
- [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. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, 21, 1146–1157.
- [43] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chemical Reviews (Washington, D.C.)* **1998**, 98, 2685–2722.
- [44] S. Aldridge, R. J. Calder, R. E. Baghurst, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J.Organomet.Chem.* **2002**, 649, 9–14.
- [45] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, 23, 4178–4180.
- [46] T. R. Cundari und Y. Zhao, *Inorg.Chim.Acta* **2003**, 345, 70–80.
- [47] G. Frenking und N. Froehlich, *Chemical Reviews (Washington, D.C.)* **2000**, 100, 717–774.
- [48] K. T. Giju, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking, *Inorg Chem* **2000**, 39, 4776–4785.
- [49] J. F. Hartwig S. R. De Gala, *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116, 3661–3662.
- [50] J. F. Hartwig und X. He, *Organometallics* **1996**, 15, 5350–5358.
- [51] W. H. Lam und Z. Lin, *Organometallics* **2003**, 22, 473–480.
- [52] D. G. Musaev, A. M. Mebel, K. Morokuma, *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116, 10693–10702.
- [53] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, S. P. Nolan, *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116, 4121–4122.
- [54] G. Sivignon, P. Fleurat-Lessard, J. M. Onno, F. Volatron, *Inorg.Chem.* **2002**, 41, 6656–6661.
- [55] H. Braunschweig, K. Radacki, und K. Uttinger, *Chem.--Eur.J.* **2008**, 14, 7858–7866.

- [56] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Mueller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem.--Eur.J.* **2007**, *13*, 7171–7176.
- [57] C. Dai, G. Stringer, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. C. Norman, *J.Organomet.Chem.* **1996**, *513*, 273–275.
- [58] C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Inorg.Chem.* **1997**, *36*, 272–273.
- [59] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg Chem* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [60] W. H. Lam, K. C. Lam, Z. Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2004**, 1556–1562.
- [61] A. Suzuki, *J.Organomet.Chem.* **1999**, *576*, 147–168.
- [62] N. Miyaura und A. Suzuki, *Chem.Rev.(Washington, D.C.)* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [63] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051.
- [64] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J.Am.Chem.Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [65] T. Ishiyama, K. Nishijima, N. Miyaura, A. Suzuki, *J.Am.Chem.Soc.* **1993**, *115*, 7219–7225.
- [66] T. Ishiyama und N. Miyaura, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* **1999**, *57*, 503–511.
- [67] T. Ishiyama und N. Miyaura, *J.Organomet.Chem.* **2000**, *611*, 392–402.
- [68] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J.Am.Chem.Soc.* **2002**, *124*, 390–391.
- [69] T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig, und N. Miyaura, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2003**, 2924–2925.
- [70] T. Ishiyama N. Miyaura, *J.Organomet.Chem.* **2003**, *680*, 3–11.
- [71] S. y. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, *15*, 5450–5452.
- [72] S. y. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka, *Chem.Comm.* **1999**, 1863–1864.
- [73] C. N. Iverson und M. R. Smith, III, *Organometallics* **1996**, *15*, 5155–5165.
- [74] C. N. Iverson M. R. Smith, *J.Am.Chem.Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.
- [75] M. Daini M. Suginome, *J.Am.Chem.Soc.* **2011**, *133*, 4758–4761.
- [76] M. Daini, A. Yamamoto, M. Suginome, *J.Am.Chem.Soc.* **2008**, *130*,

2918–2919.

- [77] M. Suginome, M. Shirakura, A. Yamamoto, *J.Am.Chem.Soc.* **2006**, *128*, 14438–14439.
- [78] M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami, *J.Organomet.Chem.* **2005**, *690*, 5300–5308.
- [79] A. Yamamoto M. Suginome, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, *127*, 15706–15707.
- [80] M. Suginome, A. Yamamoto, M. Murakami, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2005**, *44*, 2380–2382.
- [81] M. Suginome, A. Yamamoto, und M. Murakami, *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, *125*, 6358–6359.
- [82] M. Suginome, T. Matsuda, und Y. Ito, *Organometallics* **1998**, *17*, 5233–5235.
- [83] M. Suginome, T. Matsuda, T. Yoshimoto, Y. Ito, *Organometallics* **2002**, *21*, 1537–1539.
- [84] D. Adhikari, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Chem.Commun.(Cambridge, U.K.)* **2007**, 4489–4491.
- [85] D. S. Laitar, P. Muller, J. P. Sadighi, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 17196–17197.
- [86] P. L. Timms, *J.Am.Chem.Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [87] P. L. Timms, *Accounts of Chemical Research* **1973**, *6*, 118–123.
- [88] H. F. Bettinger, *J.Am.Chem.Soc.* **2006**, *128*, 2534–2535.
- [89] M. Ito, N. Tokitoh, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 5557–5560.
- [90] B. Pachaly R. West, *Angew.Chem.* **1984**, *96*, 444–445.
- [91] H. Braunschweig T. Wagner, *Angewandte Chemie, International Edition in English* **1995**, *34*, 825–826.
- [92] H. Braunschweig, C. Kollann, und U. Englert, *Angew.Chem.Int.Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [93] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J.Am.Chem.Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.
- [94] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem.--Eur.J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [95] D. Vidovic und S. Aldridge, *Chem.Sci.* **2011**, *2*, 601–608.
- [96] F. Matthias Bickelhaupt, U. Radius, A. W. Ehlers, R. Hoffmann,

- E. Jan Baerends, *New J.Chem.* **1998**, 22, 1–3.
- [97] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, und A. Schneider, *Chem.Rev.(Washington, DC, U.S.)* **2010**, 110, 3924–3957.
- [98] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chemistry--A European Journal* **1998**, 4, 210–221.
- [99] C. Jones, S. Aldridge, T. Gans-Eichler, und A. Stasch, *Dalton Trans.* **2006**, 5357–5361.
- [100] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg.Chem.* **1998**, 37, 1080–1090.
- [101] P. Bissinger, H. Braunschweig, F. Seeler, *Organometallics* **2007**, 26, 4700–4701.
- [102] D. Vidovic S. Aldridge, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2009**, 48, 3669–3672, S3669/1.
- [103] D. Vidovic, M. Findlater, G. Reeske, und A. H. Cowley, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2006**, 3786–3787.
- [104] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, und H. Braunschweig, *Chemistry* **2007**, 13, 4770–4781.
- [105] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, und K. Radacki, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2001**, 40, 4198–4200.
- [106] G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J.Am.Chem.Soc.* **2008**, 130, 12878–12879.
- [107] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125, 6356–6357.
- [108] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, 23, 2911–2926.
- [109] G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. L. Thompson, E. D. Jemmis, S. De, und S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, 28, 2947–2960.
- [110] D. L. Kays, J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2005**, 44, 7457–7460.
- [111] D. A. Addy, G. A. Pierce, D. Vidovic, D. Mallick, E. D. Jemmis, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *J.Am.Chem.Soc.* **2010**, 132, 4586–4588.
- [112] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2007**, 46, 3979–3982.
- [113] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz,

- Angew.Chem.Int.Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [114] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214.
- [115] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [116] 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.
- [117] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur.J.Inorg.Chem.* **1999**, 1523–1529.
- [118] H. Braunschweig und M. Colling, *J.Organomet.Chem.* **2000**, *614-615*, 18–26.
- [119] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [120] J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Angew.Chem.* **1988**, *100*, 400–402.
- [121] H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933.
- [122] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653.
- [123] 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.
- [124] T. H. Peterson, J. T. Golden, R. G. Bergman, *Organometallics* **1999**, *18*, 2005–2020.
- [125] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [126] G. R. Clark, G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *J.Organomet.Chem.* **2003**, *680*, 81–88.
- [127] G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2000**, *39*, 948–950.
- [128] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2002**, *21*, 1714–1718.
- [129] J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, 114–123.
- [130] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Inorg Chem* **2007**, *46*, 8796–8800.
- [131] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics*

- 2006**, 25, 4605–4610.
- [132] G. A. Carriedo, D. Miguel, V. Riera, *J.Organomet.Chem.* **1988**, 342, 373–380.
- [133] J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, 19, 571–582.
- [134] M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, T. Gelbrich, und M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **2003**, 22, 1627–1632.
- [135] H. Braunschweig G. R. Whittell, *Chemistry--A European Journal* **2005**, 11, 6128–6133.
- [136] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2005**, 44, 1658–1660.
- [137] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, und F. Seeler, *Angew Chem Int Ed Engl* **2007**, 46, 7785–7787.
- [138] S. Schlecht J. F. Hartwig, *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, 122, 9435–9443.
- [139] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **2002**, 2289–2296.
- [140] P. Bissinger, H. Braunschweig, F. Seeler, *Organometallics* **2007**, 26, 4700–4701.
- [141] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2006**, 45, 2132–2134.
- [142] H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2008**, 47, 5981–5983.
- [143] H. Braunschweig, B. Christ, M. Colling-Hendelkens, M. Forster, K. Goetz, M. Kaupp, K. Radacki, F. Seeler, *Chem.--Eur.J.* **2009**, 15, 7150–7155, S7150/1.
- [144] H. Braunschweig, M. Forster, F. Seeler, *Chem.--Eur.J.* **2009**, 15, 469–473.
- [145] D. L. Kays, A. Rossin, J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2006**, 399–410.
- [146] G. A. Pierce, S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2007**, 46, 2043–2046.
- [147] G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. L. Thompson, E. D. Jemmis, S. De, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, 28, 2947–2960.
- [148] D. A. Addy, G. A. Pierce, D. Vidovic, D. Mallick, E. D. Jemmis, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *J.Am.Chem.Soc.* **2010**, 132, 4586–4588.
- [149] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2007**, 46, 3979–3982.

- [150] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- [151] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg.Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [152] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2006**, *45*, 162–165.
- [153] H. Braunschweig, C. W. Chiu, K. Radacki, P. Brenner, *Chem.Comm.(Cambridge, U.K.)* **2010**, *46*, 916–918.
- [154] H. Braunschweig, R. Leech, D. Rais, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27*, 418–422.
- [155] B. Xu, Q. S. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, III, *Dalton Trans.* **2008**, 1366–1374.
- [156] V. J. Johnston, F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, *Organometallics* **1988**, *7*, 1867–1869.
- [157] F. A. Cotton, L. Kruczynski, B. A. Frenz, *J.Organomet.Chem.* **1978**, *160*, 93–100.
- [158] F. A. Cotton, B. A. Frenz, L. Kruczynski, *J.Amer.Chem.Soc.* **1973**, *95*, 951–952.
- [159] A. H. Cowley, A. Decken, N. C. Norman, C. A. Olazabal, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **1995**, *621*, 1844–1848.
- [160] C. Habben A. Meller, *Z.Naturforsch., B: Anorg.Chem., Org.Chem.* **1984**, *39B*, 1022–1026.
- [161] C. Pues und A. Berndt, *Angew.Chem.* **1984**, *96*, 306–307.
- [162] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J.Am.Chem.Soc.* **1990**, *112*, 1847–1853.
- [163] J. J. Eisch, B. Shafii, A. L. Rheingold, *J.Am.Chem.Soc.* **1987**, *109*, 2526–2528.
- [164] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218.
- [165] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [166] S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew Chem Int Ed Engl* **2010**, *49*, 9517–9520.
- [167] J. F. Hartwig S. Huber, *J.Am.Chem.Soc.* **1993**, *115*, 4908–4909.
- [168] R. B. King, *Accounts of Chemical Research* **1970**, *3*, 417–427.

- [169] C. S. Wannere P. v. R. Schleyer, *Org.Lett.* **2003**, 5, 605–608.
- [170] W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack, *J.Organomet.Chem.* **1975**, 97, 245–251.
- [171] C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, R. K. Hayashi, *Inorg.Chem.* **1995**, 34, 1138–1144.
- [172] C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, R. K. Hayashi, *Inorg.Chem.* **1995**, 34, 1138–1144.
- [173] J. R. Knorr J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, 9, 3008–3010.
- [174] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Dalton* **2000**, 4032–4037.
- [175] A. F. Hill, A. L. Colebatch, R. L. Cordiner, R. D. Dewhurst, C. A. M. McQueen, K. T. H. D. Nguyen, R. Shang, A. C. Willis, *Comments Inorg.Chem.* **2010**, 31, 121–129.
- [176] I. R. Crossley, M. R. S. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, und D. J. Williams, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2005**, 221–223.
- [177] H. Braunschweig, K. Kraft, S. Oestreicher, K. Radacki, F. Seeler, *Chem.--Eur.J.* **2010**, 16, 10635–10637, S10635/1.
- [178] S. R. Oakley, K. D. Parker, D. J. H. Emslie, I. Vargas-Baca, C. M. Robertson, L. E. Harrington, und J. F. Britten, *Organometallics* **2006**, 25, 5835–5838.
- [179] I. Mansfield, N. Nawar, A. K. Smith, N. C. Tong, *J.Organomet.Chem.* **1996**, 525, 255–258.
- [180] W. A. Herrmann, C. Krueger, R. Goddard, I. Bernal, *J.Organomet.Chem.* **1977**, 140, 73–89.
- [181] L. Walz und P. Scheer, *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst.Struct.Commun.* **1991**, C47, 640–641.
- [182] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Kraft, und S. Stellwag, *Z.Naturforsch., B: J.Chem.Sci.* **2010**, 65, 1073–1076.
- [183] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chemistry* **2007**, 13, 4770–4781.
- [184] D. R. Lantero, S. L. Miller, J. Y. Cho, D. L. Ward, M. R. Smith, III, *Organometallics* **1999**, 18, 235–247.
- [185] D. R. Lantero, D. L. Ward, M. R. Smith, III, *J.Am.Chem.Soc.* **1997**, 119, 9699–9708.

- [186] G. Alcaraz und S. Sabo-Etienne, *Coord.Chem.Rev.* **2008**, *252*, 2395–2409.
- [187] S. Lachaize, K. Essalah, V. Montiel-Palma, L. Vendier, B. Chaudret, J. C. Barthelat, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2005**, *24*, 2935–2943.
- [188] S. Lachaize, K. Essalah, V. Montiel-Palma, L. Vendier, B. Chaudret, J. C. Barthelat, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2005**, *24*, 2935–2943.
- [189] D. F. Shriver, *J.Organomet.Chem.* **1975**, *94*, 259–271.
- [190] H. Werner, *Pure Appl.Chem.* **1982**, *54*, 177–188.
- [191] 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.
- [192] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194.
- [193] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164.
- [194] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, und F. Seeler, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [195] H. Braunschweig und R. D. Dewhurst, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 549–558.
- [196] R. Keese, *Chem Rev* **2006**, *106*, 4787–4808.
- [197] D. Rottger G. Erker, *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 812–827.
- [198] R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J.Amer.Chem.Soc.* **1970**, *92*, 4992–4993.
- [199] M. B. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar, E. U. Wuerthwein, J. B. Collins, P. v. R. Schleyer, *J.Am.Chem.Soc.* **1980**, *102*, 2263–2268.
- [200] S. W. Benson, D. M. Golden, K. W. Egger, *J.Chem.Phys.* **1965**, *42*, 4265–4267.
- [201] S. Li, G. Ren, C. Miao, und Z. Jin, *Angew Chem Int Ed Engl* **2004**, *43*, 1371–1373.
- [202] M. D. Su, *Inorg.Chem.* **2005**, *44*, 4829–4833.
- [203] B. Sateesh, A. S. Reddy, G. N. Sastry, *J.Comput.Chem.* **2007**, *28*, 335–343.
- [204] X. Li, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, J. Simons, *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, *121*, 6033–6038.
- [205] A. I. Boldyrev J. Simons, *J.Am.Chem.Soc.* **1998**, *120*, 7967–7972.
- [206] Z. X. Wang P. v. R. Schleyer, *J.Am.Chem.Soc.* **2001**, *123*, 994–995.

- [207] P. Schleyer A. I. Boldyrev, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* **1991**, 1536–1538.
- [208] M. Thommen R. Keese, *Synlett* **1997**, 231–240.
- [209] B. R. Venepalli W. C. Agosta, *Chem.Rev.* **1987**, 87, 399–410.
- [210] W. Siebert und A. Gunale, *Chem.Soc.Rev.* **1999**, 28, 367–371.
- [211] A. Gunale, D. Steiner, D. Schweikart, H. Pritzkow, A. Berndt, W. Siebert, *Chem.--Eur.J.* **1998**, 4, 44–52.
- [212] A. Gunale, H. Pritzkow, W. Siebert, D. Steiner, A. Berndt, *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* **1995**, 34, 1111–1113.
- [213] J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J.Am.Chem.Soc.* **1976**, 98, 5419–5427.
- [214] K. Sorger, P. v. R. Schleyer, R. Fleischer, D. Stalke, *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, 118, 6924–6933.
- [215] O. J. Cooper, A. J. Wooles, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, und S. T. Liddle, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2010**, 49, 5570–5573, S5570/1.
- [216] G. Frenking und H. F. Schaefer, III, *Chem.Phys.Lett.* **1984**, 109, 521–524.
- [217] P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. Schleyer, *J.Am.Chem.Soc.* **1985**, 107, 2773–2779.
- [218] P. H. M. Budzelaar, P. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew.Chem.* **1984**, 96, 809–810.
- [219] D. Maennig, H. Noeth, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew.Chem.* **1985**, 97, 979–980.
- [220] A. Hoefner, B. Ziegler, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew.Chem.* **1991**, 103, 580–582.
- [221] C. Wieczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew.Chem.* **1990**, 102, 435–436.
- [222] M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew.Chem.* **1990**, 102, 436–438.
- [223] M. F. Guns, E. G. Claeys, G. P. Van der Kelen, *J.Mol.Struct.* **1979**, 54, 101–109.
- [224] W. Ruf, T. Renk, W. Siebert, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie* **1976**, 31B, 1028–1034.
- [225] M. Brookhart, W. B. Studabaker, und G. R. Husk, *Organometallics* **1985**, 4, 943–944.

- [226] H. Braunschweig B. Ganter, *J.Organomet.Chem.* **1997**, 545-546, 163–167.
- [227] W. Hieber, G. Faulhaber, F. Theubert, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **1962**, 314, 125–143.
- [228] R. W. Brink R. J. Angelici, *Inorg.Chem.* **1973**, 12, 1062–1066.
- [229] W. F. Edgell J. Lyford, IV, *Inorg.Chem.* **1970**, 9, 1932–1933.
- [230] E. L. Muetterties, *J.Am.Chem.Soc.* **1959**, 81, 2597–.
- [231] T. Yoshida S. Otsuka, *Inorg.Synth.* **1990**, 28, 113–119.
- [232] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg.Synth.* **1979**, 19, 107–110.
- [233] E. L. Muetterties, *J.Am.Chem.Soc.* **1959**, 81, 2597.
- [234] M. D. Rausch R. A. Genetti, *J.Org.Chem.* **1970**, 35, 3888–3897.
- [235] S. A. Frith J. L. Spencer, *Inorg.Synth.* **1985**, 23, 15–21.
- [236] F. Seeler, **2007**, Dissertation.
- [237] M. S. Blais M. D. Rausch, *J.Organomet.Chem.* **1995**, 502, 1–8.
- [238] E. O. Fischer, W. Hafner, H. O. Stahl, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **1955**, 282, 47–62.
- [239] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–122.
- [235] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003*.
- [256] A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [257] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.

- [258] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- [259] Stuttgart RSC 1997 ECP Basis Set was obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/25/04, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Science Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy.
- [260] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, *NBO5.0*, Theoretical Institute, University of Wisconsin, Madison (**2001**).
- [261] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster and B. Silvi, TopMoD package, Université Pierre et Marie Curie, 1997.
- [262] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber *MOLEKEL 4.0*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000.