



Julius-Maximilians-Universität  
Würzburg

# Reaktivitätsstudien an terminalen Alkylborylenkomplexen

*Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

**Eva Siedler**

Würzburg 2014



# Reaktivitätsstudien an terminalen Alkylborylenkomplexen

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

vorgelegt von

Eva Siedler  
aus  
Werneck

Würzburg 2014



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

31.01.2014

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. **Prüfer:** Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. **Prüfer:** Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
3. **Prüfer:** Prof. Dr. Jürgen Seibel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

25.03.2014

Doktorurkunde ausgehändigt am:

---



*Meiner Familie*



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2010 bis Oktober 2013 im Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- **Manganese- $\sigma$ -Borane Complexes of Dihaloboranes**

H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, E. Siedler:

*Z. anorg. allg. Chem.* **2010**, 636, 2565–2567.

- **Quaternizing Diboranes(4): Highly Divergent Outcomes and an Inorganic Wagner-Meerwein Rearrangement**

H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner:

*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8702–8707.

- **Metathesis Reactions of a Manganese Borylene Complex with Polar Heteroatom–Carbon Double Bonds: A Pathway to Previously Inaccessible Carbene Complexes**

J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, Q. Ye:

*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8726–8734.

- **Isolation of the Key Intermediates of Base-Promoted Borylene-Carbonyl Coupling Reactions**

H. Braunschweig, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, C. Werner:

**2014**, eingereicht.



# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Holger Braunschweig* für die Möglichkeit meine Promotion unter perfekten Bedingungen in seinem Arbeitskreis durchführen zu dürfen, sein in mich gesetztes Vertrauen und seine ansteckende Begeisterung für die Chemie. Ebenfalls bin ich ihm sehr dankbar für die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf zahlreichen Konferenzen vorstellen zu können, selbst als diese auf der anderen Seite der Welt stattfanden. *Danke Holger!*

*Stefanie Bertsch* danke ich für die äußerst akribische Durchsicht dieses Manuskriptes, welche erfolgreich dazu führte die Sätze abzurunden. Vor allem danke ich ihr aber für die gute Atmosphäre im einzig wahren Mädchenlabor, die sich aus heiteren Stunden, aber auch Schlechtwetterfronten zusammensetzt und in jeder guten Laborgemeinschaft dazugehört. Genauso danke ich ihr für die daraus entstandenen fachlichen und nicht so fachlichen Diskussionen und die abwechslungsreichen Gespräche mit den Nähweibern.

Überragende Arbeit leisteten die fleißigen Hände von *Christine Werner* und erbrachten somit einen großen Beitrag zu dieser Arbeit. Auch mit der genauen Durchsicht einiger Leseproben hat sie mir sehr geholfen. *Danke Chrissi!*

*Dr. Sebastian Östreicher* danke ich für seine Ruhe während unserer ersten Photolyse und dafür, dass er mir das 1. Gebot des Doktoranden beigebracht hat. Ich danke für die Abwechslung bei den K-A-F-F-E-E-Pausen und auch für die zuverlässige Korrektur dieser Arbeit, obwohl er schon seit einem Jahr raus ist aus dem ‚Laden‘.

*Dr. Rong Shang* danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft über ‚unser Borylen‘, die gute Zusammenarbeit bei der Anfertigung von Veröffentlichungen und die Durchsicht der englischen Zusammenfassung dieser Arbeit.

*Dr. Ivo Krummenacher* danke ich für die Korrektur dieser Arbeit und für die schweizerische Gelassenheit, die er zum nötigen Zeitpunkt immer gerne in den Arbeitskreis einbringt.

*Dr. Alexander Damme* danke ich für die Durchsicht des Exkurses dieser Arbeit und die Messung von Kristallstrukturen.

Bei *Dr. Jürgen Bauer, Dr. Philipp Bissinger, Christian Hörl, Jan Mies, Christoph Schneider* sowie bei *Kai Hammond, Sascha Stellwag-Konertz* und *Bettina Lust* möchte ich mich für die großzügige Bereitstellung oder Synthese einiger Eduktverbindungen bedanken.

Die quantenchemischen Rechnungen, die einen nicht unerheblichen Beitrag zu dieser Arbeit lieferten, wurden von *Dr. Jürgen Bauer, Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla* und *Dr. Rong Shang* angefertigt, denen ich an dieser Stelle für ihre Hilfe danken möchte.



Allen *ehemaligen und jetzigen Mitgliedern des Arbeitskreises* die mittlerweile mehr Freunde als Kollegen sind, danke ich für eine angenehme und entspannte Atmosphäre. Ich habe mich sowohl über lustige und spannende Gespräche während Mittags- und Kaffeepausen gefreut, als auch über den ein oder anderen geselligen Feierabend.

*Dr. Katharina Kraft, Dr. Thomas Kupfer und Dr. Krzysztof Radacki* danke ich für die Messung und vor allem auch das Lösen und Verfeinern von Kristallstrukturen. Weiterhin bedanke ich mich bei *Kai Hammond, Sascha Stellwag-Konertz, Alfred Scherzer, Michael Ramold, Manfred Reinhard, Alois Ruf und Wolfgang Obert* für die technische Unterstützung, bei den Damen der Hausreinigung für die regelmäßige Entmüllung und Reinigung unseres Kaffeeraums, bei *Berthold Fertig* für Glasbläserarbeiten aller Art, bei *Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Louise Schäfer und Dr. Carsten Kollann* für den NMR-Service sowie für die Hilfe beim Auswerten von Spektren, bei *Liselotte Michels und Sabine Timmroth* für sämtliche Elementaranalysen sowie bei *Dr. Justin Wolf* für viele nützliche und wertvolle Ratschläge.

*Sabine Timmroth, Birgit Vogel-Zepke, und Cornelia Walter* danke ich für sämtliche organisatorische Tätigkeiten und ein stets offenes Ohr bei den alltäglichen Herausforderungen.

Für die finanzielle Unterstützung während meiner Promotion danke ich dem *European Research Council (ERC)*.

Meinen Freunden, vor allem *Nadja Bertleff-Zieschang, Barbara Breitenbücher, Jürgen Bauer, Johannes Klein und Johannes Wahler* danke ich für die Motivation und Unterstützung während des Studiums, aber auch für die schöne Zeit in Würzburg und die Unterstützung neben der Doktorarbeit.

Ich danke *meiner Familie*, in besonderem Maße meinen Eltern, die mir nicht nur das Studium ermöglicht haben, sondern mich immer unterstützt und ermutigt haben und vor allem an mich geglaubt haben, obwohl sie über die Studienwahl ‚Chemie‘ äußerst überrascht waren. *Danke!*

Zu guter Letzt danke ich meinem Freund *Thomas Kramer*, dass er die Arbeit mehr als nur einmal durchgesehen hat. Ich bin sehr dankbar dafür, dass er viele Wochenenden an der Drehanode verbracht hat, um dadurch ein Gerüst für das vorliegende Werk zu schaffen. Aber vor allem danke ich ihm dafür, dass er mich liebevoll unterstützt und ermutigt hat, und dass er mir den Rücken, besonders in den letzten Monaten gestärkt, aber auch frei gehalten hat, obwohl ich manchmal sicher schwer zu ertragen war. Danke für Alles und für die wunderschöne Zeit mit dir, *Tom!*

**DANKE!**



# Abkürzungen

2c2e	=	zwei-Zentren-zwei-Elektronen	<i>J</i>	=	(NMR) Kopplungskonstante
B <sub>2</sub> Cat <sub>2</sub>	=	Bis(catecholato)diboran	k	=	Kilo
Ar	=	Aryl	K	=	Kelvin
Ar <sup>F</sup>	=	3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	kat.	=	katalytisch
Ar <sup>Cl</sup>	=	3,5-Dichlorophenyl	konz.	=	konzentriert
<i>t</i> Bu	=	<i>tert</i> -Butyl, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	L	=	Ligand
<i>i</i> Bu	=	<i>iso</i> -Butyl, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	LUMO	=	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
br	=	breit	m	=	(NMR) Multiplett
bzw.	=	beziehungsweise	M	=	Metall
cal	=	Kalorien	Me	=	Methyl, CH <sub>3</sub>
Cat	=	Catecholato, 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Mes	=	Mesityl, 2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
CCDC	=	Cambridge Crystallographic Data Centre	Mes*	=	Supermesityl, 2,4,6- <i>t</i> Bu <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
CHN	=	Elementaranalyse	MHz	=	Megahertz
CIF	=	Crystallographic Information File	min	=	Minuten
cm	=	Zentimeter	mL	=	Milliliter
Cp	=	Cyclopentadienyl, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	mmol	=	Millimol
Cp'	=	Methylcyclopentadienyl, C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	μmol	=	Mikromol
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienyl, C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>	mt	=	2-Sulfanyl-1-methylimidazol, C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> S
Cy	=	Cyclohexyl, C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	NHC	=	N-heterocyclisches Carben
d	=	(NMR) Dublett	NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance, Kernmagnetische Resonanz
DCC	=	Dicyclohexylcarbodiimid	Pf	=	Perfluorophenyl
δ	=	chemische Verschiebung (in ppm)	Ph	=	Phenyl, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Δ	=	Delta, Differenz	Pin	=	Pinacolato, 1,2-C <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie	pm	=	Picometer
Dip	=	Di( <i>isopropyl</i> )phenyl C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	ppm	=	parts per million, 10–6
Dur	=	1,2,4,5-Tetramethylbenzol	<i>i</i> Pr	=	<i>iso</i> -Propyl, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
E	=	Hauptgruppenelement	q	=	(NMR) Quartett
Et	=	Ethyl, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R	=	beliebiger Rest
etc.	=	<i>et cetera</i> , und so weiter	RT	=	Raumtemperatur
eq.	=	Äquivalent	s	=	(NMR) Singulett
Fc	=	Ferrocenyl, {(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )}	SIMes	=	<i>N,N</i> -Dimesitylimidazolidin
g	=	Gramm	t	=	(NMR) Triplet
°	=	Grad	THF	=	Tetrahydrofuran, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
h	=	Stunden	usw.	=	und so weiter
HOMO	=	Highest Occupied Molecular Orbital	VE	=	Valenzelektronen
HV	=	Hochvakuum	vgl.	=	vergleiche
Hz	=	Hertz	X	=	Halogen
ICy	=	<i>N,N</i> -Dicyclohexylimidazol-2-yliden	z. B.	=	zum Beispiel
IMe	=	<i>N,N</i> -Dimethylimidazol-2-yliden	$\tilde{\nu}$	=	Wellenzahl
IMes	=	<i>N,N</i> -Dimesitylimidazol-2-yliden			
<i>l</i> tBu	=	<i>N,N</i> -Di- <i>tert</i> -butylimidazol-2-yliden			
IR	=	Infrarot			
J	=	Joule			



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1. Übergangsmetallcarbenkomplexe und freie Carbene.....	1
1.2. Übergangsmetallkomplexe des Bors .....	4
1.2.1. Übergangsmetallborankomplexe.....	6
1.2.2. Übergangsmetallborylkomplexe .....	7
1.2.3. Übergangsmetallborylenkomplexe.....	13
1.2.4. Übergangsmetallboridokomplexe .....	27
2. Zielsetzung.....	29
3. Ergebnisse und Diskussion .....	30
3.1. EXKURS: Lewis-Basenaddukte von Diboranen(4).....	30
3.2. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Mangans.....	41
3.3. Metathesereaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) mit polaren Doppelbindungen.....	47
3.3.1. Reaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) mit verschiedenen Ketonen ...	47
3.3.2. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) mit DCC.....	59
3.3.3. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) mit Triphenylphosphansulfid.	65
3.3.4. Umsetzung von <i>trans</i> - $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{FeBDur}]$ ( <b>41</b> ) mit Ketonen.....	68
3.4. Synthese und Charakterisierung heterodinuklearer Borylenkomplexe .....	71
3.4.1. Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen.....	72
3.4.2. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) in Gegenwart von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ .....	72
3.4.3. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) in Gegenwart von Wolframkomplexen.....	75
3.4.4. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) in Gegenwart von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ .....	76
3.4.5. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) in Gegenwart von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$ .....	77
3.4.6. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) mit dem Jonas-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .....	80
3.4.7. Versuche zur photolytischen Übertragung des Borylenliganden von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) auf Alkine .....	80
3.5. Neutrale Basenaddukte von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ).....	82



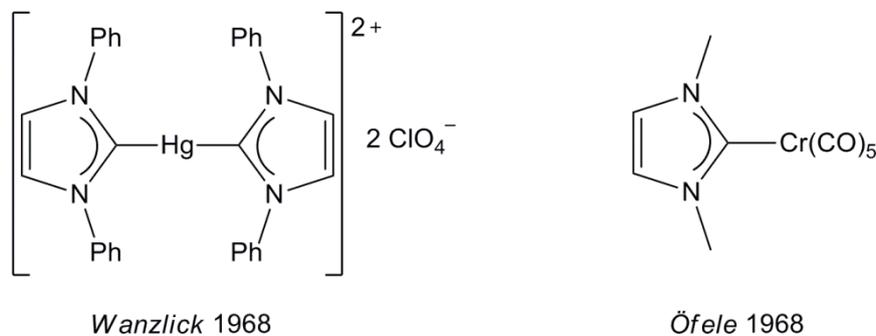
3.5.1.	Darstellung der Basenaddukte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{NC}_7\text{H}_9)\}]$ ( <b>102</b> ) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{IME})\}]$ ( <b>103</b> ).....	82
3.5.2.	Isomerisierung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{IME})\}]$ ( <b>103</b> ) zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(i\text{Bu})(\text{IME})\}]$ ( <b>104</b> ).....	87
3.5.3.	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\mu\text{-CO}\text{B}(t\text{Bu})(\text{IME})\}]$ ( <b>105</b> ) .....	89
3.5.4.	Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) mit <i>ItBu</i> .....	90
3.6.	Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{IME})\}]$ ( <b>103</b> ) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) mit Isonitrilen .....	93
4.	Zusammenfassung.....	110
5.	Summary .....	117
6.	Experimentalteil.....	124
6.1.	Allgemeine Ausführungen.....	124
6.1.1.	Arbeitstechnik und Analytik .....	124
6.1.2.	Ausgangsverbindungen .....	124
6.2.	Synthese und Charakterisierung .....	125
6.2.1.	Diboran(4)-Addukte .....	125
6.2.2.	Versuche zur Darstellung eines terminalen Borylenkomplexes des Mangans	129
6.2.3.	Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) bzw. $\text{trans}[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Fe}=\text{BDur}]$ ( <b>41</b> ) mit polaren Doppelbindungssystemen.....	133
6.2.4.	Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen zur Synthese heterodinuklearer Borylenkomplexe .....	141
6.2.5.	Versuche zur photolytischen Übertragung des Borylenliganden von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) auf Alkine .....	145
6.2.6.	Darstellung von Basenaddukten des Borylenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ ( <b>53</b> ) .....	146
6.2.7.	Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{IME})\}]$ ( <b>103</b> ) mit Isonitrilen.....	149
7.	Anhang.....	156
7.1.	Kristallstrukturanalyse.....	156
7.2.	Quantenchemische Berechnungen.....	166
7.3.	Nummerierte Verbindungen .....	167
8.	Literaturverzeichnis .....	170



# 1. Einleitung

## 1.1. Übergangsmetallcarbenkomplexe und freie Carbene

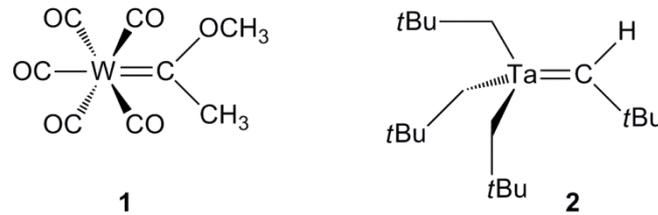
Im Oktober 2005 wurden *Schrock*, *Chauvin* und *Grubbs* für ihre Beiträge zur „Entwicklung der Metathesemethode in der organischen Synthese“ mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet.<sup>[1, 2]</sup> Dabei stehen Carbene ( $:\text{CR}_2$ ), neutrale Verbindungen mit einem divalenten Kohlenstoffatom, welches sechs Elektronen in seiner Valenzschale trägt, im Mittelpunkt.<sup>[3]</sup> Bereits im Jahre 1835 berichtete *Dumas* von seinen Versuchen, freies Methylen ( $:\text{CH}_2$ ) durch Dehydratisierung seines scheinbaren Hydrates Methanol ( $\text{CH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) herzustellen.<sup>[4]</sup> Es dauerte allerdings noch mehr als ein Jahrhundert bis *Wanzlick* 1962 den wesentlichen Anstoß lieferte, indem er eine besondere Stabilität für Carbene mit elektronenliefernden Substituenten voraussagte.<sup>[5]</sup> Acht Jahre später konnten *Wanzlick* und *Öfele* unabhängig voneinander diese Vorhersage bestätigen, indem ihnen zwar nicht die Isolierung freier Carbene, jedoch die von Folgeprodukten aus Reaktionen mit Metallkomplexfragmenten gelang (**Abbildung 1**).<sup>[6, 7]</sup>



**Abbildung 1.** Übergangsmetallcarbenkomplexe von Wanzlick und Öfele.

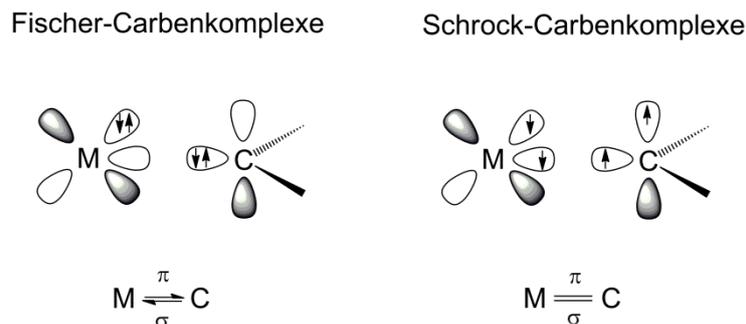
Dass Carbene in der Koordinationssphäre von Metallen zu stabilisieren und auf diese Weise zu isolieren sind, zeigte *Fischer* bereits vier Jahre zuvor, als er den ersten Übergangsmetallcarbenkomplex **1** vorstellte.<sup>[8]</sup> Die daraus entstandene Klasse der Fischer-Carbenkomplexe besitzt ein Zentralmetall niedriger Oxidationsstufe und ein stabilisierendes Heteroatom am Carbenzentrum. Sie zeichnen sich durch ein elektrophiles Reaktionsverhalten aus (**Abbildung 2**). Die Synthese des ersten Übergangsmetallcarbenkomplexes mit einem nucleophilen Charakter (**2**) gelang *Schrock* zehn Jahre später.<sup>[9]</sup> Schrock-Carbenkomplexe

sind wesentlich reaktiver, beinhalten ein Übergangsmetall in höherer Oxidationsstufe und Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome als Substituenten am Carbenkohlenstoff (**Abbildung 2**).



**Abbildung 2.** Erster Fischer- bzw. Schrock-Carbenkomplex.

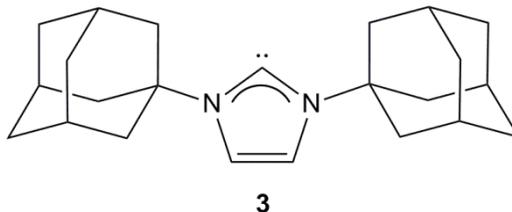
Neben der Reaktivität unterscheiden sich die beiden Klassen von Carbenkomplexen vor allem in der Elektronenkonfiguration am Kohlenstoffatom. Aufgrund induktiver und konjugativer Effekte der Liganden und Substituenten sowie der Gesamtladung des Carbenkomplexes, befindet sich das Carben entweder im Singulett-Zustand (Fischer-Carbenkomplex) oder im Triplett-Zustand (Schrock-Carbenkomplex) (**Abbildung 3**).<sup>[10]</sup>



**Abbildung 3.**  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Modell der Fischer-Carbenkomplexe bzw. kovalentes- $\sigma/\pi$ -Modell der Schrock-Carbenkomplexe.

Da im Fischer-Carbenkomplex die  $\sigma$ -Hinbindung betragsmäßig größer als die  $\pi$ -Rückbindung ist, resultiert insgesamt am Carbenkohlenstoffatom eine positive Partialladung und ein elektrophiles Reaktionsverhalten. Am Kohlenstoffatom im Schrock-Carbenkomplex hingegen liegt ein kovalentes  $\sigma/\pi$ -Modell vor. Hier ist die höhere Elektronegativität des Kohlenstoffs gegenüber dem Metall ausschlaggebend und Schrock-Carbenkomplexe weisen ein nucleophiles Carbenzentrum auf.<sup>[10]</sup> Derartige Übergangsmetallcarbenkomplexe werden unter anderem als Katalysatoren in Alken-Metathesen eingesetzt, wobei sich dabei die Metalle Mo, W, Re und Ru besonders bewährt haben. Sie stellen nach wie vor ein hochaktuelles Thema der metallorganischen Chemie dar.<sup>[11]</sup>

1991 gelang *Arduengo* schließlich der Durchbruch mit der Isolierung freier Carbene.<sup>[12]</sup> Durch Deprotonierung eines Di(1-adamantyl)-imidazoliumsalzes erhielt er das ungesättigte N-heterocyclische Carben (NHC) Di(1-adamantyl)imidazol-2-yliden (**3**) (**Abbildung 4**). Die Energie des mit zwei Elektronen besetzten  $sp^2$ -Hybridorbitals des Carbenkohlenstoffs, wird durch den  $-I$ -Effekt der elektronegativeren Stickstoffatome gesenkt. Zusätzlich können die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem unbesetzten  $p_z$ -Orbital des Carbenkohlenstoffs wechselwirken und es auf diese Weise stabilisieren.<sup>[10]</sup>



**Abbildung 4.** Erstes freies N-heterocyclisches Carben.

Die darauf folgende systematische Untersuchung dieser Verbindungsklasse sowie verwandter Systeme, ermöglichte in kurzer Zeit die Synthese einer Vielzahl freier Carbene, die sich in Ringgröße, Rückgrat oder auch Anzahl und Art der Heteroatome in  $\alpha$ -Position zum Carbenkohlenstoff unterscheiden.<sup>[3, 13-18]</sup> Dieser synthetische Zugang ermöglicht die Darstellung einer großen Anzahl an Übergangsmetallcarbenkomplexen durch einfache Komplexierung des freien Carbens an ein Übergangsmetallfragment. Seither haben sich diese Komplexe von Laborkuriositäten zu einem der bedeutendsten Teilgebiete der Organometallchemie entwickelt.<sup>[10]</sup>

Die schwereren Elemente der Gruppe 14 gehen mit Übergangsmetallen ebenfalls Verbindungen mit klassischen, elektronenpräzisen  $2c2e$ -Bindungen zwischen dem jeweiligen Element und einem Metallzentrum ein. Silylenkomplexe, die Analoga der Carbenkomplexe, sind zwar noch eher selten,<sup>[19]</sup> aber es ist eine beträchtliche Anzahl gut untersuchter Silylkomplexe bekannt.<sup>[20, 21]</sup> Entsprechende Germylen-, Stannylen- und Plumblylen-Metallkomplexe sind ebenfalls zahlreich in der Fachliteratur vertreten.<sup>[22]</sup>

## 1.2. Übergangsmetallkomplexe des Bors

Im Einklang mit den Schrägbeziehungen im Periodensystem zeigt das Silicium häufig ein sehr ähnliches chemisches Verhalten wie das Element Bor, wobei dem Bor dabei ein Valenzelektron weniger zur Verfügung steht. Hauptgruppenelemente mit weniger als vier Valenzelektronen zählen im Allgemeinen zu den Metallen, das Bor stellt dabei jedoch eine Ausnahme dar. Aufgrund seiner hohen Ionisierungsenergie und relativ großen Elektronegativität geht Bor bevorzugt kovalente Bindungen ein. Dafür stehen ihm vier Valenzorbitale und lediglich drei Valenzelektronen zur Verfügung. Die Chemie borhaltiger Verbindungen wird daher maßgeblich durch den Elektronenmangel des Bors geprägt, weshalb sie zur Ausbildung von Mehrzentrenbindungen neigen. Dies ist auch in Übergangsmetall–Bor-Verbindungen wie z.B. den Boriden und den Metallaboranen der Fall.<sup>[23]</sup> Boride sind seit einigen Jahrzehnten in verschiedensten Strukturtypen bekannt.<sup>[24]</sup> Die Konstitution variiert mit steigendem Boranteil in Verbindungen mit einem isolierten Boratom wie dem  $Y_2Co_{14}B$ ,<sup>[25]</sup> bis zu borreichen Verbindungen wie dem  $YB_{66}$ ,<sup>[26]</sup> welches ein dreidimensionales Netzwerk von verknüpften Borclustern aufweist. Auch Metallaborane<sup>[27]</sup> und Metallacarborane<sup>[28]</sup> weisen eine direkte Metall–Bor-Wechselwirkung auf. In keiner der Verbindungen handelt es sich jedoch um lokalisierte 2c2e-Bindungen.

Erst in den neunziger Jahren berichteten die Gruppen um *Baker* und *Marder*<sup>[29]</sup> sowie *Merola*<sup>[30]</sup> von Übergangsmetallkomplexen, in denen das Boratom über elektronenpräzise 2c2e-Bindungen an ein Metallatom koordiniert. Den Arbeitsgruppen gelang die vollständige Charakterisierung von Iridiumkomplexen mit metallgebundenen  $BR_2$ -Liganden. Damit legten sie den Grundstein für die bis heute andauernden intensiven Untersuchungen zu Übergangsmetallverbindungen des Bors. Die Zahl der synthetisierten Verbindungen hat sich seitdem nicht nur erheblich vergrößert, es wurden auch gänzlich neue Koordinationsmodi des Bors entdeckt. Die bisher bekannten Verbindungen lassen sich abhängig von der Koordinationszahl des Boratoms sowie der Anzahl der Metall–Borbindungen in Boran-, Boryl-, Borylen- und Boridokomplexe unterteilen (**Abbildung 5**).<sup>[31, 32]</sup>

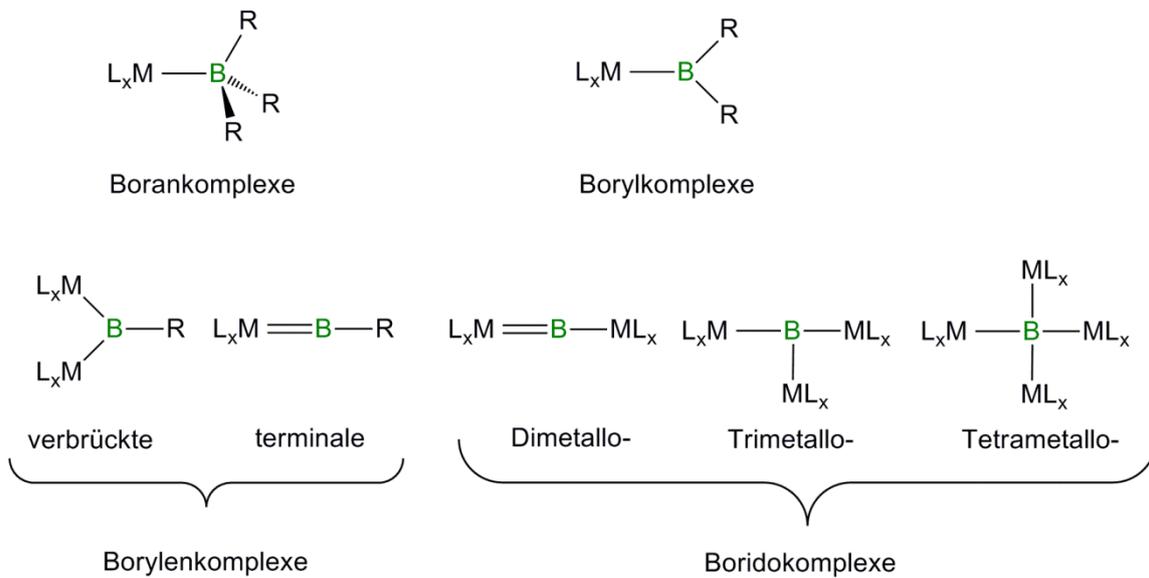


Abbildung 5. Boran-, Boryl-, Borylen- und Boridokomplexe.<sup>[32]</sup>

Borankomplexe können als Lewis-Säure-Base-Addukte zwischen dem Lewis-sauren Boran  $BR_3$  und dem Lewis-basischen Übergangsmetallfragment verstanden werden. Daraus resultiert ein vierfach koordiniertes Boratom.

In Borylkomplexen weist das Boratom eine Dreifachkoordination auf, die durch die Bindung eines  $BR_2$ -Fragments an ein Übergangsmetallfragment zustande kommt.

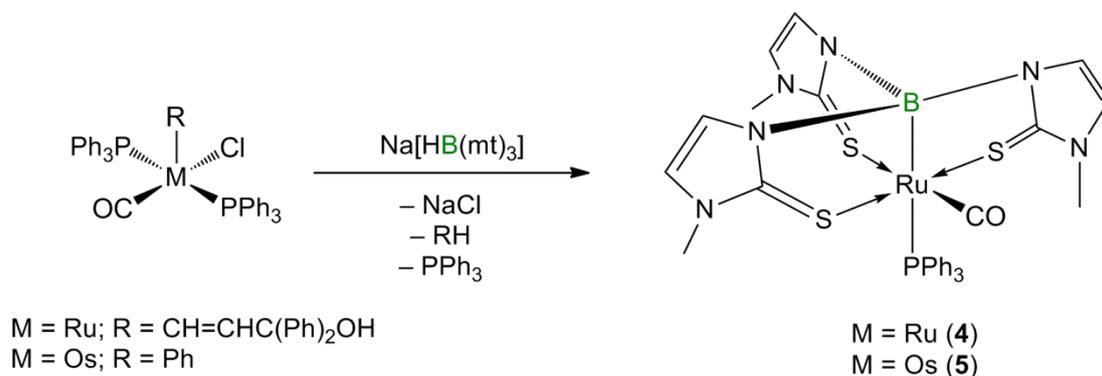
Trägt das zentrale Boratom nur noch einen Liganden, spricht man von Borylenkomplexen. Verbrückte Borylenkomplexe zeichnen sich durch die Koordination der  $BR$ -Einheit an zwei Metallfragmente aus, während in terminalen Borylenkomplexen der Borylenligand über eine formale  $B=M$ -Doppelbindung an nur ein Metallatom gebunden ist.

In Boridoverbindungen trägt das Boratom keinerlei Hauptgruppenelement-Substituenten, sondern ist an zwei, drei oder vier Metalle koordiniert.

### 1.2.1. Übergangsmetallborankomplexe

Schon 1966 wurde über den ersten Borankomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})_2(\text{BF}_3)]$  aus der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})_2]$  mit  $\text{BF}_3$  berichtet.<sup>[33]</sup> Dieses Ergebnis konnte in späteren Untersuchungen widerlegt werden. Anstelle des vermuteten Produkts wurde der ionische Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})_3][\text{BF}_4]$  erhalten.<sup>[34,35]</sup> Des Weiteren wurde der anionische Eisenborankomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BPh}_3)][\text{NEt}_4]$  vorgestellt, welcher bei der Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2][\text{NEt}_4]$  mit  $\text{BPh}_3$  in Diethylether entsteht. Die Charakterisierung erfolgte jedoch lediglich basierend auf NMR- und IR-spektroskopischen Daten.<sup>[36]</sup>

Der röntgenkristallographische Nachweis einer dativen  $\text{M}\rightarrow\text{B}$ -Bindung gelang *Hill* im Jahr 1999 mit der Isolierung des Ruthenaboratrans  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ru}\{\text{B}(\text{mt})_3\}(\text{CO})]$  (**4**) ( $\text{mt} = 2$ -Sulfanyl-1-methylimidazol). Durch Umsetzung von  $[\text{Ru}(\text{CH}=\text{CHC}(\text{Ph})_2\text{OH})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{Na}[\text{HB}(\text{mt})_3]$  konnte **4** unter Insertion des Metalls in die B–H-Bindung in guten Ausbeuten isoliert werden.<sup>[37]</sup> Einige Jahre später gelang auf gleichem Weg auch die Darstellung des Osmium-Analogons  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Os}\{\text{B}(\text{mt})_3\}(\text{CO})]$  (**5**) (**Schema 1**).<sup>[38]</sup>



**Schema 1.** Synthese der Metallaboratrane **4** und **5**.

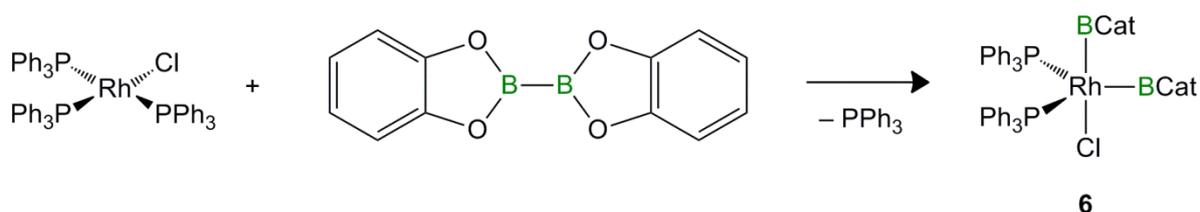
Die Verbindungsklasse der Boratrane konnte inzwischen auch auf Komplexe der Gruppen 9, 10 und 11 erweitert werden.<sup>[39-42]</sup>

### 1.2.2. Übergangsmetallborylkomplexe

Borylkomplexe stellen die bisher am intensivsten untersuchte Übergangsmetall–Bor-Klasse dar. Am häufigsten in der Literatur vertreten sind dabei die Catecholborylkomplexe. Daneben gibt es vergleichsweise wenige Vertreter mit Halogen-, Alkyl- oder Aryl-Resten am Borzentrum.<sup>[43]</sup> Der Catecholsubstituent hat sich als besonders geeignet zur Stabilisierung des Borzentrums erwiesen und es dadurch ermöglicht, Borylkomplexe und deren Anwendungsmöglichkeiten eingehend zu erforschen. Das besondere Interesse an Borylkomplexen ist vor allem auf ihre Schlüsselrolle in der metallkatalysierten Hydroborierung<sup>[44, 45]</sup> und Diborierung<sup>[46, 47]</sup> sowie auf ihre erfolgreiche Anwendung zur Funktionalisierung von gesättigten, organischen Verbindungen durch C–H-Aktivierung zurückzuführen.<sup>[48]</sup>

Eine Vielzahl der Catecholborylkomplexe lässt sich über die oxidative Addition der B–B-Bindung des  $B_2Cat_2$  (Cat = 1,2-O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) bzw. der B–H-Bindung des HBCat an ein niedervalentes Metallzentrum synthetisieren. Daneben ist auch die Salzeliminierungsreaktion zwischen einem anionischen Übergangsmetallkomplex und einem Halogenboran eine häufig erfolgreiche Synthesestrategie.<sup>[32]</sup>

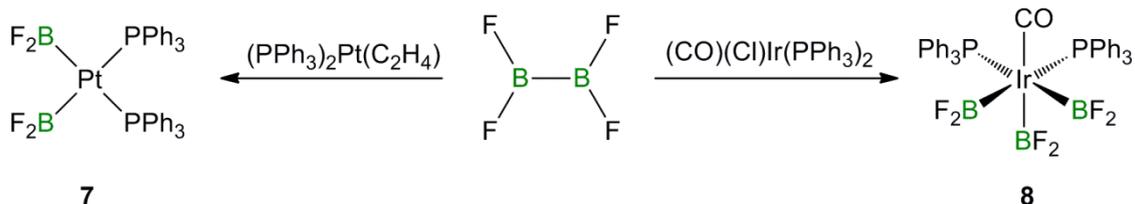
Die oxidative Addition einer B–X-Bindung (X = H, B, Cl, Sn) an ein niedervalentes Metallzentrum ist meist mit der Freisetzung eines neutralen Liganden, z. B. N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> oder PR<sub>3</sub>, verbunden. So reagiert der Wilkinson-Katalysator nach Zugabe von  $B_2Cat_2$  unter Abspaltung eines Triphenylphosphans zum Biscatecholoborylkomplex **6** (Schema 2).<sup>[49]</sup>



Schema 2. Darstellung des Biscatecholoborylkomplexes **6**.

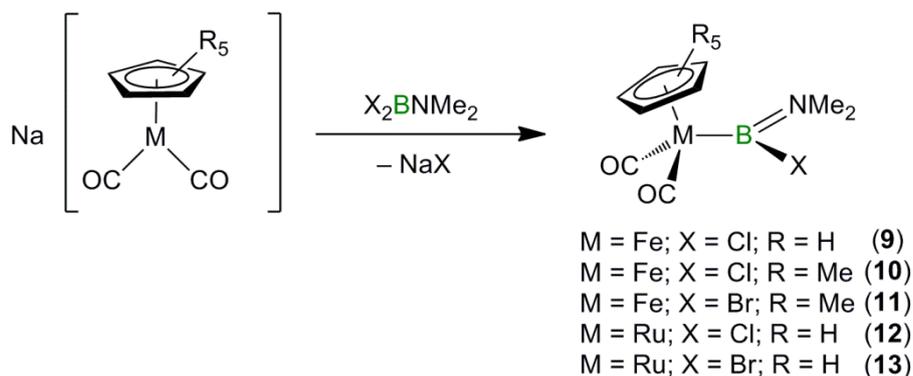
Auf gleiche Weise können die Difluorborylkomplexe *cis*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**7**)<sup>[50]</sup> und [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)(BF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (**8**)<sup>[51]</sup> durch Addition der B–B-Bindung des  $B_2F_4$ -Moleküls an Pt(0)- bzw. Ir(I)-Zentren dargestellt werden. Im Falle des Iridiums erfolgt anschließend eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese zwischen der Ir–Cl-Bindung und der B–B-Bindung eines weiteren

$B_2F_4$ -Moleküls. **7** und **8** gehören zu den wenigen strukturanalytisch bestätigten Vertretern der Dihalogenborylkomplexe (**Schema 3**).



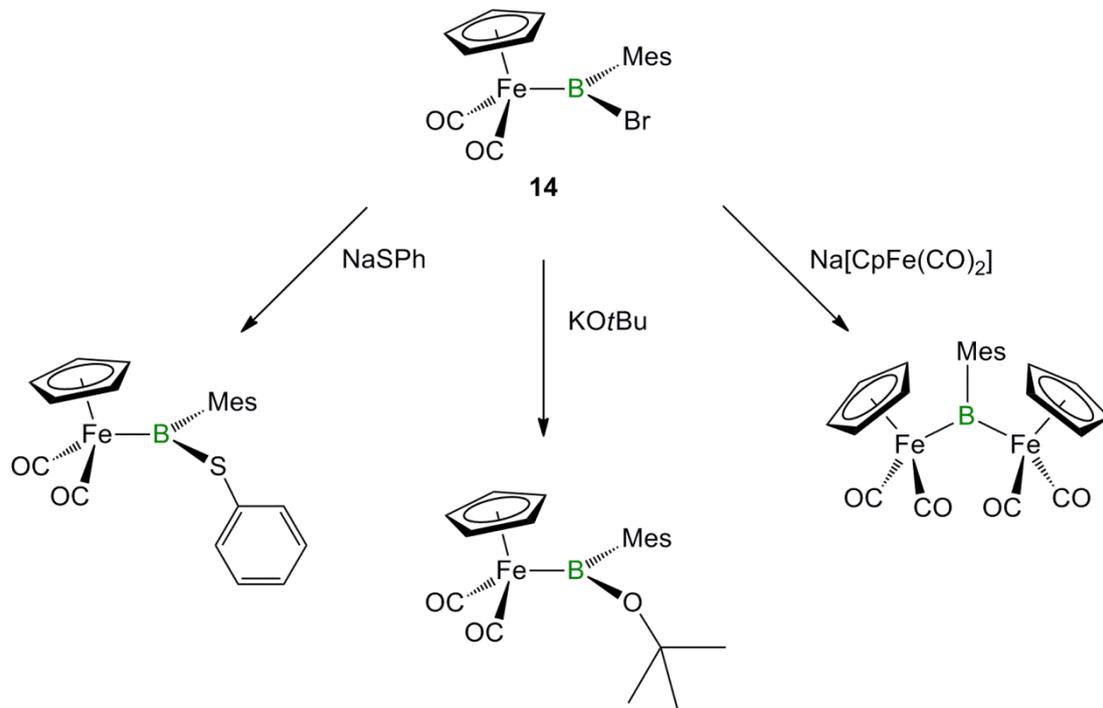
**Schema 3.** Synthese der Difluorborylkomplexe **7** und **8**.

Besonders für Bor–Halogenkomplexe bietet sich neben der oxidativen Addition auch die Salzeliminierungsreaktion als Synthesemethode an. Diese hat sich besonders für Metalle der Gruppen 5–8 bewährt. Durch Reaktion verschiedener Cyclopentadienyl-Metallate des Eisens bzw. des Rutheniums mit Aminodihalogenboranen konnte eine Vielzahl an entsprechenden Aminohalogenborylkomplexen synthetisiert werden (**Schema 4**).<sup>[52, 53]</sup>



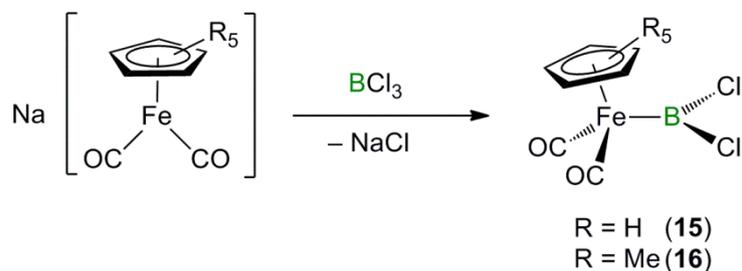
**Schema 4.** Darstellung der Aminohalogenborylkomplexe **9–13**.

Aufgrund der starken  $\pi$ -Donation der Dimethylaminogruppe ist bei den Verbindungen **9–13** keine nucleophile Substitutionsreaktion am Boratom möglich. In Arylhalogenborylkomplexen hingegen bewirkt die Mesitylgruppe zwar eine gewisse sterische Abschirmung, jedoch trägt sie deutlich weniger zur elektronischen Stabilisierung bei. Daher sind für  $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2FeB(Br)Mes]$  (**14**) zahlreiche nucleophile Substitutionsreaktionen unter anderem mit NaSPh, KOtBu<sup>[54]</sup> oder Na $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]$ <sup>[55]</sup> bekannt (**Schema 5**).



**Schema 5.** Substitutionsreaktionen von **14**.

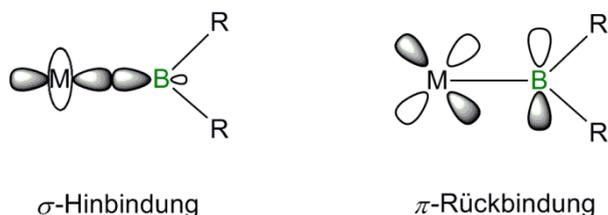
Ebenfalls durch eine Salzeliminierungsreaktion zwischen einem Eisenmetallat und Bortrichlorid lassen sich die beiden Dichlorborylkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$  (**15**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2]$  (**16**) darstellen (Schema 6).<sup>[56, 57]</sup>



**Schema 6.** Darstellung der Dichlorborylkomplexe **15** und **16**.

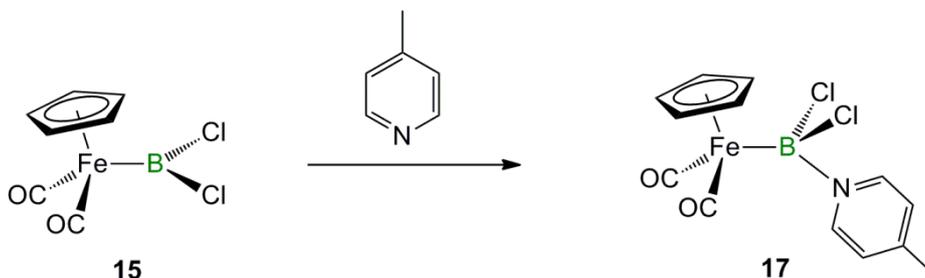
Die Fe–B-Bindung in **15** ist mit 194.2(3) pm eine der kürzesten, die für Eisenhalbsandwich-Borylkomplexe bekannt ist (vgl. Fe–B-Bindung in **10**: 202.7(5) pm).<sup>[52]</sup> Dies wurde in DFT-Rechnungen einer  $\pi$ -Rückbindung des Eisens in das freie p-Orbital des Bors zugeschrieben, welche im Falle von **10** durch den Aminosubstituenten nur bedingt möglich ist.<sup>[58]</sup> Allgemein lässt sich die Bindungssituation der Borylkomplexe als eine Zusammensetzung einer  $\sigma$ -Hinbindung des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratoms zum Metallzentrum und einer  $\pi$ -Rückbindung des Metalls in das freie p-Orbital des Borylliganden beschreiben. Dabei ist der  $\pi$ -Bindungsanteil jedoch schwach im Vergleich zur  $\sigma$ -Bindung und wird sowohl durch die Liganden am

Boratom, als auch das Metallzentrum beeinflusst. Späte Übergangsmetalle und Liganden die kaum  $\pi$ -Donoreigenschaften besitzen, sollten die Metall–Bor-Bindung also am effektivsten stabilisieren (**Abbildung 6**).<sup>[59, 60]</sup>



**Abbildung 6.**  $\sigma$ -Hinbindung und  $\pi$ -Rückbindung in Borylkomplexen.

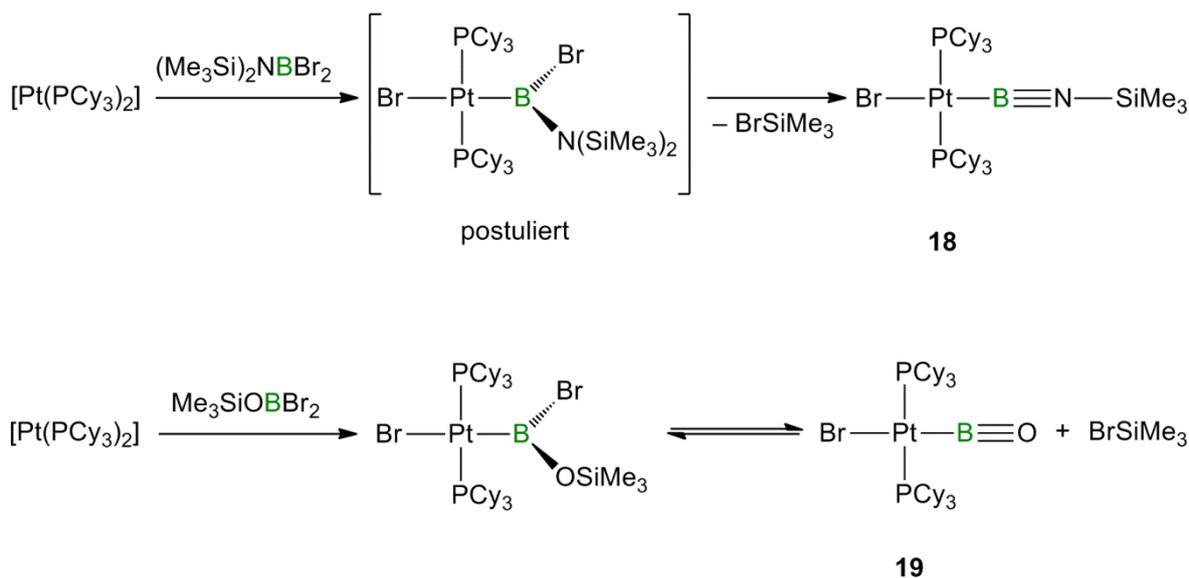
Setzt man **15** mit einer Base um, z. B. 4-Methylpyridin, gelangt man zum Basen-stabilisierten Dihalogenborylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeBCl}_2(\text{NC}_6\text{H}_7)]$  (**17**), der als erster seiner Art isoliert werden konnte (**Schema 7**).<sup>[57]</sup>



**Schema 7.** Darstellung des Basen-stabilisierten Borylkomplexes **17**.

Die Bildung des Basenaddukts geht mit einer deutlichen Hochfeldverschiebung des Signals im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einher. So zeigt das Spektrum des Edukts **15** ein Signal bei  $\delta = 90$  ppm, während das des Basenaddukts **17** ein scharfes Signal bei  $\delta = 19$  ppm zeigt.<sup>[57]</sup> Diese Verschiebung des Signals ist charakteristisch für eine Erhöhung der Koordinationszahl des Boratoms von 3 auf 4.

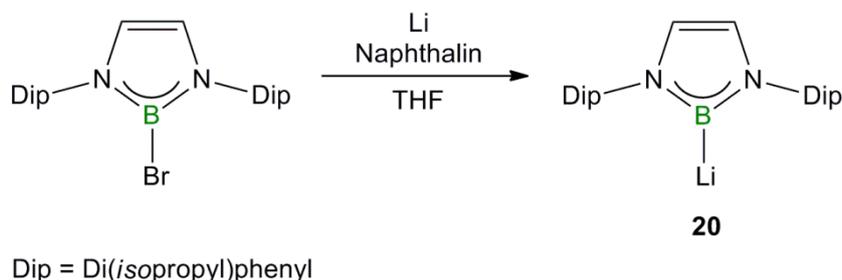
Bei der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBBR}_2$  konnte von *Braunschweig* entgegen der Erwartungen nicht das Produkt einer oxidativen Addition, sondern der Iminoborylkomplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\text{BN}(\text{SiMe}_3)]$  (**18**) isoliert werden.<sup>[61]</sup> Der zunächst erwartete Silylbromborylkomplex wurde von den Autoren als Zwischenstufe der Reaktion postuliert und konnte durch die Synthese des Oxoborylkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\text{BO}]$  (**19**) und die Isolierung dessen Vorstufe bestätigt werden (**Schema 8**).<sup>[62]</sup>



Schema 8. Synthesen von **18** und **19**.

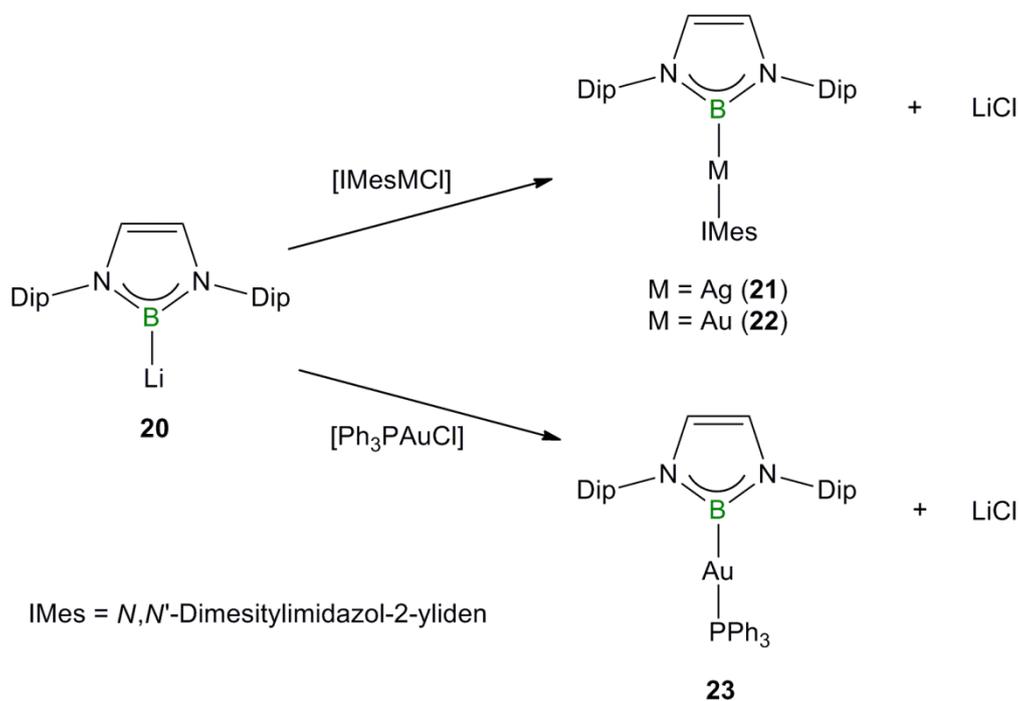
Der Platinkomplex **19** ist der erste isolierte Komplex, der ein stabiles  $\text{B}\equiv\text{O}$ -Fragment enthält. Die Autoren kamen aufgrund der sehr kurzen  $\text{B}-\text{O}$ -Bindungslänge von 112.6(4) pm und den Ergebnissen einer Dichtefunktionalstudie zu dem Schluss, dass die  $\text{B}-\text{O}$ -Bindung im Liganden am besten mit einer echten Dreifachbindung zu beschrieben ist.<sup>[62]</sup>

Die Darstellung der ersten Boryl-Lithiumverbindung  $[\text{C}_2\text{H}_2\text{Dip}_2\text{N}_2\text{B}]\text{Li}$  (**20**) gelang Yamashita und Nozaki durch Reduktion einer Bromvorstufe mit Lithium in Anwesenheit von Naphthalin (Schema 9).<sup>[63]</sup> Eine sofortige Dimerisierung des bei der Reduktion intermediär auftretenden Borylradikals wird durch die anspruchsvollen Substituenten am Stickstoff verhindert. Die Stickstoffatome selbst sind in direkter Nachbarschaft zum Boratom und tragen so durch eine  $\pi$ -Donation in das leere p-Orbital wesentlich zur Stabilität des Borylanions bei. Ebenso wie die isoelektronischen NHCs liegt **20** im Singulett-Grundzustand vor.<sup>[64, 65]</sup>



Schema 9. Synthese der Boryllithiumverbindung **20**.

Durch Umsetzung des Borylanions **20** mit Übergangsmetall-Halogenidkomplexen konnten die ersten Silber- und Goldborylkomplexe **21–23** dargestellt werden. Dabei greift das Borylanion nucleophil am Metallzentrum an und LiCl wird abgespalten (**Schema 10**).<sup>[63]</sup>

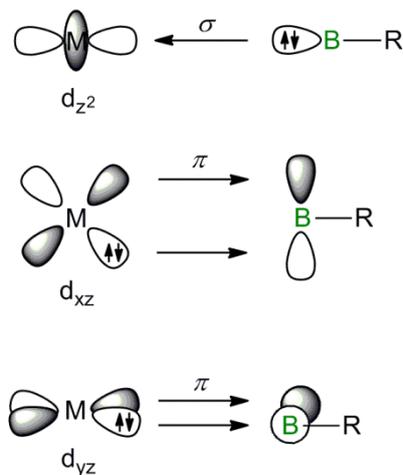


**Schema 10.** Synthese der Silber- und Goldborylkomplexe **21–23**.

Die erhaltenen Verbindungen **21–23** weisen eine lineare B–M–C/P Achse und eine 2c2e-Bor–Metallbindung auf. Die Syntheseroute stellt neben der oxidativen Addition und der Salzeliminierung einen neuen Zugang zu Übergangsmetallborylkomplexen dar.

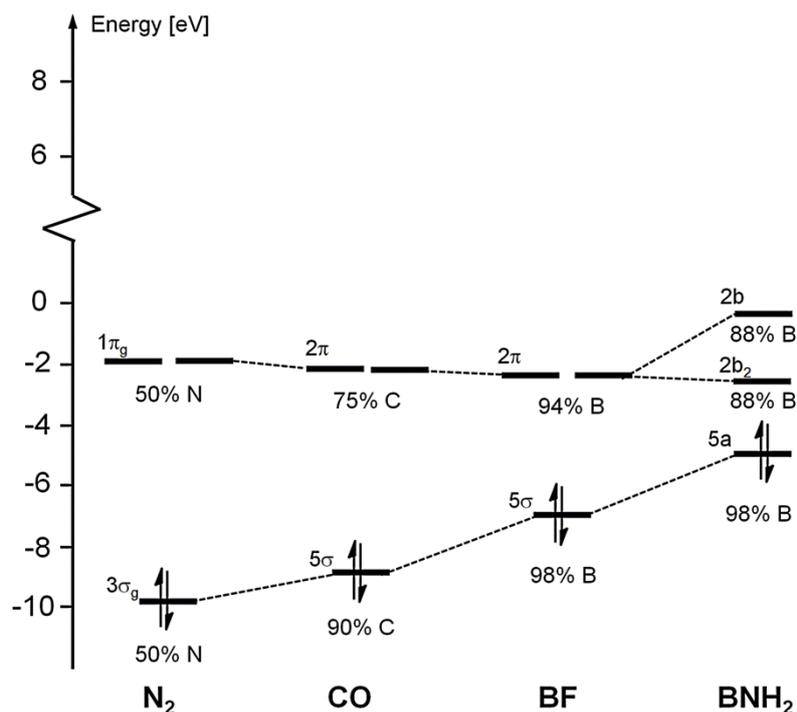
### 1.2.3. Übergangsmetallborylenkomplexe

Freie Borylene ( $\text{:BR}$ ) sind hochreaktive Verbindungen, die im Gegensatz zu ihren Kohlenstoff-Analoga, den Carbenen ( $\text{:CR}_2$ ), bis heute unter Standardbedingungen weder synthetisiert noch gehandhabt werden können. Jedoch ist es möglich, sie unter Inertgasatmosphäre und in der Koordinationssphäre von Metallen zu stabilisieren. Borylenliganden sind aufgrund ihrer Ähnlichkeit zum Carbonylliganden in der Komplexchemie von großem Interesse. Bereits vor der Synthese von Borylenkomplexen haben theoretische Arbeiten für diese Verbindungen thermodynamische Stabilität vorausgesagt. Dabei wurden die Grenzorbitalenergien von ( $\text{:BR}$ ) und isoelektronischer Liganden ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ) berechnet und miteinander verglichen. Alle drei Liganden besitzen ein freies Elektronenpaar ( $\sigma$ -HOMO,  $\text{sp}$ -Charakter), welches eine  $\sigma$ -Hinbindung mit dem leeren  $\text{d}_{z^2}$ -Orbital des Metallzentrums eingeht. Außerdem sind in jedem dieser Liganden zwei unterschiedliche  $\pi^*$ -LUMOs vorhanden, die durch  $\pi$ -Rückbindung Elektronendichte aus den besetzten  $\text{d}_{xz}$ - und  $\text{d}_{yz}$ -Metallorbitalen aufnehmen können (**Abbildung 7**).<sup>[66]</sup>



**Abbildung 7.** Bindungsverhältnisse in Borylenkomplexen.<sup>[66]</sup>

Es zeigte sich, dass Borylenliganden im Vergleich zu den isoelektronischen Liganden  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$  bei energetisch ähnlichen LUMOs wegen der abnehmenden Elektronegativität ( $\text{N} > \text{C} > \text{B}$ ) relativ hochliegende HOMOs aufweisen (**Abbildung 8**).



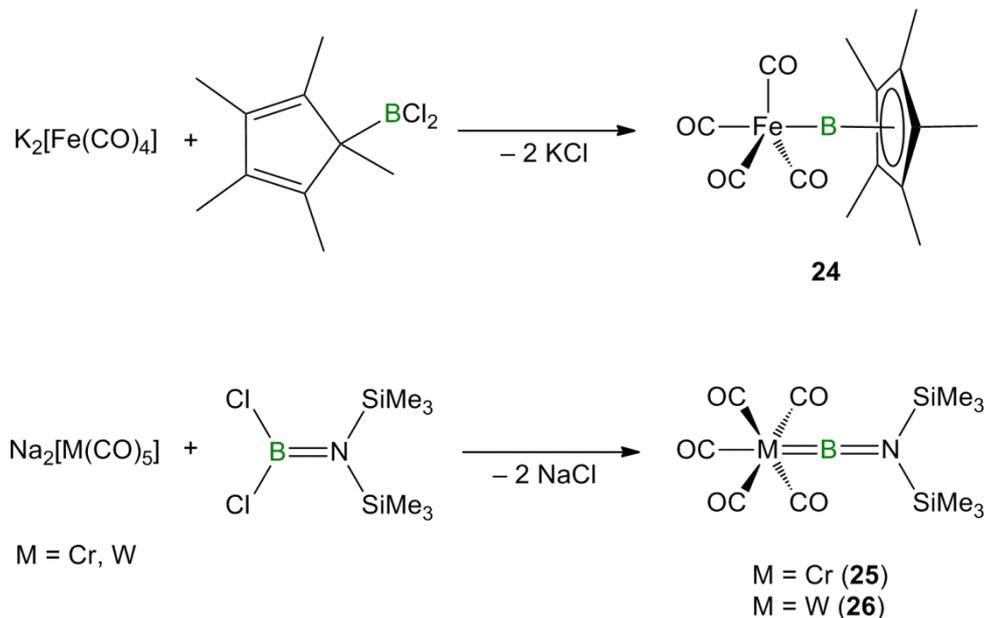
**Abbildung 8.** Valenzorbitalenergien (in eV) von N<sub>2</sub>, CO, BF und BNH<sub>2</sub>. Die Lokalisierung des jeweiligen MOs am elektropositiveren Bindungspartner ist in Prozent angegeben.<sup>[67]</sup>

Somit sollten Borylenliganden aufgrund des hochliegenden HOMOs sowie der hohen Lokalisierung der Elektronendichte am Boratom über bessere  $\sigma$ -Donoreigenschaften als Stickstoff oder Kohlenmonoxid verfügen. Die energetisch ähnliche Lage des LUMOs weist wiederum auf vergleichbare  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der verschiedenen Liganden hin. Der geringe HOMO-LUMO-Abstand des Borylenliganden (BF: 4.6 eV, CO: 7.0 eV, N<sub>2</sub>: 8.0 eV) führt allerdings zu einer kinetischen Labilität. Diese erfordert eine Abschirmung des reaktiven Borzentrums durch elektronisch stabilisierende oder sterisch anspruchsvolle Liganden.<sup>[67, 68]</sup>

### 1.2.3.1. Terminale Borylenkomplexe

Die wichtigste Darstellungsmethode für terminale Borylenkomplexe ist die zweifache Salzeliminierungsreaktion von Dihalogenboranen mit dianionischen Übergangsmetallaten. Auf diese Weise wurden 1998 sowohl von *Cowley* der erste terminale Eisenborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeB}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  (**24**),<sup>[69]</sup> als auch von *Braunschweig* die ersten terminalen Aminoborylenkomplexe  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (M = Cr (**25**); M = W (**26**))<sup>[70]</sup> synthetisiert

(**Schema 11**). Einige Jahre später konnte über die gleiche Syntheseroute der Molybdänaminoborylenkomplex  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  (**27**) dargestellt werden.<sup>[71]</sup>

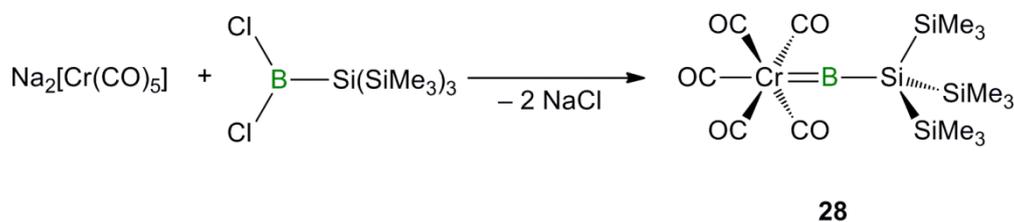


**Schema 11.** Synthese der ersten terminalen Borylenkomplexe **24–26** durch doppelte Salzeliminierung.

Die Aminoborylenkomplexe **25–27** zeigen aufgrund des sterisch anspruchsvollen und elektronendonierenden Aminosubstituenten eine unerwartet hohe Stabilität. Dieser ist in der Lage, das Boratom vor nucleophilen Angriffen zu schützen und dessen Elektronenmangel auszugleichen. Charakteristisch für die terminalen Borylenkomplexe sind die breiten  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 92$  (**25**),  $90$  (**27**) und  $87$  ppm (**26**), welche im Vergleich zu den Aminodihalogenboranen zu höheren Frequenzen verschoben sind. **25** und **26** konnten röntgenstrukturanalytisch untersucht werden und zeichnen sich beide durch eine nahezu lineare M–B–N-Einheit (**25**:  $177.4(4)^\circ$ ; **26**:  $177.9(5)^\circ$ ) sowie kurze B–N- (**25**:  $135.3(6)$  pm; **26**:  $133.8(8)$  pm) und M–B-Bindungslängen (**25**:  $199.6(6)$  pm; **26**:  $215.1(7)$  pm) aus.<sup>[70, 72]</sup>

Eine Ausnahme in Bezug auf die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten bildet **24**. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ist deutlich ins hohe Feld ( $\delta = -35$  ppm)<sup>[69]</sup> verschoben, in eine Region die typisch ist für hypervalente Borspezies. Auch die Bindungslänge der Fe–B-Bindung gleicht mit  $201.0(3)$  pm eher der von Eisenborylkomplexen.<sup>[66]</sup> Nachdem Rechnungen ergaben, dass die Fe–B-Bindung eher als Einfachbindung zu beschreiben ist, ist die Eingliederung als terminaler Borylenkomplex im Nachhinein fraglich und **24** vermutlich besser als *nido*-Pentacarbonylhexaboran einzuordnen.<sup>[66]</sup>

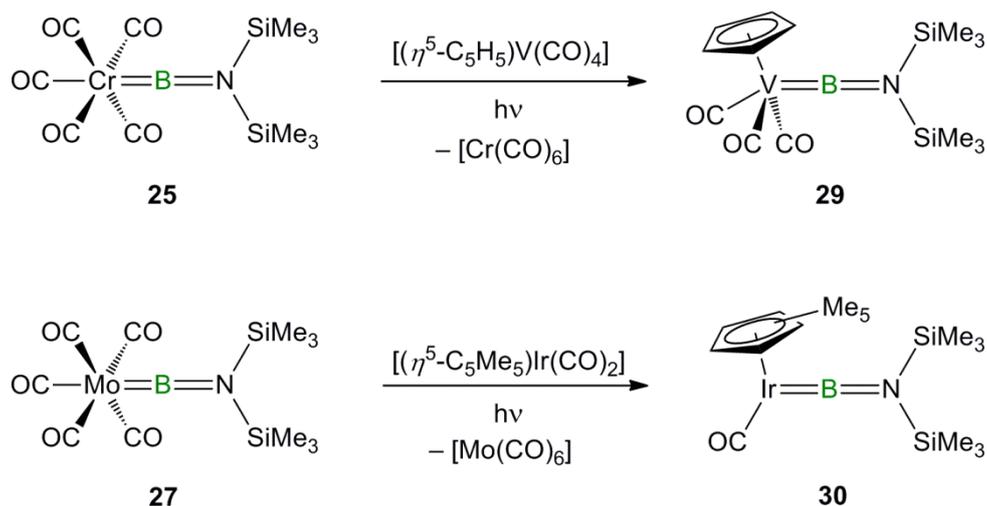
Ebenfalls durch Salzeliminierung aus  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  und dem sterisch anspruchsvollen Hypersilylboran  $\text{Cl}_2\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3$  konnte der Chromborylenkomplex  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3]$  (**28**) synthetisiert werden (**Schema 12**).<sup>[73]</sup>



**Schema 12.** Darstellung des elektronisch ungesättigten Borylenkomplexes **28**.

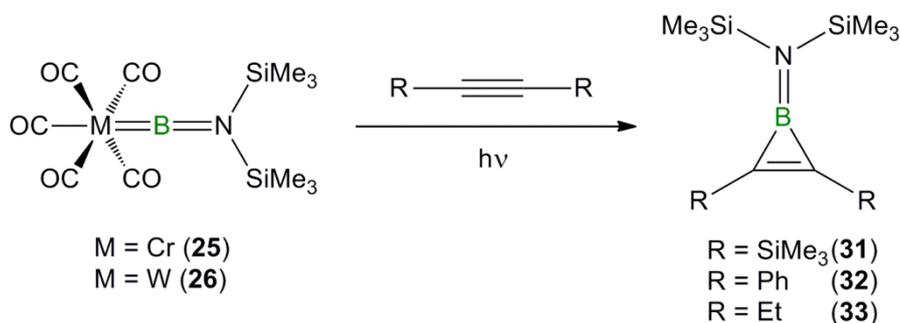
Während das Boratom im Chromborylenkomplex **25** vor allem elektronisch stabilisiert ist, besitzt es in **28** mangels eines  $\pi$ -Donorsubstituenten einen elektronisch ungesättigten Charakter und wird maßgeblich durch den sterisch sehr anspruchsvollen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Rest stabilisiert. Der Substituenteneinfluss und die dadurch neue Bindungssituation wird durch das zu sehr tiefem Feld verschobene  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ( $\delta = 204$  ppm) und die sehr kurze Cr–B-Bindung ( $187.8(10)$  pm)<sup>[73]</sup> deutlich (vgl. **25**:  $199.6(6)$  pm).<sup>[70]</sup>

Zwar sind die Gruppe 6-Aminoborylenkomplexe durch ihre  $\pi$ -Donorsubstituenten thermisch erstaunlich stabil, dennoch weisen sie eine bemerkenswerte Reaktivität auf. **25–27** haben sich als nützliche Borylenquelle erwiesen, da sie unter photolytischen und thermischen Bedingungen die Boryleneinheit von einem Metallzentrum auf ein anderes übertragen können. Dieser intermetallische Borylenttransfer dient gleichzeitig als neuer Zugangsweg zu weiteren Übergangsmetallborylenkomplexen. Auf diese Weise konnten u. a. der Vanadium-**29**<sup>[74]</sup> und der Iridiumborylenkomplex **30**<sup>[75]</sup> erhalten werden, die auf dem Weg der Salzeliminierung nicht zugänglich sind (**Schema 13**).



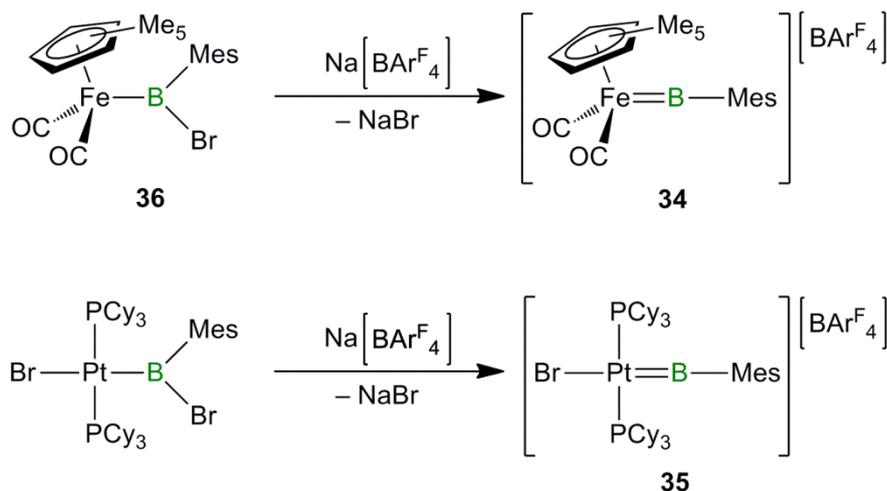
**Schema 13.** Darstellung von Borylenkomplexen der Gruppen 5 und 9 durch intermetallischen Borylenttransfer.

Es zeigte sich, dass die Boryleneinheit nicht nur auf andere Übergangsmetallkomplexe, sondern auch auf Hauptgruppenelemente übertragbar ist. Die photolytische Umsetzung der Aminoborylenkomplexe **25** und **26** mit verschiedenen Alkinen liefert die Borirene **31–33** (**Schema 14**).<sup>[76]</sup> Borirene sind isoelektronisch zum Cyclopropenylum-Kation und damit die kleinsten Boracyclen mit einer aromatischen  $2\pi$ -Elektronen-Stabilisierung.



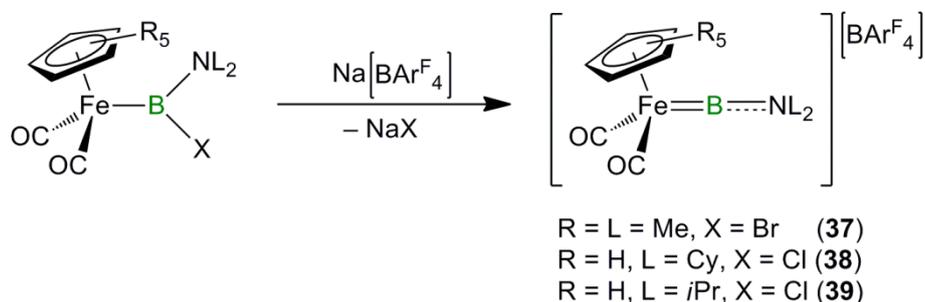
**Schema 14.** Darstellung der Borirene **31–33** via Borylenttransfer.

Als wertvolles Synthesewerkzeug zur Darstellung von kationischen Borylenkomplexen erwies sich eine Halogenidabstraktion aus asymmetrischen Halogenborylkomplexen mit Hilfe von  $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ . Auf diese Weise konnten unter anderem der Eisenborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{BMes}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**34**)<sup>[77]</sup> sowie der Platinborylenkomplex  $[\text{Br}(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}=\text{BMes}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**35**)<sup>[78]</sup> synthetisiert werden (**Schema 15**). Die Halogenidabstraktion geht mit einer deutlichen Tieffeldverschiebung des Signals im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum um 32 ppm einher (Eisenborylkomplex **36**:  $\delta = 113$  ppm,<sup>[79]</sup> **34**:  $\delta = 145$  ppm).



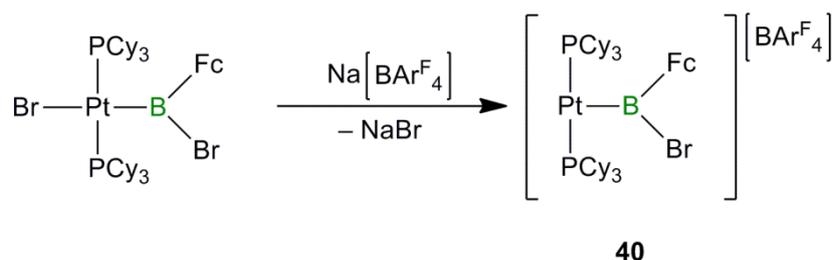
**Schema 15.** Synthese der kationischen Borylenkomplexe **34** und **35**.

Die Ausweitung der Eisenborylensynthese auf ähnliche Systeme mit anderen Cyclopentadienylliganden oder kleineren Arylresten gelingt hingegen nicht. Anscheinend ist eine beidseitige sterische Abschirmung des Boratoms für die Stabilität von **34** entscheidend. Jedoch können auf gleichem Weg die kationischen Aminoborylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BNL}_2)]\text{[BArF}_4\text{]}$  (**37**:  $\text{R} = \text{L} = \text{Me}$ ;<sup>[80]</sup> **38**:  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{L} = \text{Cy}$ ;<sup>[81]</sup> **39**:  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{L} = i\text{Pr}$ ) erhalten werden (**Schema 16**).<sup>[82]</sup>



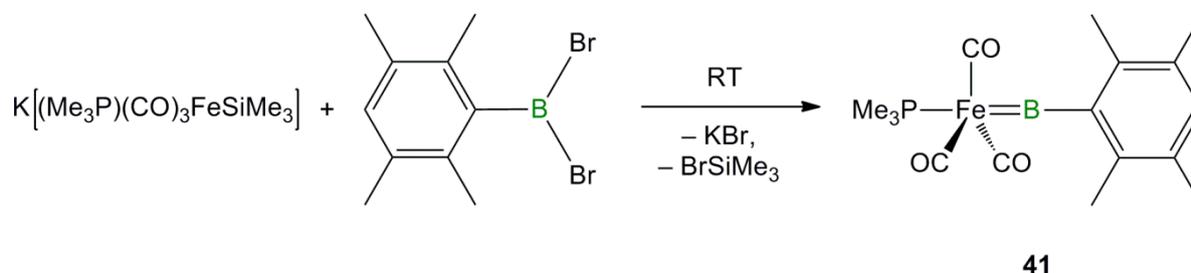
**Schema 16.** Synthese der kationischen Borylenkomplexe **37–39**.

Im Falle des Platinborylenkomplexes benötigt die Vorstufe für die erfolgreiche Synthese ebenfalls einen sterisch anspruchsvollen Liganden am Borzentrum. Ist dieser räumlich weniger fordernd als der hier gezeigte Mesitylsubstituent, wird das platingebundene Bromid des Borylkomplexes abstrahiert und es erfolgt die Bildung eines kationischen T-förmigen Platinborylkomplexes  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}]\text{[BArF}_4\text{]}$  (**40**) ( $\text{Fc} = \text{Ferrocenyl}$ ) (**Schema 17**).<sup>[83]</sup>



**Schema 17.** Synthese des kationischen Platinborylkomplexes **40**.

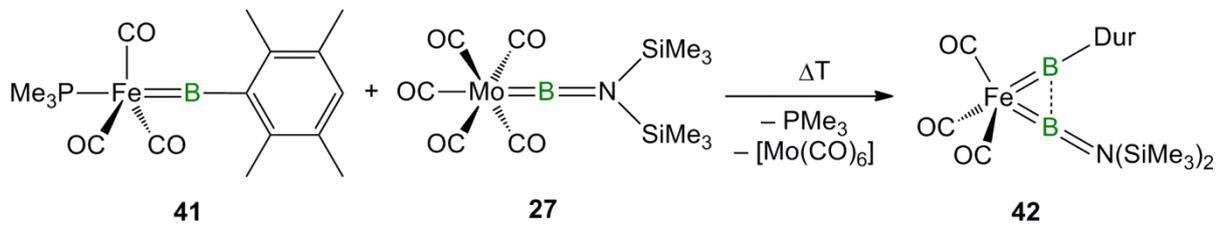
Die Synthese eines neutralen Eisenborylenkomplexes gelang *Braunschweig* im Jahr 2012. Hierbei wurde ein Dihalogenboran mit einem monoanionischen Eisenmetallat umgesetzt. Nach einfacher Salzeliminierung folgt eine Bromsilaneliminierung und *trans*-[(Me<sub>3</sub>P)(OC)<sub>3</sub>Fe=BDur] (**41**) kann mit einer Ausbeute von 60% isoliert werden (**Schema 18**).<sup>[84]</sup>



**Schema 18.** Darstellung des terminalen Eisenborylenkomplexes **41**.

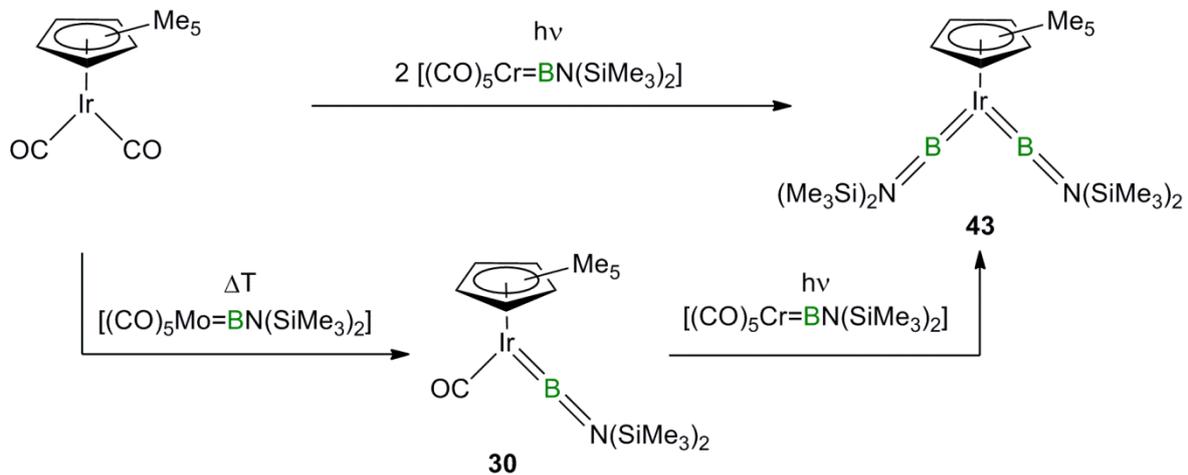
Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum konnte ein breites Signal bei  $\delta = 146$  ppm detektiert werden, welches dem des oben erwähnten kationischen Eisenborylenkomplexes [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(OC)<sub>2</sub>FeBMes][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (**34**) von *Aldridge* sehr ähnlich ist ( $\delta = 145$  ppm). Auch die Fe–B-Bindungslängen von 179.3(1) pm (**41**) und 179.2(8) pm (**34**) sind nahezu identisch.<sup>[77, 84]</sup>

Eine interessante Reaktivität zeigte der Komplex bei der Umsetzung mit dem Aminoborylenkomplex **27**. So konnte auf diese Weise der gemischte Eisenbisborylenkomplex [(OC)<sub>3</sub>Fe(BDur){BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**42**) durch intermetallischen Boryltransfer der Aminoboryleneinheit auf **41** synthetisiert werden (**Schema 19**). Auffällig hierbei ist, dass beide <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale ( $\delta = 78$  bzw. 129 ppm) im Vergleich zum jeweiligen Edukt um ca. 15 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind, was auf eine Wechselwirkung der beiden Boryleneinheiten schließen lässt.<sup>[85]</sup>



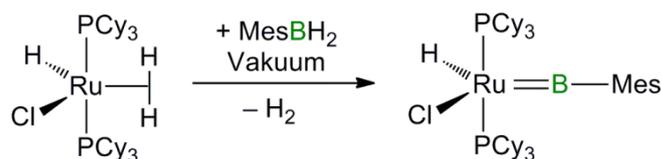
Schema 19. Darstellung des Eisenbisborylenkomplexes 42.

Der erste Bisborylenkomplex wurde jedoch bereits im Jahre 2010 in Form des Iridiumbisborylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (43) von Braunschweig und Mitarbeitern synthetisiert. Je nach Reaktionsführung können ein oder auch beide Carbonylliganden des Iridiumkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  durch Aminoboryleneinheiten ersetzt werden (Schema 20).<sup>[86]</sup>



Schema 20. Synthese des Iridiumbisborylenkomplexes 43.

Ein völlig neuer synthetischer Ansatz führte die Gruppe um Sabo-Etienne zum ersten carbonylfreien Borylenkomplex. Ausgehend von einem Rutheniumkomplex mit *side-on* koordiniertem  $\text{H}_2$ -Molekül kann durch Zugabe von  $\text{MesBH}_2$  und anschließender Wasserstoff-Eliminierung im Vakuum der terminale Rutheniumborylenkomplex  $[(\text{C}_y_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{H})\text{RuBMes}]$  (44) dargestellt werden (Schema 21). Besonders bemerkenswert ist hierbei die Reversibilität der Reaktion unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre.<sup>[87]</sup>



44

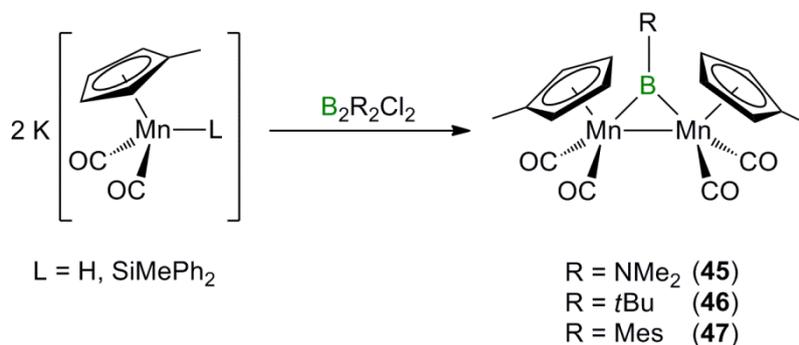
Schema 21. Darstellung des terminalen Rutheniumborylenkomplexes 44.

Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal konnte bei  $\delta = 106$  ppm detektiert werden. Der gemessene Ru–B-Abstand ist durch die kaum vorhandene elektronische Stabilisierung des Mesitylliganden mit 178.0(4) pm sehr kurz.

### 1.2.3.2. Verbrückte Borylenkomplexe

Verbrückte Borylenkomplexe sind infolge der Koordination des Boratoms an zwei stabilisierende Metallzentren und die daraus resultierende sterische Abschirmung im Allgemeinen stabiler als terminale Borylenkomplexe.

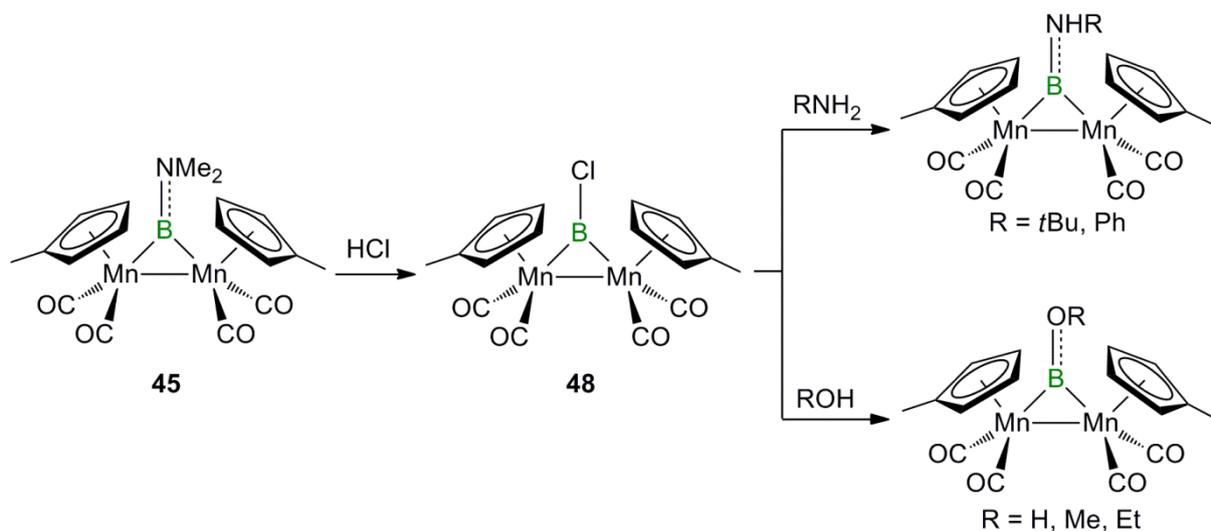
Die ersten strukturell charakterisierten verbrückten Übergangmetallborylenkomplexe konnten bereits vor den terminalen Borylenkomplexen synthetisiert werden. Dies gelang ebenfalls durch Salzeliminierungsreaktionen. Die Umsetzung von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$  mit einer Vielzahl von Diboranen(4) führt unter Spaltung der B–B-Bindung zu den verbrückten Borylenkomplexen 45–47 (Schema 22).<sup>[88, 89]</sup>



Schema 22. Synthese der verbrückten Manganborylenkomplexe 45–47.

Die Bindung des Borylenliganden an zwei Metallzentren führt zu einer starken Entschirmung, woraus  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale bei hohen Frequenzen (**45**:  $\delta = 103$  ppm, **46**:  $\delta = 170$  ppm) resultieren.

Durch die Dimethylaminogruppe ist **45** vergleichsweise stabil. Dies erschwert jedoch eine weitere Funktionalisierung am zentralen Boratom. Behandelt man **45** allerdings mit gasförmiger HCl, entsteht der Chlorborylenkomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BCl})]$  (**48**). Dieser ist dann durch den Chloridliganden funktionsfähig. Durch Umsetzung mit verschiedenen protischen Reagenzien, wie  $\text{H}_2\text{N}t\text{Bu}$ ,  $\text{H}_2\text{NPh}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , MeOH und EtOH und kann der Chloridligand am Boratom substituiert werden (**Schema 23**).<sup>[90]</sup>

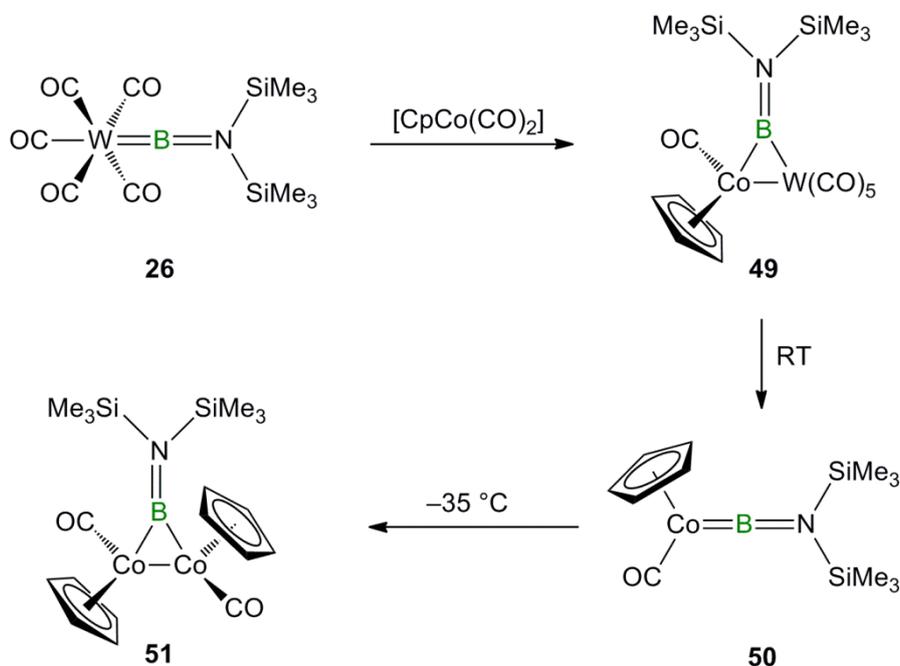


**Schema 23.** Synthese und Reaktivität des Chlorborylenkomplexes **48**.

Einige Jahre später gelang die Synthese der verbrückten Borylenkomplexe von Gruppe 8 Metallen  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{M}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BNMe}_2)]$  (M = Fe, Ru) aus  $\text{X}_2\text{BNMe}_2$  (X = Cl, Br) und den entsprechenden Metallaten, sodass auf die Verwendung des sehr reaktiven Diborans(4) verzichtet werden konnte.<sup>[53]</sup>

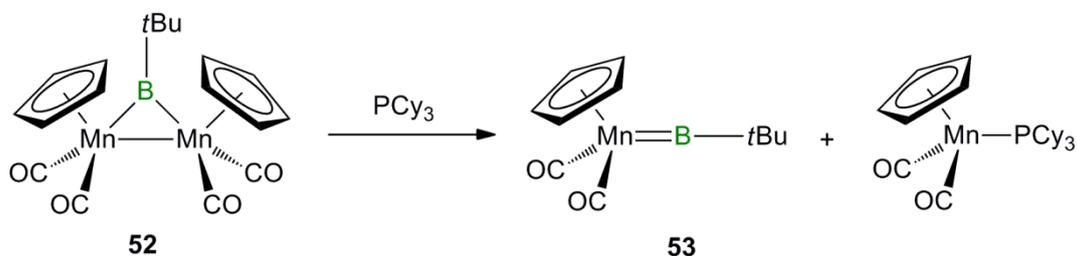
Auch verbrückte Borylenkomplexe lassen sich durch Borylentferreaktionen darstellen. So ist es möglich, die Boryleneinheit des Aminoborylenkomplexes  $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**26**) unter photolytischen Bedingungen auf den Cobalthalbsandwichkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  zu übertragen. Hierbei findet die Übertragung jedoch nicht in einem Schritt statt, sondern es entsteht zunächst der heterodinukleare, verbrückte Borylenkomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$  (**49**). Dieser wiederum spaltet nach 14 Stunden in THF ein Äquivalent  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  ab und lagert sich zum terminalen

Aminoborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**50**) um. Aber auch **50** ist in Lösung nicht stabil und reagiert innerhalb eines Monats in einer nicht-stöchiometrischen Reaktion zu dem homodinuklearen, verbrückten Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Co}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**51**) (Schema 24).<sup>[91]</sup>



Schema 24. Synthese der Cobaltborylenkomplexe **49–51** durch intermetallischen Borylenttransfer.

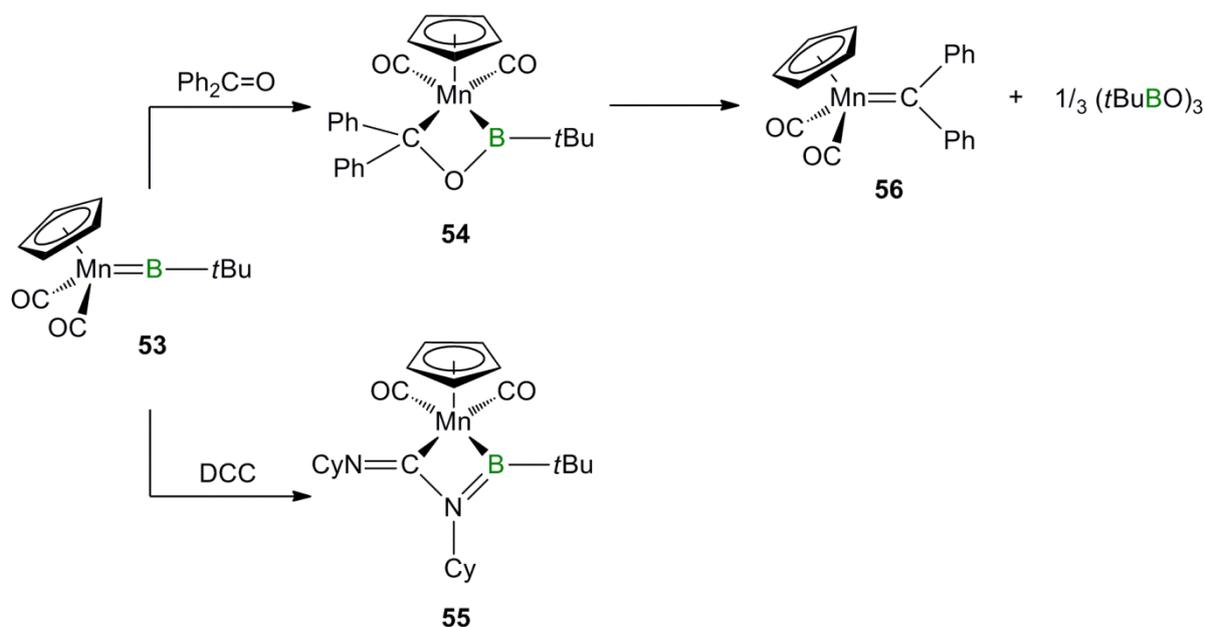
Durch Zugabe eines Phosphans zum verbrückten Manganborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-}t\text{Bu})$  (**52**), der sich auf dieselbe Weise darstellen lässt wie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-}t\text{Bu})$  (**46**),<sup>[88]</sup> wird bei dem Borylenkomplex unter thermischen Bedingungen eine Spaltung induziert und es bildet sich der erste bekannte terminale Alkylborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}t\text{Bu}]$  (**53**). Als zweites Produkt entsteht bei dieser Reaktion  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnPCy}_3]$  (Schema 25).<sup>[92]</sup>



Schema 25. Synthese des terminalen Alkylborylenkomplexes **53**.

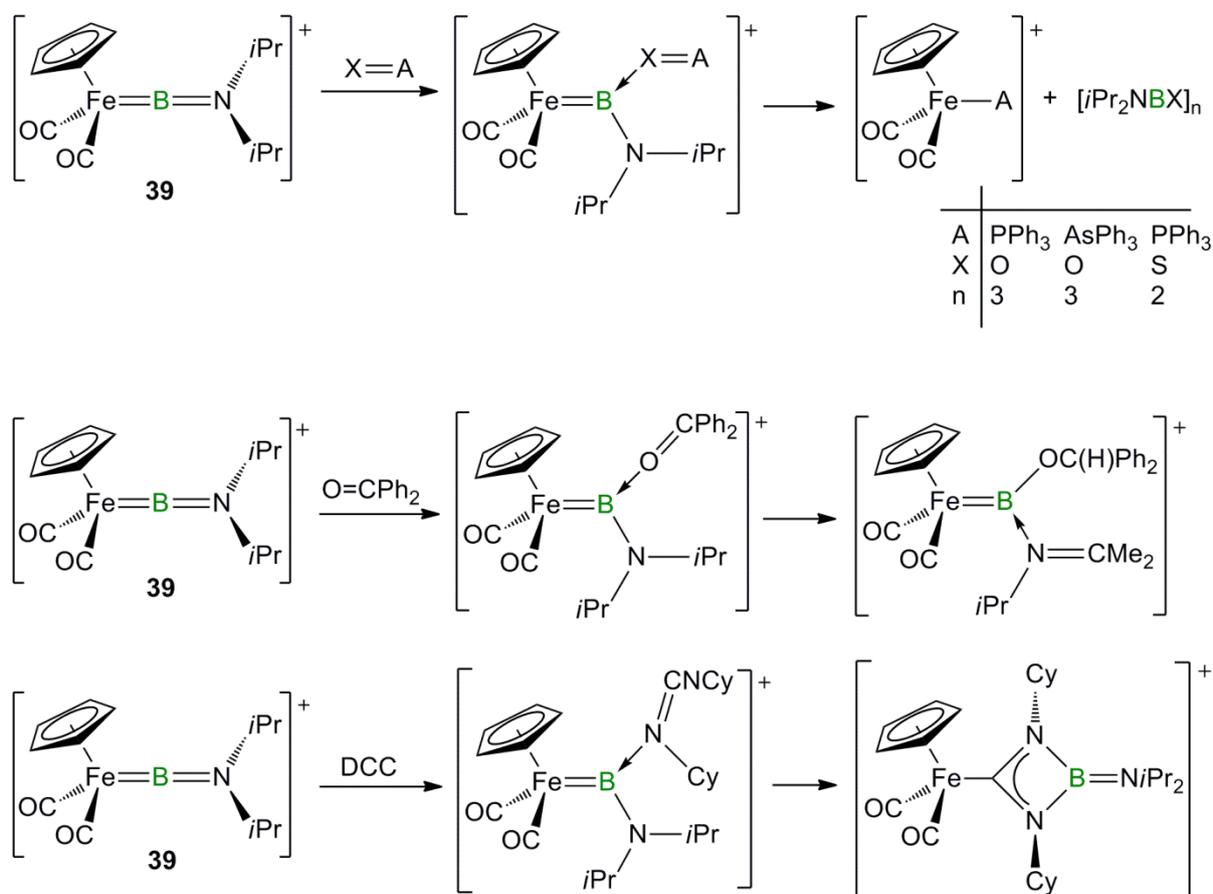
Verbindung **53** zeigt in Lösung ein breites  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 144$  ppm, welches im gleichen Bereich liegt wie die Signale der beiden terminalen Eisenborylenkomplexe **34** und **40**. DFT-Rechnungen zeigen, dass die Mn–B-Bindung eine starke Metall–Bor- $\pi$ -Rückbindung mit einem ausgeprägten Mehrfachbindungscharakter besitzt.<sup>[92]</sup> Dieses kann durch den sehr kurzen Mn–B-Abstand von nur 180.9(9) pm auch experimentell bestätigt werden. **53** ist trotz fehlender  $\pi$ -Stabilisierung durch den borgebundenen Alkylsubstituenten thermisch stabil und zeigt eine interessante Folgechemie mit polaren Substraten.

Die Umsetzung von **53** mit einer äquimolaren Menge Benzophenon bzw. Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) führt sofort zu den cyclischen Produkten  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\kappa^2\text{-B,C-B}(t\text{Bu})\text{OCPh}_2\}]$  (**54**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\kappa^2\text{-C,B-C}(\text{NCy})\text{N}(\text{Cy})\text{B}(t\text{Bu})\}]$  (**55**), welche isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten. Beide Verbindungen weisen deutlich hochfeldverschobene Signale bei  $\delta = 72$  bzw. 62 ppm im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf. Die cyclischen Verbindungen besitzen als gemeinsames Strukturmerkmal einen planaren Mn–B–E–C-Vierring (E = O, N). Die deutlich aufgeweiteten Mangan–Bor–Abstände (**54**: 212.7 (2) pm; **55**: 218.5(5) pm) ähneln denen von Manganborylkomplexen<sup>[93, 94]</sup> und sind sowohl auf die erhöhte Koordinationszahl am Boratom, als auch auf den deutlich geringeren Mn–B-Bindungscharakter zurückzuführen. Innerhalb von 6 h unterliegt **54** einer Cycloreversion und durch Bildung des Mangancarbonkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{CPh}_2]$  (**56**) sowie Boroxin  $(t\text{BuBO})_3$  wird eine Metathesereaktion abgeschlossen (Schema 26). Im Gegensatz dazu ist Verbindung **55** bei Raumtemperatur stabil.<sup>[95]</sup>



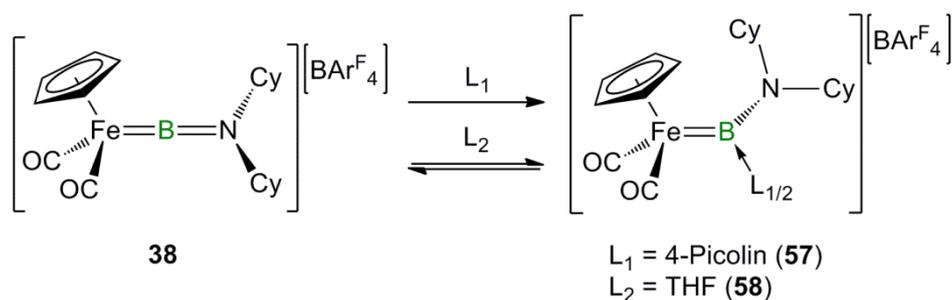
**Schema 26.** Umsetzungen des terminalen Manganborylenkomplexes **53** mit verschiedenen polaren Substraten.

Eine ähnliche Reaktivität ist schon von dem kationischen Eisenborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}(\text{NiPr}_2)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (**39**) bekannt. Der Komplex reagiert ebenfalls mit polaren Substraten  $\text{XEPh}_3$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{E} = \text{P}; \text{X} = \text{O}, \text{E} = \text{As};$ <sup>[82]</sup>  $\text{X} = \text{S}, \text{E} = \text{P}$ ), Benzophenon<sup>[96]</sup> und DCC.<sup>[97]</sup> Der Mechanismus verläuft jedoch nicht über eine [2+2]-Cycloaddition, sondern schrittweise zunächst über einen Angriff der Lewis-Base auf das kationische Borzentrum, was zu den Addukten  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}(\text{NiPr}_2)(\text{L})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  ( $\text{L} = \text{OPPh}_3, \text{OAsPh}_3, \text{SPh}_3, \text{OCPh}_2, \text{DCC}$ ) führt. Darüber hinaus konnten im Falle von  $\text{XEPh}_3$  unter Spaltung der  $\text{Fe}=\text{B}$ -Bindung die Produkte einer formalen Metathese beobachtet werden. Bei Benzophenon reagiert das Intermediat in einer Meerwein-Ponndorf-Reaktion unter einem  $\beta$ -Hydrid-Transfer zu dem Imin-stabilisierten Alkoxyborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}(\text{OC}(\text{H})\text{Ph}_2)(\text{N}(\text{iPr})\text{CMe}_2)]$ . Im Falle von DCC kann eine nachfolgende Umlagerung des ursprünglich gebildeten Addukts beobachtet werden, wobei hier formal von einer Insertion des DCC in die  $\text{Fe}=\text{B}$ -Bindung auszugehen ist (**Schema 27**). Unter Verwendung von zwei Äquivalenten DCC gelingt die Insertion eines weiteren Moleküls DCC in die  $\text{B}=\text{N}$ -Bindung, so dass das Boratom letztlich vierfach koordiniert vorliegt.<sup>[97]</sup>



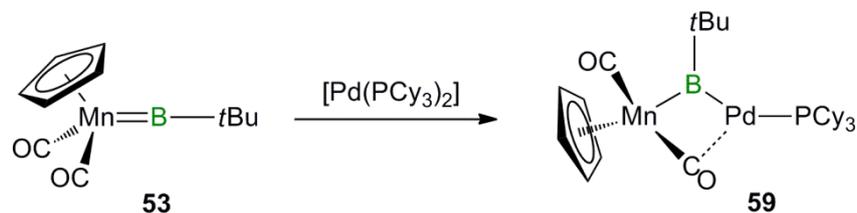
**Schema 27.** Umsetzungen des terminalen Eisenborylenkomplexes **39** mit verschiedenen polaren Substraten.

Die Untersuchung der Reaktivität von kationischen Eisenborylenkomplexen gegenüber verschiedenen C-, N- und O-Nucleophilen zeigte die Bildung von Basenaddukten. Beispielsweise reagiert  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}(\text{NCy}_2)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (**38**) mit 4-Picolin oder THF zu den entsprechenden Addukten  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}(\text{NCy}_2)(\text{NC}_6\text{H}_7)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (**57**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}(\text{NCy}_2)(\text{THF})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  (**58**) (Schema 28). Im Falle der schwächeren Base THF ist diese Addukt-Bildung im Vakuum sogar reversibel. Die Reaktion verursacht im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine deutliche Hochfeldverschiebung des Signals (**57**:  $\delta = 57$  ppm) im Vergleich zur Ausgangsverbindung ( $\delta = 93$  ppm).<sup>[81]</sup>



**Schema 28.** Synthese der kationischen, Basen-stabilisierten Eisenborylenkomplexe **57** und **58**.

Eine solche Reaktivität gegenüber Basen wurde für neutrale und demnach weniger elektrophile Borylene noch nicht beobachtet. Allerdings bilden sowohl die Gruppe 6-Aminoborylenkomplexe **25–27**, als auch **53** mit der niedervalenten Palladium(0)-Verbindung  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  verbrückte heterodinukleare Borylenkomplexe.<sup>[98]</sup>  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  wirkt hier also als Lewis-Base und bildet bei der Umsetzung mit **53** unter Abspaltung eines Phosphans die Zweikernverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mn}\{\mu\text{-CO}\}(\mu\text{-B}t\text{Bu})\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}]$  (**59**). Dadurch wird das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von  $\delta = 144$  ppm auf  $\delta = 151$  ppm verschoben (Schema 29).<sup>[92]</sup>

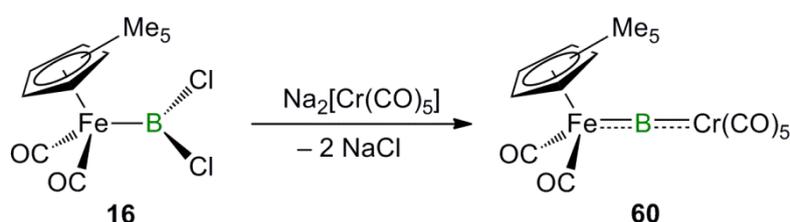


**Schema 29.** Darstellung des Metallbasen-stabilisierten Borylenkomplexes **59**.

Die relevanten Bindungswinkel im zentralen  $[\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-B}t\text{Bu})\text{Pd}]$ -Fragment ( $\text{Mn-C-O}$   $169.2(1)^\circ$ ,  $\text{Mn-B-}t\text{Bu}$   $146.1(1)^\circ$ ) zeigen, dass CO und  $Bt\text{Bu}$  in der Verbindung als halbverbrückende Liganden zu beschreiben sind.

### 1.2.4. Übergangsmetallboridokomplexe

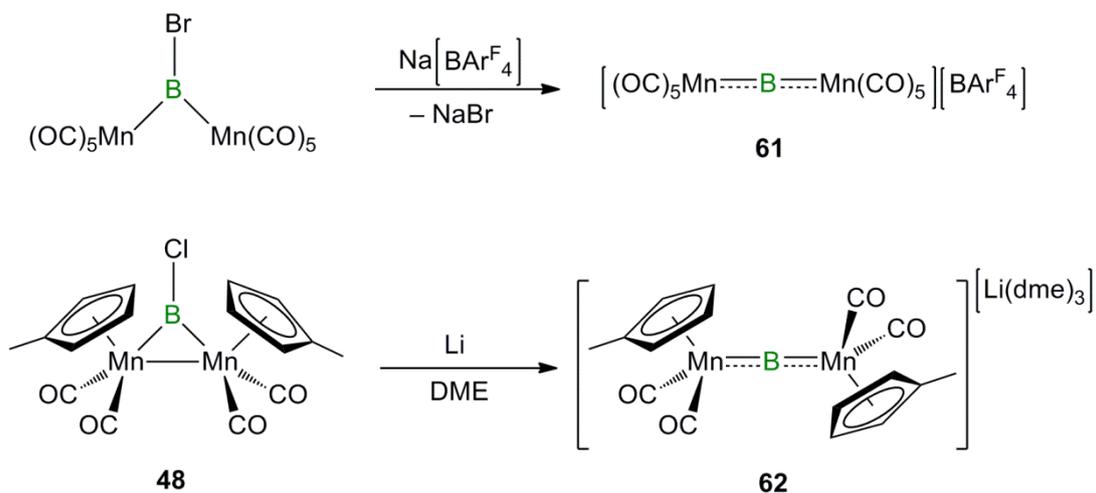
2005 zeigte *Braunschweig*, dass die Stabilisierung des Borylenfragments auch durch ein weiteres Übergangsmetallfragment möglich ist. Bei den sogenannten Übergangsmetallboridokomplexen trägt das Boratom außer den Metallen keine weiteren Substituenten.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}=\text{Cr}(\text{CO})_5]$  (**60**) wurde durch zweifache Salzeliminierung aus dem Dichlorborylkomplex **16** und dem anionischen Metallat  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  synthetisiert (**Schema 30**).<sup>[99]</sup>



**Schema 30.** Synthese des Boridokomplexes **60** durch doppelte Salzeliminierung.

Durch die starke Entschirmung des Boratoms, aufgrund der  $\sigma$ -Wechselwirkung mit beiden Metallen, zeigt der Komplex ein für diese Verbindungsklasse charakteristisches, zu sehr tiefem Feld verschobenes  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 205$  ppm. DFT-Rechnungen haben allerdings gezeigt, dass beide Bor–Metall-Bindungen  $\pi$ -Anteile besitzen und auf diese Weise zur Stabilisierung beitragen. Ebenfalls typisch ist die lineare M–B–M-Anordnung (Fe–B–Cr  $177.8(1)^\circ$ ) in der Festkörperstruktur.<sup>[99]</sup>

Auch bei den Übergangsmetallboridokomplexen ist die Halogenidabstraktion eine erfolgreiche Syntheseroute zur Darstellung eines kationischen Komplexes, wie z. B.  $[(\text{OC})_5\text{Mn}=\text{B}=\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**61**).<sup>[100]</sup> Durch Reduktion von **48** ist die Synthese des anionischen Boridokomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{B}=\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2][\text{Li}(\text{dme})_3]$  (**62**)<sup>[101]</sup> möglich (**Schema 31**).



**Schema 31.** Synthese eines kationischen (**61**) und eines anionischen (**62**) Boridokomplexes.

Auch hier sind die M–B–M-Achsen der beiden Komplexe annähernd linear (**61**: Mn–B–Mn  $180.0^\circ$ ; **62**: Mn–B–Mn  $176.1(9)^\circ$ ). Die Verbindungen weisen weit tieffeldverschobene  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Signale auf, wobei der kationische Komplex **61** ( $\delta = 225$  ppm) eine deutlichere Verschiebung als der anionische Komplex **62** ( $\delta = 195$  ppm) zeigt.<sup>[101]</sup>

## 2. Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war eine umfassende Untersuchung der Reaktivität des terminalen Alkylborylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  (**53**), um so das Verständnis der Substanzklasse der Borylenkomplexe zu erweitern.

Obwohl die Olefinmetathese im Mittelpunkt der Metatheseforschung steht, nimmt die Bedeutung von Metathesereaktionen, die statt Alkenen andere  $\pi$ -Elektronensysteme als Substrate nutzen, stetig zu. Bereits im Vorfeld dieser Arbeit gewonnene Erkenntnisse ließen das Potenzial von **53** in solchen Reaktionen erkennen.<sup>[102]</sup> Deshalb sollte im Rahmen dieser Untersuchungen die Reaktivität von **53** in Hinsicht auf Cycloadditionsreaktionen mit weiteren Mehrfachbindungssystemen genauer geprüft werden.

Zudem ist der Borylenttransfer inzwischen eine gängige Methode, um neue Borylenkomplexe oder auch Borirene zu synthetisieren. Jedoch war diese Reaktivität lange auf Gruppe 6 Aminoborylenkomplexe beschränkt. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es daher, die Fähigkeit von **53**, seinen Borylenliganden zu übertragen, zu untersuchen.

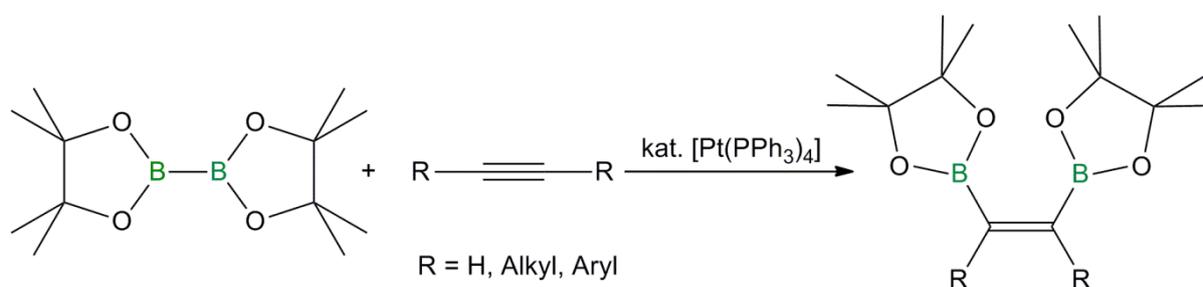
Des Weiteren ist von **53** lediglich ein Basenaddukt mit der Metallbase  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  bekannt, weshalb die Neigung, mit C-, N- und O-Nucleophilen Basenaddukte zu bilden, untersucht werden sollte.

Darüber hinaus ist das Interesse an Diboran(4)-Verbindungen in den letzten Jahren enorm gestiegen. Da  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  (**63**) als Edukt bei der Synthese von **53** eingesetzt wird, war es ebenfalls ein Teil dieser Arbeit, die Reaktivität von **63** gegenüber Lewis-Basen zu prüfen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. EXKURS: Lewis-Basenaddukte von Diboranen(4)

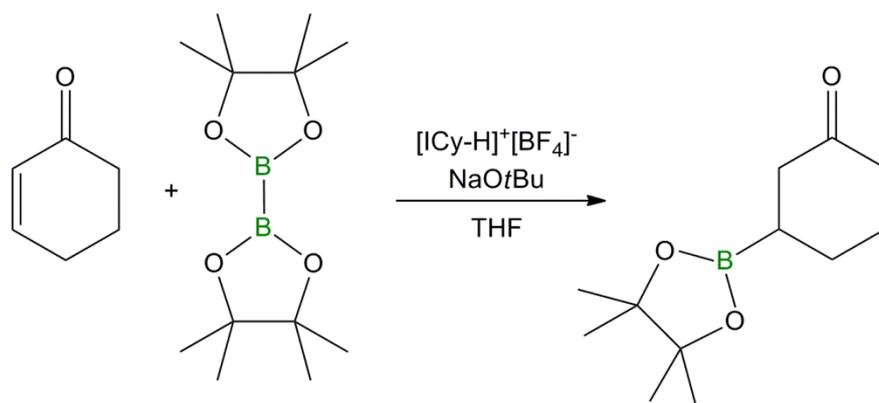
Neben der bereits seit langem bekannten metallkatalysierten Hydroborierung,<sup>[44, 45, 103]</sup> berichteten *Suzuki* und *Miyaura* im Jahr 1993 über die platinvermittelte Diborierung ungesättigter, organischer Substrate.<sup>[46]</sup> In dieser Syntheseroute wird meist  $B_2Pin_2$  (Pin = 1,2- $O_2C_2Me_4$ ) oder  $B_2Cat_2$  (Cat = 1,2- $C_6H_4O_2$ ) verwendet, um zwei reaktive Zentren zu generieren, welche eine weiterführende Funktionalisierung der Substanzen unter Bildung von Alkenen, Alkoholen oder Ketonen zulassen (**Schema 32**).<sup>[47, 104, 105]</sup>



**Schema 32.** Platinkatalysierte Diborierung von Alkinen.

Die Verwendung dieser diborierten Verbindungen ist von großer Bedeutung in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen, in denen das funktionalisierte Alken in einer Übergangsmetallvermittelten Reaktion mit einem Alkenyl-, Alkynyl- oder Arylhalogenid unter C–C-Bindungsknüpfung umgesetzt wird. Diboran(4)-Verbindungen spielen seitdem eine zentrale Rolle in vielen Katalysezyklen. Die metallkatalysierte Diborierung selbst entwickelte sich zu einer der wichtigsten Methoden für die Darstellung borhaltiger Verbindungen.<sup>[106-108]</sup>

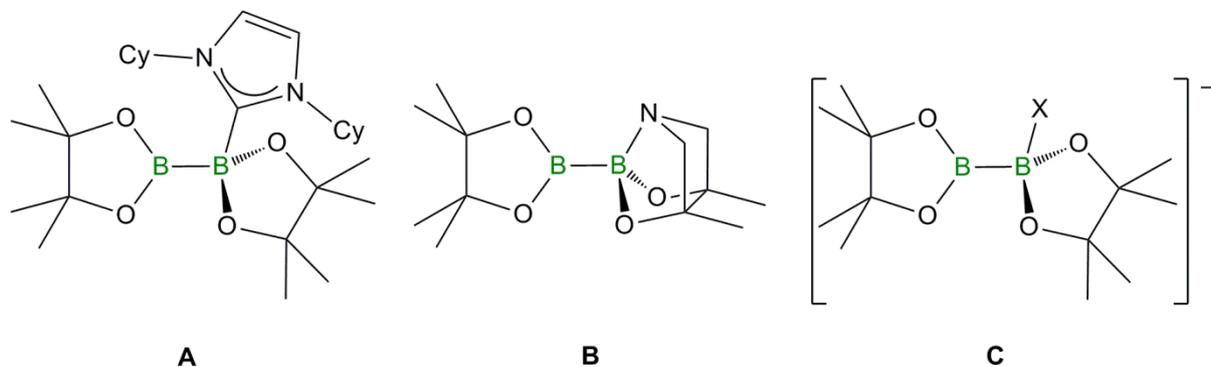
Neuere Forschungen konzentrieren sich auf die Entwicklung metallfreier Katalysatoren in Borierungsreaktionen. *Hoveyda* zeigte, dass das Lewis-Basenaddukt von  $B_2Pin_2$  und dem N-heterocyclischen Carben ICy (*N,N'*-Dicyclohexylimidazol-2-yliden) ein aktiver Katalysator bei der  $\beta$ -Borierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone ist (**Schema 33**).<sup>[109]</sup>



**Schema 33.** NHC-katalysierte  $\beta$ -Borierung von 2-Cyclohexen-1-on.

Dabei wurde die Addition des NHCs an das Diboran(4) postuliert, wodurch dieses in ein aktiviertes  $sp^2$ - $sp^3$ -konfiguriertes Diboran überführt wird. Durch die  $sp^2$ - $sp^3$ -Konfiguration wird die B–B-Bindung polarisiert und kann so mit einer ungesättigten Verbindung in Wechselwirkung treten.

Nach der erfolgreichen Diborierung folgte eine grundlegende Untersuchung solcher organischer Katalysatoren und die Entwicklung weiterer metallfreier katalytischer Systeme auf Grundlage neutraler (**A**, **B**) und anionischer (**C**)  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane (**Schema 34**).<sup>[110-115]</sup>

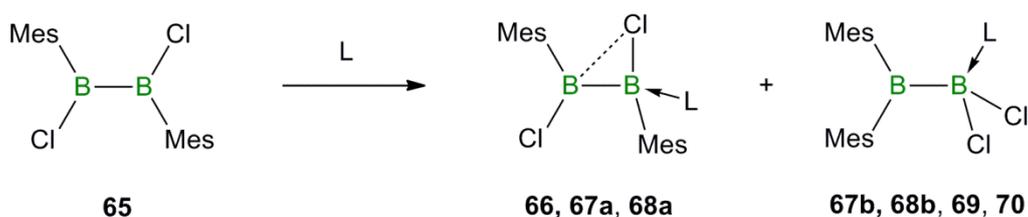


**Schema 34.** Beispiele bekannter  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane.

Trotzdem gelten Diborane(4), abgesehen von wenigen Ausnahmen,<sup>[105, 116, 117]</sup> nach wie vor als wenig erforscht. In Anbetracht der komplexen Einsatzmöglichkeiten ist es überraschend, dass bisher nur wenige dieser 1:1-Addukte aus Diboranen(4) und Lewis-Basen bekannt und vollständig charakterisiert sind.

*Braunschweig* berichtete u. a. über die vielfältige Reaktivität des 1,2-Dimesityl-1,2-dichlor-diborans ( $B_2Mes_2Cl_2$ , **65**) gegenüber Lewis-Basen.<sup>[118-120]</sup> So führt die Reaktion mit der

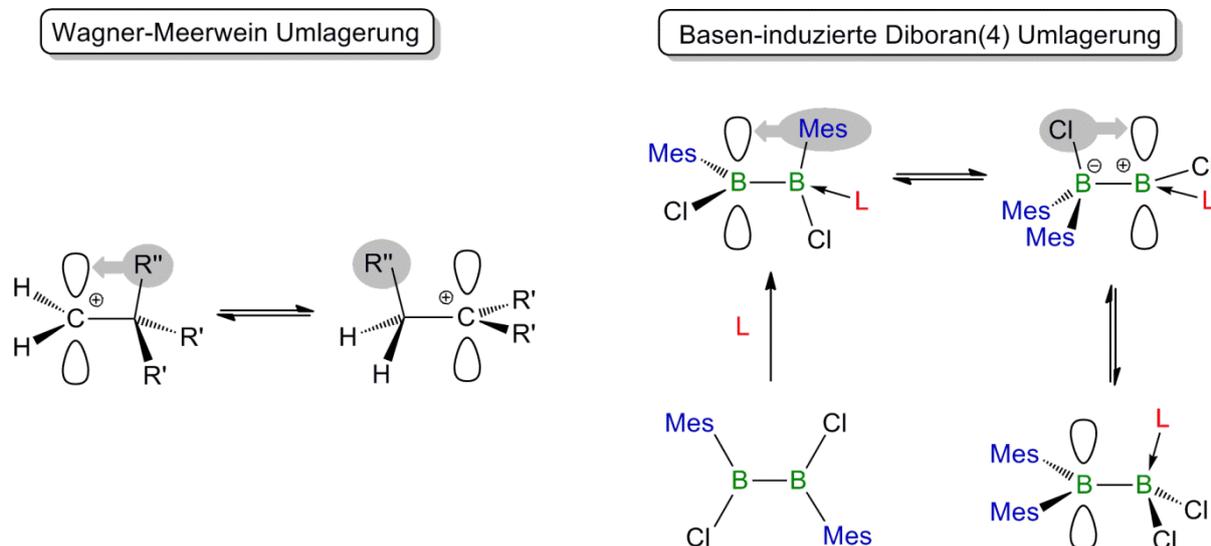
sterisch wenig anspruchsvollen Lewis-Base  $\text{PMe}_3$  selektiv zum Monoaddukt **66**. Die Molekülstruktur von **66** weist als besonderes Merkmal eine seltene B–Cl–B-Brücke auf, welche durch eine dative Cl→B-Wechselwirkung zum  $\text{sp}^2$ -Borzentrum zustande kommt. Unter Verwendung der etwas größeren Base  $\text{PEt}_3$  hingegen treten nicht trennbare Gemische des halogenverbrückten Adduktes **67a** und eines umgelagerten Adduktes **67b**, bei dem beide Chlorsubstituenten am  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Boratom und beide Mesitylsubstituenten am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratom gebunden sind, auf. Dabei überwiegt bei Verwendung des Lösungsmittels  $\text{C}_6\text{D}_6$  **67a** mit 93% deutlich gegenüber **67b** mit 7%. Auch bei Verwendung der räumlich anspruchsvollen Base  $\text{PMeCy}_2$  kann ein Gleichgewicht zwischen halogenverbrücktem und umgelagertem Addukt **68a** und **68b** beobachtet werden. In diesem Fall liegt allerdings ein umgekehrtes Isomerenverhältnis vor (in  $\text{C}_6\text{D}_6$  34% zu 66%).<sup>[118]</sup> Durch den Einsatz der sterisch noch anspruchsvolleren NHCs IDip (IDip = *N,N'*-Bis-di(*iso*-propyl)phenyl-imidazol-2-yliden) bzw. SIMes (SIMes = *N,N'*-Dimesitylimidazolidin) in der Reaktion mit **65** erhält man selektiv das umgelagerte Addukt **69** bzw. **70** als einziges Produkt (Schema 35).<sup>[120]</sup>



Schema 35. Synthese der  $\text{sp}^2$ – $\text{sp}^3$ -Diboranaddukte **66**–**70**.

Eine derartige 1,2-Arylverschiebung, wie sie in den umgelagerten Addukten **67b**, **68b**, **69** und **70** beobachtet wird, ist in der Diboranchemie äußerst ungewöhnlich. Die Umsetzungen zeigen, dass bei der Isomerenverteilung ein klarer Trend vorliegt und das umgelagerte Addukt umso stärker favorisiert wird, je sterisch anspruchsvoller die eingesetzte Lewis-Base ist. Der zunehmende räumliche Anspruch der Lewis-Base wirkt einer effektiven B–Cl-Wechselwirkung und damit der Stabilisierung der erwarteten Adduktstruktur entgegen. Dadurch wird der Umlagerungsprozess begünstigt. Der postulierte Mechanismus dieser Reaktion wurde mit einer Wagner-Meerwein Umlagerung verglichen.<sup>[120, 121]</sup> Bei dieser entsteht nach der Abspaltung einer Abgangsgruppe ein primäres Carbeniumion. Da dieses im Vergleich zu sekundären oder tertiären Carbeniumionen weniger stabil ist, wandert ein Substituent von einem  $\text{sp}^3$ -Atom zu einem benachbarten Atom mit einem freien p-Orbital.<sup>[122]</sup>

Bezogen auf die Basen-induzierte Diboran(4) Umlagerung müssen zwei 1,2-sigmatrope Shifts erfolgen – sowohl eine 1,2-Arylverschiebung, als auch eine 1,2-Halogenverschiebung – um das Umlagerungsprodukt zu erhalten (**Schema 36**).

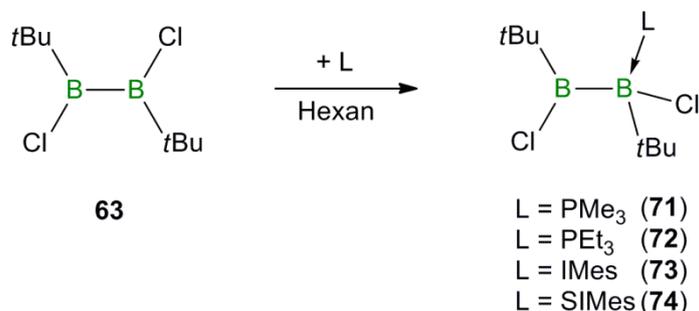


**Schema 36.** Vergleich der Wagner-Meerwein Umlagerung mit dem postulierten Mechanismus der Basen-induzierten Diboran(4) Umlagerung (L = PEt<sub>3</sub>, PMeCy<sub>2</sub>, SIMes, IDip).<sup>[120]</sup>

Eine ähnliche Umlagerung konnte bei der Reaktion von 1,2-Dichlor-1,2-Diaryldiboranen(4) (Ar = Mes, Dur) mit Lithiumfluorid beobachtet werden. Hierbei sind im Produkt B<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Ar<sub>2</sub> beide Fluoratome an ein Boratom sowie beide Arylreste an das zweite Boratom gebunden.<sup>[123, 124]</sup> Dies ist der einzig bekannte Fall einer solchen Umlagerung ohne Beteiligung einer Lewis-Base.

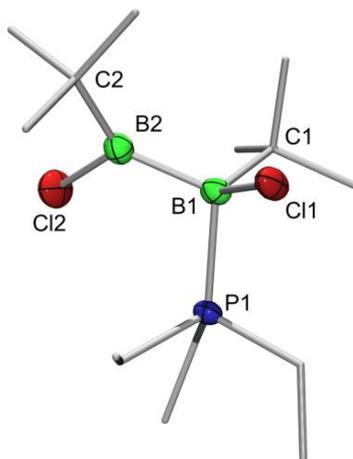
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde nun die Reaktivität des *tert*-Butylsubstituierten Diborans(4) ( $B_2tBu_2Cl_2$ , **63**) gegenüber Lewis-Basen untersucht. Dazu wurde **63** in Hexan gelöst und jeweils bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Überschuss an Lewis-Base ( $PMe_3$  (**71**),  $PEt_3$  (**72**), IMes (**73**) und SIMes (**74**)) umgesetzt.<sup>[120]</sup> Die Reaktionen verlaufen innerhalb von zwei Stunden nahezu quantitativ. Obwohl zur Reaktion zwei freie Lewis-acide  $p_z$ -Orbitale am Diboran(4) zur Verfügung stehen, reagiert selektiv nur eine Base mit dem Diboran(4). Dies wird durch zwei verschiedene Signale im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum deutlich. Im Vergleich zum Edukt (**63**:  $\delta = 85\text{ ppm}$ ) ist jeweils ein Signal in den charakteristischen Bereich vierfach-substituierter Boratome verschoben (**71**:  $\delta = -1.9\text{ ppm}$ , **72**:  $\delta = -1.2\text{ ppm}$ , **73**:  $\delta = -1.5\text{ ppm}$ , **74**:  $\delta = -1.3\text{ ppm}$ ), während das andere in leicht tieferem Feld als das Eduktsignal beobachtet werden kann (**71**:  $\delta = 95\text{ ppm}$ , **72**:  $\delta = 95\text{ ppm}$ , **73**:  $\delta = 94\text{ ppm}$ , **74**:  $\delta = 91\text{ ppm}$ ). Damit liegen diese Signale sogar in tieferem Feld als die der  $sp^2$ -hybridisierten Boratome der halogenverbrückten Addukte von **65** (ca.  $\delta = 81\text{ ppm}$ ). Die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signale der Addukte **71** und **72** sind verbreitert und liegen bei  $\delta = -13.2\text{ ppm}$  (**71**) bzw.  $\delta = 3.3\text{ ppm}$  (**72**). Sie konnten nach Aufarbeitung bei niedrigen Temperaturen ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) als kristalline Feststoffe in Ausbeuten von 62% (**71**) und 86% (**72**) isoliert werden. Bei Raumtemperatur liegen die Substanzen als viskose Öle vor. Die  $L \cdot B_2tBu_2Cl_2$ -Addukte der NHCs (**73**:  $L = \text{IMes}$ , **74**:  $L = \text{SIMes}$ ) fielen nach Aufarbeitung bei Raumtemperatur in Form weißer Feststoffe in Ausbeuten von 80% (**73**) bzw. 84% (**74**) an. Die Elementaranalysen stimmen in allen Fällen mit einer Zusammen-setzung des Typs  $L \cdot B_2tBu_2Cl_2$  überein.

Dies deutet darauf hin, dass die jeweilige Reaktion von **63** mit  $PMe_3$ ,  $PEt_3$ , IMes und SIMes zu den einfachen, unverbrückten Addukten **71–74** führt, unabhängig von Größe oder Art der eingesetzten Lewis-Base (**Schema 37**).



**Schema 37.** Synthese der  $sp^2$ - $sp^3$ -Diborane **71–74**.

Bestätigt wurde dies durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **72**. Geeignete Kristalle konnten durch langsames Eindampfen einer Hexan-Lösung der Verbindung bei  $-30\text{ °C}$  erhalten werden (**Abbildung 9**).



**Abbildung 9.** Molekülstruktur von **72**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die thermischen Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.<sup>[120]</sup>

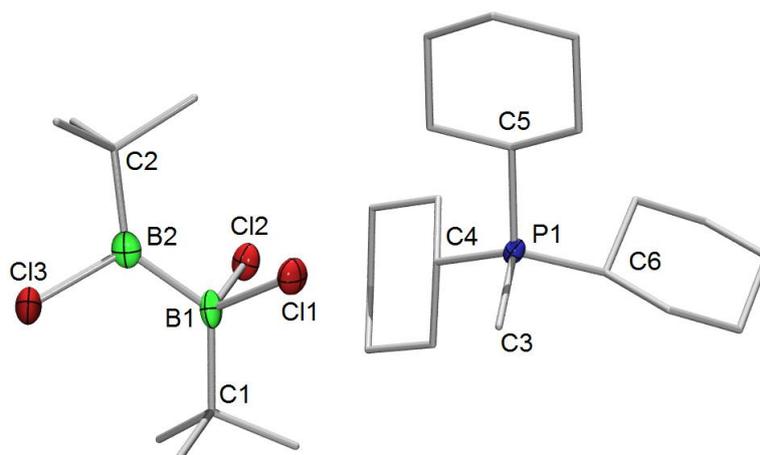
**72** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die B1–B2-Bindung ist mit 172.4(4) pm nur etwas länger als die in **67a** (171.5(3) pm). Der C11–B2-Abstand beträgt hier allerdings 300.6(4) pm, weshalb eine dative C11→B2-Bindung, das charakteristische Merkmal der Molekülstruktur von **67a** (244.3(2) pm), ausgeschlossen werden kann. Auch der B2–B1–Cl1-Winkel zeigt mit  $109.9(2)^\circ$  keinen Hinweis auf eine C11–B2-Wechselwirkung (vgl. **67a**:  $82.62(9)^\circ$ ), sondern eine nahezu perfekte Tetraedergeometrie. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind nochmals in **Tabelle 1** aufgeführt.

**Tabelle 1.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **72**.<sup>[120]</sup>

<u>Bindungslängen in [pm]</u>		<u>Bindungswinkel in [°]</u>	
B1–B2	172.4(4)	B2–B1–Cl1	109.9(2)
B1–Cl1	194.5(3)	B2–B1–P1	110.4(2)
B2–Cl2	181.6(3)	B1–B2–Cl2	113.1(2)
B1–P1	201.8(3)	C2–B2–B1	131.9(3)
B1–C1	166.9(4)		
B2–C2	159.8(4)		

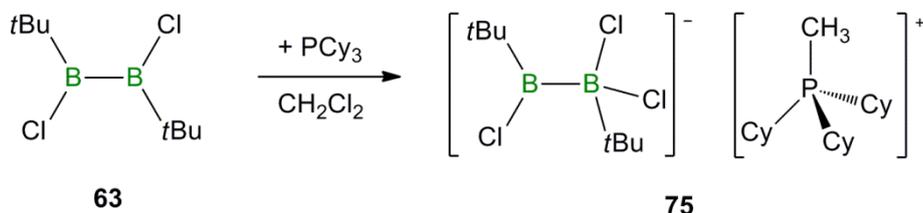
Der nicht-verbrückende Charakter der Verbindungen **71–74** wird vermutlich durch den sterischen Anspruch der *tert*-Butyl-Substituenten hervorgerufen, der eine B–Cl-Wechselwirkung unterbindet. Eine Umlagerung wie bei einigen Addukten von **65** kann ebenfalls nicht beobachtet werden. Dies bekräftigt den von *Braunschweig* postulierten Reaktionsmechanismus, welcher über einen dreigliedrigen CBB-Übergangszustand verläuft.<sup>[120]</sup> Im *tert*-Butyl-Substituenten ist das ans Bor gebundene Kohlenstoffatom  $sp^3$ -hybridisiert, der postulierte dreigliedrige Übergangszustand würde daher einen pseudofünffach-koordinierten Kohlenstoff erfordern. Im Gegensatz zu dem Mesitylsubstituenten sind solche Shifts für *tert*-Butyl-Substituenten ungünstig.

Eine Umsetzung des Diborans **63** mit den sterisch anspruchsvolleren Phosphanen  $PiPr_3$  und  $PCy_3$  war nicht erfolgreich. In den Lösungsmitteln Toluol, Pentan oder Hexan konnte keine Reaktion beobachtet werden. Nur bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel bei der Reaktion von **63** mit  $PCy_3$  stellte sich nach 24 Stunden bei Raumtemperatur eine Trübung der Reaktionslösung ein. Nach Aufarbeitung konnte in sehr geringer Ausbeute (2%) ein weißer Feststoff isoliert werden. Im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung sind auch in diesem Fall zwei Signale zu detektieren. Im Gegensatz zu den vorherigen Reaktionen liegen nun beide Signale im Vergleich zum Edukt (**63**:  $\delta = 85$  ppm) bei kleineren Frequenzen ( $\delta = 51, 15$  ppm). Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signal liegt bei  $\delta = 33.4$  ppm und ist im Vergleich zu den Signalen von **71** und **72** ein scharfes Singulett. Es wird daher vermutet, dass sich kein einfaches 1:1-Basenaddukt gebildet hat. Dies wird durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt, für die geeignete Kristalle durch Verdampfen einer  $CH_2Cl_2$ -Lösung bei  $-30$  °C erhalten wurden (**Abbildung 10**).



**Abbildung 10.** Molekülstruktur von **75**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei unabhängige Ionenpaare. Es wird nur jeweils ein Anion und ein Kation gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die thermischen Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Dabei wird deutlich, dass die beiden Edukte formal mit einem Äquivalent Chlormethan zu  $[\text{B}_2\text{tBu}_2\text{Cl}_2\cdot\text{Cl}][\text{PCy}_3\text{Me}]$  (**75**) reagiert haben. Da die Reaktion nur in Dichlormethan und nicht in unpolaren Lösungsmitteln stattfindet, ist davon auszugehen, dass das Lösungsmittel oder eine Verunreinigung des Lösungsmittels an der Reaktion beteiligt ist, um das anionische  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diboran **75** zu bilden (**Schema 38**).



**Schema 38.** Bildung des anionischen  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diborans **75**.

**75** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die B–B-Bindungslänge liegt mit 171.7(5) pm im Bereich der bisher bekannten  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diborane.<sup>[113, 118, 120]</sup> Auch die B–Cl-Bindungen (B1–Cl1 195.3(4) pm, B1–Cl2 196.5(4) pm, B2–Cl3 184.0(4) pm) liegen in einer mit **72** vergleichbaren Größenordnung (B1–Cl1 194.5(3) pm, B2–Cl2 181.6(3) pm). Analog zu den bereits bekannten  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diboranen ist die B–Cl-Bindung des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratoms, bedingt durch die Wechselwirkung des Chlorsubstituenten mit dem freien  $p_z$ -Orbital des B2-Atoms, kürzer als die des  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Boratoms.

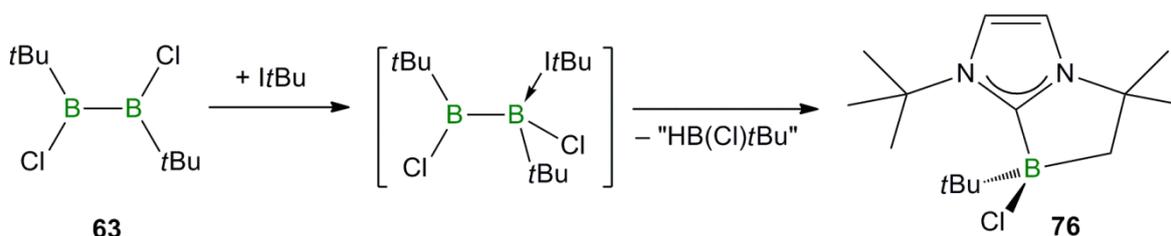
Eine Cl1/Cl2–B2-Wechselwirkung kann aufgrund der B2–B1–Cl1- bzw. B2–B1–Cl2-Winkel von 106.7(2)° und 108.9(2)° auch in diesem Fall ausgeschlossen werden. Das sp<sup>3</sup>-hybridisierte Boratom weist jedoch keine ideale Tetraedergeometrie auf. Der C1–B1–B2-Winkel ist mit 124.4(3)° stark aufgeweitet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 2** aufgeführt.

**Tabelle 2.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **75**.

Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
B1–B2	171.7(5)	B2–B1–Cl1	106.7(2)
B1–Cl1	195.3(4)	B2–B1–Cl2	108.9(2)
B1–Cl2	196.5(4)	B1–B2–Cl3	117.2(3)
B2–Cl3	184.0(4)	C1–B1–B2	124.4(3)
B1–C1	162.6(5)	C2–B2–B1	131.5(3)
B2–C2	159.7(5)	Cl1–B1–Cl2	106.7(2)

Da der Reaktionsmechanismus bzw. die Rolle des Lösungsmittels im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden konnte, wurde auch in Folgeversuchen keine höhere Ausbeute von **75** erzielt. Für die erwarteten Basenaddukte sind die gewählten Lewis-Basen vermutlich sterisch zu anspruchsvoll.

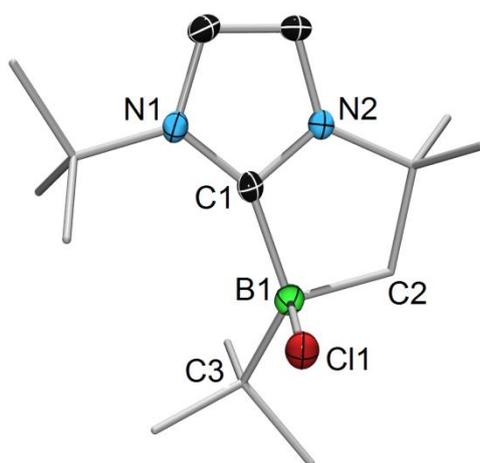
Die Reaktion von **63** mit dem NHC *ItBu* lieferte ebenfalls ein unerwartetes Ergebnis.<sup>[120]</sup> Nach zweistündigem Rühren in Pentan setzte sich ein weißer Feststoff ab, welcher nach Aufarbeitung im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum lediglich ein hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = 3.4$  ppm aufweist und auch nur eine B-*t*Bu-Gruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt. Des Weiteren sind die NHC-Rückgratprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in zwei Dublett-Signale ( $\delta = 6.34, 6.03$  ppm) mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz aufgespalten. Dies lässt darauf schließen, dass die B–B-Bindung im Verlauf der Reaktion gespalten wurde und in der isolierten Verbindung **76** nur noch ein Boratom vorhanden ist.



**Schema 39.** Umsetzung von **63** mit *ItBu*.

Obwohl im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auch direkt nach Zusammengabe der Reaktionspartner keine Signale eines 1:1-Basenaddukts beobachtet werden konnten, ist davon auszugehen, dass eine intermediäre Bildung des Addukts aus dem Diboran **63** und dem NHC stattgefunden hat. Durch C–H-Aktivierung einer der *t*Bu-Gruppen am NHC wurde die B–B-Bindung gespalten und die borhaltige, cyclische Verbindung **76** gebildet. Ein  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, dass die Reaktion nicht selektiv verläuft. Neben dem Signal von **76** treten weitere Signale bei  $\delta = 17.5$  und  $-5.1$  ppm auf, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Die Zugabe eines Überschusses an Lewis-Base, zur Absättigung beider Boratome, ändert die Signalverteilung im Spektrum nicht. Die Lewis-Base blieb nach der Reaktion unverbraucht zurück.

Die Kristallstrukturanalyse konnte die Bildung von **76** bestätigen (**Abbildung 11**).<sup>[120]</sup> Geeignete Kristalle wurden durch Verdampfen einer Pentanlösung erhalten.



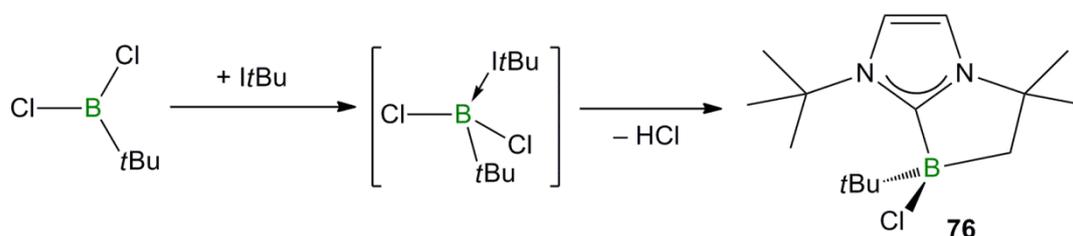
**Abbildung 11.** Molekülstruktur von **76**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die thermischen Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**76** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Das Boratom ist in einen fünfgliedrigen Ring eingebunden, wodurch die tetraedrische Anordnung um das Boratom stark verzerrt wird ( $\text{C2-B1-C1 } 97.4(1)^\circ$ ). Durch den Ringschluss sind auch die Winkel am Carbenkohlenstoff C1 sehr unterschiedlich ( $\text{N1-C1-B1 } 146.2(2)^\circ$ ;  $\text{N2-C1-B1 } 108.7(1)^\circ$ ). Seine Planarität wird dadurch jedoch nur marginal beeinflusst ( $\sum_{\text{C1}} = 359.6^\circ$ ). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 3** aufgeführt.

**Tabelle 3.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **76**.<sup>[120]</sup>

Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
B1–C1	165.7(3)	N1–C1–B1	146.2(2)
B1–C2	164.8(2)	N2–C1–B1	108.7(1)
B1–C3	164.1(2)	N2–C1–N1	104.7(1)
B1–Cl1	197.3(2)	C2–B1–C1	97.4(1)
		C1–B1–Cl1	103.0(1)

**76** konnte auch durch die Umsetzung von *ItBu* mit dem Monoboran *tBu*BCl<sub>2</sub> synthetisiert werden, in diesem Fall unter HCl-Eliminierung.<sup>[120]</sup> Auch hier ist das Intermediat im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nicht detektierbar (**Schema 40**).



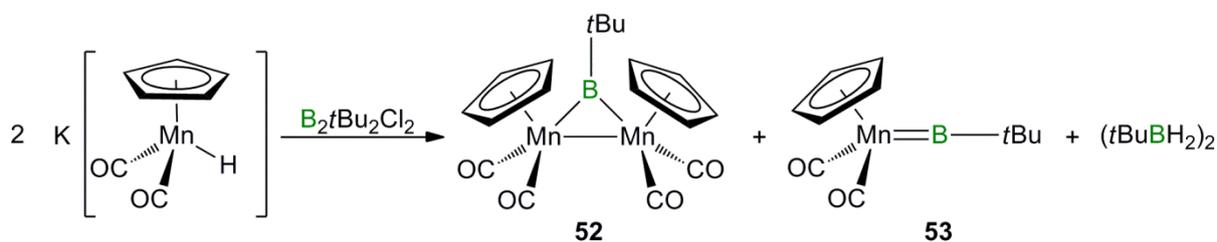
**Schema 40.** Alternative Synthese von **76**.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, die divergente Reaktivität von **63** gegenüber Lewis-Basen aufzuzeigen. Dabei stellte sich heraus, dass im Falle einer Adduktbildung immer das unverbrückte 1:1-Addukt gebildet wird, unabhängig von Größe und elektronischen Eigenschaften der Lewis-Base. Ist die Lewis-Base sterisch zu anspruchsvoll, wie z. B. im Falle von *PiPr*<sub>3</sub>, findet keine Reaktion statt. Das N-heterocyclische Carben *ItBu* bildet dabei eine Ausnahme und reagiert unter C–H-Aktivierung und B–B-Bindungsbruch zu einer borhaltigen cyclischen Verbindung.

### 3.2. Versuche zur Darstellung von Borylenkomplexen des Mangans

Wie bereits einleitend erwähnt, gelang *Braunschweig* und Mitarbeitern 2007 die Synthese des terminalen Manganborylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}t\text{Bu}]$  (**53**) durch eine Phosphan-induzierte Spaltung der zweikernigen Vorstufe  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-}t\text{Bu})]$  (**52**). Dabei wird eine äquimolare Mischung aus **52** und  $\text{PCy}_3$  für 4 h unter Rückfluss in Benzol erhitzt. Durch stufenweise Kristallisation aus Pentan bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  konnten die beiden Produkte getrennt werden.<sup>[92]</sup>

In der Dissertation von *Dr. Michael Burzler* wurde gezeigt, dass **53** schon bei der Synthese von **52** im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet werden kann (**Schema 41**). Neben den Signalen bei  $\delta = 169\text{ ppm}$  für **52** und  $\delta = 24\text{ ppm}$  für  $(t\text{BuBH}_2)_2$ , findet sich ein zusätzliches Signal bei  $\delta = 144\text{ ppm}$ , das dem terminalen Alkylborylenkomplex **53** zugeordnet wurde. Durch Sublimation und anschließende manuelle Separation dieses Borylenkomplexes von ebenfalls sublimiertem Cymantren gelang es dem Autor, **53** in mäßigen Ausbeuten (19%) aus dem Gemisch zu isolieren.<sup>[102]</sup>

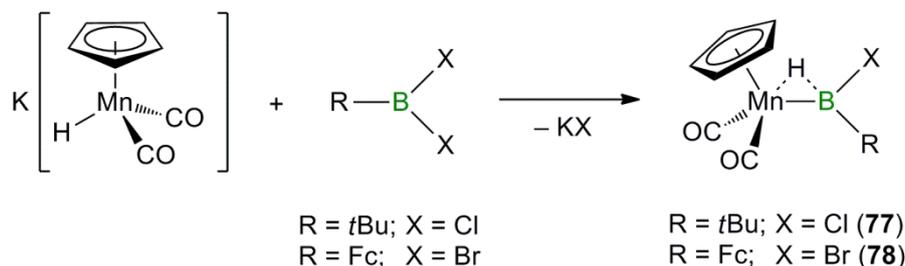


**Schema 41.** Synthese des terminalen Borylenkomplexes **53**.

Um einen Zugang zu einem terminalen Alkyl- bzw. Arylborylenkomplex in guten Ausbeuten zu finden, wurde zunächst die Synthese abgeändert und anstelle des Diborans  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  Monoborane mit  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H})]$  umgesetzt. Durch Einsatz des einfach geladenen Anions  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H})]^-$  ist nach einer Umsetzung mit Dihalogen-Verbindungen zusätzlich zu der zuerst stattfindenden Salzeliminierung (KX) auch eine HX-Eliminierung möglich.<sup>[125]</sup> Im Folgenden wurde nun versucht, verschiedene Dihalogenborane mit  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H})]$  umzusetzen, um einen neuen Zugang zu terminalen Borylenkomplexen zu entwickeln. Hierzu wurden die Dihalogenborane  $t\text{BuBCl}_2$  und  $\text{FcBBr}_2$

(Fc = Ferrocenyl) mit einer äquimolaren Menge  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H})]$  in Toluol bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht.<sup>[126, 127]</sup> Dies führt im Falle von  $t\text{BuBCl}_2$  zu einer sofortigen Rotfärbung, bei  $\text{FcBBr}_2$  zu einer dunklen Violettfärbung. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich bei der Umsetzung mit  $t\text{BuBCl}_2$  ein neues Signal bei  $\delta = 90$  ppm, mit  $\text{FcBBr}_2$  ein Signal bei  $\delta = 73$  ppm. Aufgrund der Verschiebung der Signale zu deutlich höheren Frequenzen im Vergleich zu den eingesetzten Boranen ( $t\text{BuBCl}_2$ :  $\delta = 64$  ppm,  $\text{FcBBr}_2$ :  $\delta = 46$  ppm) kann auf die Ausbildung einer Bor–Metall-Wechselwirkung geschlossen werden. Jedoch erscheinen die Signale bei tieferen Frequenzen als das des Alkylborylenkomplexes **53** ( $\delta = 144$  ppm). Die beiden Verbindungen können nach mehrtägigem Lagern bei  $-30$  °C in Hexan als roter (**77**) bzw. violetter Feststoff (**78**) in 51% und 54% Ausbeute analysenrein erhalten werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für **77** neben einem neuen Cp-Signal bei  $\delta = 4.15$  ppm ein breites Signal im hydridischen Bereich bei  $\delta = -16.4$  ppm, welches im Bor-entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deutlich schärfer auftritt. Das Gleiche gilt für **78**, hier kann das Cp-Signal bei  $\delta = 4.30$  ppm detektiert werden, das breite Signal im hydridischen Bereich tritt bei  $\delta = -14.8$  ppm auf.

Im IR-Spektrum von **77** sind neben den Carbonylschwingungsbanden bei  $\tilde{\nu} = 1989$  und  $1927\text{ cm}^{-1}$  zwei Banden im charakteristischen Bereich für B–H- und M–H-Bindungen bei  $\tilde{\nu} = 1735$  und  $1583\text{ cm}^{-1}$  detektierbar. Alle diese Befunde weisen übereinstimmend auf die Bildung des  $\sigma$ -Borankomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{Cl})t\text{Bu}]$  (**77**) hin (**Schema 42**). Im IR-Spektrum von **78** treten vergleichbare Frequenzen bei  $\tilde{\nu} = 1985$ ,  $1930$ ,  $1709$  und  $1614\text{ cm}^{-1}$  auf. Somit kann hier analog von der Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{Br})\text{Fc}]$  (**78**) ausgegangen werden (**Schema 42**).

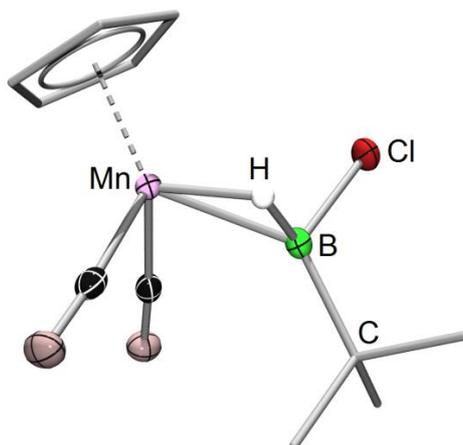


**Schema 42.** Darstellung der  $\sigma$ -Borankomplexe **77** und **78**.

Verbindungen mit diesem Strukturmotiv wurden bereits 2000 von der Arbeitsgruppe *Hartwig* beschrieben. Die Photolyse von Methylcymantren mit HBCat und HBPin liefert, genauso wie die Reaktion von  $K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H})]$  mit ClBCat und ClBPin, die entsprechenden

$\sigma$ -Borankomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\mu\text{-H})\text{BCat}]$  (**79**) bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\mu\text{-H})\text{BPin}]$  (**80**). Die Verbindungen weisen ebenfalls Signale hydridischer Wasserstoffatome bei  $\delta = -14.5$  ppm und  $-15.7$  ppm auf.<sup>[128]</sup> Einen vergleich-baren Befund lieferte die Umsetzung von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H})]$  mit Germyl- und Silyldihalogenboranen von *Braunschweig* und Mitarbeitern. Hierbei gelangt man zu entsprechenden Germyl- und Silyl- $\sigma$ -Borankomplexen, in denen das Elektronendefizit am Borzentrum ebenfalls durch eine Mn–H–B-Brücke ausgeglichen wird.<sup>[129]</sup>

Die Verbindungen **77** und **78** lassen sich in festem Zustand bei  $-30$  °C unter Schutzgasatmosphäre für mehrere Monate lagern. In Lösung bei Raumtemperatur zersetzen sich die Verbindungen hingegen innerhalb weniger Stunden. Von **77** gelang es, durch langsames Einengen einer Hexanlösung bei  $-30$  °C rote Kristalle zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (**Abbildung 12**).<sup>[127]</sup>



**Abbildung 12.** Molekülstruktur **77**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

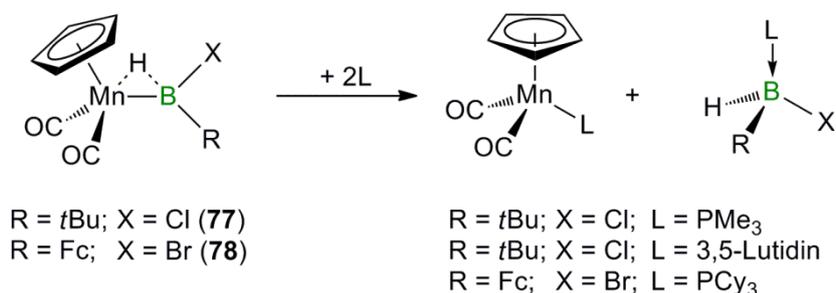
**77** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Der Mn–B-Abstand (211.3(1) pm) ist deutlich länger als der des terminalen Borylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBtBu}]$  (**53**) (180.9(9) pm),<sup>[92]</sup> aber mit den Abständen der  $\sigma$ -Borankomplexe von *Hartwig* vergleichbar (**79**: 208.3(2) pm; **80**: 214.9(2) pm). Die Koordinaten des hydridischen Wasserstoffatoms konnten frei verfeinert werden. Der Mn–H-Abstand (158.6(2) pm) liegt ebenfalls im gleichen Bereich wie die der  $\sigma$ -Borankomplexe (**79**: 157(2) pm, **80**: 153(2) pm). Gleiches gilt für den B–H-Abstand (126.9(2) pm) (**79**: 129(2) pm, **80**: 131(2) pm). Der Elektronenmangel des Bors kann durch die Mn–H–B-Brücke in Form einer 3c2e-Bindung ausgeglichen werden. Dies wird durch den verlängerten Mn–B-Bindungsabstand deutlich. Ausgewählte Bindungslängen

und -winkel sind in **Tabelle 4** aufgeführt.<sup>[127]</sup>

**Tabelle 4.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **77**.<sup>[127]</sup>

Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
Mn–B	211.3(1)	B–Mn–H	36.7(6)
Mn–H	158.6(2)	Mn–B–H	48.4(7)
B–H	126.9(2)	Cl–B–Mn	113.3(1)
B–Cl	182.1(1)	C–B–Mn	132.7(1)

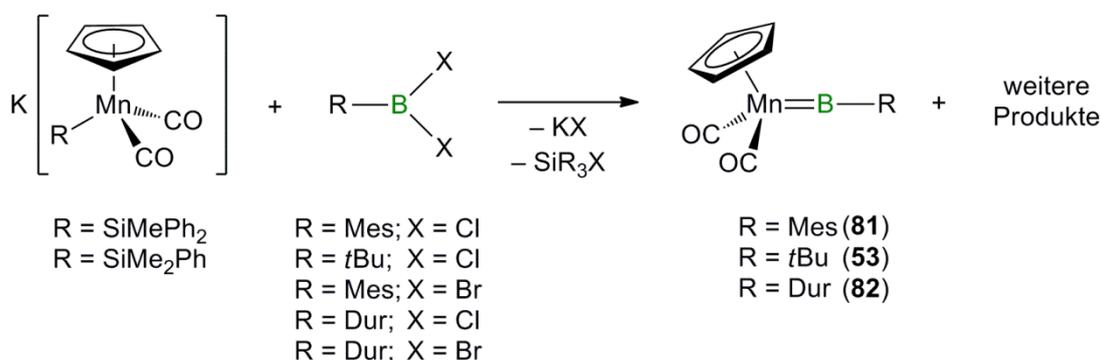
Anhand der erhaltenen Ergebnisse ist davon auszugehen, dass das Wasserstoffatom hydridisch im Komplex gebunden ist und dies eine nachträgliche HCl-Eliminierung und Entstehung des Borylenkomplexes verhindert. Alle Umsetzungen von **77** mit verschiedenen Basen wie BuLi, LDA, NEt<sub>3</sub>, KH oder K[BET<sub>3</sub>H] sowie mit unterschiedlichen Halogenidabstraktionsmitteln wie Na[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>] und Na[BAR<sup>Cl</sup><sub>4</sub>] blieben erfolglos oder führten zur Zersetzung der Verbindung. Der Umsatz von **77** mit zwei Äquivalenten PMe<sub>3</sub> bzw. 3,5-Lutidin sowie der Umsatz von **78** mit zwei Äquivalenten PCy<sub>3</sub> führt zur Spaltung der Mn–B-Bindung (**Schema 43**).



**Schema 43.** Spaltung der Mn–B-Bindung in **77** bzw. **78** durch Zugabe von Lewis-Basen.

In den <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Reaktionslösungen wird diese Spaltung durch Signale bei  $\delta = -4.1$  ppm (PMe<sub>3</sub>),  $\delta = 7.9$  ppm (3,5-Lutidin) bzw.  $\delta = -13.6$  ppm (PCy<sub>3</sub>) deutlich. Da ähnliche Verbindungen bereits bekannt sind<sup>[119, 120]</sup> und nicht Ziel der Synthese waren, wurden die Reaktionen an dieser Stelle nicht weiter verfolgt.

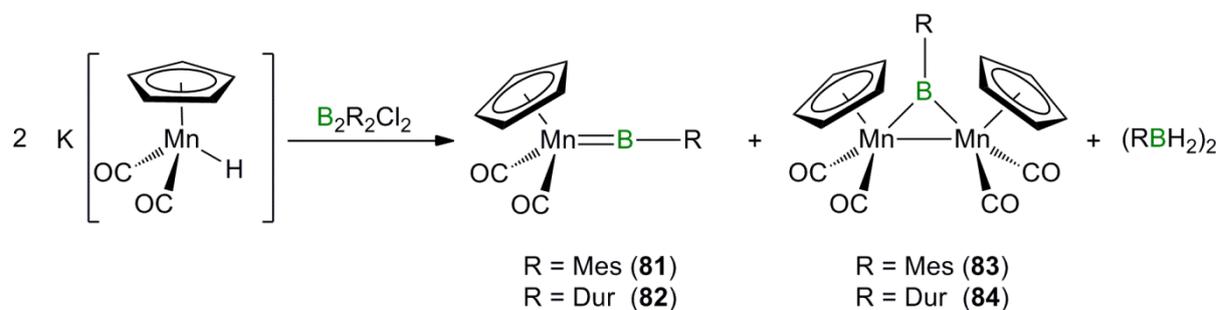
Der verbrückte Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-B}t\text{Bu})$  (**46**) lässt sich sowohl durch die Umsetzung des Diborans  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H})]$ , als auch mit  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiMePh}_2)]$  darstellen.<sup>[88]</sup> Da eine HX-Eliminierung in **77** und **78** nicht erfolgreich ist, wurde das Monoboran  $\text{Cl}_2\text{BMes}$  mit  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiMePh}_2)]$  umgesetzt. Nach der Salzeliminierung wäre bei der dabei entstehenden Verbindung eine anschließende Chlorsilan-Eliminierung denkbar. Die Reaktion wurde in der Kälte in Toluol durchgeführt, wobei sich die Reaktionslösung direkt nach Mischung der Reaktanden tief rot färbte und die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Kontrolle Signale bei  $\delta = 144, 112, 40$  und  $30$  ppm zeigte. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Signal bei  $144$  ppm dem gewünschten terminalen Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBMes}]$  (**81**) zuzuordnen ist (**Schema 44**). Es gelang jedoch nicht, das entstandene Silan aus der Reaktionslösung zu entfernen. Eine Kristallisation des Borylenkomplexes **81** in Anwesenheit des Silans war ebenfalls nicht möglich. Die Synthese wurde unter identischen Reaktionsbedingungen mit den Dihalogenboranen  $\text{Cl}_2\text{B}t\text{Bu}$ ,  $\text{Br}_2\text{BMes}$ ,  $\text{Cl}_2\text{BDur}$  und  $\text{Br}_2\text{BDur}$  wiederholt (**Schema 44**). Aufgrund der zahlreichen Nebenprodukte konnte auch in diesen Fällen kein Borylenkomplex isoliert werden. Die Umsetzung der Borane mit  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$ , welches einen sterisch weniger anspruchsvollen Silansubstituenten enthält, führt ebenfalls zur Bildung der erwarteten Borylenkomplexe, jedoch war auch hier eine Isolierung nicht möglich (**Schema 44**).



**Schema 44.** Syntheseversuche eines terminalen Borylenkomplexes durch Salz- und anschließende Halogensilaneliminierung.

Eine weitere Variation der Reaktionsbedingungen sah vor, anstelle des aufwändig zu synthetisierenden Diborans  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  die leichter zugänglichen Diborane  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Br}_2$  mit  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H})]$  umzusetzen. Die Reaktionslösungen färben sich direkt nach Zugabe tiefrot und zeigen im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $144$  ppm, jedoch auch zahlreiche weitere Signale, die Nebenprodukten zugeordnet werden können. Nach Aufarbeitung sind in den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lediglich Signale für

Cymantren, die terminalen Borylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBMes}]$  (**81**) bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBDur}]$  (**82**) und die verbrückten Borylenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-BMes})$  (**83**) bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-BDur})$  (**84**) erkennbar. Dennoch gelang es weder durch Kristallisation, noch durch Sublimation die Zielverbindungen **81** bzw. **82** aus den Gemischen zu isolieren (Schema 45).



Schema 45. Syntheseveruche terminaler Borylenkomplexe mit Diboranen(4).

Da der Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  (**53**) bisher der einzig isolierbare Manganborylenkomplex bleibt, wurde in verschiedenen Ansätzen sowohl das Verhältnis der Reaktanden zueinander, als auch die Syntheseführung selbst variiert. Es stellte sich heraus, dass die Reaktion äquimolarer Mengen  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H})]$  und  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  und anschließende Aufarbeitung durch Filtration und Sublimation an Raumtemperatur die besten Ausbeuten erzielt (43%).

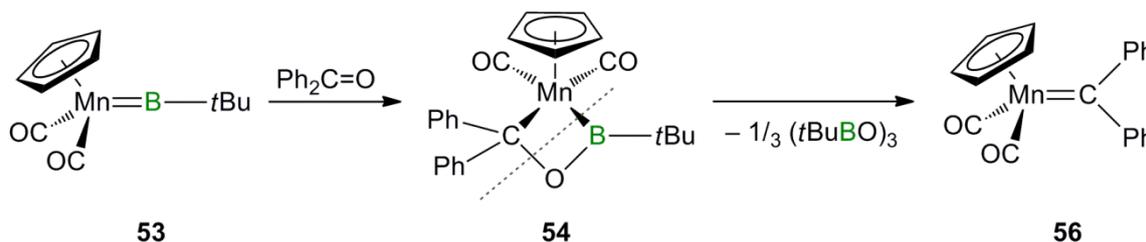
In allen folgenden Versuchen wird deshalb der Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  (**53**) eingesetzt.

### 3.3. Metathesereaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) mit polaren Doppelbindungen

#### 3.3.1. Reaktionen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) mit verschiedenen Ketonen

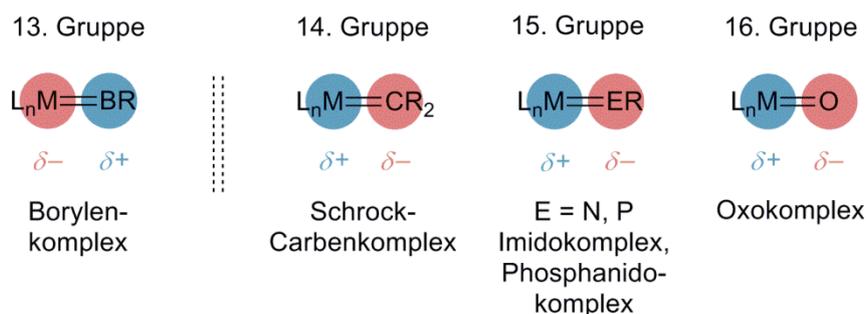
Die Chemie der Übergangsmetallcarbenkomplexe<sup>[8, 130, 131]</sup> ist aufgrund ihrer Rolle in vielen chemischen Prozessen, wie z. B. Metathesereaktionen, eines der am meisten untersuchten Felder in der Organometallchemie.<sup>[132-136]</sup> Neben Alkenen und Alkinen werden auch Mehrfachbindungssysteme die Heteroatome enthalten, als Reaktionspartner für Metathesereaktionen erforscht.<sup>[137, 138]</sup> Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang vor allem die von Meyer entdeckten Möglichkeiten des =NR-Transfers und die daraus entwickelte katalytische Imin-Metathese<sup>[139]</sup> sowie Arbeiten von Mountford, der [2+2]-Cycloadditionen an Titan-Hydrazid-Systemen (L)M=NNR<sub>2</sub> untersucht.<sup>[140, 141]</sup>

Wie bereits in der Einleitung gezeigt wurde, geht **53** mit Benzophenon eine Metathesereaktion, bestehend aus [2+2]-Cycloaddition und Cycloreversion ein. Dabei entstehen der Carbenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{CPh}_2]$  (**56**) und *tert*-Butylboroxid (Schema 46).<sup>[95]</sup> Boroxide sind, im Gegensatz zu Iminoboranen RB≡NR', aufgrund der nur einseitigen sterischen Abschirmung instabil und trimerisieren bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Boroxinen.<sup>[142]</sup> Diese Reaktion zeigt großes Potenzial, weitere Mangancarbenkomplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{CR}_2]$  zu synthetisieren.



Schema 46. Metathesereaktion von **53** mit Benzophenon.<sup>[95]</sup>

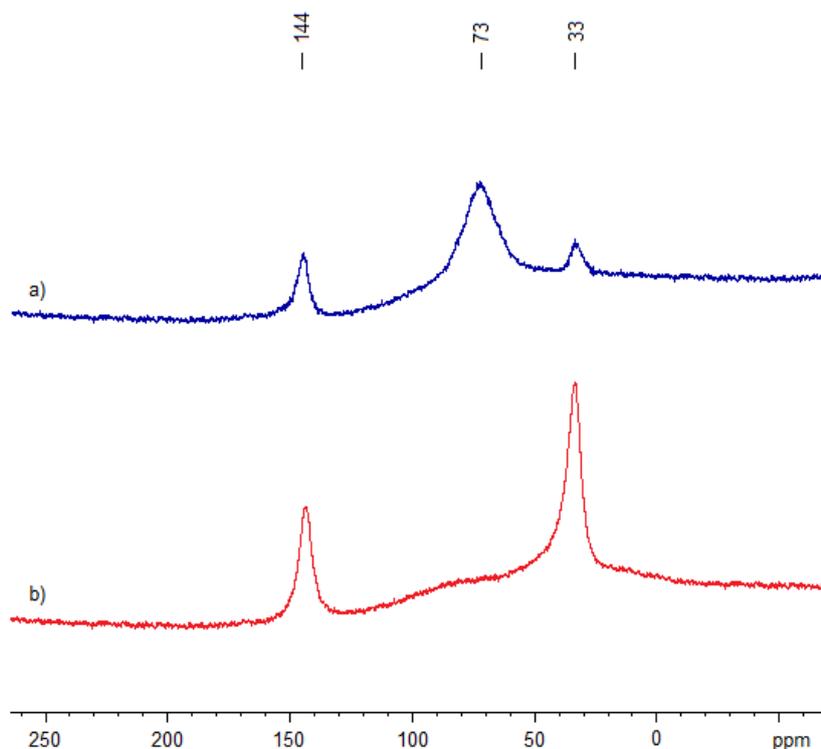
Das Besondere an dieser Reaktion ist, dass es sich hierbei um das erste Metathese-aktive System mit einer umgekehrten Polarität der Element-Metall-Doppelbindung handelt (Abbildung 13).<sup>[138, 143, 144]</sup>



**Abbildung 13.** Systeme mit ungesättigten Übergangsmetall–Hauptgruppenelement-Bindungen, die Metathese-Reaktivität zeigen.<sup>[144]</sup>

Um diese Reaktivität genauer zu untersuchen, wird **53** mit weiteren Ketonen umgesetzt.<sup>[144]</sup> Neben der Synthese und Isolierung neuer Mangancarbenkomplexe, soll dabei auch die Stabilität des cyclischen Intermediats untersucht und beeinflusst werden. Deshalb wird die Reaktion zunächst mit 4,4'-Dimethylbenzophenon, einem durch zwei Methylgruppen substituierten Benzophenonderivat, durchgeführt. Die Methylgruppen üben einen positiven induktiven Effekt auf die Phenylringe aus und könnten dadurch das Intermediat stabilisieren. Das Keton wurde stöchiometrisch zu einer benzolischen Lösung von **53** bei Raumtemperatur gegeben. Durch Verfolgung der Reaktion mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ist zunächst festzustellen, dass direkt nach Zugabe der Reaktanden das Edukt (**53**,  $\delta = 144$  ppm) und eine weitere borhaltige Verbindung ( $\delta = 73$  ppm) nebeneinander vorliegen. Aufgrund der zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\kappa^2\text{-B,C-B}(t\text{Bu})\text{OC}(\text{Ph})_2\}]$  (**54**) identischen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung wird vermutet, dass es sich bei der unbekanntenen Verbindung um den cyclischen Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\kappa^2\text{-B,C-B}(t\text{Bu})\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me})_2\}]$  (**85**) handelt. Nach wenigen Minuten ist zusätzlich ein Signal bei  $\delta = 33$  ppm detektierbar, welches *tert*-Butylboroxin ( $t\text{BuBO}$ )<sub>3</sub> zugeordnet werden kann. 6 h nach Beginn der Reaktion ist im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur noch Boroxin nachweisbar und die Reaktion vollständig abgelaufen. Die Lebensdauer des cyclischen Intermediats **85** entspricht der von **54**. Offensichtlich reicht der induktive Effekt der beiden Methylgruppen nicht aus, um maßgeblich Einfluss auf die Stabilität der Zwischenstufe auszuüben. Deshalb wurde als nächstes 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon eingesetzt, um die Auswirkungen des stärkeren mesomeren Effekts zu untersuchen. Die Reaktion wurde unter analogen Bedingungen durchgeführt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist jedoch zu keinem Zeitpunkt ein Signal detektierbar, welches dem entsprechenden Intermediat zuzuordnen wäre. Der +M-Effekt der Diethylaminosubstituenten bewirkt somit eine Destabilisierung des Intermediats. Während kurz nach Beginn Edukt und *tert*-Butylboroxin nebeneinander vorliegen, ist nach 2 h nur noch das Signal bei  $\delta = 33$  ppm zu beobachten. Die

Bildung des Boroxins lässt auf eine erfolgreiche Metathesereaktion und die Entstehung des entsprechenden Carbenkomplexes schließen. In **Abbildung 14** sind die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Reaktionen nach jeweils ca. 1 h gezeigt.<sup>[126]</sup>



**Abbildung 14.**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von **53** mit  
**a)** 4,4'-Dimethylbenzophenon bzw. **b)** 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon nach ca. 1 h.

$\text{CF}_3$ -Gruppen haben einen stark negativen induktiven Effekt. Deshalb wurde **53** als nächstes mit 3,3',5,5'-Tetrakis(trifluormethyl)benzophenon umgesetzt, um durch die elektronenziehenden Gruppen am Phenylring die Stabilität des Intermediats eventuell zu erhöhen. Auch diese Reaktion wurde  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Zusammengabe der Reaktanden liegen Edukt (**53**,  $\delta = 144$  ppm) und eine weitere borhaltige Verbindung ( $\delta = 74$  ppm) bei der davon ausgegangen werden kann, dass es sich um den cyclischen Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\kappa^2\text{-B,C-B}(t\text{Bu})\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_2\}]$  (**86**) handelt, nebeneinander vor. Die Reaktion verläuft wesentlich langsamer und das Intermediat wird erst innerhalb von 24 h vollständig zu den Produkten umgesetzt. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass sich die Stabilität des Intermediats erheblich durch verschiedene elektronische Einflüsse steuern lässt.

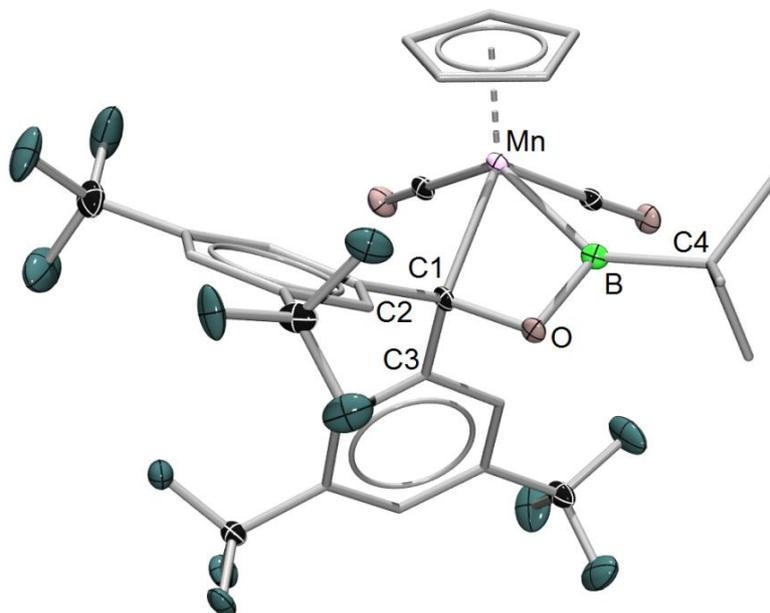
Um weitere Erkenntnisse über die Metathese-Reaktion zu erhalten, wurde **53** noch mit 1,2-Diphenylcyclopropan-3-on und 2-Adamantanon umgesetzt. Hier ergibt sich ein ähnliches  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wie schon bei der Reaktion mit 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon. Während zunächst der Manganborylenkomplex **53** und Boroxin nebeneinander vorliegen, ist im Falle von 1,2-Diphenylcyclopropan-3-on nach ca. 2 h, bei 2-Adamantanon nach ca. 4 h ausschließlich das Boroxin detektierbar. Ein  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal, das einer cyclischen Zwischenstufe zugeordnet werden könnte, ist auch bei Tieftemperaturmessungen ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) nicht erkennbar.

Aus den durchgeführten Experimenten lässt sich eine Reaktivitätsreihe der eingesetzten Ketone aufstellen.<sup>[144]</sup> Nur im Falle von Benzophenon, 4,4'-Dimethylbenzophenon und 3,3',5,5'-Tetrakis(trifluormethyl)benzophenon war es möglich, die cyclischen Intermediate **54**, **85** und **86** zu detektieren. Die Cycloreversion von **54** bzw. **85** dauert 6 h, die von **86** mit 24 h viermal so lang. In allen weiteren Fällen konnten die Zwischenstufen nicht detektiert werden. Dies lässt entweder auf eine geringere thermodynamische Stabilität der gebildeten Intermediate, bedingt durch die elektronischen Einflüsse der Ketone, oder einen anderen Reaktionsmechanismus schließen.

Zur Isolierung von **85** und **86** werden 4,4'-Dimethylbenzophenon und 3,3',5,5'-Tetrakis(trifluormethyl)benzophenon jeweils bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  stöchiometrisch zu einer Lösung von **53** in Hexan gegeben. In beiden Fällen konnte dabei ein Farbumschlag von orangefarben nach gelb sowie eine Hochfeld-Verschiebung des  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals auf  $\delta = 73$  bzw.  $74\text{ ppm}$  beobachtet werden. **85** und **86** können durch langsames Einengen einer Hexanlösung als gelbe Feststoffe in 43% (**85**) bzw. 64% (**86**) Ausbeute erhalten werden (Schema 47). Als Feststoffe können **85** und **86** über mehrere Wochen bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  unter Schutzgasatmosphäre gelagert werden. Bei Raumtemperatur in Lösung findet jedoch erwartungsgemäß ein stetiger Umsatz zu den Carbenkomplexen und *tert*-Butylboroxin statt. Daher wurde eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung von **85** und **86** aufgrund der benötigten Messzeit bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Der im Ring gebundene Kohlenstoff zeigt ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 66.6\text{ ppm}$  (**85**) bzw.  $64.3\text{ ppm}$  (**86**). Die Protonen des Cp-Rings können bei  $\delta = 3.79\text{ ppm}$  (**85**) bzw.  $3.58\text{ ppm}$  (**86**) detektiert werden. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **86** zeigt zwei Singulett-Signale bei  $\delta = 63.0$  und  $63.3\text{ ppm}$ , die den jeweils sechs Fluorkernen an den beiden Arylgruppen zugeordnet werden können.

Durch langsames Einengen bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  konnten aus einer mit Hexan überschichteten

Toluollösung von **86** gelbe Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 15).<sup>[144]</sup>



**Abbildung 15.** Molekülstruktur von **86**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, von denen nur ein Molekül gezeigt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

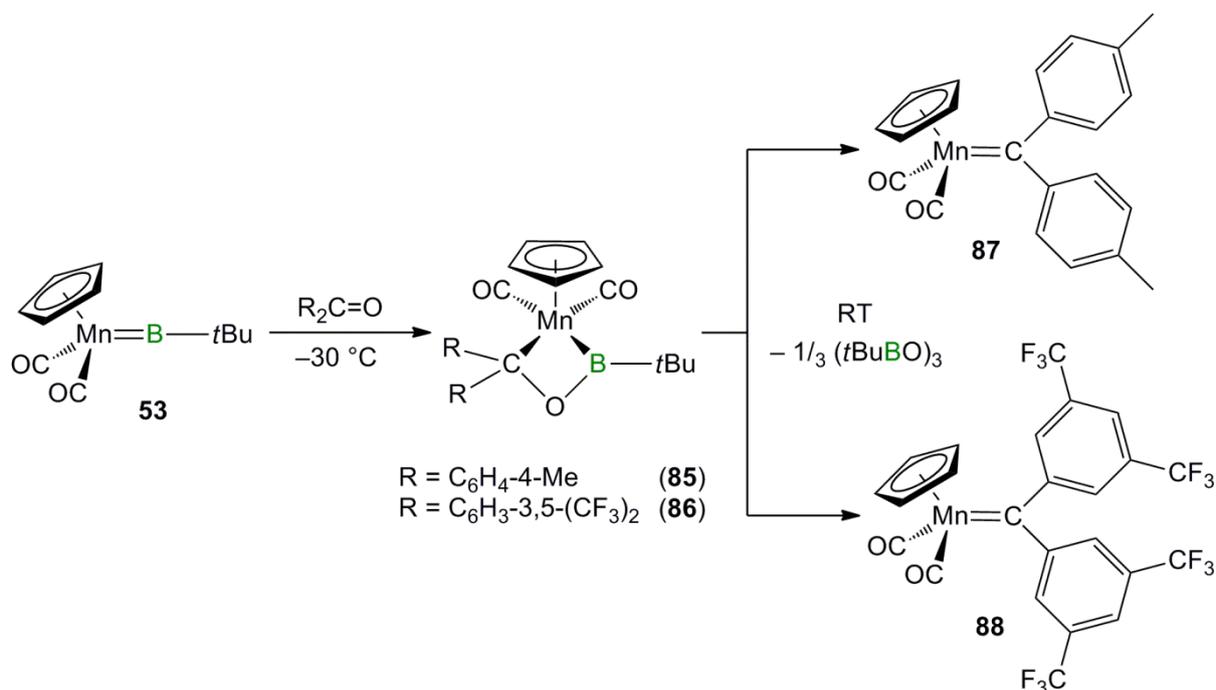
**86** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Mn–B- (212.9(5) pm), B–O- (136.1(5) pm), O–C1- (146.5(5) pm) und C1–Mn- (215.3(1) pm) Bindungslängen sind denen des Benzophenon-Cycloadditionsproduktes **54** sehr ähnlich.<sup>[95]</sup> Die Mn–B-Bindung ist auch hier im Vergleich zum Edukt (**53**: 180.9(9) pm)<sup>[92]</sup> deutlich aufgeweitet. Der zentrale Vierring, der sich aus Mn–B–O–C1 aufbaut, ist planar mit einer Innenwinkelsumme von 359.6°. Er zeichnet sich durch einen spitzen B–Mn–C1-Winkel aus (60.3(2)°), während die drei anderen Winkel Werte um 100° annehmen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 5** aufgeführt.

**Tabelle 5.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **86**.<sup>[144]</sup>

Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
Mn–B	212.9(5)	O–B–C4	117.7(4)
C1–Mn	215.3(4)	B–Mn–C1	60.3(2)
B–O	136.1(5)	O–B–Mn	102.5(3)
O–C1	146.5(5)	B–O–C1	99.0(3)
B–C4	159.8(6)	O–C1–Mn	97.8(2)

Die Elementaranalysen bestätigen ebenfalls die Bildung von **85** bzw. **86**. Das IR-Spektrum von **85** zeigt im typischen Bereich von CO-Streckschwingungen zwei Banden bei  $\tilde{\nu} = 1992$  und  $1913 \text{ cm}^{-1}$ . Die Methylsubstitution der aromatischen Ringe zeigt also kaum Auswirkungen auf die CO-Schwingungsbanden im IR-Spektrum (**54**:  $1988$  und  $1906 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[95]</sup> Das IR-Spektrum von **86** zeigt zwei Banden bei  $\tilde{\nu} = 2002$  und  $1928 \text{ cm}^{-1}$ . Die Banden liegen, aufgrund der elektronenziehenden  $\text{CF}_3$ -Substituenten und der dadurch bedingten geringeren Rückbindung des Manganzentrums zu den Carbonylen, bei deutlich höheren Wellenzahlen.

Bei Raumtemperatur in Lösung kann in beiden Fällen im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine langsame Zersetzung sowie die Bildung eines neuen Signals bei  $\delta = 33 \text{ ppm}$  (*t*Bu-Boroxin) beobachtet werden. Dies spricht für eine Umsetzung zu den Carbenkomplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{CR}_2]$  **87** ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me}$ ) und **88** ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2$ ) (Schema 47). Die Reaktionslösung von **87** verfärbt sich dabei intensiv gelb, die von **88** violett.<sup>[144]</sup>

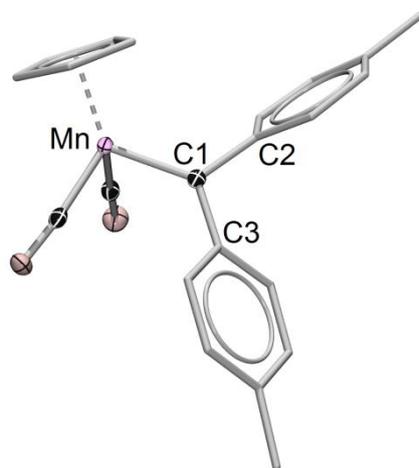


Schema 47. Synthese der Mangancarbenkomplexe **87** und **88**.<sup>[144]</sup>

Die Banden der CO-Streckschwingungen von **87** ( $1977$ ,  $1915 \text{ cm}^{-1}$ ) sind zu denen von **56** ( $1977$ ,  $1919 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[145]</sup> kaum verschieden. In **88** sind die Banden aufgrund der  $\text{CF}_3$ -Gruppen wiederum deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben ( $2002$ ,  $1944 \text{ cm}^{-1}$ ). **87** wird durch langsames Einengen aus einer Hexanlösung in 82% Ausbeute als gelber Feststoff gewonnen. Von **88** lässt sich auf die gleiche Weise mit einer Ausbeute von 59% ein violetter Feststoff

isolieren. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Carbenkomplexe weisen jeweils ein Signal in sehr tiefem Feld (**87**:  $\delta = 353$  ppm; **88**:  $\delta = 332$  ppm) auf, welches den Carbenkohlenstoffen zugeordnet werden kann. Die Protonen der Cp-Ringe erzeugen Signale bei  $\delta = 4.43$  ppm (**87**) bzw.  $\delta = 4.08$  ppm (**88**). Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **88** zeigt ein Signal bei  $\delta = 62.8$  ppm, welches den Fluorkernen an den beiden Arylgruppen zugeordnet werden kann. Die Ergebnisse der CHN-Analysen bestätigen die Bildung von **87** und **88**.

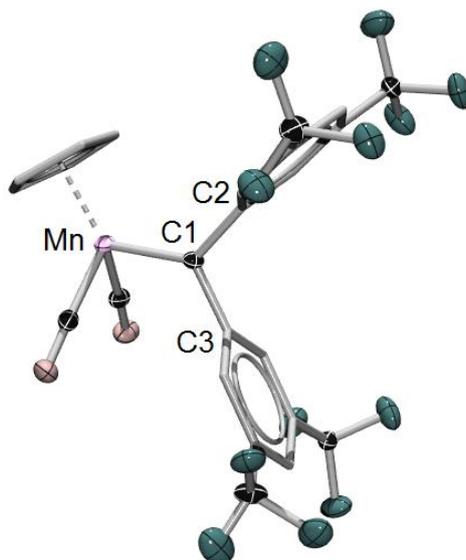
Gelbe Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **87** konnten durch langsames Einengen einer Hexanlösung bei  $-30$  °C erhalten werden (**Abbildung 16**).<sup>[144]</sup>



**Abbildung 16.** Molekülstruktur von **87**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**87** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Der Mn–C1-Abstand beträgt 187.7(2) pm und der C3–C1–C2-Winkel  $112.8(1)^\circ$ .

Auch im Falle von **88** gelang es durch langsames Einengen einer Hexanlösung bei  $-30$  °C violette Einkristalle zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (**Abbildung 17**). **88** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$ . Hier beträgt der Mn–C1-Abstand 184.0(5) pm und der C3–C1–C2-Winkel  $109.8(4)^\circ$ .<sup>[144]</sup>



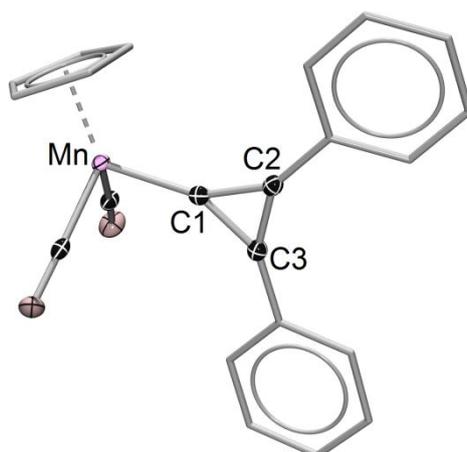
**Abbildung 17.** Molekülstruktur von **88**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, von denen nur ein Molekül gezeigt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Bei den Reaktionen von **53** mit den Ketonen 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon, 1,2-Diphenylcyclopropen-3-on und 2-Adamantanon ist während der Reaktion kein cyclisches Intermediat erkennbar. Das im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nachzuweisende Boroxin lässt trotzdem auf die Bildung der entsprechenden Carbenkomplexen schließen, weshalb eine Isolierung analog der oben beschriebenen Carbenkomplexe **87** und **88** angestrebt wurde.

Mit Hilfe von  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurde die Reaktion von **53** mit 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon verfolgt. Nach vollständigem Ablauf wurde die Reaktionslösung filtriert und langsam eingengt, wodurch ein brauner Feststoff in 70% Ausbeute erhalten werden konnte. Dieser zeigt im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale bei  $\delta = 344$  und  $234$  ppm, welche Carben- und Carbonylkohlenstoffen zugeordnet werden können und somit die Vermutung nahelegen, dass der Mangancarbenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-NEt}_2)_2]$  (**89**) gebildet wurde. Im zugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden die Signale des Cp-Rings bei  $4.61$  ppm detektiert. Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der CO-Streckschwingungen zwei scharfe Banden bei  $\tilde{\nu} = 1950$  und  $1886$   $\text{cm}^{-1}$ . Auch das Ergebnis der Elementaranalyse stimmt mit der Bildung von **89** überein (Schema 48).<sup>[144]</sup>

Bei der Umsetzung von **53** mit 1,2-Diphenylcyclopropen-3-on konnten nach Filtration durch langsames Einengen der Reaktionslösung rote Kristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren und die Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}\{\text{CPh}\}_2]$  (**90**)

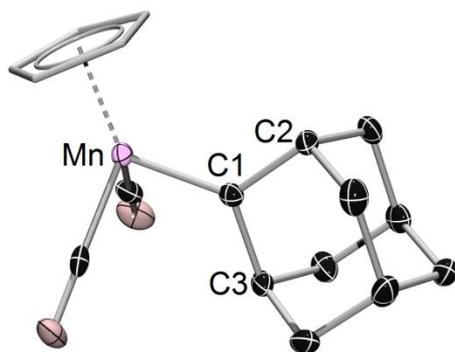
bestätigten (**Abbildung 18**).<sup>[144]</sup>



**Abbildung 18.** Molekülstruktur von **90**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

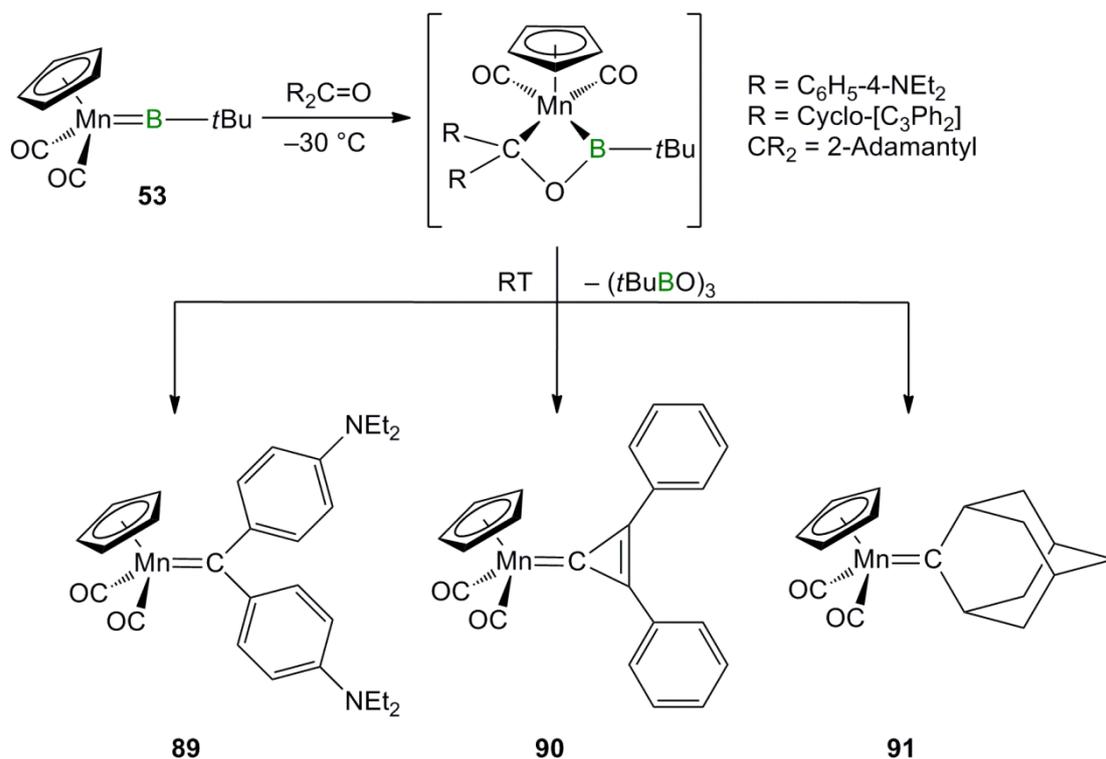
**90** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Mn–C1-Bindung ist mit 189.9(1) pm etwas länger als die in **87** und **88**. Die Bindungslängen innerhalb des Cyclopropenrings betragen 142.0(2) pm (C1–C2), 141.2(2) pm (C1–C3) und 134.4(2) pm (C2–C3). Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Carbenkohlenstoffs ist aufgrund der stärkeren Abschirmung durch die benachbarte Doppelbindung, im Vergleich zu den Signalen von **87–89** deutlich zu höherem Feld verschoben ( $\delta = 234$  ppm). Im IR-Spektrum erzeugen die CO-Schwingungen Banden bei  $\tilde{\nu} = 1948$  und  $1886\text{ cm}^{-1}$ . Die Ausbeute der Reaktion beträgt 76% und die Elementaranalyse steht mit der Bildung von **90** im Einklang (**Schema 48**).<sup>[144]</sup>

Besonders interessant ist die Reaktion von **53** mit 2-Adamantanon. Adamantylidenkomplexe sind bislang unbekannt. Auch bei der Reaktion von **53** mit 2-Adamantanon konnten nach Filtration durch langsames Einengen der Reaktionslösung rote Kristalle erhalten werden, deren röntgenstrukturanalytische Untersuchung die Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{C}_9\text{H}_{14})]$  (**91**) bestätigte (**Abbildung 19**). **91** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$ . Die Mn–C1-Bindung (186.2(4) pm) liegt in der gleichen Größenordnung wie die zuvor bestimmten Mn–C<sub>carben</sub>-Bindungen. Der C2–C1–C3-Winkel ( $108.5(3)^\circ$ ) unterscheidet sich kaum von dem des freien Adamantans ( $109.5(4)^\circ$ ).<sup>[146]</sup>



**Abbildung 19.** Molekülstruktur von **91**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Carbenkohlenstoffs liegt mit  $\delta = 389$  ppm extrem weit im tiefen Feld, es ist sogar weiter verschoben als die entsprechenden Resonanzen der meisten Carbinkomplexe.<sup>[136]</sup> Die CO-Schwingungsfrequenzen können im IR-Spektrum bei  $\tilde{\nu} = 1973$  und  $1911\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Die Elementaranalyse bestätigte die Bildung von **91**. Die Ausbeute der Reaktion beträgt 79% (**Schema 48**).



**Schema 48.** Synthese der Mangancarbenkomplexe **89**, **90** und **91**.<sup>[144]</sup>

Ausgewählte IR- und NMR-Daten der Mangancarbenkomplexe **56** sowie **87–91** sind nochmal vergleichend in **Tabelle 6** zusammengefasst.

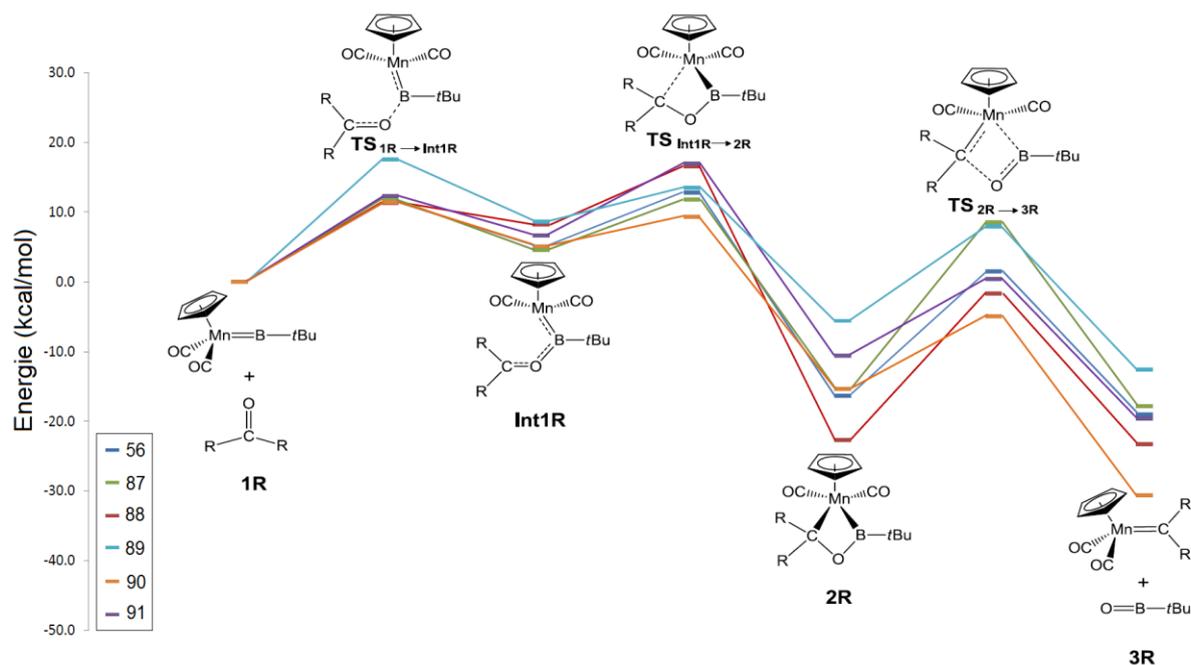
**Tabelle 6.** Ausgewählte IR- und NMR-Daten der Mangancarbenkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{CR}_2]$  (**56**, **87–91**).<sup>[95, 144, 145, 147]</sup>

	R	IR, <sup>a</sup> $\tilde{\nu}_{(\text{CO})}$	$\delta_{\text{C}}$ (C <sub>Carb.</sub> )	$\delta_{\text{C}}$ (CO)	$\delta_{\text{H}}$ (C <sub>p</sub> )	Inter- mediat	Reaktions- dauer
<b>56</b> <sup>[147]</sup>	Ph	1977, 1919	353	--	4.37	+	7 h
<b>87</b>	p-Tol	1977, 1915	353	233	4.43	+	7 h
<b>88</b>	3,5- C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2002, 1944	332	231	4.08	+	24 h
<b>89</b>	p- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NEt <sub>2</sub> )	1950, 1896	344	234	4.61	-	2 h
<b>90</b>	{CPh}	1948, 1886	234	233	4.70	-	2 h
<b>91</b>	Adamantyl	1973, 1911	389	233	4.45	-	4 h

<sup>a</sup>gemessen in Hexan

Anhand der Tabelle ist zu erkennen, dass die elektronischen Effekte der Carbenkomplexe durch die gemessenen IR-Banden sehr gut wiedergegeben werden. Die CO-Absorptionsbanden für Verbindung **88** konnten bei den höchsten Wellenzahlen, die für Verbindung **90** bei den niedrigsten Wellenzahlen detektiert werden. Dadurch lässt sich eine Korrelation zwischen den IR-Banden und der Reaktionsdauer aufstellen. Substrate mit einem -I-Effekt bzw. schwachen +I-Effekt (**56**, **87**, **88**) erlauben die Isolierung eines Intermediats. Dagegen beschleunigen Substrate mit einem ausgeprägten +I bzw. einem +M-Effekt (**89–91**) die Reaktionen so stark, dass die Intermediate direkt weiterreagieren und eine Isolierung oder NMR-spektroskopische Beobachtung verhindert wird.

Um den Reaktionsmechanismus und die unterschiedlichen Substituenteneinflüsse vollständig aufzuklären, wurden in Zusammenarbeit mit *Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla* umfassende quantenchemische Untersuchungen durchgeführt.<sup>[144]</sup> Die Bildung der Carbenkomplexe **87–91** wurde unabhängig voneinander berechnet und ergab bei allen Umsetzungen denselben Reaktionsmechanismus (**Abbildung 20**).



**Abbildung 20.** Berechneter Mechanismus der Metathesereaktion von **53** mit verschiedenen Ketonen.<sup>[144]</sup>

Der insgesamt exergonische Prozess beginnt mit dem Angriff des Keton-Sauerstoffatoms auf das Boratom des Borylenkomplexes **53**. Dieser Schritt ist endergonisch und es bildet sich der formale Borylkomplex **Int1R**. Danach koordiniert der Carbenoidrest an das Manganzentrum, wodurch das Intermediat **2R** gebildet wird. Die Umsetzung von **2R** zu **3R**, dem Carbenkomplex, verläuft über einen konzertierten Mechanismus, in dem das {BO}-Fragment abgespalten wird. Die Reaktionsenthalpien und Energiebarrieren aller Teilschritte sind in **Tabelle 7** angegeben. Aus den aufgelisteten Reaktionsenthalpien ist abzulesen, dass die Bildung von **2R** aus **Int1R** der am stärksten exergonische Schritt ist. Dieser ist für Reaktionen mit Substraten mit einem schwachen +I- bzw. einem –I-Effekt thermodynamisch favorisiert (**56**: –21.41 und **88**: –30.94 kcal/mol). Auch kann daraus abgelesen werden, dass die eben genannten Umsetzungen für die letzte Stufe (**TS**<sub>2R→3R</sub>) höhere Aktivierungsbarrieren aufweisen (**56**: 17.79 und **88**: 21.08 kcal/mol), als die der Substrate mit einem ausgeprägten +I bzw. einem +M-Effekt (**89**: 13.56, **90**: 10.39 und **91**: 11.00 kcal/mol). Deshalb ist davon auszugehen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in dieser Reaktion abhängig von den jeweiligen Substituenten des eingesetzten Ketons ist. Bei der Bildung von **56**, **87** und **88** ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Cycloreversion (**2R**→**3R**), bei **89**–**91** ist es die endergonische Umsetzung von **1R** zu **Int1R**. Das Intermediat **2R** weist hier eine viel höhere Energie auf und ist aufgrund der geringeren Aktivierungsbarriere nicht isolierbar. Dies

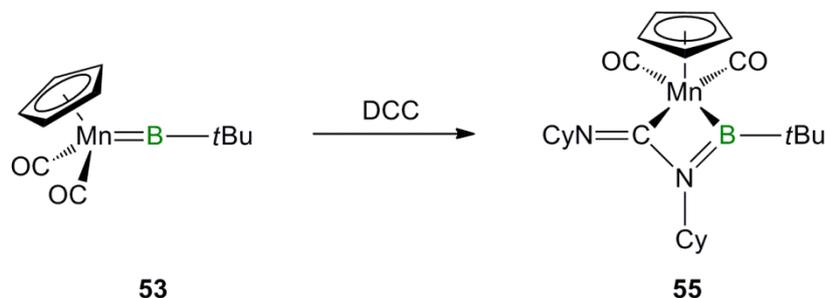
stimmt sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, bei denen nur in den ersten drei Reaktionen die cyclischen Intermediate **54**, **85** und **86** zu isolieren waren. Das {OB(*t*Bu)}-Fragment trimerisiert in einer exergonischen Reaktion zu *tert*-Butylboroxin und trägt so zur Triebkraft der Reaktionen bei.

**Tabelle 7.** Reaktionsenthalpien ( $\Delta G_0$ ) und Energiebarrieren ( $\Delta G^\ddagger$ ) des berechneten Reaktionsmechanismus für die Bildung der Carbenkomplexe **56** und **87–91**. Die Werte sind in kcal/mol angegeben.<sup>[144]</sup>

		<b>56</b>	<b>87</b>	<b>88</b>	<b>89</b>	<b>90</b>	<b>91</b>
$\Delta G_0$	<b>1R</b> → <b>Int1R</b>	5.07	4.54	8.21	8.65	5.11	6.67
	<b>Int1R</b> → <b>2R</b>	-21.41	-19.94	-30.94	-14.25	-20.46	-17.26
	<b>2R</b> → <b>3R</b>	-2.68	-2.44	-0.55	-7.01	-15.27	-9.00
$\Delta G^\ddagger$	<b>TS</b> <sub>1R→Int1R</sub>	11.36	11.84	11.33	17.56	11.36	12.27
	<b>TS</b> <sub>Int1R→2R</sub>	7.73	7.29	8.38	4.84	4.17	10.30
	<b>TS</b> <sub>2R→3R</sub>	17.79	19.90	21.08	13.56	10.39	11.00

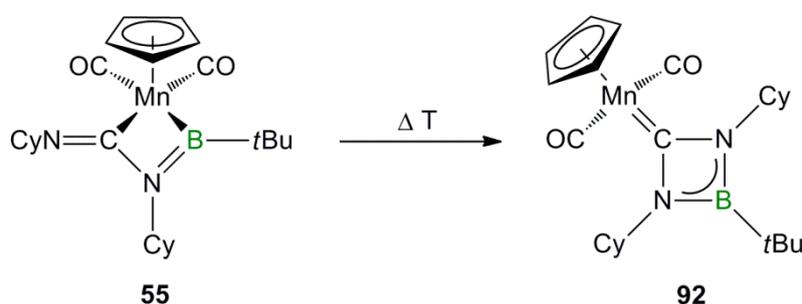
### 3.3.2. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) mit DCC

Über die Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  (**53**) mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) wurde 2007 von *Braunschweig* berichtet. Dabei entsteht das Cycloadditionsprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\kappa^2\text{-C,B-C(NCy)N(Cy)B}(t\text{Bu})\}]$  (**55**).<sup>[95]</sup> Im Gegensatz zu den cyclischen Verbindungen aus den Reaktionen von **53** mit Ketonen ist dieses Produkt bei Raumtemperatur stabil und es erfolgt keine Cycloreversion zum entsprechenden Carbenkomplex (**Schema 49**).



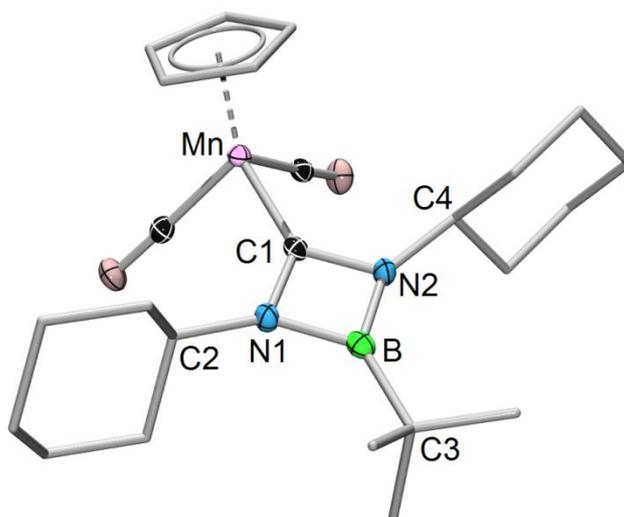
**Schema 49.** Synthese des Cycloadditionsproduktes **55**.<sup>[95]</sup>

Aufgrund der neu gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Umsetzungen mit verschiedenen Ketonen sollte im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, die Cycloreversion unter drastischeren Bedingungen zu initiieren. Dazu wurde eine benzolische Lösung von **55** auf 65 °C erwärmt.<sup>[144]</sup> Die blassgelbe Lösung färbte sich orangefarben und nach sechs Stunden ist im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal einer neuen borhaltigen Verbindung **92** bei  $\delta = 47.0$  ppm zu detektieren. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann bei tiefem Feld, in einem für Carbenkohlenstoffe typischen Bereich, ein Singulett bei  $\delta = 310$  ppm beobachtet werden. Die Cp-Protonen erzeugen ein Singulett bei  $\delta = 4.29$  ppm und der *t*Bu-Gruppe kann ein Signal bei  $\delta = 1.02$  ppm zugeordnet werden. Außerdem wird ein Signal bei  $\delta = 3.02$  ppm detektiert, welches sich zur *t*Bu-Gruppe 9:2 integrieren lässt und den Protonen am C<sub>1</sub>-Atom der Cyclohexylgruppen zuzuordnen ist. Nach der Aufarbeitung war festzustellen, dass sich das Verhältnis der Cp- zu den *t*Bu-Protonen im NMR-Spektrum nicht verändert hat. Deshalb ist davon auszugehen, dass keine Cycloreversion, sondern eine intramolekulare Umlagerung zu einem symmetrisch substituierten Carbenkomplex stattgefunden hat, indem das {MnCp}-Fragment und das {B(*t*Bu)}-Fragment nach wie vor in einem Molekül miteinander verknüpft sind (**Schema 50**).



**Schema 50.** Synthese des Mangancarbenkomplexes **92**.

Dieser Befund steht mit den Daten aus der Elementaranalyse im Einklang. Die Carbonylschwingungsbanden bei  $\tilde{\nu} = 1954$  und  $1907 \text{ cm}^{-1}$  können im Vergleich mit denen der obigen Carbenkomplexe im Bereich der elektronenschiebenden Substituenten eingeordnet werden. Die Ausbeute von **92** beträgt 67%. Orangefarbene Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können aus einer Lösung von **92** in Hexan bei  $-30$  °C erhalten werden. Die Daten der Röntgenstrukturanalyse können die Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}\{\text{N}(\text{Cy})\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{Cy})\}]$  (**92**) bestätigen (**Abbildung 21**).<sup>[144]</sup>



**Abbildung 21.** Molekülstruktur von **92**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**92** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , wobei das Boratom trigonal-planar koordiniert vorliegt. Die Mn–C1-Bindung (189.4(2) pm) ist deutlich kürzer als die der Ausgangsverbindung **55** (205.6(4) pm), was mit einer Erhöhung der Bindungsordnung einhergeht. Die C1–N1- (139.9(2) pm) bzw. C1–N2-Bindungen (140.4(2) pm) hingegen sind im Vergleich zur (Mn)C–N(B)-Bindung aus **55** nahezu unverändert (141.3(5) pm).<sup>[95]</sup> Der viergliedrige Ring C1–N1–B–N2 ist planar, was durch die Winkelsumme von 359.9° belegt werden kann. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind nochmals in **Tabelle 8** aufgeführt.

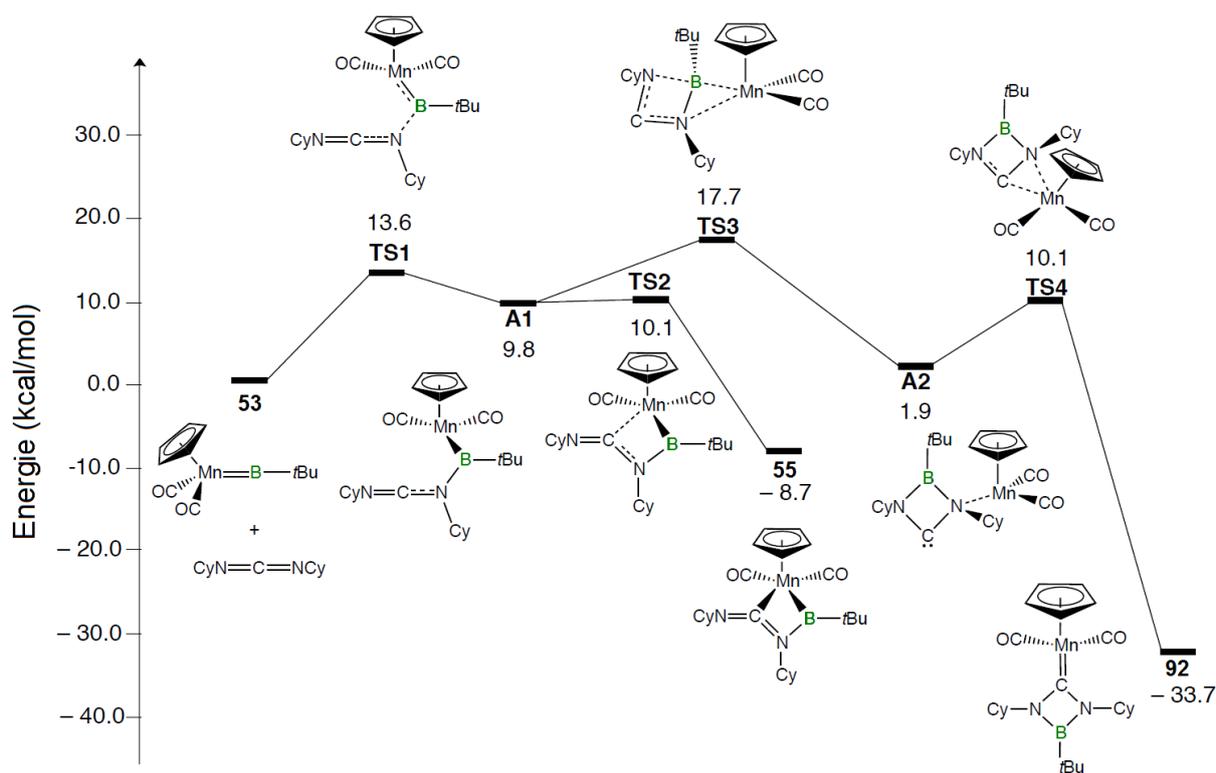
**Tabelle 8.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **92**.<sup>[144]</sup>

<b>Bindungslängen in [pm]</b>		<b>Bindungswinkel in [°]</b>	
Mn–C1	189.4(2)	N2–C1–N1	94.2(1)
C1–N1	139.9(2)	C1–N1–B	88.5(1)
C1–N2	140.4(2)	C1–N2–B	88.6(1)
N1–B	147.4(3)	N1–B–N2	88.6(1)
N2–B	146.6(3)		
B–C3	157.3(3)		

Über die Bildung eines solchen Komplexes  $[L_nM=C\{N(Cy)B(R)N(Cy)\}]$  durch eine Metathesereaktion wurde zuvor schon von *Aldridge* berichtet (s. Einleitung).<sup>[97]</sup> Nach einer stöchiometrischen Umsetzung des kationischen Aminoborylenkomplexes

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BNiPr}_2)]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$  (**39**) mit DCC in Dichlormethan konnte ebenfalls das Insertionsprodukt von DCC in die Metall–Bor-Bindung isoliert werden. Unter Verwendung eines Überschusses an DCC findet dabei jedoch eine weitere Insertion in die B–C-Bindung statt und es bildet sich  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeC}(\text{NCy})_2\text{B}(\text{NCy})_2\text{CNiPr}_2]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ .<sup>[97]</sup> Ein direkter Vergleich der beiden Reaktionen zeigt, dass der Manganborylenkomplex **53** viel langsamer reagiert als **39**, weshalb die Isolierung des Cycloadditionsproduktes **55** möglich ist. Ein solches Cycloadditionsprodukt wurde für die Reaktion von **39** mit DCC lediglich gestützt von Rechnungen postuliert.<sup>[148]</sup> Erst unter Wärmezufuhr wird bei **55** die benötigte Aktivierungsenergie aufgebracht, um es in das thermodynamisch stabilere Insertionsprodukt **92** zu überführen. Die Insertion eines zweiten Äquivalents an DCC kann hier nicht beobachtet werden.<sup>[144]</sup>

Um einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurden auch hier in Zusammenarbeit mit *Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla* quantenchemische Berechnungen durchgeführt.<sup>[144]</sup> Der vorgeschlagene Mechanismus ist in **Abbildung 22** gezeigt.

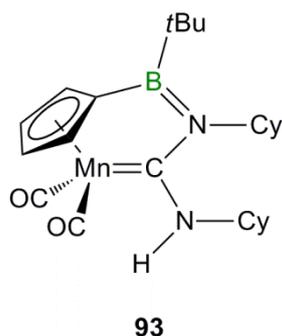


**Abbildung 22.** Berechneter Mechanismus der Metathesereaktion von **53** mit DCC.<sup>[144]</sup>

Analog zu Umsetzungen von **53** mit Ketonen, wird auch hier die Reaktion von einem nucleophilen Angriff auf das Boratom eingeleitet, in diesem Fall von einem Stickstoffatom

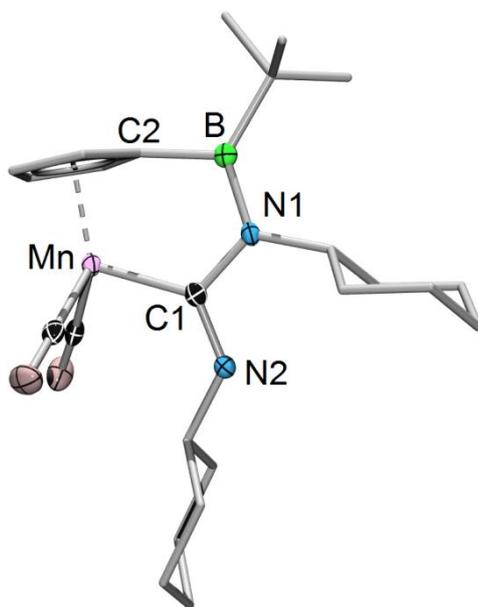
des DCCs. Dabei wird über den Übergangszustand **TS1** (13.6 kcal/mol) das Intermediat **A1** gebildet. Die Koordination des carbenoiden Kohlenstoffs an das Manganzentrum ist ein nahezu barriereloser Prozess (0.3 kcal/mol) und bildet das isolierbare [2+2]-Cycloadditionsprodukt **55**. Die Berechnungen ergaben, dass die Bildung von **55** aus **53** und DCC insgesamt eine exergonische Reaktion (-8.7 kcal/mol) ist. Die berechnete Aktivierungsbarriere von 13.6 kcal/mol ist relativ klein und steht in guter Übereinstimmung damit, dass die Reaktion bereits bei -30 °C abläuft. Anstelle der Koordination des Kohlenstoffs an das Manganzentrum (**TS2**) ist auch ein Angriff des zweiten Stickstoffatoms auf das Boratom möglich (**TS3**: 7.9 kcal/mol), um so das  $\eta^1$ -koordinierte Intermediat **A2** zu formen. Anschließend kann der Carbenkohlenstoff das Manganzentrum angreifen (**TS4**: 8.2 kcal/mol), um die Mn=C-Doppelbindung zu bilden. **92** ist dabei das thermodynamisch favorisierte Produkt der Reaktion (-33.7 kcal/mol), wobei für die Umlagerung von **55** zu **92** 26.4 kcal/mol aufgebracht werden müssen. Dies macht eine moderate Energiezufuhr erforderlich. Auch dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Bedingungen, bei denen eine Erwärmung auf 65 °C nötig war.

Bei der Synthese von **92** tritt ein Nebenprodukt auf, welches durch Kristallisation aus Hexan abgetrennt werden kann. Da es allerdings in sehr geringer Ausbeute anfiel, reichte die isolierte Menge nicht für eine vollständige Charakterisierung aus. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieses Nebenprodukts zeigt ein Signal bei  $\delta = 53$  ppm und das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Multipletts für die Cyclopentadienyl-Protonen ( $\delta = 4.51, 4.46$  ppm) und ein Signal für die Protonen der *tert*-Butylgruppe ( $\delta = 1.07$  ppm). Die Cyclopentadienyl-Protonen lassen sich zu der *tert*-Butylgruppe im Verhältnis 4:9 integrieren, woraus abzuleiten ist, dass eines der ursprünglich fünf Cp-Protonen substituiert wurde. Aufgrund des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums lässt sich vermuten, dass das Boratom nach der Umsetzung an den Cyclopentadienylring koordiniert ist. Unter Einbeziehung der vorher gewonnenen Erkenntnisse lässt sich Carbenkomplex **93** als thermodynamisch stabile Verbindung formulieren (**Schema 51**).



**Schema 51.** Ansa-Komplex **93**.

Anhand der erhaltenen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse gelber Kristalle, die durch langsames Einengen einer Hexan-Lösung von **93** erhalten wurden, lässt sich der vermutete Aufbau von **93** bestätigen (**Abbildung 23**). Leider gelang es auch in Folgeversuchen nicht, die experimentellen Bedingungen so anzupassen, dass **93** in höheren Ausbeuten als in den hierbei erhaltenen ca. 3% dargestellt werden konnte.



**Abbildung 23.** Molekülstruktur von **93**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, von denen nur ein Molekül gezeigt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**93** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Der Mn–C1-Abstand (196.6(2) pm) ist im Vergleich zu dem zuvor diskutierten Carbenkomplex **92** trotz ähnlicher Substituenten deutlich länger (vgl.: **92** Mn–C1 189.4(2) pm), was vermutlich durch den neu aufgebauten Ring verursacht wird. Die C1–N2-Bindung hingegen ist für eine Einfachbindung sehr kurz

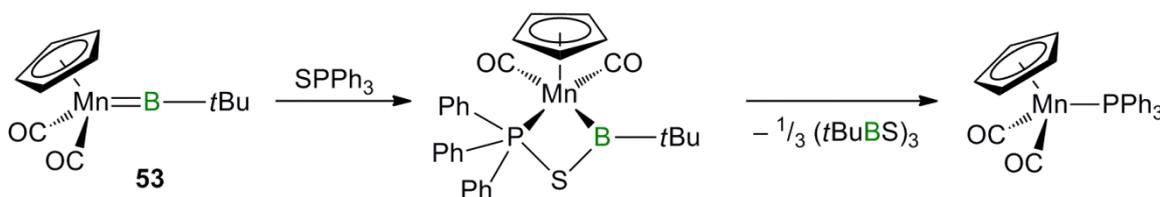
(133.3(3) pm), jedoch ist das Proton im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eindeutig einem Multipllett bei  $\delta = 3.64$  ppm zuzuordnen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 9** aufgeführt.

**Tabelle 9.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **93**.

Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
Mn–C1	196.6(2)	C1–Mn–C2	80.8(8)
C1–N1	142.8(2)	N1–C1–Mn	119.1(1)
C1–N2	133.3(3)	C1–N1–B	115.7(2)
N1–B	142.9(3)	N1–B–C1	111.2(2)
B–C2	156.4(3)	B–C2–Mn	111.9(1)

### 3.3.3. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) mit Triphenylphosphansulfid

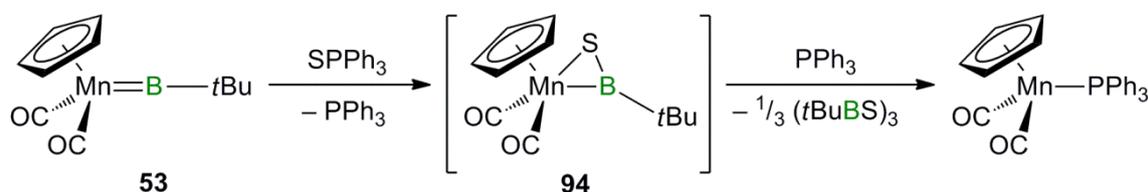
Bereits im Vorfeld dieser Arbeit wurde **53** mit Triphenylphosphansulfid umgesetzt. Es gelang jedoch bisher nicht, die dabei entstandene Verbindung analysenrein zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Damals wurde eine zur Umsetzung von **53** mit Benzophenon analoge Reaktion postuliert, in der sich ein [2+2]-Cycloadditionsprodukt bildet, welches in Lösung instabil ist und bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden in einer Metathesereaktion zerfällt (**Schema 52**).<sup>[102]</sup>



**Schema 52.** Postulierte Reaktion von **53** mit  $\text{SPPH}_3$  aus vorheriger Arbeit.

Um die Reaktion zu untersuchen und gebildete Produkte vollständig zu charakterisieren, wurde eine äquimolare Menge von **53** mit Triphenylphosphansulfid bei  $-30$  °C in Toluol umgesetzt.<sup>[144]</sup> Allerdings war auch nach einigen Stunden weder an der Farbe der Reaktion noch im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Veränderung zu erkennen. Deshalb wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt, wobei sich die Farbe von orange-

farben zu dunkelbraun änderte. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein neues Signal bei 89 ppm erkennbar, welches im Vergleich zu dem von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\kappa^2\text{-B,C-B}(t\text{Bu})\text{OC}(\text{Ph}_2)\}]$  (**54**) leicht tieffeldverschoben ist. Nach Durchführung der Reaktion in  $\text{C}_6\text{D}_6$  können im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum neue Singulettssignale bei 4.01 und 1.40 ppm detektiert werden, welche sich den Cyclopentadienyl- bzw. *tert*-Butylprotonen zuweisen lassen. Die Phenylgruppen erzeugen ein Multiplett im aromatischen Bereich. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $-5.3$  ppm und den kompletten Verbrauch von  $\text{Ph}_3\text{PS}$  an. Die Verschiebung des Phosphorsignals entspricht allerdings der von Triphenylphosphan. Eine anschließende vollständige NMR-spektroskopische Untersuchung bei  $-30$  °C in  $d_8$ -Toluol bestätigt die Bildung von freiem Triphenylphosphan.<sup>[149]</sup> Bei Raumtemperatur konvertiert die Verbindung innerhalb 16 h komplett zu den Produkten einer formalen Cycloreversion,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnPPH}_3]$  ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 93.5 ppm)<sup>[150]</sup> und  $(t\text{BuBS})_3$  ( $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 72 ppm).<sup>[151-154]</sup> Ebenso wie Boroxine sind Borsulfide in freier Form nicht stabil und di- oder trimerisieren abhängig von ihrem Substitutionsmuster zu Vier- oder Sechsringen.<sup>[155]</sup> Da das Phosphan frei in der Reaktionslösung vorliegt, kann es sich bei dem neuen Produkt, welches im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 89 ppm detektiert wurde, nicht um das Produkt einer [2+2]-Cycloaddition handeln, sondern nur um das einer Reaktion von **53** mit Schwefel zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-SB}(t\text{Bu})\}]$  (**94**) (Schema 53).<sup>[144]</sup>

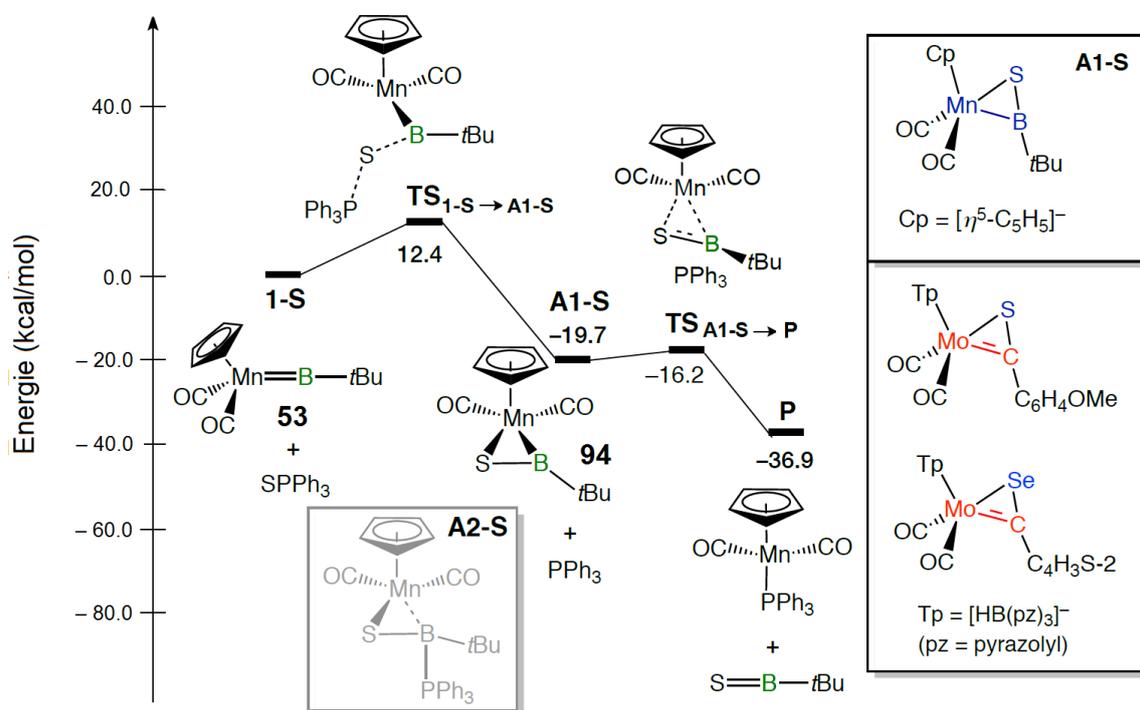


Schema 53. Umsetzung von **53** mit  $\text{SPh}_3$ .

Die reaktive Zwischenstufe **94** konnte vollständig NMR-spektroskopisch untersucht werden, jedoch gelang es nicht, sie strukturell zu charakterisieren. Zunächst wurde vermutet, dass Verbindung **94** nicht isoliert werden kann, weil bei der Reaktion entstehendes Phosphan als Base mit **94** zu  $(t\text{BuBS})_3$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnPPH}_3]$  reagiert. Deshalb wurde **53** stöchiometrisch mit Schwefel umgesetzt. Dabei können direkt nach Zugabe die gleichen Signale im  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden, was die Bildung von **94** bestätigt. Allerdings ist **94** auch bei dieser Reaktionsführung nicht stabil und zersetzt sich innerhalb weniger Stunden.

Zum besseren Verständnis der Reaktion von **53** mit  $\text{SPh}_3$ , vor allem im Hinblick auf die

Bildung des Intermediats **94**, wurden in Zusammenarbeit mit *Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla* quantenchemische Rechnungen durchgeführt (**Abbildung 24**).<sup>[144]</sup> Die Berechnungen zeigen, dass die Bildung eines cyclischen, viergliedrigen Intermediats aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Stattdessen dissoziiert die S–P-Bindung nach der Bildung von **TS**<sub>1-S→A1-S</sub> und es bildet sich entweder das Intermediat **A1-S** und freies Triphenylphosphan oder eine Bor-koodinierte Triphenylphosphan-Spezies **A2-S** formt sich. Ähnlich der vorher diskutierten Reaktionen wird anschließend [SB(*t*Bu)] eliminiert, welches zu der cyclischen Spezies (*t*BuBS)<sub>3</sub> oligomerisiert und gleichzeitig Triebkraft der Reaktion ist. Die berechnete Energiedifferenz zwischen **A1-S** und **A2-S** beträgt lediglich 3 kcal/mol, wobei **A2-S** das bevorzugte Produkt wäre. Allerdings stimmt die spektroskopisch bestimmte <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Verschiebung (88.6 ppm) besser mit der berechneten Verschiebung von **A1-S** (86.3 ppm) als mit der von **A2-S** (16.2 ppm) überein. Zudem kann in der Reaktionsmischung freies PPh<sub>3</sub> per NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass das Intermediat **94** mit der berechneten Zwischenstufe [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(OC)<sub>2</sub>Mn{ $\eta^2$ -SB(*t*Bu)}] (**A1-S**) übereinstimmt. **A1-S** ist isoelektronisch zu den gut untersuchten Molybdän-Analoga von *Hill* (**Abbildung 24**).<sup>[156, 157]</sup>



**Abbildung 24.** Berechneter Mechanismus der Metathesereaktion von **53** mit SPPPh<sub>3</sub>.<sup>[144]</sup>

Analog zur Umsetzung mit Triphenylphosphansulfid wurde auch eine stöchiometrische

Reaktion von **53** mit Triphenylphosphanoxid ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ ) durchgeführt. Allerdings trat selbst bei erhöhten Temperaturen keine Reaktion ein. Des Weiteren wurden Umsetzungen von **53** mit  $\text{PhNCS}$  und  $\text{PhNCO}$  durchgeführt. Diese führten allerdings zu uneinheitlichen Produkten bzw. Zersetzung und wurden deshalb nicht weiter untersucht.

### 3.3.4. Umsetzung von *trans*-[( $\text{Me}_3\text{P}$ )( $\text{OC}$ ) $_3\text{FeBDur}$ ] (**41**) mit Ketonen

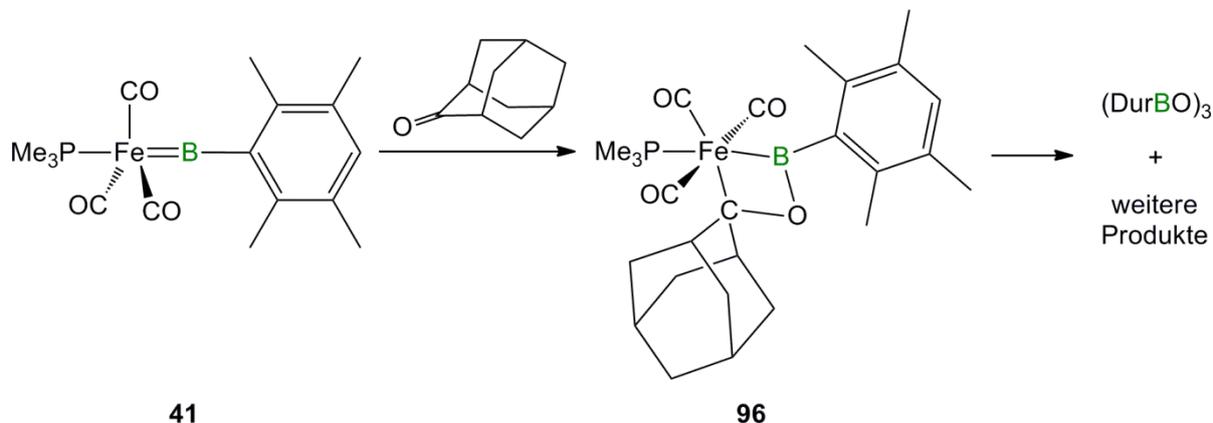
Wie einleitend erwähnt, gelang *Braunschweig* im Jahr 2012 die Synthese des neutralen Eisenborylenkomplexes *trans*-[( $\text{Me}_3\text{P}$ )( $\text{OC}$ ) $_3\text{FeBDur}$ ] (**41**). Erste Reaktivitätsstudien von **41** ergaben, dass auch hier mit Benzophenon zunächst das Produkt einer [2+2]-Cycloaddition [( $\text{Me}_3\text{P}$ )( $\text{OC}$ ) $_3\text{Fe}\{\kappa^2\text{-B,C-B(Dur)OC(Ph)}_2\}$ ] (**95**) gebildet wird. Allerdings konnten hierbei nicht die Produkte einer anschließenden Cycloreversion beobachtet werden. Stattdessen wurde von einer langsamen Zersetzung ( $t_{1/2} = 4\text{d}$ ) berichtet, wobei weder im  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - noch im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Bildung von Boroxin oder eines Eisencarbenkomplexes detektiert werden konnte.<sup>[84]</sup>

Aufgrund der viel höheren Stabilität des Intermediats **95** im Vergleich zu [( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )( $\text{OC}$ ) $_2\text{Mn}\{\kappa^2\text{-B,C-B}(t\text{Bu})\text{OC(Ph)}_2\}$ ] (**54**) und der durch Umsetzungen des Manganborylenkomplexes **53** mit verschiedenen Ketonen gewonnenen Erkenntnisse, wird **41** in stöchiometrischen Reaktionen mit 2-Adamantanon und 1,2-Diphenylcyclopropen-3-on umgesetzt. Da das gebildete Intermediat **95** über mehrere Tage bei Raumtemperatur stabil ist, wird vermutet, dass bei den Umsetzungen von **41** mit den in Bezug auf **53** reaktiveren Ketonen ein Intermediat isolierbar sein könnte.

In Gegenwart von 2-Adamantanon in Hexan bildet **41** tatsächlich das [2+2]-Cycloadditionsprodukt [( $\text{Me}_3\text{P}$ )( $\text{OC}$ ) $_3\text{Fe}\{\kappa^2\text{-B,C-B(Dur)OC(ad)}\}$ ] (**96**), welches im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 73 ppm aufweist und bei niedrigen Temperaturen ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) in guten Ausbeuten (83%) isoliert werden kann. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen die Bildung von **96**. Die Carbonylschwingungsbanden können im IR-Spektrum bei  $\tilde{\nu} = 2015, 1956$  und  $1936\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden.<sup>[144]</sup>

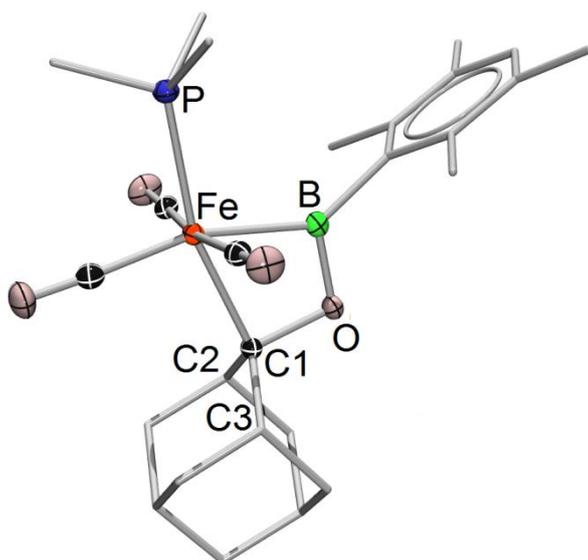
Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur kann als einzige borhaltige Verbindung das Boroxin ( $\text{DurBO}$ ) $_3$  detektiert werden. Allerdings deutet eine Vielzahl an Dubletts im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, denen aufgrund der Kopplungskonstanten allen  $\text{PMe}_3$ -Substituenten

zuzuordnen sind, auf eine uneinheitliche Zersetzung des Carbenkomplexes hin. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind keine Signale detektierbar, welche einem Carbenkohlenstoffatom zuzuordnen wären (**Schema 54**).



**Schema 54.** Synthese des [2+2]-Cycloadditionsprodukts **96**.

Durch langsames Einengen einer Lösung von **96** in Hexan bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten farblose Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (**Abbildung 25**).<sup>[144]</sup>



**Abbildung 25.** Molekülstruktur von **96**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, von denen nur ein Molekül gezeigt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**96** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Das Strukturmotiv des Fe–B–O–C-Vierlings ähnelt dem des zuvor diskutierten Mangankomplexes **86**. Auch hier ist

der Ring nahezu planar, was durch die Winkelsumme der inneren Winkel zum Ausdruck kommt ( $359.6^\circ$ ). Die Fe–B-Bindung ist im Vergleich zum Edukt (**41**: 179.3(1) pm) deutlich aufgeweitet (210.1(3) pm) und liegt nun bedingt durch den Anstieg der Koordinationszahl des Boratoms im Bereich von Eisenborylkomplexen. Die Fe–B-, Fe–C1- und C1–O-Bindungslängen betragen 210.1(1), 212.1(2) und 148.8(3) pm und sind vermutlich bedingt durch den sterischen Anspruch der Adamantylgruppe etwas länger als die Bindungslängen, die in Verbindung **95** beobachtet wurden (208.8(2), 211.2(1), und 146.9(2) pm). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 10** aufgeführt.<sup>[144]</sup>

**Tabelle 10.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **96**.<sup>[144]</sup>

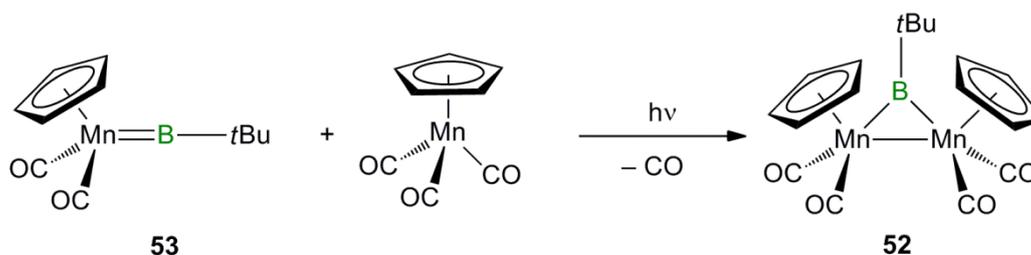
<b>Bindungslängen in [pm]</b>		<b>Bindungswinkel in [°]</b>	
Fe–B	210.1(3)	B–Fe–C1	62.8(1)
Fe–C1	212.1(2)	O–B–Fe	100.3(2)
B–O	134.4(3)	B–O–C1	101.7(2)
O–C1	148.8(3)	O–C1–Fe	94.8(2)
Fe–P	223.4(1)	B–Fe–P	100.4(1)
		C1–Fe–P	163.0(1)

Bei Einsatz des elektronenreicheren Ketons 1,2-Diphenylcyclopropen-3-on in der Reaktion mit **41** kann kein Hinweis auf ein eventuell gebildetes [2+2]-Cycloadditionsprodukt gefunden werden. Dennoch ist nach einigen Stunden im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 33 ppm detektierbar, welches dem Durylboroxin zugeordnet werden kann. Die Isolierung eines Carbenkomplexes gelang nicht.

### 3.4. Synthese und Charakterisierung heterodinuklearer Borylenkomplexe

*Braunschweig* und Mitarbeiter konnten zeigen, dass der photochemisch induzierte Borylenttransfer eine wertvolle Methode für die Synthese von Borylenkomplexen darstellt, die durch Salzeliminierung nicht zugänglich sind.<sup>[72, 74]</sup> Abhängig von der Natur des Substrates und den Reaktionsbedingungen konnten sowohl verbrückte<sup>[91, 158, 159]</sup> als auch terminale<sup>[75]</sup> Borylenkomplexe synthetisiert werden. Darüber hinaus ermöglicht diese Vorgehensweise die Übertragung der Boryleneinheit auf organische Substrate.<sup>[76]</sup> Bisher war dieser Borylenttransfer hauptsächlich auf die Gruppe-6 Aminoborylenkomplexe (**25–27**) beschränkt. Ausgehend vom terminalen Boridokomplex  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\}(\mu\text{-B})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$  (**60**) gelang erstmals die Übertragung der Metalloboryleneinheit  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}\}(\mu\text{-B})]$  unter photolytischen Bedingungen auf Bis(trimethylsilyl)acetylen unter Bildung eines Ferroborylens.<sup>[160]</sup> Die Übertragung auf koordinativ ungesättigte Übergangsmetallfragmente zur Synthese neuer Boridokomplexe war ebenfalls erfolgreich.<sup>[161]</sup>

In einer vorangegangenen Arbeit wurde gezeigt, dass **53** gegenüber Bestrahlung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  für mehrere Stunden stabil ist, unter Zugabe einer äquimolaren Menge an Cymantren jedoch eine Umsetzung zu dem verbrückten Borylenkomplex **52** stattfindet.<sup>[102]</sup> Cymantren spaltet unter Bestrahlung mit UV-Licht einen CO-Liganden ab und es wird der koordinativ ungesättigte 16-VE-Komplex  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}$  gebildet. An dieses reaktive Intermediat können z. B. Si–H-Bindungen ( $\text{Ph}_3\text{SiH}$ ) oxidativ addiert werden<sup>[162]</sup> oder durch Koordination geeigneter Liganden, z. B. Phosphanen, 18-VE-Komplexe gebildet werden.<sup>[163]</sup> In diesem Fall wird unter Bestrahlung aus dem terminalen Borylenkomplex **53** und Cymantren der verbrückte Borylenkomplex **52** gebildet (**Schema 55**).



**Schema 55.** Synthese von **52** durch photolytischen Borylenttransfer.

Bisher sind  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-BtBu})$  (**46**),  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-BtBu})$  (**52**) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBtBu}$  (**53**) die einzig bekannten Alkylborylenkomplexe. Deshalb soll im Folgenden geprüft werden, ob der intermetallische Borylenttransfer auch auf die Umsetzung von **53** mit weiteren Übergangsmetallen angewandt werden kann. Diesbezüglich wurden im Arbeitskreis *Braunschweig* bereits einige Vorversuche unternommen, allerdings ohne einen Borylenkomplex isolieren und charakterisieren zu können.<sup>[102]</sup>

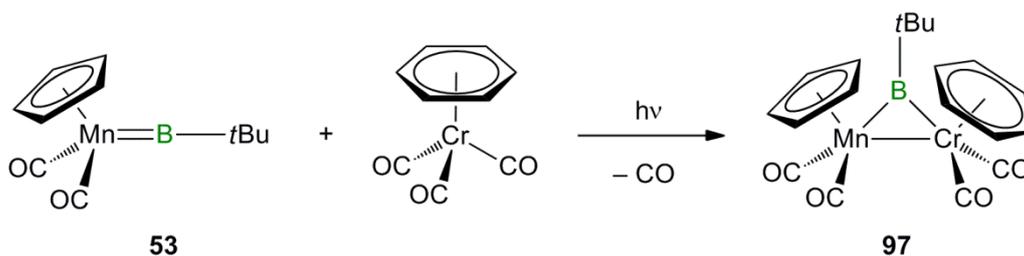
### 3.4.1. Umsetzungen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBtBu}$ (**53**) mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen

In Anlehnung an bereits gelungene Borylenttransferreaktionen<sup>[74, 75, 158, 164]</sup> wurde **53** in äquimolaren Mengen mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ ,  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ ,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2$  bzw.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2$  in Benzol bestrahlt. Jedoch zeigte lediglich die Umsetzung mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2$  ein  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal, welches im charakteristischen Bereich einer Metall–Bor-Bindung liegt ( $\delta = 160$  ppm). Die zugehörige Verbindung ist nur begrenzt stabil und zersetzt sich innerhalb kurzer Zeit zu diversen Zerfallsprodukten. Die Signale aller Reaktionen, die Zerfallsprodukten zugeordnet wurden, lagen in den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren im Bereich von 20-40 ppm. Daher ist davon auszugehen, dass die Umsetzungen nicht zu den gewünschten Borylenkomplexen führen. Eine Wiederholung der Umsetzungen, bei der die Reaktionslösungen nicht bestrahlt, sondern auf 80 °C erwärmt wurden, lieferte ebenfalls keinen neuen Borylenkomplex. Bei der Reaktion mit  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$  ist Zersetzung zu beobachten, bei allen anderen Umsetzungen waren auch nach mehreren Stunden nur die Edukte in den NMR-Spektren zu detektieren.

### 3.4.2. Photolyse von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBtBu}$ (**53**) in Gegenwart von $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$

Der Chromkomplex  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$  ist isoelektronisch zu Cymantren und spaltet bei Bestrahlung ebenfalls einen CO-Liganden ab. Das dadurch gebildete, koordinativ ungesättigte 16-Elektronenfragment  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2$  reagiert sofort mit geeigneten Substraten (z. B.

Et<sub>3</sub>SiH), um neue 18-VE-Komplexe zu bilden.<sup>[165]</sup> Deshalb wird [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>] unter photolytischen Bedingungen im Verhältnis 1:1 mit [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(OC)<sub>2</sub>MnBtBu] (**53**) umgesetzt. Die achtstündige Bestrahlung führt zur Bildung einer neuen borhaltigen Verbindung **97** (<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}: δ = 173 ppm). Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Toluol wird **97** in Form von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen tiefroten Kristallen in 54% Ausbeute isoliert (**Schema 56**). Der Borylenkomplex **53** zersetzt sich unter photolytischen Bedingungen langsam zu Cymantren, welches ebenfalls mit [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>] reagiert und [{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn}(μ-CO)<sub>3</sub>{Cr(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)}] bildet. Dieses Nebenprodukt kann durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt werden.<sup>[166]</sup>

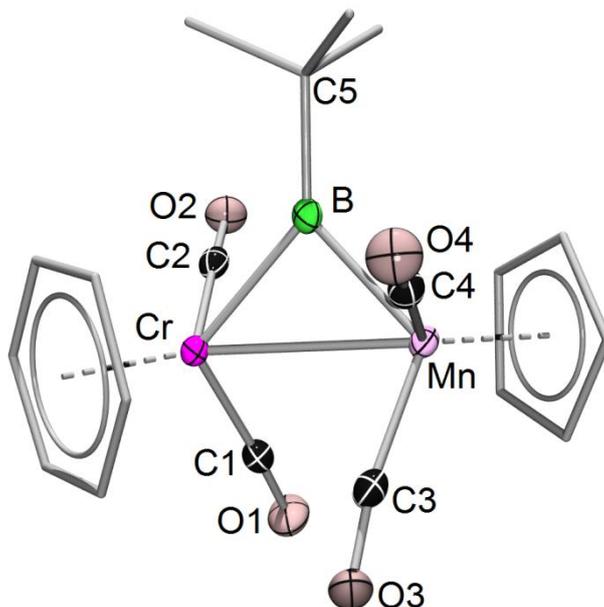


**Schema 56.** Photochemische Synthese von **97**.

Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Signal von **97** (δ = 173 ppm) ist dem des homodinuklear verbrückten Manganborylenkomplexes **52** (δ = 170 ppm)<sup>[102]</sup> sehr ähnlich und gegenüber dem Signal der Ausgangsverbindung **53** zu tieferem Feld verschoben. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint das Singulett der Benzol-Protonen bei 4.78 ppm, das der Cp-Protonen bei 4.40 ppm und das des tBu-Substituenten bei 1.42 ppm. Auch diese Signale sind im Vergleich zur Ausgangsverbindung deutlich (**53**: δ = 4.26, 0.96 ppm)<sup>[92]</sup> und im Vergleich zu **52** (δ = 4.30, 1.34 ppm)<sup>[102]</sup> leicht zu tieferem Feld verschoben. Die relative Intensität der drei Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beträgt 6:5:9.

Die IR-Daten ( $\tilde{\nu} = 1984, 1944, 1882, 1863 \text{ cm}^{-1}$ ) lassen darauf schließen, dass keiner der Carbonylliganden als verbrückender Ligand in **97** fungiert, da die Wellenzahlen verbrückender Carbonylliganden typischerweise im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1850$  bis  $1750 \text{ cm}^{-1}$  zu finden sind.<sup>[10]</sup>

Durch Röntgenbeugung am Einkristall kann die vermutete Festkörperstruktur von [{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>}(μ-BtBu){(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>2</sub>}] (**97**) bestätigt werden (**Abbildung 26**). Hierfür geeignete Kristalle von **97** konnten durch langsames Einengen einer mit Hexan überschichteten Toluollösung bei -30 °C erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1.



**Abbildung 26.** Molekülstruktur von **97**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Die  $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\}$ - und  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}$ -Fragmente sind durch den verbrückenden  $\{\text{B}(t\text{Bu})\}$ -Liganden miteinander verbunden. Der relativ lange Cr–Mn-Abstand (286.7(1) pm) lässt keine Rückschlüsse auf eine Metall–Metall-Bindung zu. Allerdings ist der Winkel Mn–B–Cr (88.12(9)°) am trigonal-planaren Boratom deutlich verengt, wodurch die beiden anderen Winkel am Boratom aufgeweitet werden (C5–B–Mn 135.2(2)°, C5–B–Cr 136.7(2)°). Der Mn–B-Abstand (202.2(2) pm) ist vergleichbar mit den Mn–B-Abständen in **52** (202.9(2) und 203.1(2) pm),<sup>[102]</sup> während der Cr–B-Abstand, trotz gleicher Kovalenzradien von Mn und Cr<sup>[167]</sup> deutlich verlängert ist (210.0(2) pm). Die B–C5-Bindung beträgt 161.3(3) pm und ist damit zu der in **52** nahezu identisch (161.0(2) pm). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 11** aufgeführt.

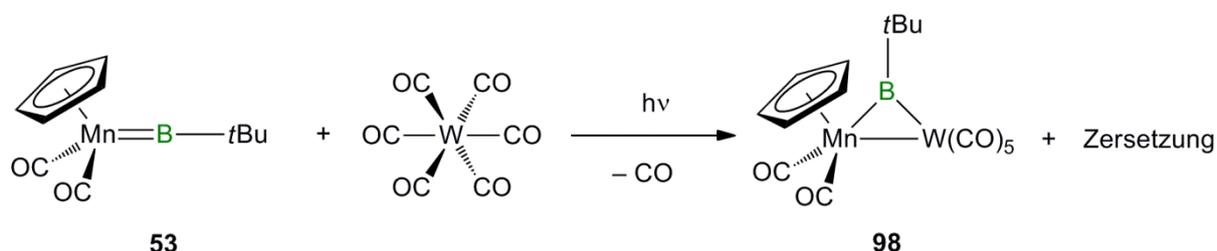
**Tabelle 11.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **97**.

Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
Mn–B	202.2(2)	Mn–B–Cr	88.12(9)
Cr–B	210.0(2)	C5–B–Mn	135.2(2)
Cr–Mn	286.7(1)	C5–B–Cr	136.7(2)
B–C5	161.3(3)		

Um endgültig zu entscheiden, ob eine Mn–Cr-Wechselwirkung vorliegt, müssten gegebenenfalls Rechnungen angestellt werden. Für den homodinuklear verbrückten Manganborylenkomplexes **52** wurden diese bereits durchgeführt. Im Widerspruch zur 18-Elektronen-Regel, kam man dabei zu dem Ergebnis, dass keine direkte Mn–Mn-Wechselwirkung vorliegt.<sup>[168]</sup>

### 3.4.3. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) in Gegenwart von Wolframkomplexen

Auch  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  spaltet unter photolytischen Bedingungen einen CO-Liganden ab und bildet anschließend mit einem geeigneten Substrat wieder einen 18-VE-Komplex.<sup>[169]</sup> Bei der Bestrahlung äquimolarer Mengen des Borylenkomplexes **53** und  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  zeigte sich nach 6 h neben dem Eduktsignal ein neues Signal im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 160$  ppm. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt jedoch zu immer mehr Zersetzungsprodukten. Nachdem die Reaktion nach 48 h Bestrahlung noch nicht beendet war und die Signale der Zersetzungsprodukte bei  $\delta = 33$  und  $30$  ppm im Vergleich zu dem Signal bei  $\delta = 160$  ppm deutlich intensiver wurden, wurde die Reaktion abgebrochen. Aufgrund des im Vergleich zum Edukt zu tiefem Feld verschobenen Signals, wird die Bildung des heterodinuklear verbrückten Borylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2](\mu\text{-B}t\text{Bu})[\text{W}(\text{CO})_5]$  (**98**) angenommen (**Schema 57**). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  in Benzol, liefert die Umsetzung jedoch keine isolierbaren Mengen an **98**. Eine Wiederholung der Umsetzung in THF führte ausschließlich zu Zersetzung.



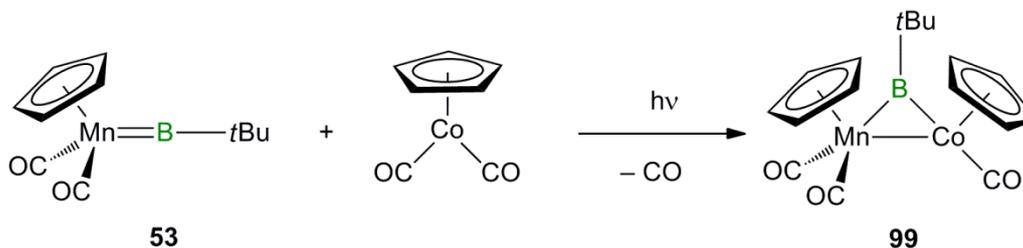
**Schema 57.** Photochemische Synthese von **98**.

Bei Verwendung der in Benzol besser löslichen Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{H})]$  bzw.  $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{NMe}_3)]$  tritt sowohl unter photolytischen als auch unter thermischen Bedingungen

(80 °C) nur Zersetzung ein.

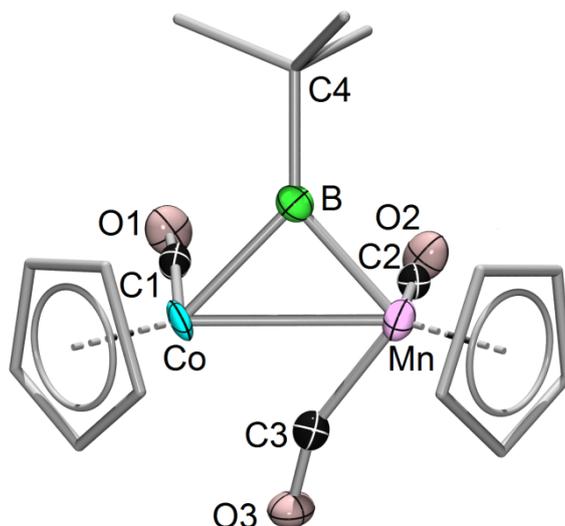
### 3.4.4. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) in Gegenwart von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$

Der Cobaltkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  spaltet unter photolytischen Bedingungen ebenfalls einen CO-Liganden ab und bildet intermediär das 16-Elektronenfragment  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}$ . Dieses reagiert sofort unter Addition geeigneter Substrate zu neuen 18-VE-Komplexen weiter.<sup>[170]</sup> Außerdem konnte auf  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  bereits erfolgreich eine Boryleneinheit transferiert werden.<sup>[91]</sup> Die Photolyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  in Gegenwart von **53** könnte also ebenfalls durch einen CO-Borylen-Austausch den Zugang zu einem neuen Alkylborylenkomplex darstellen. Die Bestrahlung äquimolarer Mengen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  (**53**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  in Benzol führt nach 10 h zur Bildung einer neuen borhaltigen Verbindung **99**. Nach Aufarbeitung zeigt das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei  $\delta = 165$  ppm, das gegenüber dem von **53** ( $\delta = 144$  ppm) zu tiefem Feld verschoben ist und in der gleichen Größenordnung liegt, wie das der verbrückten Borylenkomplexe  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B}t\text{Bu})]$  (**52**) ( $\delta = 170$  ppm) und  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B}t\text{Bu})\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\}]$  (**97**) ( $\delta = 173$  ppm). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden zwei Signale bei 4.52 und 4.16 ppm für die Cp-Protonen und ein Signal bei 1.30 ppm für die *t*Bu-Gruppe mit einer relativen Intensität von 5:5:9 detektiert. Diese Befunde weisen auf die Bildung des verbrückten heterodinuklearen Borylenkomplexes  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B}t\text{Bu})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}]$  (**99**) hin (**Schema 58**).



**Schema 58.** Photochemische Synthese von **99**.

Durch Umkristallisation aus einer mit Hexan überschichteten Toluollösung wird **99** in Form luft- und feuchtigkeitsempfindlicher schwarzer Kristalle in 59% Ausbeute isoliert. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung bestätigt die Bildung von **99** (**Abbildung 27**).

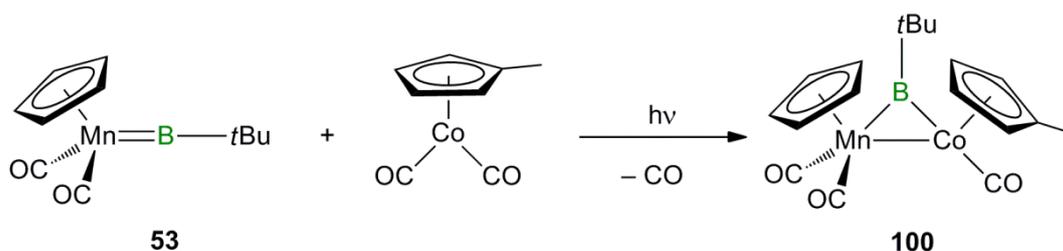


**Abbildung 27.** Molekülstruktur von **99**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Das  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}$ - und das  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}$ -Fragment weisen eine kristallographisch große Ähnlichkeit auf. Dadurch tritt im Kristallgitter eine Fehlordnung mit einer Spiegelebene entlang der C4–B–O3-Achse auf und die Röntgenstrukturanalyse von **99** kann lediglich als Strukturnachweis betrachtet werden. Aufgrund der Fehlordnung kann durch die Röntgenstrukturanalyse nicht abschließend geklärt werden, ob der von  $180^\circ$  deutlich abweichende Winkel am C3-Atom (Mn–C3–O3:  $164.0(19)^\circ$ ) durch einen verbrückenden Charakter der Carbonylgruppe zustande kommt oder lediglich ein Artefakt der Fehlordnung darstellt.

### 3.4.5. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBtBu}]$ (**53**) in Gegenwart von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$

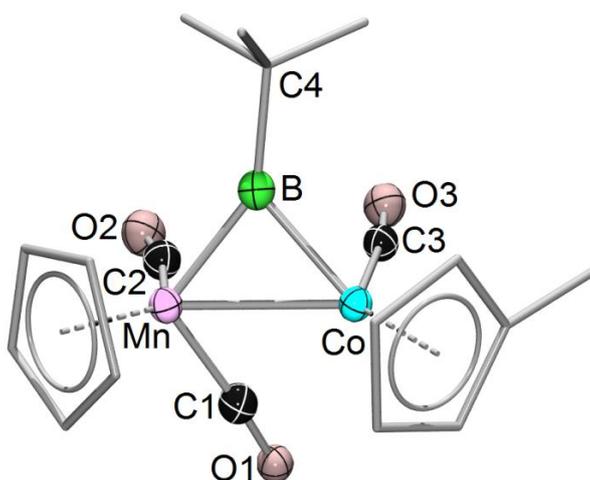
Hinsichtlich der nicht diskutierbaren Struktur von **99** wurde  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBtBu}]$  (**53**) in äquimolaren Mengen mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$  versetzt. Die Methylsubstitution des Cyclopentadienylliganden am Cobalt sollte auf die Reaktivität keinen Einfluss nehmen (**Schema 59**), könnte jedoch eine Fehlordnung im Kristall verhindern.



**Schema 59.** Photochemische Synthese von **100**.

Die Reaktionslösung wurde während 10 h in Benzol bestrahlt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation konnte aus einer mit Hexan überschichteten Toluollösung **100** in Form schwarzer Kristalle in 52% Ausbeute isoliert werden. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt analog zu Verbindung **99** ein breites Singulett bei  $\delta = 165$  ppm, das gegenüber dem von **53** ( $\delta = 144$  ppm) zu höheren Frequenzen verschoben ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden drei Signale ( $\delta = 4.71, 3.87, 1.85$  ppm) für den methylsubstituierten Cyclopentadienylring beobachtet. Das Signal der Cp-Protonen erscheint bei  $\delta = 4.20$  ppm. Im Gegensatz zu dem Befund von  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BtBu})\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\}]$  (**97**) liegt hier also im Vergleich zum Edukt eine Hochfeldverschiebung vor (**53**:  $\delta = 4.26$  ppm). Das Signal der *tert*-Butyl-Gruppe ( $\delta = 1.32$  ppm) liegt im gleichen Bereich wie die Signale der verbrückten Borylenkomplexe **52** und **97**.

Die IR-Daten einer Hexanlösung von **100** besagen, dass keiner der CO-Liganden als verbrückender Ligand fungiert, da die beobachteten Banden bei  $\tilde{\nu} = 1994, 1920$  und  $1869\text{ cm}^{-1}$  liegen und für verbrückende CO-Liganden Banden im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1850$  bis  $1750\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten sind.<sup>[10]</sup> Sowohl durch die Elementaranalyse als auch durch Röntgenbeugung am Einkristall kann die vermutete Struktur von **100** bestätigt werden (**Abbildung 28**). Geeignete Kristalle werden aus einer mit Hexan überschichteten Toluollösung bei  $-30\text{ °C}$  erhalten.



**Abbildung 28.** Molekülstruktur von **100**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, von denen nur ein Molekül gezeigt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Der Komplex **100** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$ . Auch hier liegt das Boratom trigonal planar vor (Winkelsumme  $359^\circ$ ) und verbrückt die beiden Metallfragmente. Dabei stehen die Metalle in einem spitzen Winkel zueinander (Mn–B–Co  $82.5(4)^\circ$ ), was Hinweise auf eine mögliche Wechselwirkung der beiden Metalle liefert. Der Co–Mn-Abstand ( $259.2(3)$  pm) ist allerdings nur leicht verkürzt gegenüber der Summe der Kovalenzradien von Cobalt und Mangan ( $265$  pm).<sup>[167]</sup> Der Mn–B-Abstand ( $194.9(1)$  pm) ist kleiner als in den Borylenkomplexen **52** ( $202.9(2)$  pm)<sup>[102]</sup> und **97** ( $202.2(2)$  pm) und ebenfalls leicht kürzer als der Co–B-Abstand ( $198.3(1)$  pm), obwohl der Kovalenzradius des Mangans größer als der des Cobalts ist.<sup>[167]</sup> Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind nochmals in **Tabelle 12** aufgeführt.

**Tabelle 12.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **100**.

<b>Bindungslängen in [pm]</b>		<b>Bindungswinkel in [°]</b>	
Mn–B	194.9(1)	Mn–B–Co	82.5(4)
Co–B	198.3(1)	C5–B–Mn	145.8(9)
Co–Mn	259.2(3)	C5–B–Co	131.0(9)
B–C5	161.9(17)		
Mn–C1	181.2(10)		
Co–C1	234.0(10)		

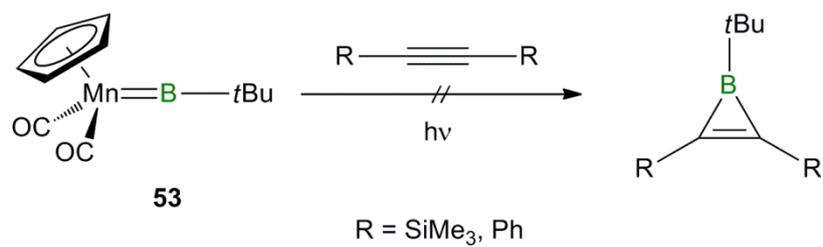
### 3.4.6. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBtBu}]$ (**53**) mit dem Jonas-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

Der Transfer der Boryleneinheit von **53** war bisher nur unter photolytischer Aktivierung möglich. Eine Übertragung unter thermischen Bedingungen wie sie im Falle der Gruppe-6 Aminoborylenkomplexe beobachtet werden kann,<sup>[164]</sup> trat bei dem Borylenkomplex **53** nicht ein. Der Jonas-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  besitzt zwei labil gebundene  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Liganden, die schon bei Raumtemperatur durch geeignete Substrate ersetzt werden können.<sup>[171]</sup> Durch Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  mit **53** soll untersucht werden, ob die Boryleneinheit auch ohne photolytische Aktivierung übertragen werden kann. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten **53** mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  in Benzol bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mehreren Tagen führt allmählich zur Bildung einer neuen borhaltigen Verbindung. Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigt nach 7 d neben dem Eduktsignal ein Signal bei  $\delta = -22$  ppm. Diese Verschiebung liegt nicht im erwarteten Bereich für die Verschiebung eines Übergangsmetallborylenkomplexes und lässt nicht auf das Vorliegen einer M–B-Bindung schließen.

### 3.4.7. Versuche zur photolytischen Übertragung des Borylenliganden von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBtBu}]$ (**53**) auf Alkine

Die Gruppe-6 Aminoborylenkomplexe (**25–27**) sowie der terminale Boridokomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\{\mu\text{-B}\}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$  (**60**) übertragen photolytisch die  $\{\text{BR}\}$ -Einheit auf Alkine.<sup>[76, 160]</sup>

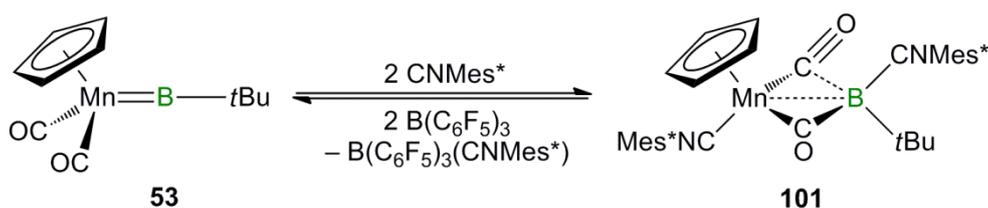
Im Folgenden soll versucht werden, in analoger Weise die  $\{\text{BtBu}\}$ -Einheit von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBtBu}]$  (**53**) auf Bis(trimethylsilyl)acetylen bzw. Diphenylacetylen zu übertragen. Dafür wurde jeweils eine äquimolare Menge an **53** und Acetylen in Benzol gelöst und für 3 h bestrahlt. In beiden Ansätzen sind im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung lediglich Zersetzungsprodukte bei  $\delta = 35$  und 31 ppm zu detektieren. Auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lassen in beiden Versuchen auf Produktgemische schließen (**Schema 60**).



**Schema 60.** Versuche zum Boryltransfer auf Alkine.

### 3.5. Neutrale Basenaddukte von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**)

Wie einleitend erwähnt, gelang *Braunschweig* und Mitarbeitern die Isolierung des Metallbasenaddukts  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-B}t\text{Bu})\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$  (**59**).<sup>[92]</sup> 2013 berichteten sie zudem über die Umsetzung von **53** mit Supermesitylisonitril ( $\text{CNMes}^* = 2,4,6\text{-Tri}(tert\text{-butyl})\text{phenylisonitril}$ ). Dabei reagiert **53** mit zwei Äquivalenten des Isonitrils zu dem Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Mes}^*\text{NC})(\text{OC})\text{Mn}\{(\mu\text{-CO})\text{B}(t\text{Bu})(\text{CNMes}^*)\}]$  (**101**) (**Schema 61**).<sup>[172]</sup>



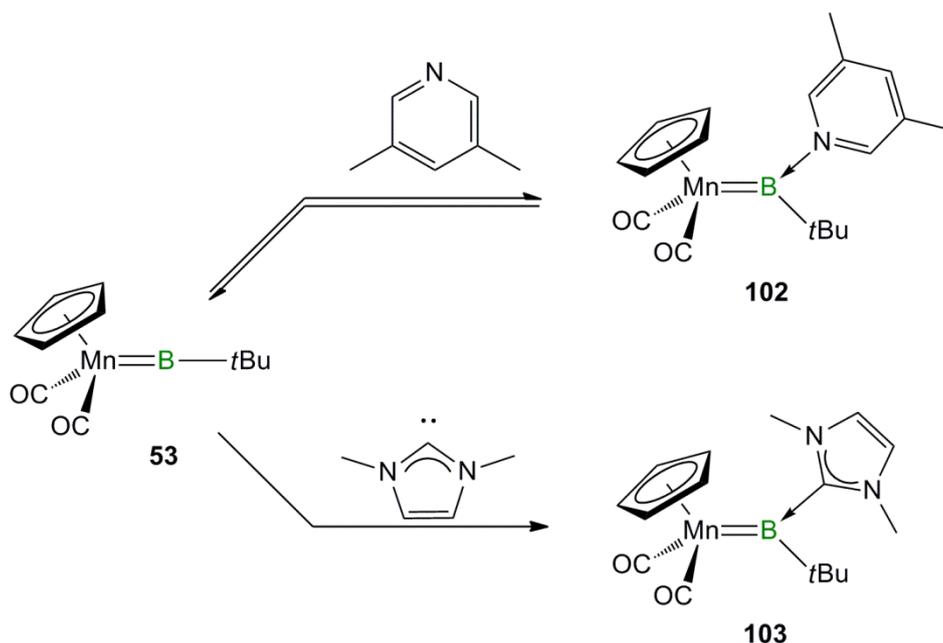
**Schema 61.** Reversible Synthese von **101**.

Durch Zugabe von zwei Äquivalenten Tris(pentafluorphenyl)boran, einer starken Lewis-Säure, bildet sich quantitativ der Borylenkomplex **53** zurück. Die Reaktion von **53** mit nur einem Äquivalent des Isonitrils führt mit halbem Umsatz zu **101**, während die zweite Hälfte des Edukts unverändert bleibt. Bei den Reaktionen konnte zu keiner Zeit ein Intermediat im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden, woraus die Autoren schlossen, dass beide Isonitrile für die Bildung und Stabilisierung von **101** essentiell sind. Theoretische Untersuchungen zeigten, dass sich zunächst ein Isonitrilmolekül unter Bildung eines neutralen Basenaddukts am Boratom anlagert und erst im Anschluss daran ein zweites Äquivalent an das Manganzentrum addiert.<sup>[172]</sup>

#### 3.5.1. Darstellung der Basenaddukte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{NC}_7\text{H}_9)\}]$ (**102**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{IMe})\}]$ (**103**)

Unter ähnlichen Voraussetzungen sollte im Folgenden versucht werden, neutrale Basenaddukte des Borylenkomplexes **53** zu isolieren und zu charakterisieren. Hierfür wurde **53** mit den sterisch weniger anspruchsvollen Basen 3,5-Lutidin sowie IMe (*N,N'*-Dimethylimidazol-2-yliden) in äquimolaren Mengen in Hexan bei Raumtemperatur umgesetzt. Die

dabei gebildeten Lewis-Basenaddukte  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{NC}_7\text{H}_9)\}]$  (**102**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$  (**103**) sind in Hexan schlecht löslich und fallen als roter bzw. gelber Feststoff aus (**Schema 62**).



**Schema 62.** Synthese der Lewis-Basenaddukte **102** und **103**.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung einer  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung von **102** zeigt eine Dissoziation des Basenaddukts an. Durch Zugabe von weiteren Äquivalenten 3,5-Lutidin oder durch Kühlen der Probe kann das Gleichgewicht wieder auf die Seite des Basenaddukts verschoben werden. Deshalb wurden NMR-Experimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, welche eine lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals in einem Bereich von  $\delta = 144$  ppm (**53**) bei Raumtemperatur bis  $\delta = 116$  ppm bei  $-40$  °C zeigen (**Abbildung 29**). Bei  $-40$  °C liegt das Gleichgewicht stark auf Seite des Produkts, so dass eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung des Basenaddukts möglich ist. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **102** ist im Vergleich zum Edukt **53** um 28 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben, was mit der erhöhten Koordinationszahl am Boratom erklärt werden kann.

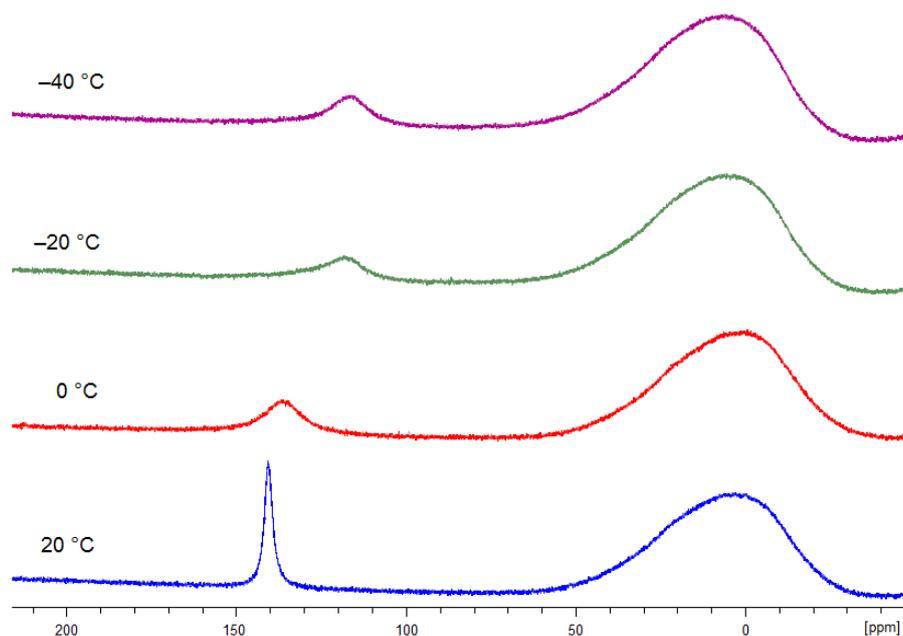
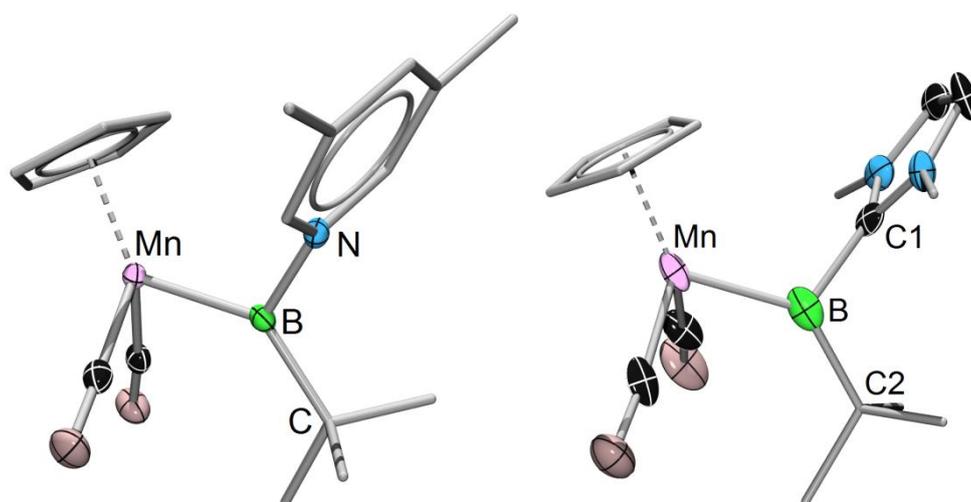


Abbildung 29.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **102** bei verschiedenen Temperaturen.

Bei der Umsetzung des Borylenkomplexes **53** mit IMe trat unmittelbar nach Zugabe eine Gelbfärbung der Reaktionslösung auf. In diesem Fall ist die Adduktbildung bereits bei Raumtemperatur im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch eine Hochfeldverschiebung des Signals zu  $\delta = 130$  ppm sichtbar, weshalb von einer stärkeren Bindung als in **102** ausgegangen wird (Schema 62).

Das Festkörper-IR-Spektrum von **102** zeigt zwei Banden bei  $\tilde{\nu} = 1876$  und  $1809\text{ cm}^{-1}$ , das von **103** bei  $\tilde{\nu} = 1884$  und  $1805\text{ cm}^{-1}$ , die den CO-Schwingungen zugeordnet werden und im Vergleich zum Edukt (**53**:  $\tilde{\nu} = 1968$  und  $1912\text{ cm}^{-1}$  in Benzol)<sup>[92]</sup> zu deutlich geringeren Energien verschoben sind. Dies steht im Einklang mit einem weniger elektronenziehenden Borylenliganden, bedingt durch die Addition einer Lewis-Base an das Boratom.

**102** kann als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 79% analysenrein isoliert werden, bei **103** gelingt die Isolierung in einer Ausbeute von 93%. Die Ergebnisse der Elementaranalysen bestätigen die Bildung der Lewis-Basenaddukte. Durch langsames Einengen von Lösungen von **102** bzw. **103** in Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  konnten rote bzw. gelbe Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 30).



**Abbildung 30.** Molekülstrukturen von **102** und **103**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit von **103** beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, von denen nur ein Molekül gezeigt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**102** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ , **103** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Molekülstrukturen bestätigen die Bildung von Basenaddukten. In beiden Fällen findet die Addition auf der Seite des Cyclopentadienylrings statt. Die Mn–B-Abstände (**102**: 197.3(2) pm, **103**: 200.8(9) pm) sind deutlich länger als in **53** (181.0(9) pm) und nur geringfügig kürzer als typische Mn–BR<sub>2</sub>-Einfachbindungen.<sup>[125]</sup> Dies weist auf eine deutlich verminderte Bindungsordnung der Mn–B-Bindung hin. Die B–N-Bindungslänge in **102** beträgt 159.6(2) pm und liegt damit im typischen Bereich dativer N→B-Bindungen.<sup>[81, 83, 94]</sup> Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind nochmals in **Tabelle 13** aufgeführt.

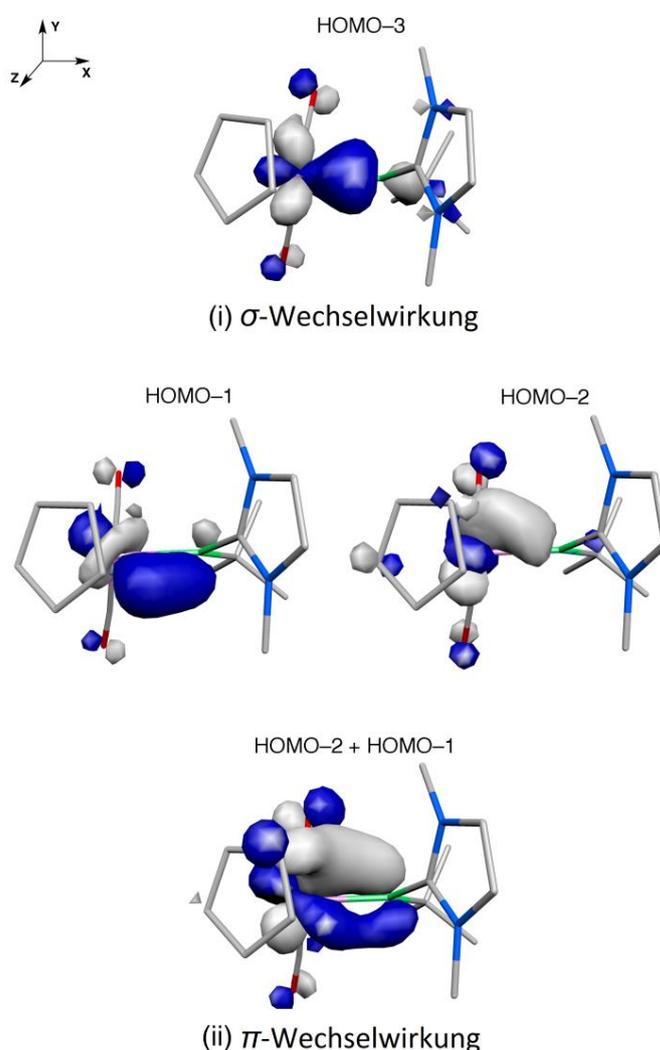
**Tabelle 13.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **102** und **103**.

<u>Bindungslängen in [pm]</u>			<u>Bindungswinkel in [°]</u>	
<b>102:</b>	Mn–B	197.3(2)	N–B–Mn	113.9(1)
	B–N	159.6(2)	C–B–Mn	137.4(1)
	B–C	161.6(2)	N–B–C	108.1(1)
<b>103:</b>	Mn–B	200.8(9)	C1–B–Mn	112.8(6)
	B–C1	160.2(1)	C2–B–Mn	135.8(6)
	B–C2	164.1(1)	C1–B–C2	111.2(6)

Um die Bindungssituation genauer zu untersuchen, wurden ausgehend von der Molekülstruktur von **103** umfassende DFT-Untersuchungen angestellt. Für den

Borylenkomplex **53** berechneten *Braunschweig* und Mitarbeiter eine starke Metall–Bor- $\pi$ -Rückbindung mit ausgeprägtem Mehrfachbindungscharakter.<sup>[92]</sup> Die Mn–B-Bindung weist dabei insgesamt drei Orbitalwechselwirkungen auf. Zunächst eine  $\sigma$ -Hinbindung (HOMO–5), die durch die Wechselwirkung des nicht-bindenden Elektronenpaares des Borylenfragments mit dem LUMO des {CpMn(CO)<sub>2</sub>}-Fragments (überwiegend  $d_{z^2}$ ) zustande kommt. Weiterhin treten das  $\pi$ -symmetrische LUMO und LUMO+1 in Wechselwirkung mit dem HOMO–1 und HOMO–2 des Metallfragments, woraus ein Satz von zwei zueinander senkrechten Orbitalen resultiert, der die  $\pi$ -Rückbindung bildet.

Die Mn–B-Bindung in **103** besteht laut von *Dr. Rong Shang* durchgeführten DFT-Untersuchungen ebenfalls aus drei Orbital-Wechselwirkungen. Sie setzen sich aus  $\sigma$ - (HOMO–3) und  $\pi$ - (HOMO–2, HOMO–1) Bindungsanteilen zusammen.

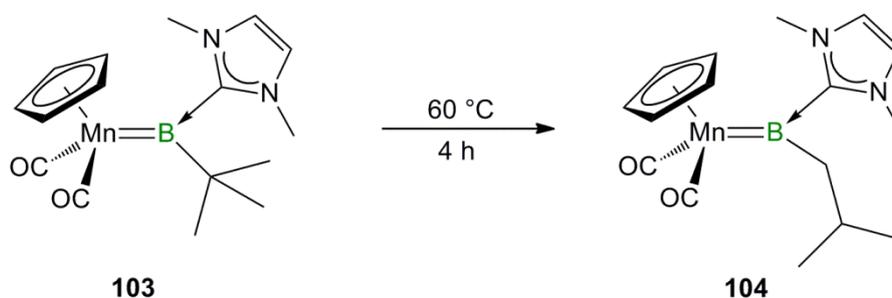


**Abbildung 31.** Kohn-Sham Orbitale der relevanten Wechselwirkungen zwischen Mangan- und Boratom in **103**.  
 i) HOMO–3:  $\sigma$ -Wechselwirkung; ii) Kombination aus HOMO–2 und HOMO–1:  $\pi$ -Wechselwirkung.

Die  $\sigma$ -Wechselwirkung wird hauptsächlich durch das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Mangans (42%) und das  $p_y$ -Orbital des Boratoms (30%) gebildet. Die  $\pi$ -Wechselwirkung setzt sich aus HOMO–2 und HOMO–1 zusammen. Die Kombination dieser Orbitale resultiert in sich ober- und unterhalb der Bindungsebene des Boratoms befindenden  $\pi$ -Orbitallappen. Parallel zur  $xy$ -Ebene wurde, im Gegensatz zu den DFT-Rechnungen für **53**,<sup>[92]</sup> keine  $\pi$ -Wechselwirkung beobachtet. Dies lässt auf eine geringere Mn–B-Bindungsordnung von **103** (Doppelbindungscharakter) im Vergleich zu **53** (Dreifachbindungscharakter) schließen. Dies steht im Einklang mit der deutlich längeren Mn–B-Bindung in **103**.

### 3.5.2. Isomerisierung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{IMe})\}]$ (**103**) zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(i\text{Bu})(\text{IMe})\}]$ (**104**)

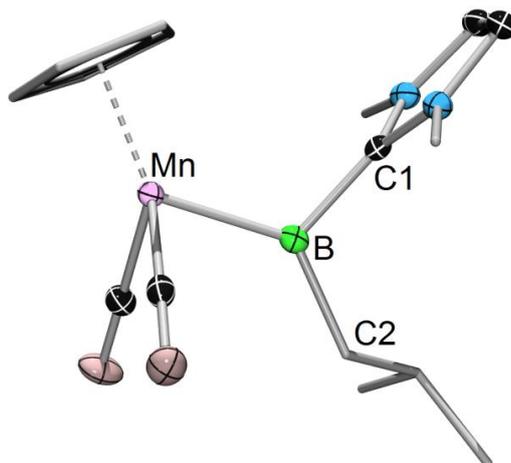
Es zeigte sich, dass der Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{IMe})\}]$  (**103**) bei Raumtemperatur nicht stabil ist. Über einen Zeitraum von acht Wochen hinweg veränderte sich die Farbe des Feststoffs langsam von gelb zu orangefarben. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal zeigt dabei nur eine geringe Verschiebung von  $\delta = 130$  zu 125 ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum verschiebt sich das Signal der Cyclopentadienylprotonen von  $\delta = 4.33$  auf 4.43 ppm. Auffällig ist, dass das *tert*-Butyl-Singulett nicht mehr zu beobachten ist. Stattdessen ist ein Dublett bei  $\delta = 2.37$  ppm, ein Multiplett bei  $\delta = 1.50$  ppm und ein weiteres Dublett bei  $\delta = 0.99$  ppm erkennbar. Die Signale lassen sich in Referenz zu dem Cp-Signal auf 5:2:1:6 integrieren. Dies deutet auf eine Isomerisierung des *tert*-Butyl- zu einem *iso*-Butyl-Liganden hin (**Schema 63**). Die Reaktion lässt sich durch Energiezufuhr beschleunigen. Erwärmen einer Benzollösung von **103** für 4 Stunden auf 60 °C liefert identische NMR-Daten.



**Schema 63.** Isomerisierung von **103** zu **104**.

Diese Isomerisierung hat auch auf die IR-Frequenzen der Carbonylschwingungsbanden im Festkörper-IR Einfluss. Sie erscheinen mit  $\tilde{\nu} = 1872$  und  $1801 \text{ cm}^{-1}$  etwas niedriger als die von **103** ( $\tilde{\nu} = 1884$  und  $1805 \text{ cm}^{-1}$ ).

Orangefarbene Kristalle von **104**, die für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet waren, konnten durch langsames Einengen einer Hexanlösung bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden (**Abbildung 32**).



**Abbildung 32.** Molekülstruktur von **104**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**104** kristallisiert ebenso wie **103** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Durch die umgelagerte Butyl-Gruppe wird der Mn–B-Bindungsabstand wieder etwas verkürzt ( $197.8(2)$  pm; vgl. **103**:  $200.8(9)$  pm). Zusammen mit der leichten Verschiebung der IR-Banden deutet dies darauf hin, dass der *iso*-Butyl-Borylenligand im Vergleich zum *tert*-Butyl-Borylenligand der bessere  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptorligand ist. Der dadurch erzielte Stabilitätsgewinn dient vermutlich auch als Triebkraft der Umsetzung. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 14** aufgeführt.

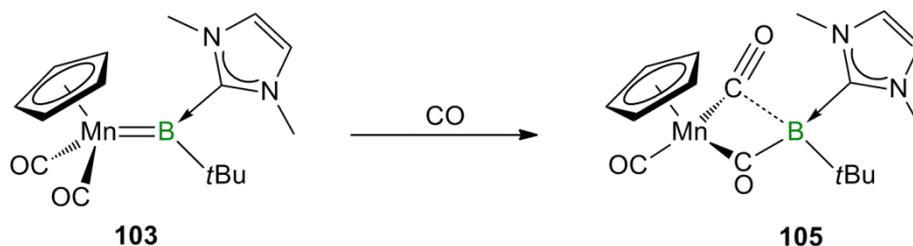
**Tabelle 14.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **104**.

<b>Bindungslängen in [pm]</b>		<b>Bindungswinkel in [°]</b>	
Mn–B	197.8(2)	C1–B–Mn	117.3(1)
B–C1	160.3(2)	C2–B–Mn	131.4(1)
B–C2	159.8(2)	C1–B–C2	110.5 (1)

Bei dem 3,5-Lutidin-Addukt **102** konnte eine derartige Isomerisierung nicht beobachtet werden.

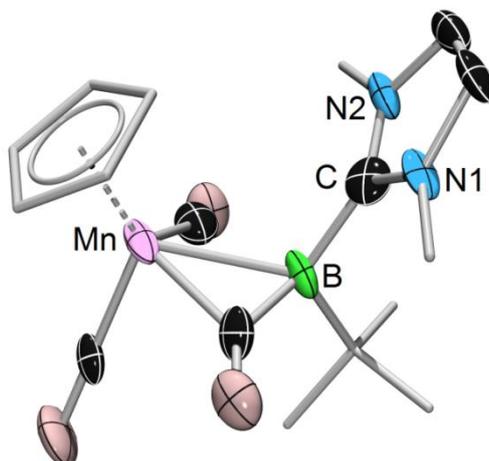
### 3.5.3. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\mu\text{-CO}\}\text{B}(\text{tBu})(\text{IME})]$ (**105**)

Da auch ein doppelter Überschuss an IMe nicht zu einem mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Mes}^*\text{NC})(\text{OC})\text{Mn}\{\mu\text{-CO}\}\text{B}(\text{tBu})(\text{CNMes}^*)]$  (**101**) vergleichbaren Komplex führt, in dem zwei IMe-Moleküle an den Borylenkomplex geknüpft sind, wurde dem Addukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{IME})\}]$  (**103**) Kohlenmonoxid als Ligand angeboten. Unter CO-Atmosphäre fällt sofort ein roter, in Benzol schlecht löslicher Feststoff aus. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Singulett-Signal bei  $\delta = -40$  ppm, welches in einem ähnlichen Verschiebungsbereich wie das von **101** liegt ( $\delta = -57$  ppm) und im Vergleich zu **103** um 170 ppm zu tieferen Frequenzen verschoben ist. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei  $\tilde{\nu} = 1900, 1853$  und  $1705\text{ cm}^{-1}$  und deutet damit auf verbrückende CO-Liganden und die Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\mu\text{-CO}\}\text{B}(\text{tBu})(\text{IME})]$  (**105**) hin (**Schema 64**).



**Schema 64.** Synthese von **105**.

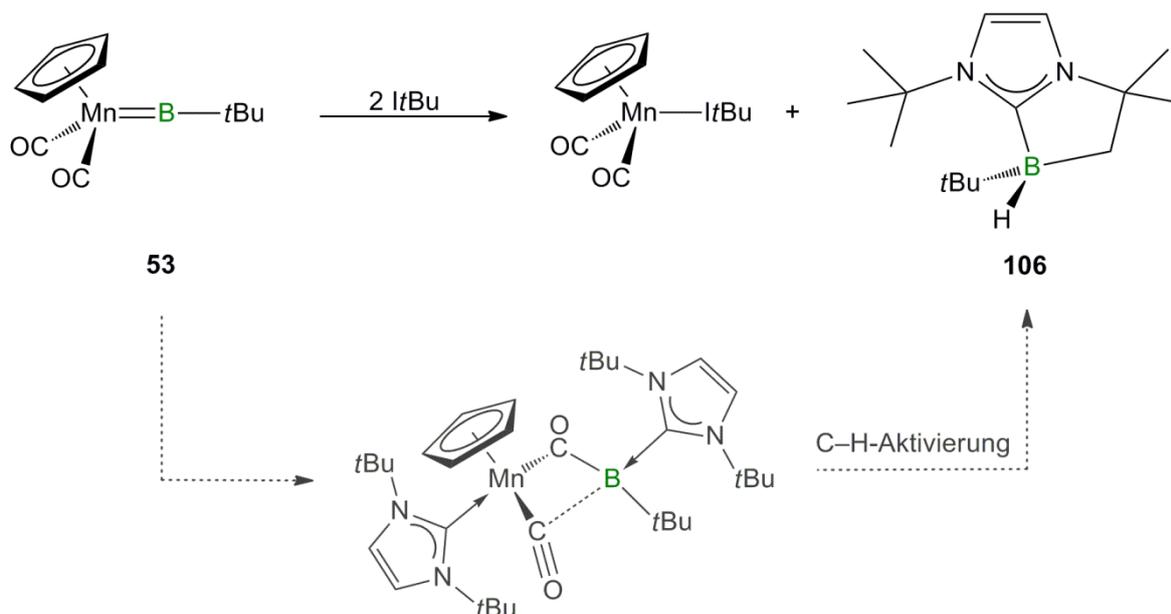
**105** kann als analysenreiner Feststoff in 58% Ausbeute isoliert werden. Rote Kristalle von **105** wurden durch langsames Einengen einer Benzollösung bei Raumtemperatur erhalten. Allerdings lieferte die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle qualitativ unzureichende Daten die lediglich als Strukturnachweis genutzt werden können. Auf eine Diskussion der Bindungslängen wird daher verzichtet (**Abbildung 33**).



**Abbildung 33.** Molekülstruktur von **105**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

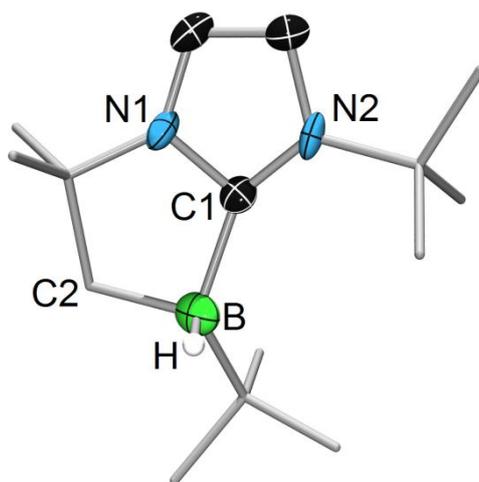
#### 3.5.4. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) mit *ItBu*

Unter Verwendung des sterisch anspruchsvolleren NHCs *ItBu* (*N,N'*-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden) findet bei der Reaktion mit **53**, wie auch schon bei der Umsetzung mit  $\text{CNMe}^*$ , nur halber Umsatz statt. Bei Umsetzung mit zwei Äquivalenten *ItBu* reagiert **53** laut Reaktionskontrolle im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum quantitativ zu einer Verbindung mit einem scharfen Dublett-Signal bei  $-10.8$  ppm. Nach der Aufarbeitung zeigt sich, dass unter Spaltung der Mn–B-Bindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\textit{ItBu})]$  und das Boran **106** gebildet wurden (**Schema 65**).



**Schema 65.** Synthese von **106** und der dafür postulierte Reaktionsmechanismus.

Dabei ist die Bildung eines Intermediats analog zu **101**, mit anschließender C–H-Aktivierung denkbar, konnte jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden (**Schema 65**). **106** fällt als weißer Feststoff aus, der durch Sublimation aus dem Gemisch mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{ItBu})]^{[173]}$  entfernt werden kann. Dadurch erhält man **106** als analysenreinen Feststoff in einer Ausbeute von 79%. Durch langsames Einengen einer benzolischen Lösung von **106** konnten Kristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden (**Abbildung 34**).



**Abbildung 34.** Molekülstruktur von **106**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, wovon nur ein Molekül gezeigt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**106** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Das Boratom ist in einen fünfgliedrigen Ring eingebunden, wodurch die tetraedrische Anordnung um das Boratom stark verzerrt wird (C1–B–C2 97.1(5)°). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind nochmals in **Tabelle 15** aufgeführt.

**Tabelle 15.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **106**.

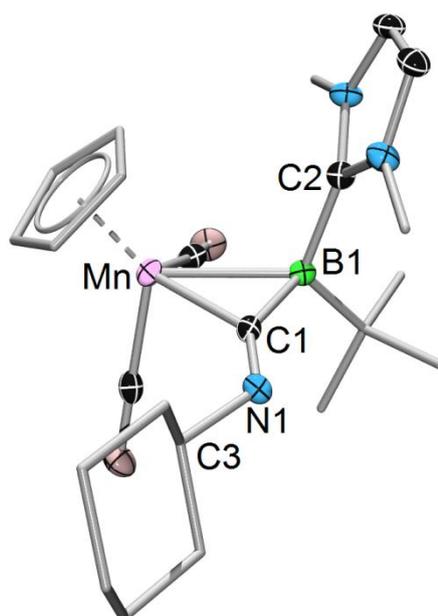
<b>Bindungslängen in [pm]</b>		<b>Bindungswinkel in [°]</b>	
B–C1	167.4(7)	N1–C1–B	107.8(9)
B–C2	164.7(5)	N2–C1–B	146.4(9)
C–N1	135.1(1)	N2–C1–N1	105.5(6)
C–N2	130.3(1)	C2–B–C1	97.1(5)

Das beobachtete Dublett im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kommt durch die Kopplung ( $^1J_{\text{B-H}} = 90.4 \text{ Hz}$ ) mit dem borgebundenen Wasserstoffatom zustande. **106** ist Verbindung **76**, die durch die Reaktion des Diboran  $\text{B}_2\text{tBu}_2\text{Cl}_2$  mit *ItBu* entsteht, sehr ähnlich. Die Verbindungen unterscheiden sich nur durch den Substituenten am Boratom (**76**: Cl; **106**: H).

### 3.6. Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{IMe})\}]$ (**103**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) mit Isonitrilen

Die Reaktion des Borylenkomplexes **53** führt selbst mit einem Überschuss der Lewis-Base IMe stets zum einfachen, neutralen Lewis-Basenaddukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{IMe})\}]$  (**103**). Durch Reaktion mit CO jedoch bildet sich **105**, dessen Struktur stark der des von *Braunschweig* veröffentlichten Komplexes **101** ähnelt.<sup>[172]</sup> Deshalb wurde das Lewis-Basenaddukt **103** im Folgenden mit verschiedenen Isonitrilen umgesetzt.

Die Umsetzung von **103** mit äquimolaren Mengen des Cyclohexylisonitrils CNCy bei Raumtemperatur in Benzol führt zu neuen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Signalen bei  $\delta = -17$  (**107a**) und  $-29$  ppm (**107b**), wobei das Signal bei  $-29$  ppm dem Hauptprodukt zuzuordnen ist. Beide Signale zeigen eine für quartäre Boratome charakteristische Resonanz. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind unter anderem zwei Signale bei  $\delta = 4.74$  und  $4.03$  ppm erkennbar, die im typischen Verschiebungsbereich von Cp-Protonen liegen. Jeweils im dazu passenden Verhältnis von 5:9 lassen sich *t*Bu-Signale bei  $\delta = 0.86$  und  $1.23$  ppm detektieren. Für den IMe-Liganden lassen sich ebenfalls zwei verschiedene Signalsätze beobachten. Das relative Verhältnis der beiden Cp-Signale zueinander beträgt 1:7.3. Es gelang weder durch Extraktion noch durch Kristallisation das Gemisch analysenrein zu trennen. Durch langsames Einengen einer benzolischen Lösung des Reaktionsgemisches konnten gelbe Kristalle erhalten werden, deren Röntgenstruktur die Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-CNCy})\text{B}t\text{Bu}(\text{IMe})]$  **107b** als eines von zwei möglichen Produkten bestätigt. (**Abbildung 35**).



**Abbildung 35.** Molekülstruktur von **107b**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

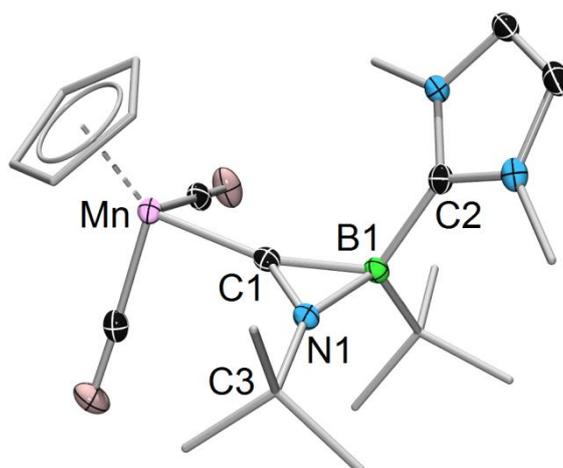
**107b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass das Isonitril nicht als terminaler Ligand am Mangan, sondern als verbrückender Ligand zwischen Mangan und Boratom vorliegt. Dies ist insofern verwunderlich, da die Bereitschaft von Isonitrilen als Brückenliganden zu fungieren weitaus weniger stark ausgeprägt ist als die von CO.<sup>[10, 174]</sup> Der Mn–B-Abstand wird durch die Verbrückung deutlich verlängert (238.0(2) pm; vgl. **103**: 200.8(9) pm) und ist ebenfalls länger als der berechnete Mn–B-Abstand in **101** (229.7 pm).<sup>[172]</sup> Der B1–C1-Abstand ist mit 152.1(3) pm sehr kurz und liegt im Bereich zwischen einer B=C-Doppel- und einer B–C-Einfachbindung.<sup>[175]</sup> Der C1–N1-Abstand (125.8(3) pm) liegt im typischen Bereich einer C=N-Doppelbindung,<sup>[176]</sup> wodurch sich ein stark abweichender C1–N1–C3-Winkel (124.6(2)°) von den 180° im freien Isonitril ergibt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 16** aufgeführt.

**Tabelle 16.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **107b**.

<b>Bindungslängen in [pm]</b>		<b>Bindungswinkel in [°]</b>	
Mn–C1	204.9(2)	C1–Mn–B1	39.3(1)
Mn–B1	238.0(2)	C1–B–Mn	58.5(1)
B1–C1	152.1(3)	B1–C1–Mn	82.2(1)
C1–N1	125.8(3)	C1–N1–C3	124.6 (2)
B1–C2	161.6(3)		

Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen trotz des vorliegenden Gemischs mit den für **107b** berechneten Werten überein. Dies lässt vermuten, dass es sich bei dem zweiten Produkt der Reaktion (**107a**) um ein Strukturisomer handelt.

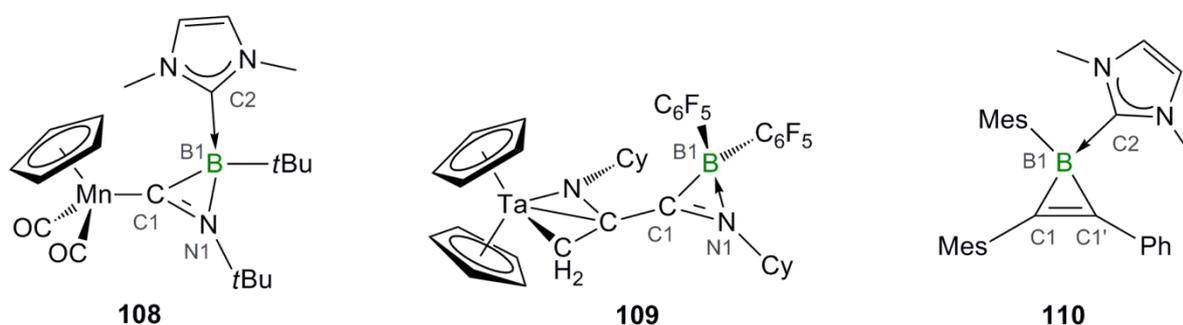
Bestätigt werden konnte diese Annahme durch die Reaktion von **103** mit *tert*-Butylisonitril. Im Gegensatz zur vorherigen Reaktion mit CNCy ist im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung diesmal nur ein Signal einer borhaltigen Verbindung detektierbar ( $\delta = -18$  ppm). Auch die Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums, die sich den Cp-Protonen ( $\delta = 4.55$  ppm) bzw. *t*Bu-Protonen ( $\delta = 0.89$  ppm) zuordnen lassen, sind gut mit den für **107a** gefundenen Daten vergleichbar. Für den IMe-Liganden und das Isonitril findet sich in diesem Spektrum ebenfalls nur ein Signalsatz. Durch langsames Einengen einer benzolischen Lösung von **108** gelang es, gelbe Kristalle zu erhalten, die für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet waren (**Abbildung 36**).



**Abbildung 36.** Molekülstruktur von **108**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**108** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Im Unterschied zur vorherigen Struktur liegt das Isonitril in diesem Fall nicht verbrückend zwischen dem Mangan- und dem Boratom vor, sondern ist in die Mn–B-Bindung insertiert. Der C1–N1-Bindung (129.0(2) pm), lässt sich Doppelbindungscharakter zuschreiben,<sup>[176]</sup> während die B1–N1- (154.4(2) pm) und C1–B1- (160.6(2) pm) Abstände im Bereich von Einfachbindungen liegen<sup>[176]</sup> und etwa der Summe der Kovalenzradien entsprechen ( $\Sigma\text{BN} = 155$  pm,  $\Sigma\text{C}(\text{sp}^2)\text{B} = 157$  pm).<sup>[167]</sup> Das Strukturmotiv der vorliegenden Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnC}(\text{N}t\text{Bu})\text{B}t\text{Bu}(\text{IMe})]$  (**108**) ist vergleichbar mit dem des von *Piers* veröffentlichten Tantalkomplex **109**.<sup>[177]</sup> Dieser wird

durch Isonitrilinsertion in eine C–B-Bindung gebildet. Große Ähnlichkeit besteht auch mit den von *Braunschweig* veröffentlichten, quarternisierten Borirenen, wie z. B. dem IMe-Addukt des 1,2-Dimesityl-3-phenylborirens (**110**)<sup>[178]</sup> (**Abbildung 37**). Anstelle der C=N-Doppelbindung in Verbindung **108** liegt in **110** zwar eine C=C-Doppelbindung vor, die B1–C1- (**108**: 160.6(2) pm, **109**: 157.9(9) pm,<sup>[177]</sup> **110**: 158.9(2) bzw. B1–C1'- 161.9(2) pm)<sup>[178]</sup> und B1–C2- (**108**: 162.3(2) pm, **110**: 161.2(2) pm)<sup>[178]</sup> Abstände liegen dennoch im gleichen Bereich. Bei den beiden ersten Verbindungen kann zusätzlich eine gute Übereinstimmung für die B1–N1- (**108**: 154.4(2) pm, **109**: 154.2(8) pm)<sup>[177]</sup> und C1–N1- (**108**: 129.0(2) pm, **109**: 129.2(7) pm)<sup>[177]</sup> Bindungen festgestellt werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 17** aufgeführt.



**Abbildung 37.** Vergleich der Bindungslängen der Komplexe **108**, **109** und **110**.

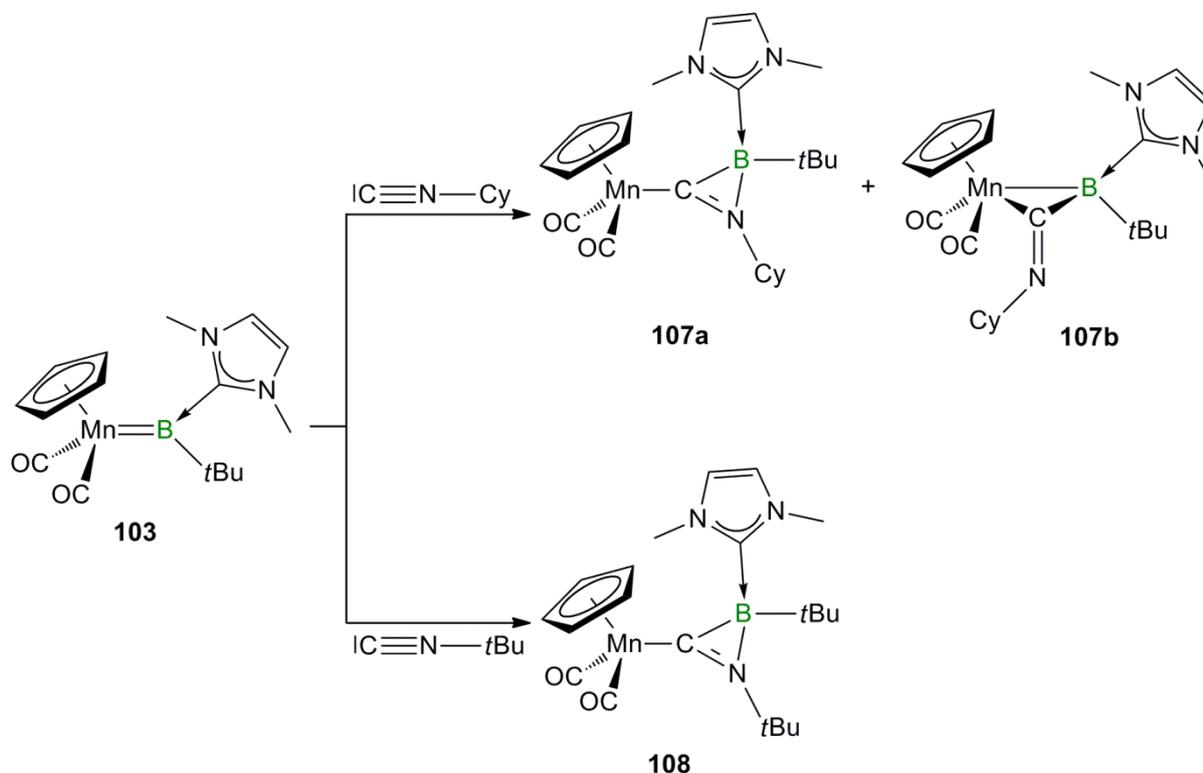
**Tabelle 17.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **108**.

Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
Mn–C1	197.5(1)	B1–C1–Mn	152.9(1)
C1–B1	160.6(2)	N1–C1–Mn	143.7(1)
C1–N1	129.0(2)	N1–C1–B1	63.3(1)
B1–N1	154.4(2)	C1–N1–B1	68.4(1)
B1–C2	162.3(2)	N1–B1–C1	48.3(1)

**108** ist ein gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, der in einer Ausbeute von 62% isoliert werden kann. IR-spektroskopisch werden die Streckschwingung der Carbonylgruppen auf  $\tilde{\nu} = 1904$  und  $1842 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Im Vergleich zum Edukt **103** ( $\tilde{\nu} = 1884$  und  $1805 \text{ cm}^{-1}$ ) liegen sie also bei höheren Wellenzahlen.

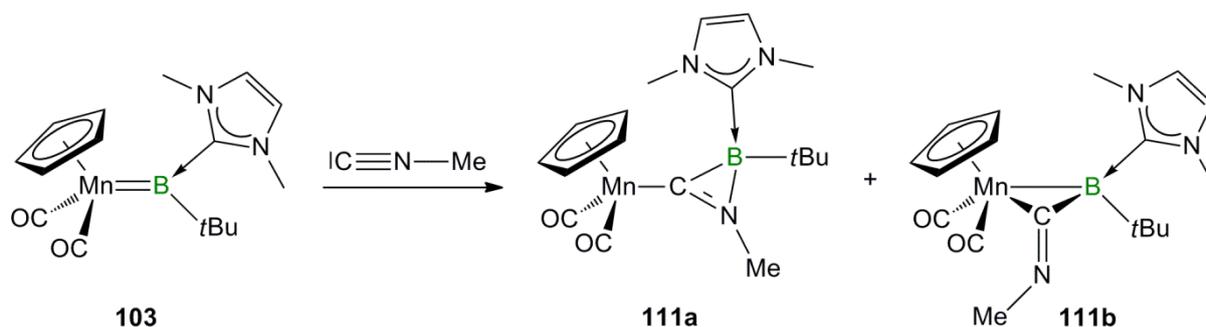
Aus einem Vergleich der experimentellen Daten der Reaktionen von **103** mit den beiden Isonitrilen CNCy und CN*t*Bu wird klar, dass es sich bei dem Nebenprodukt der ersten

Reaktion um das in **Schema 66** gezeigte Isomer  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnC}(\text{NCy})\text{B}t\text{Bu}(\text{IME})]$  (**107a**) handeln muss. Die Isomere **107a** und **107b** entstehen bei einer Reaktionsführung in Benzol bei Raumtemperatur im Verhältnis 12:88. Eine Isolierung des Nebenproduktes war bislang nicht möglich.



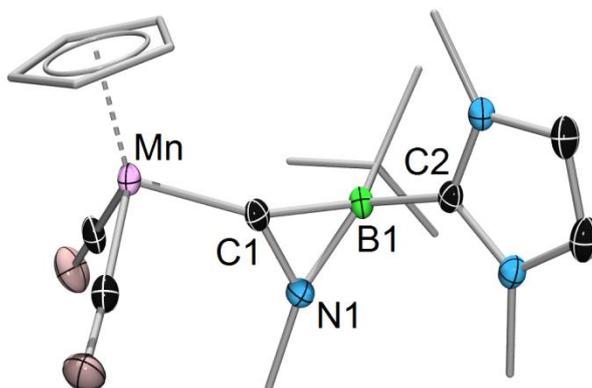
**Schema 66.** Reaktion von **103** mit den Isonitrilen CNCy bzw. CN*t*Bu.

Um dieses divergente Reaktionsverhalten näher zu untersuchen, wurde **103** im Weiteren mit Methylisonitril, Mesitylisonitril und Supermesitylisonitril umgesetzt. Bei der äquimolaren Umsetzung mit  $\text{CNMe}_s^*$  bei Raumtemperatur tritt in Benzol keine Reaktion ein, im Gegensatz zu den Reaktionen von  $\text{CNMe}$  und  $\text{CNMe}_s$  mit **103**. Im Falle des Methylisonitrils sind im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta = -17$  (**111a**) und  $-28$  ppm (**111b**) erkennbar, wobei das Signal bei  $-17$  ppm dem Hauptprodukt zuzuordnen ist. Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, die im typischen Bereich von Cp-Protonen ( $\delta = 4.53, 4.12$  ppm) liegen, deuten ebenfalls auf das Vorliegen eines Isomerengemischs hin (**Schema 67**).



**Schema 67.** Reaktion von **103** mit dem Isonitril CNMe.

Das Verhältnis der beiden Signale zueinander beträgt 3.2:1. Aus dem gelben Feststoff, der sich mit einer Ausbeute von 56% isolieren lässt, waren durch Umkristallisation aus Benzol für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnC}(\text{NMe})\text{B}t\text{Bu}(\text{IME})]$  (**111a**) erhältlich (**Abbildung 38**).



**Abbildung 38.** Molekülstruktur von **111a**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

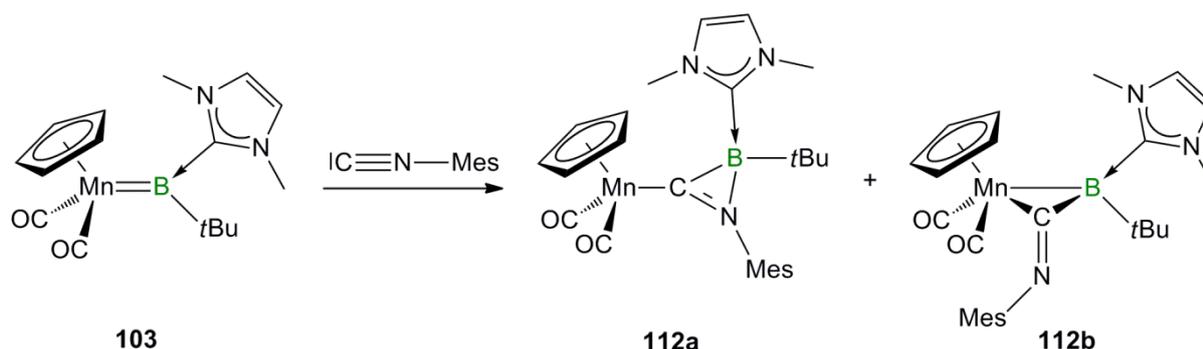
**111a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Die Analyse der Festkörperstruktur von **111a** bestätigt die Bildung einer zu **108** analogen Verbindung. Auch in dieser Struktur lässt sich der C1–N1-Bindungslänge (130.2(3) pm, **108**: 129.0(2) pm) Doppelbindungscharakter zuschreiben, während der B1–N1-Abstand im Bereich einer Einfachbindung liegt (153.2(3), **108**: 154.4(2) pm). Der C1–B1-Bindungsabstand ist mit 163.5(3) pm (vgl. **108**: 160.6(2) pm) etwas länger als die Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma C(\text{sp}^2)\text{B} = 157 \text{ pm}$ ).<sup>[167]</sup> Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 18** aufgeführt.

**Tabelle 18.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **111a**.

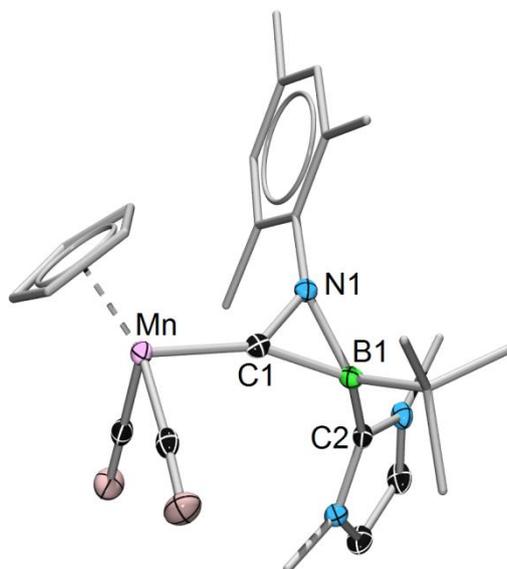
Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
Mn–C1	192.8(2)	B1–C1–Mn	159.5(2)
C1–B1	163.5(3)	N1–C1–Mn	137.1(2)
C1–N1	130.2(3)	N1–C1–B1	61.7(1)
B1–N1	153.2(3)	C1–N1–B1	69.9(2)
B1–C2	161.2(3)	N1–B1–C1	48.4(1)

Das Gemisch aus **111a** und **111b** lässt sich zwar nicht trennen, da aber **111a** im Überschuss vorliegt, können im IR-Spektrum die intensiveren Banden dieser Verbindung zugeordnet werden. Die Streckschwingungen der Carbonylgruppen wurden zu  $\tilde{\nu} = 1909$  und  $1846 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt und stimmen mit den für **108** gemessenen Banden ( $\tilde{\nu} = 1904$  und  $1842 \text{ cm}^{-1}$ ) sehr gut überein.

Bei der Umsetzung mit CNMes ist ebenfalls die Bildung eines Isomerengemisches zu beobachten, welches aus den beiden Isomeren  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnC}(\text{NMes})\text{B}t\text{Bu}(\text{Ime})]$  (**112a**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-CNMes})\text{B}t\text{Bu}(\text{Ime})]$  (**112b**) besteht. Hier beträgt die Gesamtausbeute des Gemisches 64%. Durch Integration der Intensitäten der Cp-Protonen wurde das Verhältnis der Verbindung mit insertiertem Isonitril (**112a**:  $\delta = 4.53 \text{ ppm}$ ) zu der Verbindung mit verbrückendem Isonitril (**112b**:  $\delta = 4.53 \text{ ppm}$ ) auf 45:55 bestimmt (**Schema 68**).


**Schema 68.** Reaktion von **103** mit dem Isonitril CNMes.

Aufgrund des nahezu ausgeglichenen Isomerenverhältnisses wurde versucht, in diesem Fall beide Isomere strukturell zu charakterisieren. Allerdings gelang trotz zahlreicher Versuche nur die Kristallisation von **112a** (**Abbildung 39**).



**Abbildung 39.** Molekülstruktur von **112a**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**112a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die bei der Analyse der Festkörperstruktur von **112a** ermittelten Bindungslängen zeigen keine Auffälligkeiten. Sowohl die C1–N1-Bindungslänge (130.6(2) pm), der B1–N1-Abstand (155.5(2) pm), als auch der C1–B1-Abstand (160.2(3) pm) stimmen gut mit den zuvor analysierten Verbindungen überein. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 19** aufgeführt.

**Tabelle 19.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **112a**.

Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
Mn–C1	193.4(2)	B1–C1–Mn	157.4(1)
C1–B1	160.2(3)	N1–C1–Mn	138.9(1)
C1–N1	130.6(2)	N1–C1–B1	63.7(1)
B1–N1	155.5(2)	C1–N1–B1	67.5(1)
B1–C2	161.7(3)	N1–B1–C1	48.8(1)

In den Verbindungen **108**, **111a** und **112a** sind die Bindungslängen und -winkel der dreigliedrigen Cyclen sehr ähnlich. Bei genauer Betrachtung der Festkörperstrukturen ist jedoch festzustellen, dass die Ebenen der Ringe, die maßgeblich durch die Isonitrile beeinflusst werden, jeweils in einem anderen Winkel zu der Ebene stehen, die durch das Cymantrenfragment aufgebaut werden.

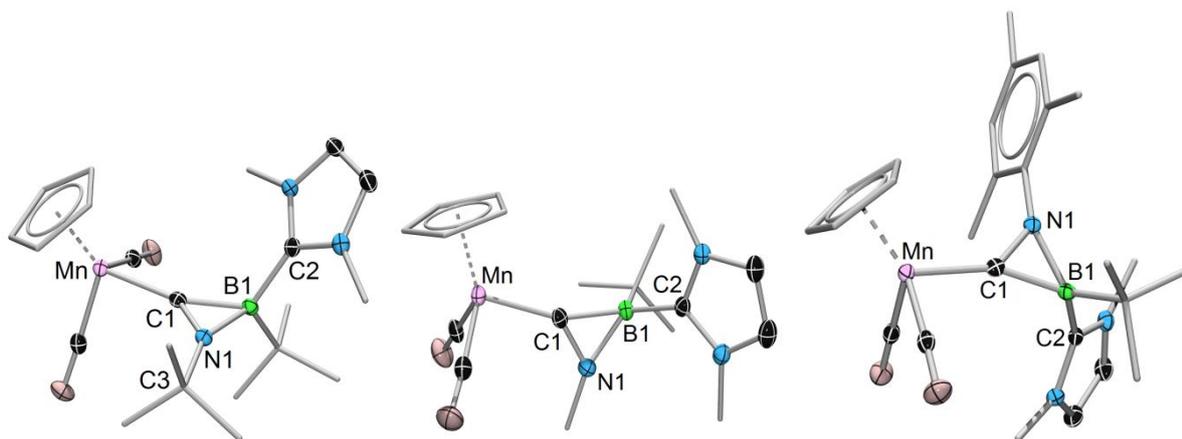


Abbildung 40. Vergleich der Festkörperstrukturen von **108**, **111a** und **112a**.

Die durch C1–B1–N1 und Cp<sub>cent</sub>–Mn–C1 (Cp<sub>cent</sub> = Centroid des Cyclopentadienylliganden) aufgespannten Ebenen sind in **108** um 108.4(4)° in **111a** um 13.5(6)° und in **112a** um 203.9(5)° verdreht. Veranschaulicht bedeutet dies, dass das Isonitril im ersten Fall seitlich in die Mn–B-Bindung insertiert ist, während bei **111a** der Angriff von der „Carbonyl-Seite“ des Eduktmoleküls und bei **112b** von der „Cp-Seite“ des Eduktmoleküls stattfand. Ob bzw. wie dies Einfluss auf das Isomerieverhältnis hat, bleibt durch DFT-Untersuchungen zu klären.

Während Kristallisation jeweils nur Einkristalle einer der beiden gebildeten Verbindungen liefert (**107b**, **108**, **111a**, **112a**), zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung bei drei der vier Reaktionen ein Isomerengemisch (**Tabelle 20**). Bei **108**, **111** und **112** ist durch Kristallisation nur das Produkt des insertierten Isonitrilmoleküls zugänglich. Bei der Reaktion von **103** mit dem Cyclohexylisonitril wird Isomer **107b** im deutlichen Überschuss gebildet und kann kristallisiert werden. Da dadurch sowohl Isomer **a** als auch Isomer **b** strukturell bekannt sind, war es möglich die Isomere in allen Reaktionen durch 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie zweifelsfrei zuzuordnen. Die Untersuchung der vier Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln führten alle zu dem gleichen Isomerenverhältnis. Auch eine Variation der Temperatur während der Reaktionsdurchführung führt zu keiner Änderung der Produktverteilung.

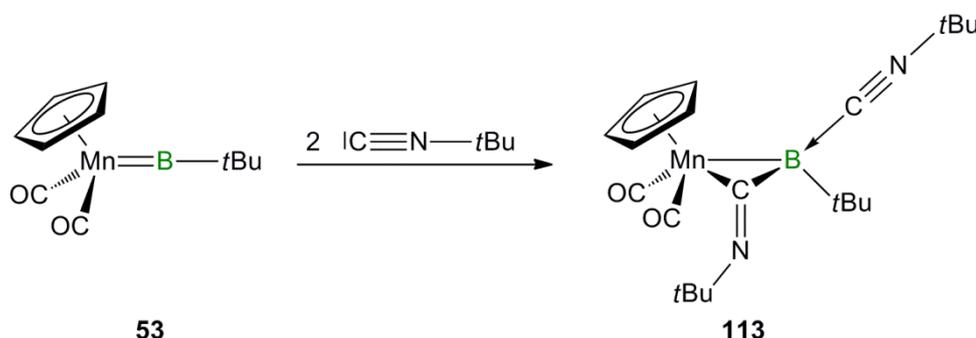
**Tabelle 20.** Bestimmung der Isomerenverhältnisse mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Parameter.

	[a:b]	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (a)	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (b)	$^1\text{H}$ Cp- Signal (a)	$^1\text{H}$ Cp- Signal (b)	$^1\text{H}$ <i>t</i> Bu- Signal (a)	$^1\text{H}$ <i>t</i> Bu- Signal (b)
<b>107</b>	12:88	-16.6	-29.1	4.48	4.03	0.68	1.23
<b>108</b>	100:0	-17.6	--	4.32	--	0.68	--
<b>111</b>	76:24	-17.4	-27.7	4.53	4.12	0.67	0.78
<b>112</b>	45:55	-14.7	-27.2	4.25	4.04	0.89	0.95

Das Zustandekommen der Isomerenverhältnisse folgt dabei keinem durch elektronische oder sterische Effekte eindeutig erklärbaren Trend. Quantenchemische Rechnungen zu diesen experimentellen Befunden stehen noch aus.

Um die Lewis-Acidität der Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnC}(\text{N}t\text{Bu})\text{B}t\text{Bu}(\text{IME})]$  (**108**) zu untersuchen und das IMe-Molekül abzuspalten, wurde **108** mit der starken Lewis-Säure  $\text{BPf}_3$  umgesetzt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich jedoch nur Zersetzung beobachten. Weitere Reaktivitätsuntersuchungen zeigten, dass **108** sowohl unter Bestrahlung, als auch bei Erwärmen auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  stabil ist. Die Zugabe von Lewis-Basen (IME, CO, Methylisonitril) führt zu keiner Reaktion.

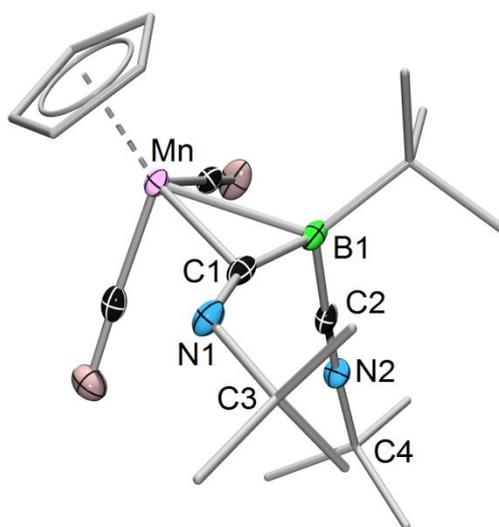
Obwohl durch die oben genannten Reaktionen von **103** mit den Isonitrilen verschiedene Struktur motive erhalten wurden, konnte in keinem der isolierten Produkte (**107**, **108**, **111**, **112**) ein terminal gebundenes Isonitril wie in Verbindung **101** gefunden werden. Da dies sowohl an der Sterik des  $\text{CNMe}_s^*$  als auch an den elektronischen Effekten des in **103** vorhandenen IMe liegen könnte, wird der Borylenkomplex **53** mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyl-Isonitril ( $\text{CN}t\text{Bu}$ ) umgesetzt (**Schema 69**).



**Schema 69.** Reaktion von **53** mit zwei Äquivalenten  $\text{CN}t\text{Bu}$ .

Die Reaktanden wurden bei Raumtemperatur in Benzol gelöst. Nach Aufarbeitung konnte **113**

als orangefarbener Feststoff in 93% Ausbeute erhalten werden. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **113** liegt bei  $-29$  ppm und damit im gleichen Bereich wie die Signale der Isomere **107b**, **111b** und **112b**. Die Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls von **113** bestätigte, dass ein Isonitril direkt an das Boratom gebunden ist, während das andere verbrückend zwischen Mangan- und Boratom vorliegt (**Abbildung 41**). Überraschend ist dieses Ergebnis vor allem hinsichtlich Verbindung **101**, in der ein Isonitril terminal an das Manganfragment gebunden ist, während ein Carbonylligand die Mn–B-Bindung verbrückt, aber auch im Vergleich zu **108**, bei der das *tert*-Butylisonitril in die Mn–B-Bindung insertiert. Dies macht deutlich, dass bei den Reaktionen sowohl sterische als auch elektronische Faktoren eine Rolle spielen.



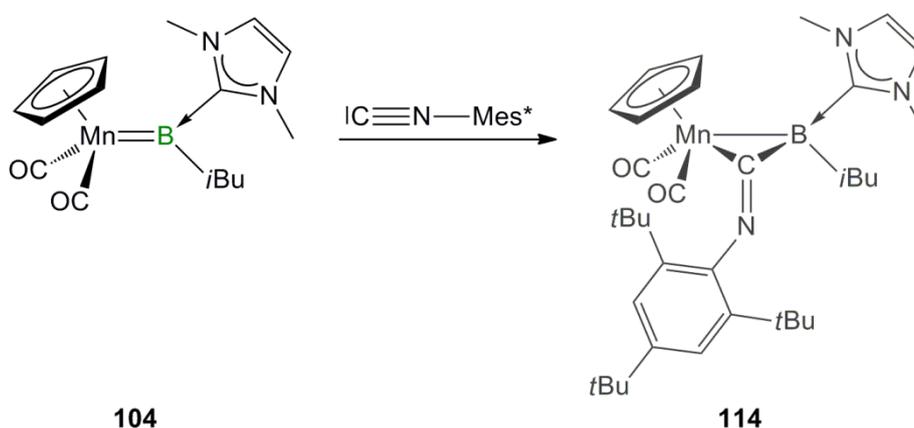
**Abbildung 41.** Molekülstruktur von **113**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, von denen nur ein Molekül gezeigt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**113** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Der Mn–B-Abstand (230.2(3) pm) ist etwas kürzer als in **107b** (238.0(2) pm) und entspricht dem berechneten Mn–B-Abstand in **101** (229.7 pm).<sup>[172]</sup> Der B1–C1-Abstand (151.6(4) pm) sowie der C1–N1-Abstand (124.4(4) pm) entsprechen denen in **107b** (152.1(3) pm bzw. 125.8(3) pm). Der Winkel am N2-Atom (C2–N2–C4: 174.0(3)°) weicht nur wenig von den 180° des freien Isonitrils ab. Durch die verbrückende Position der zweiten Isonitrileinheit und die dadurch erhöhte Koordinationszahl am Kohlenstoffatom ist die C1–N1-Bindung (124.4(4) pm) deutlich länger als die C2–N2-Bindung (114.6(3) pm). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 21** aufgeführt.

**Tabelle 21.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **113**.

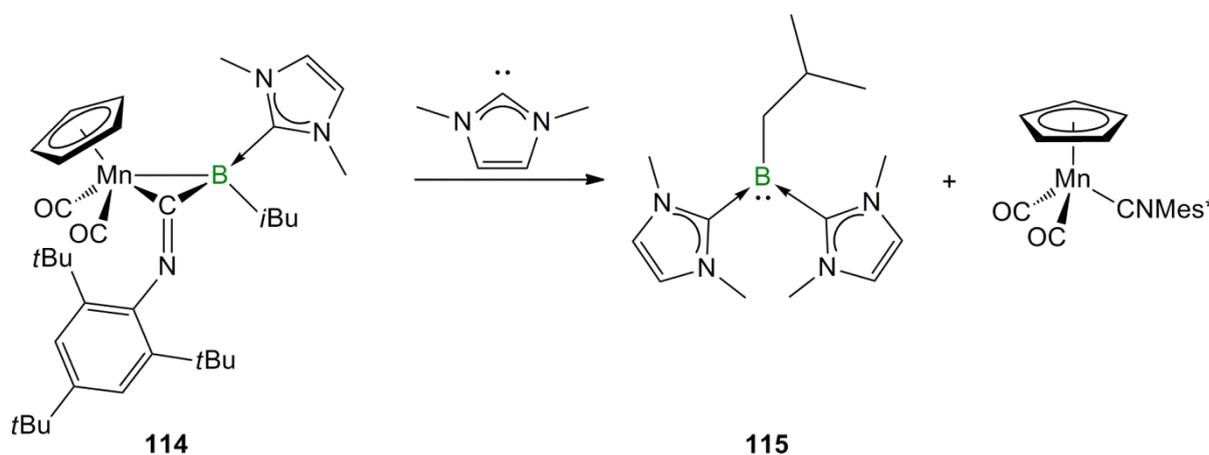
Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
Mn–C1	207.5(3)	C1–Mn–B1	40.1(1)
Mn–B1	230.2(3)	C1–B1–Mn	61.9(1)
B1–C1	151.6(4)	B1–C1–Mn	78.0(2)
C1–N1	124.4(4)	C1–N1–C3	122.4(2)
C2–N2	114.6(3)	C2–N2–C4	174.0(3)
B1–C2	155.7(4)	B1–C2–N2	177.8(3)

Wie bereits erwähnt, tritt bei der äquimolaren Umsetzung von **103** mit CNMes\* bei Raumtemperatur in Benzol keine Reaktion ein. Deshalb wurde stattdessen **104** mit CNMes\* umgesetzt. Die *iso*-Butyl-Gruppe ist sterisch weniger anspruchsvoll und kann daher dem räumlich anspruchsvollen CNMes\* einen Angriff am Boratom besser ermöglichen. Direkt nach Zugabe ist eine Rotfärbung der Reaktionslösung zu erkennen und im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann ein neues Signal bei  $-48$  ppm beobachtet werden. Die dabei entstandene Verbindung **114** ist selbst bei  $-30$  °C als Feststoff nur begrenzt lagerbar und zersetzt sich. Dennoch kann aufgrund der vorher gewonnenen Erkenntnisse davon ausgegangen werden, dass das Isonitril in **114** analog zu den Verbindungen **107b**, **111b** und **112b**, verbrückend zwischen Mangan- und Boratom gebunden sein müsste (**Schema 70**).


**Schema 70.** Umsetzung von **104** mit CNMes\*.

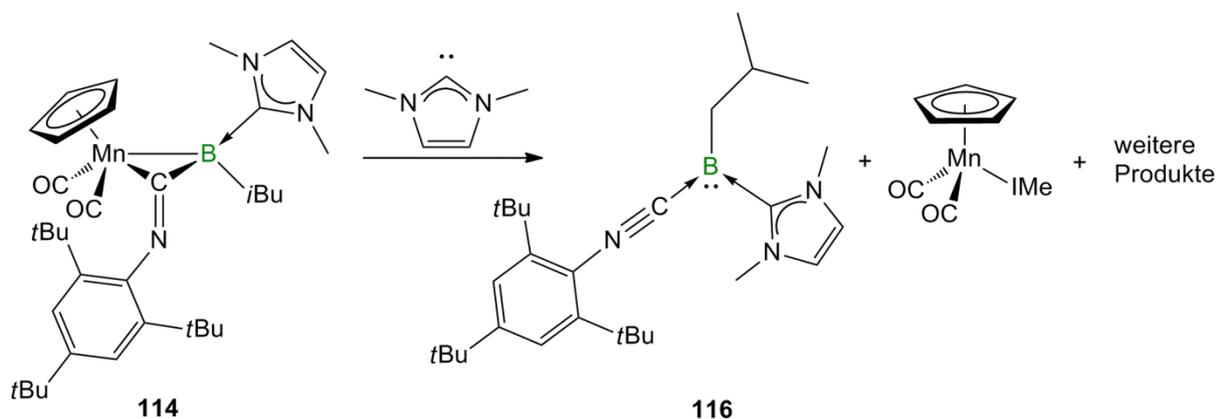
Die Verbindung ist in Lösung selbst bei  $-30$  °C nicht stabil und konnte deshalb bisher nicht kristallographisch untersucht werden. Als Zersetzungsprodukte wurden unter anderem  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{CNMes}^*)]^{[179]}$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{IME})]^{[180]}$  detektiert. Um die anscheinend stattfindende Mn–B-Bindungsspaltung gezielt herbeizuführen, wurde **114** in einer stöchiometrischen Reaktion mit IMe in  $\text{C}_6\text{D}_6$  in einem NMR-Rohr umgesetzt. Die

kräftig rote Lösung erzeugt direkt nach Zusammengabe im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei  $-3.9$  ppm. Die Signale der Cp- und Supermesitylprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lassen sich  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{CNMe}^*)]$  zuordnen. Des Weiteren ist im Spektrum nur jeweils ein Signal für die Methylgruppen sowie die Rückgrat-Protonen des IMe-Substituenten zu beobachten. Die Beobachtungen lassen auf die Bildung von  $(i\text{Bu})\text{B}(\text{IMe})_2$  (**115**) schließen (**Schema 71**).



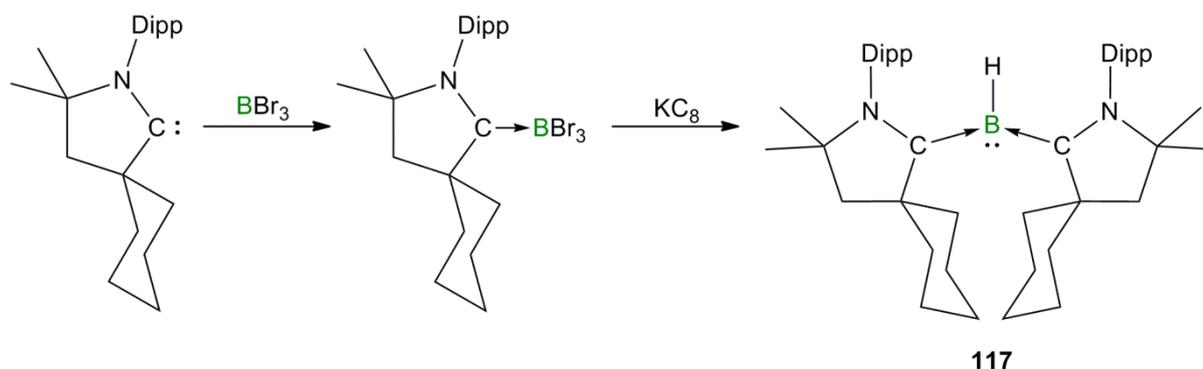
**Schema 71.** Synthese des zweifach Basen-stabilisierten Borylens **115**.

Um **115** vollständig charakterisieren zu können, wurde die Reaktion in einem größeren Maßstab wiederholt. Allerdings kann nach halbstündigem Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein scharfes Signal einer neuen borhaltigen Verbindung **116** bei  $-10.4$  ppm beobachtet werden. Das in der vorherigen Reaktion detektierte Signal bei  $-3.9$  ppm hingegen ist nicht erkennbar. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung können sowohl  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{CNMe}^*)]$  als auch  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{IMe})]$  detektiert werden. Ob die unterschiedliche Selektivität der Reaktion durch die Konzentrationsunterschiede der unterschiedlich großen Ansätze im NMR-Rohr bzw. dem Kolben oder eventuell durch bessere Durchmischung der Reaktionslösung durch den Rührfisch im Kolben zustande kommt, konnte bisher nicht geklärt werden. Durch häufiges Waschen mit Hexan kann die neue Verbindung **116** analysenrein als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 45% isoliert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist erkennbar, dass das Boratom in **116** neben der *iso*-Butyl-Gruppe einen Supermesityl- und einen IMe-Liganden trägt (**Schema 72**).



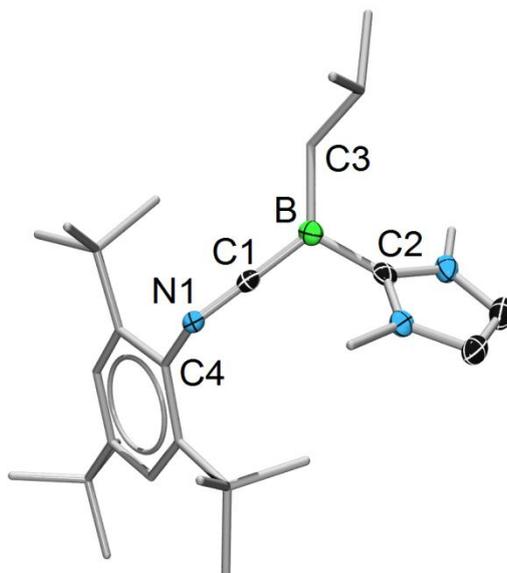
**Schema 72.** Synthese des zweifach Basen-stabilisierten Borylens **116**.

Die Struktur ähnelt dabei dem von *Bertrand* veröffentlichten zweifach Basen-stabilisierten Borylen  $(CAAC)_2BH$  **117** ( $CAAC = \text{cyclisches Alkyl-Amino-Carben}$ ).<sup>[181]</sup> Dieses wurde durch Reduktion eines  $CAAC \cdot BBr_3$ -Addukts synthetisiert. Die Reduktion ist mit einer Wasserstoff-Abstraktion vom Lösungsmittel verbunden und die darauf folgende Koordination eines zweiten Carbens ermöglicht die Isolierung von **117** in Ausbeuten von 33% (**Schema 73**).<sup>[181]</sup> **117** war das erste unter Laborbedingungen isolierbare Borylen, das nicht in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls, sondern durch zwei Kohlenstoffbasen stabilisiert wird.



**Schema 73.** Synthese des zweifach Basen-stabilisierten Borylens **117** von *Bertrand*.<sup>[181]</sup>

Durch langsames Einengen einer benzolischen Lösung von **116** konnten gelbe Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltene Molekülstruktur bestätigt die Spaltung der  $Mn-B$ -Bindung und die Bildung des zweifach Basen-stabilisierten Borylens  $(iBu)B(CNMes^*)(IMe)$  (**116**) (**Abbildung 42**).



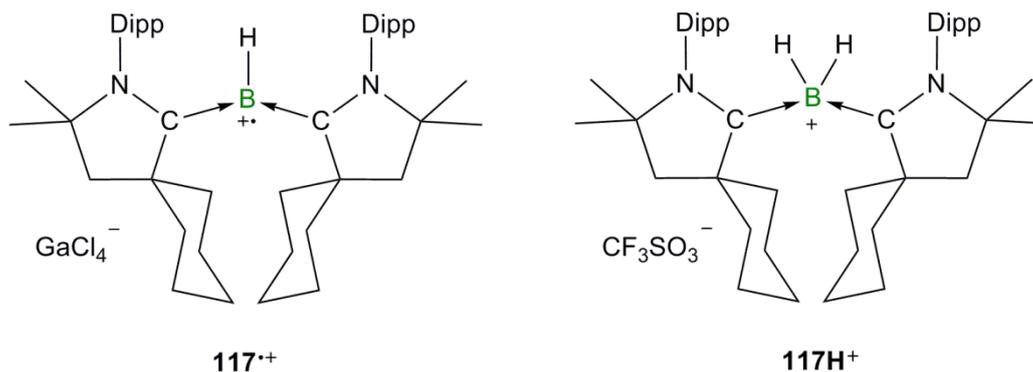
**Abbildung 42.** Molekülstruktur von **116**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und einige thermische Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

**116** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Im Festkörper liegt das Boratom trigonal planar koordiniert vor (Winkelsumme am Boratom:  $359.9^\circ$ ). Auffällig ist die im Vergleich zur B–C3-Bindung (161.2(4) pm) sehr kurze B–C1-Bindung (143.1(4) pm). Sie ist ebenfalls deutlich kürzer als die Bindungen zwischen dem Boratom und den CAAC-Kohlenstoffen in **117** (B–C1: 151.8(2), B–C2: 151.7(2) pm)<sup>[181]</sup> und liegt im Bereich einer typischen B=C-Doppelbindung (144 pm).<sup>[175]</sup> Dies lässt auf eine erhebliche  $\pi$ -Rückbindung des Bors zum Isonitril schließen. Bekräftigt wird dies durch den C1–N1–C4-Winkel ( $126.9(2)^\circ$ ), der deutlich von den  $180^\circ$  des freien Isonitrils abweicht. Auch der B–C2-Abstand (156.9(4) pm) ist im Vergleich zu den zuvor gemessenen B–C<sub>Me</sub>-Bindungslängen verkürzt (**103**: 160.2(1) pm). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **116** sind in **Tabelle 22** aufgelistet.

**Tabelle 22.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **116**.

Bindungslängen in [pm]		Bindungswinkel in [°]	
B–C1	143.1(4)	C1–B–C2	115.1(2)
B–C2	156.9(4)	C2–B–C3	120.0(2)
B–C3	161.2(4)	C1–B–C3	124.8(2)
C1–N1	124.3(3)	C1–N1–C4	126.9(2)

Bemerkenswerterweise tragen **116** und **117** am Boratom ein freies Elektronenpaar und sind dadurch isoelektronisch zu Aminen. **117** zeigte bereits eine außergewöhnliche Reaktivität. Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten Galliumtrichlorid führt zur Bildung des Radikalkations **117<sup>•+</sup>** (**Abbildung 43**).<sup>[181]</sup> Eine Protonierung von **117** durch die Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure zur Bildung des Boronium-Kations **117H<sup>+</sup>** ist ebenfalls möglich (**Abbildung 43**). Solche Reaktionen waren bisher nur für Amine bekannt<sup>[182]</sup> und demonstrieren den basischen Charakter von **117**.



**Abbildung 43.** Produkte der Reaktion von **117** mit GaCl<sub>3</sub> bzw. TfOH.<sup>[181]</sup>

Erste Reaktivitätsversuche von **116** zeigten, dass **116** bei Bestrahlung in einer benzolischen Lösung sowohl unter Argon- als auch unter CO-Atmosphäre über mehrere Tage stabil ist. Gegenüber Wärmezufuhr (80 °C) erweist sich **116** ebenfalls inert. Auch unter Wasserstoff-Atmosphäre ist keine Reaktion zu beobachten.

Nach Zugabe äquimolarer Mengen AlCl<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub> bzw. GaBr<sub>3</sub> färbt sich die zuvor rötliche Lösung gelb. Die Reaktion bleibt allerdings vorerst unaufgeklärt, da im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum kein Signal mehr beobachtet werden kann. Ein Radikalkation kann durch ESR-Messungen, in denen ebenfalls keine Resonanz beobachtet werden konnte, ausgeschlossen werden. Unter Zugabe von BPF<sub>3</sub> färbt sich die Lösung gelblich und es setzt sich ein brauner öliger Niederschlag ab. Auch hier sind im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung keine Signale mehr zu beobachten. Nach Zugabe der Übergangsmetallsäuren ClAuSMe<sub>2</sub> bzw. ClCuSMe<sub>2</sub>, die einen labil gebundenen Liganden tragen, färbt sich die Reaktionslösung ebenfalls gelb. In beiden Reaktionen fällt ein schwarzer Feststoff aus. Die <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zeigen auch hier keine Resonanz mehr. Die Zugabe äquimolarer Mengen Pentaphenylborol (PPB) zu **116** führte zu einer dunkelroten Färbung. Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum konnte man einen vollständigen Umsatz des PPB ( $\delta = 65$  ppm),<sup>[183]</sup> aber unvollständigen Umsatz von **116** beobachten. Daneben war ein neues Signal bei  $\delta = -2.6$  ppm

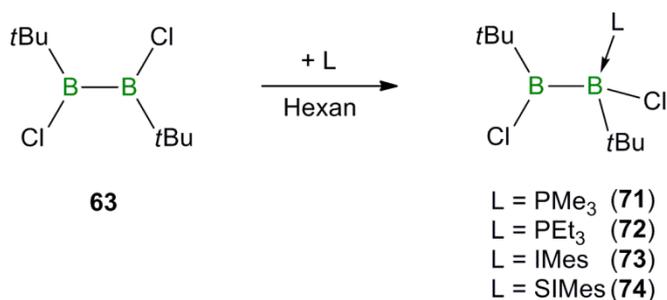
zu beobachten, das im typischen Bereich für Lewis-Basenaddukte des Borols liegt.<sup>[183]</sup> Nach kurzer Zeit an Raumtemperatur trat allerdings Zersetzung ein. Die Reaktionslösung färbte sich gelblich und im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum waren verschiedene Signale bei  $\delta = 3.1, -6.8, -19.2$  und  $-39.8$  ppm zu beobachten.

Obwohl bei den Umsetzungen von **116** mit verschiedenen Lewis-Säuren bisher kein Produkt isoliert werden konnte, birgt die Verbindung dennoch großes Potenzial. Der Supermesityl-ligand des Borylens ist allerdings sterisch sehr anspruchsvoll, wodurch eine eventuelle Reaktivität negativ beeinflusst werden könnte. Die Synthese eines zweifach Basen-stabilisierten Borylens mit einem kleineren Isonitrilliganden könnte eine vielversprechende Alternative darstellen.

## 4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorgestellten Doktorarbeit wurde die Reaktivität des terminalen Borylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  (**53**) gegenüber verschiedenen polaren Doppelbindungssystemen, koordinativ ungesättigten Übergangsmetallfragmenten sowie Lewis-Basen untersucht. Mithilfe der spektroskopischen und strukturellen Daten der dabei synthetisierten Verbindungen konnten neue Erkenntnisse über die Natur der Metall–Bor-Bindung erlangt werden.

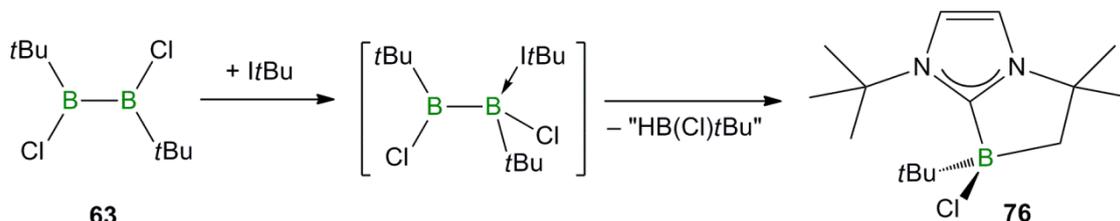
Ein weiteres Vorhaben dieser Arbeit umfasste Reaktivitätsstudien von  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  (**63**), einem Edukt in der Synthese von **53**, gegenüber Lewis-Basen. Hierbei wurde das Koordinationsverhalten von Phosphanen und N-heterocyclischen Carbenen an die Lewis-aciden Borzentren des Diborans(4) untersucht. Bei Umsetzung von **63** mit  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ , IMes und SIMes war unabhängig von Größe und elektronischen Eigenschaften der jeweiligen Lewis-Base die Bildung einfacher 1:1-Diboran-Basen-Addukte zu beobachten. Die auf diese Weise gebildeten Verbindungen **71–74** weisen an den Borzentren eine  $\text{sp}^2\text{–sp}^3$ -Konfiguration auf (**Schema 74**). Bei Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Phosphanen ( $\text{P}i\text{Pr}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ) war keine Reaktion zu beobachten.



**Schema 74.** Synthese der  $\text{sp}^2\text{–sp}^3$ -konfigurierten Diborane **71–74**.

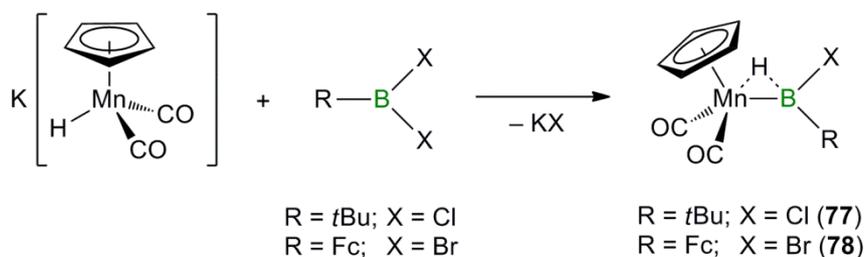
Die Reaktion von **63** mit dem N-heterocyclischen Carben  $It\text{Bu}$  zeigte im Gegensatz zu den Reaktionen mit IMes und SIMes eine intramolekulare C–H-Aktivierung unter Spaltung der B–B-Bindung. Es ist davon auszugehen, dass sich auch in diesem Fall zunächst ein 1:1-Diboran-Basen-Addukt gebildet hat, dessen B–B-Bindung jedoch durch C–H-Aktivierung gespalten wurde, so dass die cyclische Verbindung **76** isoliert werden konnte (**Schema 75**).

**76** konnte auch durch Umsetzung von  $t\text{BuBCl}_2$  mit dem Monoboran  $t\text{BuBCl}_2$  dargestellt werden. In diesem Fall fand eine HCl-Eliminierung statt.



**Schema 75.** Synthese der cyclischen Verbindung **76**.

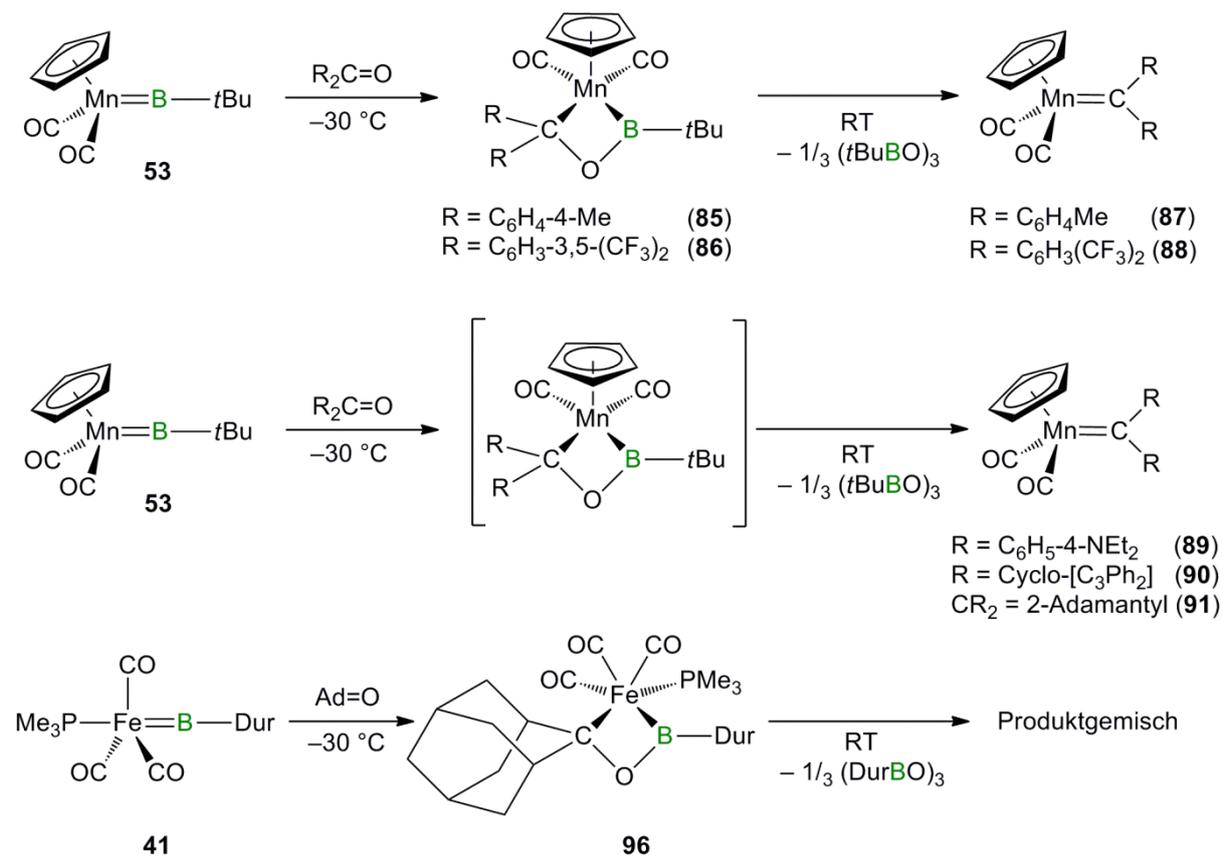
Wie bereits erwähnt lag der Schwerpunkt dieses Forschungsvorhabens auf einer umfassenden Untersuchung zur Reaktivität von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  (**53**). Deshalb wurde zunächst die Reaktionsführung zur Synthese von **53** aus  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  und dem Diboran  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  (**63**) verbessert. Dabei stellte sich auch heraus, dass die analoge Reaktion von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  mit den Monoboranen  $t\text{BuBCl}_2$  und  $\text{FcBBr}_2$  nicht zur Bildung eines entsprechenden terminalen Borylenkomplexes, sondern zu den  $\sigma$ -Borankomplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}](\mu\text{-H})\{\text{B}(\text{Cl})t\text{Bu}\}$  (**77**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}](\mu\text{-H})\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}$  (**78**) führt. Diese weisen einen verbrückenden Wasserstoff zwischen dem Bor- und dem Manganzentrum auf, welcher im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im hydridischen Bereich detektiert werden kann (**Schema 76**).



**Schema 76.** Darstellung der  $\sigma$ -Borankomplexe **77** und **78**.

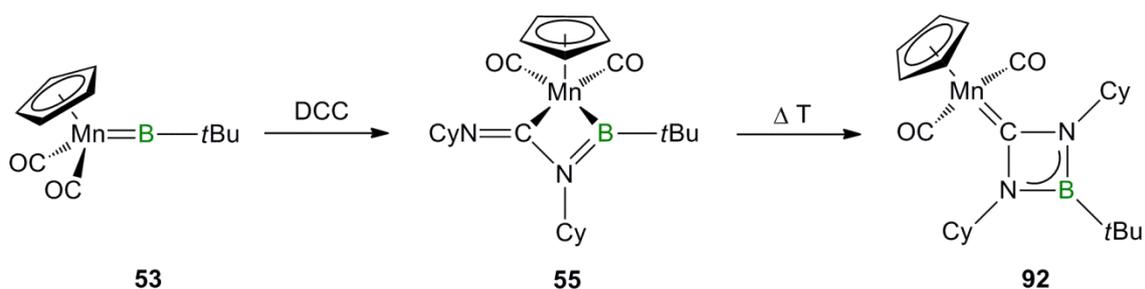
Frühere Ergebnisse zeigten, dass Verbindung **53** mit Benzophenon in Form einer [2+2]-Cycloaddition und anschließender Cycloreversion Boroxin und einen Carbenkomplex bildet.<sup>[95]</sup> Diese Metathesereaktivität konnte auf verschiedene Ketone erweitert werden. Es hat sich herausgestellt, dass Substrate mit einem  $-I$ - bzw. einem schwachen  $+I$ -Effekt sowohl die Isolierung der cyclischen Zwischenstufen (**85**, **86**) als auch der Carbenkomplexe (**87**, **88**) erlaubten. Bei Ketonen mit ausgeprägtem  $+I$ - bzw.  $+M$ -Effekt hingegen wurde die Reaktion

beschleunigt und die Intermediate wiesen eine geringere thermodynamische Stabilität auf, so dass nur die entsprechenden Carbenkomplexe (**89–91**) zu isolieren waren (**Schema 77**). Des Weiteren ist es gelungen, die [2+2]-Cycloaddition auf den terminalen Borylenkomplex  $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{FeBDur}]$  (**41**) zu übertragen. In Gegenwart von 2-Adamantanon bildet **41** das [2+2]-Cycloadditionsprodukt **96**. Dieses ist stabiler als die Intermediate aus den Reaktionen von **53** mit Ketonen, jedoch trat auch in diesem Fall nach einigen Stunden bei RT Zersetzung zum Boroxin ein (**Schema 77**). Die Isolierung eines Carbenkomplexes gelang nicht.



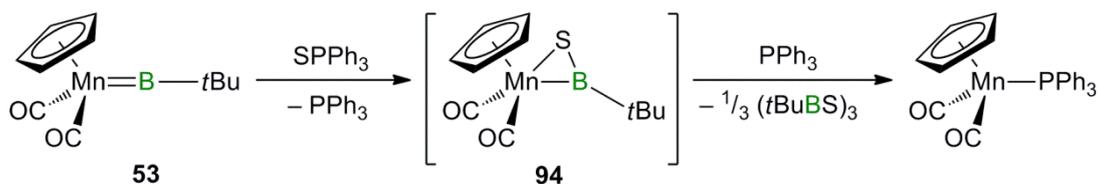
**Schema 77.** Metathesereaktionen von **53** und **41** mit verschiedenen Ketonen.

Bei der Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  (**53**) mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) entsteht das Cycloadditionsprodukt **55**, welches im Gegensatz zu den cyclischen Verbindungen aus den Reaktionen von **53** mit Ketonen bei Raumtemperatur stabil ist.<sup>[95]</sup> Durch moderate Wärmezufuhr konnte hierbei keine Cycloreversion, sondern eine intramolekulare Umlagerung zum thermodynamisch stabileren Carbenkomplex **92** beobachtet werden (**Schema 78**).



Schema 78. Synthese des Mangancarbonkomplexes **92**.

Auch bei der Reaktion von **53** mit Triphenylphosphansulfid erhält man die formalen Produkte einer Metathesereaktion. Theoretische Untersuchungen geben jedoch Hinweise darauf, dass hierbei keine [2+2]-Cycloaddition an die Mn–B-Bindung stattfindet, sondern ein  $\eta^2$ -Thioborylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-SB}(\text{tBu})\}]$  (**94**) und freies Phosphan gebildet werden. Verbindung **94** ist bei Raumtemperatur nicht stabil und reagiert mit dem Phosphan zu  $(\text{tBuBS})_3$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnPPH}_3]$  (Schema 79). Bei der stöchiometrischen Reaktion von **53** mit elementarem Schwefel wurde Verbindung **94** ebenfalls gebildet, war jedoch auch bei dieser Reaktionsführung nicht stabil und zersetzte sich innerhalb weniger Stunden.



Schema 79. Umsetzung von **53** mit  $\text{SPPH}_3$ .

Weitere Untersuchungen zur Reaktivität von **53** ergaben, dass durch Photolyse von **53** in Gegenwart von Cymantren unter Abspaltung eines Carbonylliganden der verbrückte Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-BtBu})$  **52** erhalten werden kann.<sup>[102]</sup> In analoger Weise ließen sich durch Verwendung der Komplexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$  die heterodinuklear verbrückten Borylenkomplexe **97**, **99** und **100** darstellen (Abbildung 44).

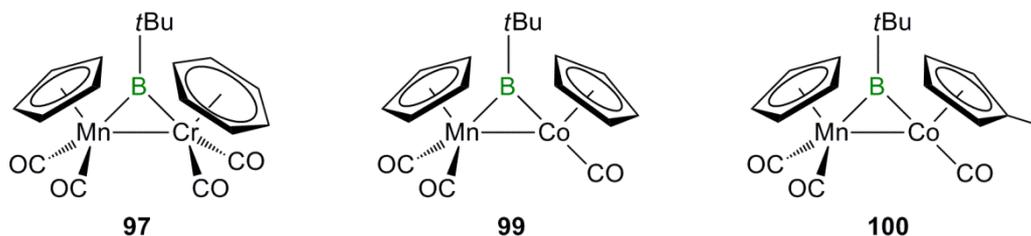


Abbildung 44. Heterodinukleare Borylenkomplexe **97**, **99** und **100**.

Das letzte Projekt dieser Arbeit umfasste die Untersuchung der Reaktivität von **53** gegenüber Lewis-Basen. Es zeigte sich, dass durch Umsetzung von **53** mit 3,5-Lutidin bzw. IMe die ersten neutralen Basenaddukte eines Borylenkomplexes (**102**, **103**) gebildet wurden. Während **102** bei Raumtemperatur nahezu vollständig in dissoziierter Form vorliegt, ist die Base in **103** stärker an das Boratom gebunden. **103** lagert bei Raumtemperatur innerhalb mehrerer Wochen in das thermodynamisch stabilere Basenaddukt **104** um (Abbildung 45). Diese Isomerisierung konnte durch moderates Erwärmen (60 °C) einer Reaktionslösung von **103** auf eine Reaktionszeit von ca. 4 h beschleunigt werden.

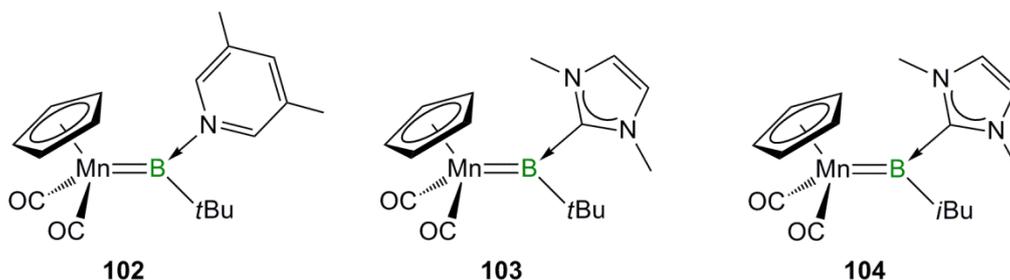
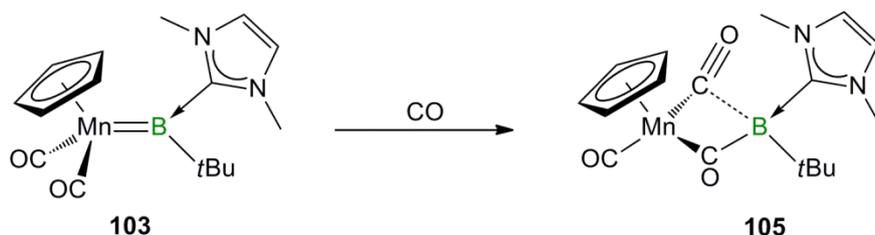


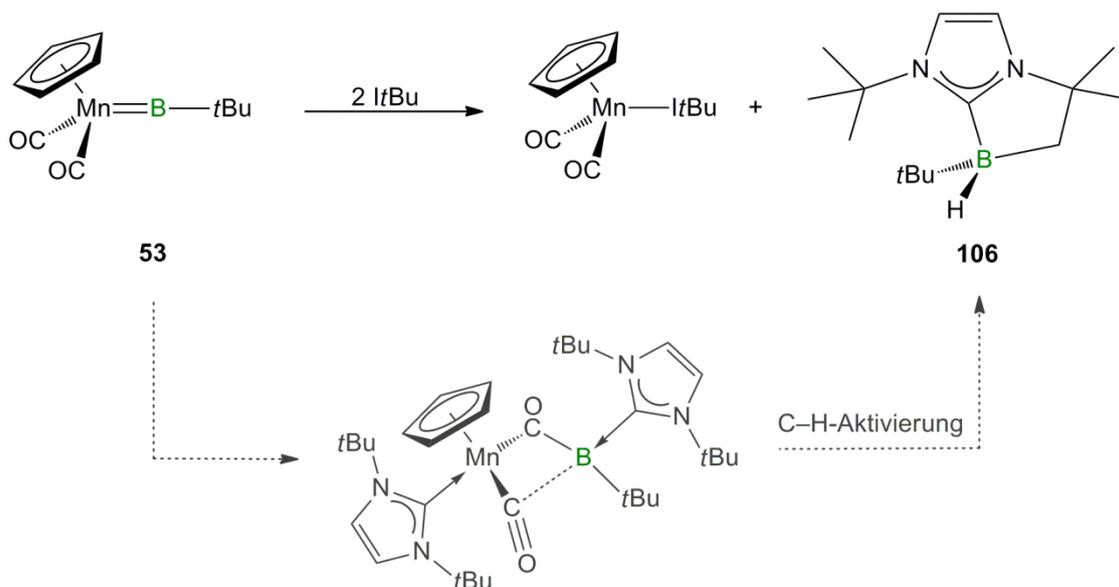
Abbildung 45. Neutrale Borylen-Basenaddukte **102**, **103** und **104**.

Ein zusätzliches Äquivalent der entsprechenden Lewis-Base ging keine weitere Reaktion ein, die Umsetzung von **103** mit CO als weiteren Liganden führte jedoch zur Bildung des Borylen-Carbonyl-Kupplungsprodukts **105** (Schema 80).



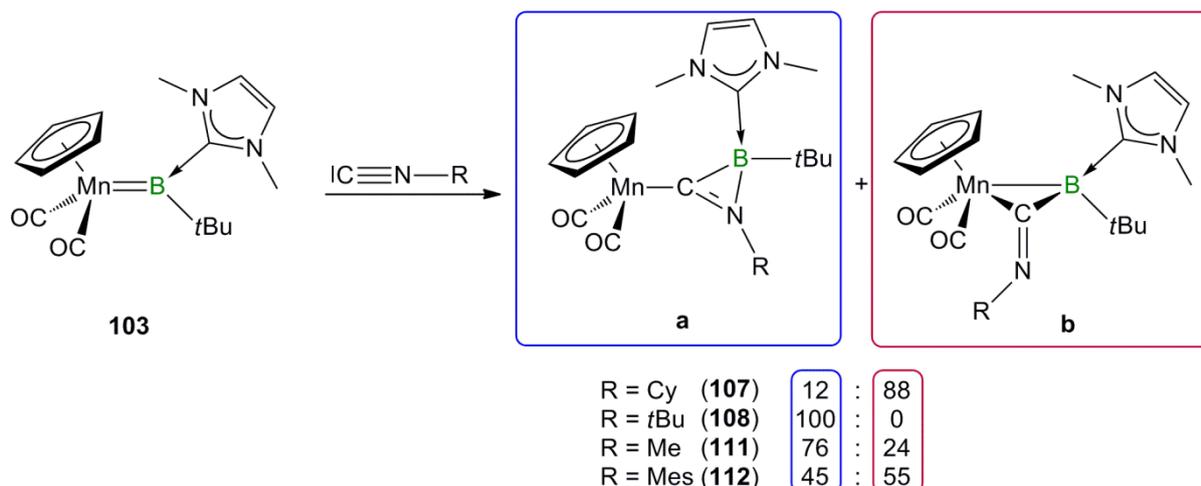
Schema 80. Synthese von **105**.

Die Bildung eines zu **105** ähnlichen Intermediats könnte auch die Reaktion von **53** mit *ItBu* erklären. Für diese Reaktion wurden zwei Äquivalente des NHCs benötigt, um  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{ItBu})]$  und das Boran **106** in nahezu quantitativer Ausbeute isolieren zu können. Unter Verwendung von nur einem Äquivalent *ItBu* fand die Reaktion nur mit halbem Umsatz statt. Obwohl es experimentell nicht zu beweisen war, kann davon ausgegangen werden, dass zunächst ein zu **105** ähnliches Intermediat gebildet wird, welches anschließend unter C–H-Aktivierung zu **106** weiterreagiert (Schema 81).



**Schema 81.** Synthese von **106**.

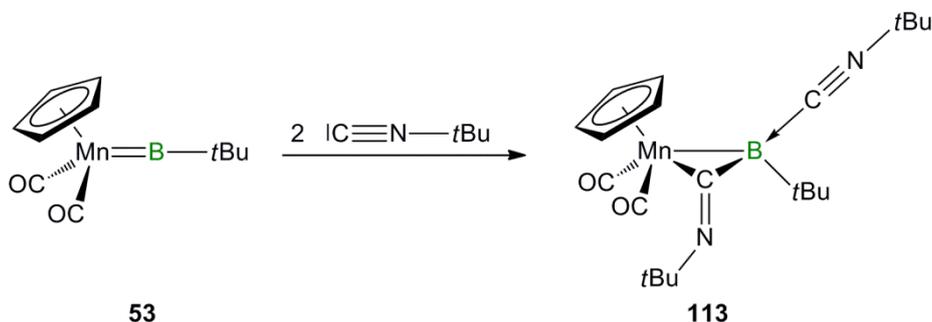
Die Umsetzung von **103** mit Isonitrilen als weiterer Lewis-Base lieferte zwei verschiedene Isomere. Während bei Isomer **a** das Isonitril in die Mn–B-Bindung insertiert, liegt das Isonitril in Isomer **b** in verbrückender Form vor. Das Zustandekommen der Isomerenverhältnisse folgte dabei keinem durch elektronische oder sterische Effekte offensichtlich erklärbaren Trend, weshalb hierzu noch quantenchemische Untersuchungen durchgeführt werden müssen. Die Isomerenverhältnisse (**Schema 82**) konnten weder durch Variation des Lösungsmittels noch durch Variation der Temperatur bei der Reaktionsführung beeinflusst werden.



**Schema 82.** Reaktion von **103** mit verschiedenen Isonitrilen.

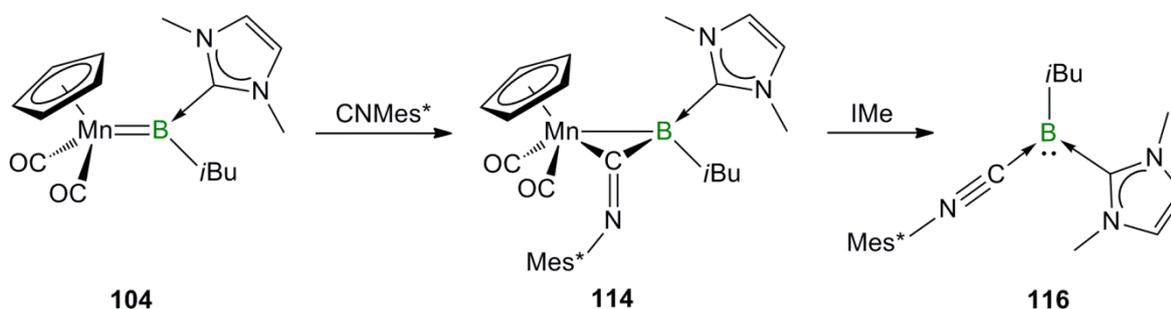
Bei der Reaktion des Borylenkomplex **53** mit zwei Äquivalenten CNtBu wird nur ein

Strukturisomer gebildet. In dieser Verbindung ist ein Isonitril als Lewis-Base an das Boratom gebunden, während das andere eine verbrückende Position über der Mn–B-Bindung einnimmt (**Schema 83**).



**Schema 83.** Synthese von **113**.

Es zeigte sich, dass bei äquimolarer Umsetzung von CNMes\* zwar mit **103** keine Reaktion eintritt, jedoch mit dessen Isomer **104** und es bildete sich **114**. Verbindung **114** ist nicht stabil und zersetzte sich unter Mn–B-Bindungsspaltung zu verschiedenen Produkten. Zugabe von IMe konnte diese Bindungsspaltung unter Bildung von **116** gezielt herbeiführen (**Schema 84**). Als weiteres Produkt ist bei der Reaktion  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{IMe})]$  entstanden.



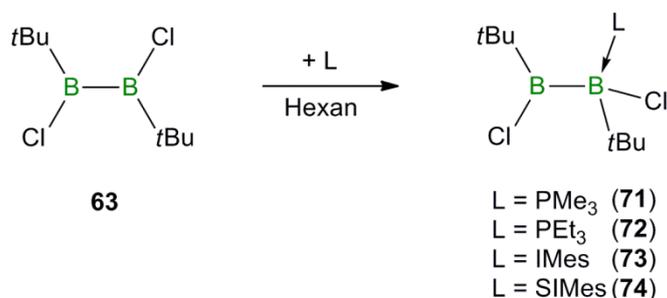
**Schema 84.** Synthese des zweifach Basen-stabilisierten Borylens **116**.

Verbindung **116** ist ein seltenes Beispiel eines Borylens, welches nicht die Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls benötigt, sondern durch zwei Lewis-Basen stabilisiert wird.

## 5. Summary

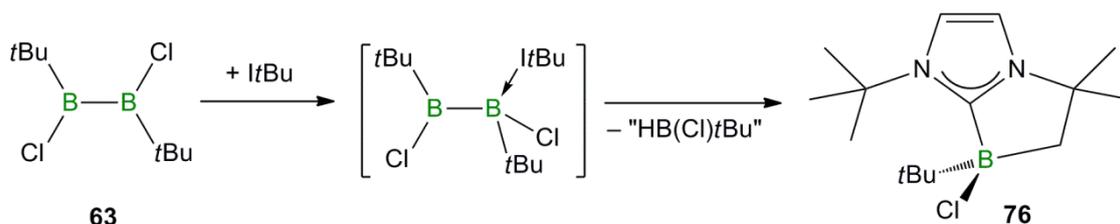
This work aims to investigate the reactivity of the terminal borylene complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  (**53**) towards a range of polar unsaturated substrates as well as transition metal complexes and Lewis bases. Thereby, discussion of the spectroscopical and structural data of the prepared compounds helps to determine the nature of the metal–boron bond.

A further topic of this thesis focussed on the reactivity of the diborane(4)  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  (**63**), an important precursor of **53**, towards Lewis bases. Therefore the coordination behaviour of Lewis bases, such as phosphines and N-heterocyclic carbenes, to the Lewis acidic boron centres of **63** was explored. The reactions of **63** with  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ , IMes or SIMes lead selectively to the mono diborane base adducts of the form  $(t\text{Bu})(\text{Cl})\text{B}-\text{B}(\text{L})(\text{Cl})(t\text{Bu})$ , regardless of the size, donor ability or used amount of the Lewis base. All synthesised compounds (**71–74**) feature a  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$  configuration at the boron centres (**Scheme 85**). When more sterical demanding phosphines ( $\text{P}i\text{Pr}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ) were used, no reactivity was observed.



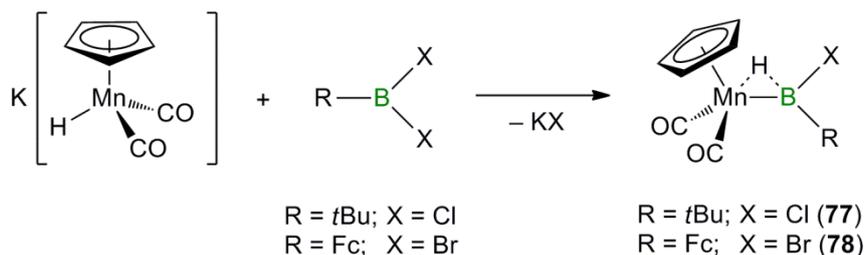
**Scheme 85.** Synthesis of the  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$  configured diboranes **71–74**.

In contrast to the previously mentioned reactions with IMes and SIMes, treatment of **63** with the N-heterocyclic carbene  $It\text{Bu}$  leads to the isolation of the bicyclic species **76**. It is safe to assume that in a first step, the diborane base adduct was formed, followed by an intramolecular C–H activation as well as a B–B bond cleavage to lead to the cyclic compound **76** (**Scheme 86**). Compound **76** can also be synthesised by addition of  $It\text{Bu}$  to the borane  $t\text{BuBCl}_2$  via HCl elimination.



**Scheme 86.** Synthesis of the cyclic compound **76**.

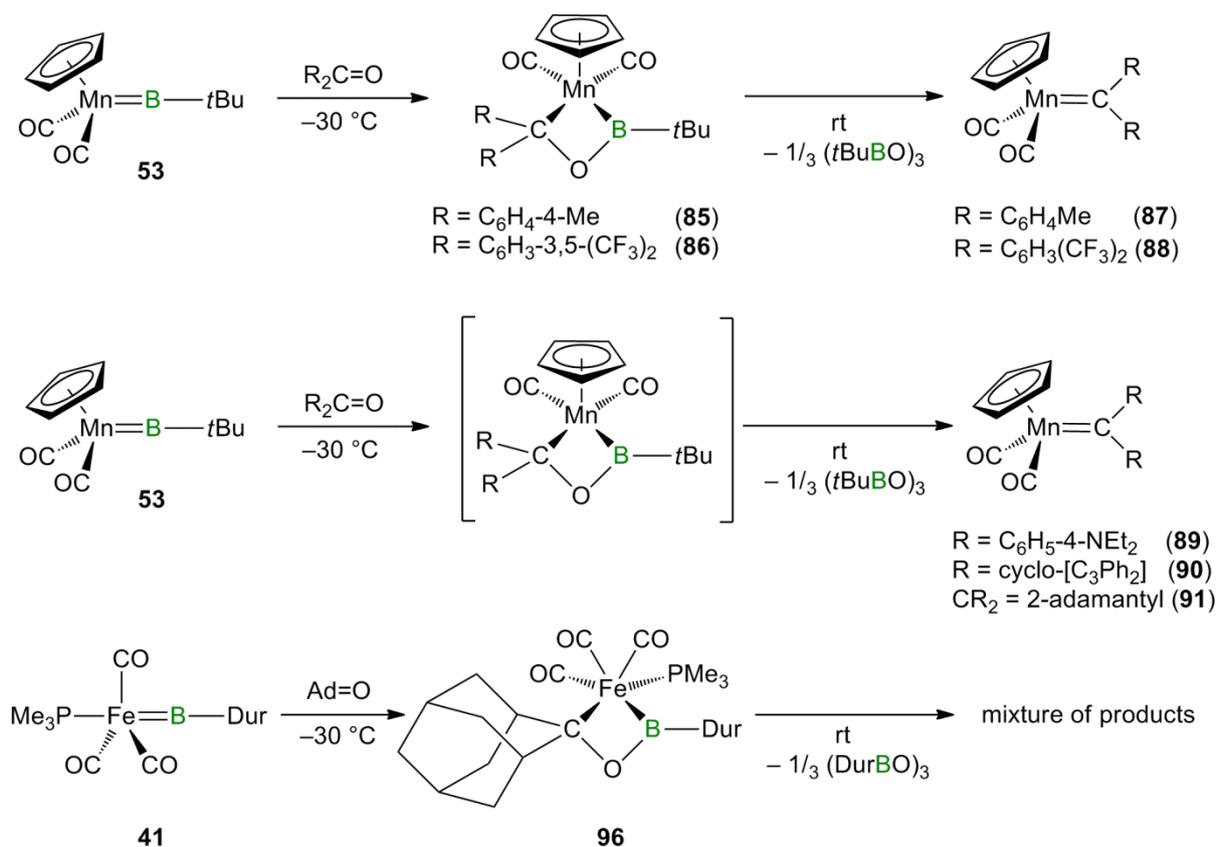
As mentioned before, main emphasis of this work was put on a comprehensive study of the reactivity of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBtBu}]$  (**53**). Hence, the synthesis of **53**, using  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  and the diborane  $\text{B}_2\text{tBu}_2\text{Cl}_2$  (**63**) as starting materials, has been optimised. Further investigations confirmed that the boranes  $\text{tBuBCl}_2$  and  $\text{FcBBr}_2$  are not suitable reagents to give analogous terminal borylene complexes. Instead of the desired compounds the reactions lead to the formation of the  $\sigma$ -borane complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}](\mu\text{-H})\{\text{B(Cl)tBu}\}$  (**77**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}](\mu\text{-H})\{\text{B(Br)Fc}\}$  (**78**). Both feature a characteristic  $^1\text{H}$  NMR resonance for the bridging hydrid between the boron and the manganese atom (**Scheme 87**).



**Scheme 87.** Syntheses of the  $\sigma$ -borane complexes **77** and **78**.

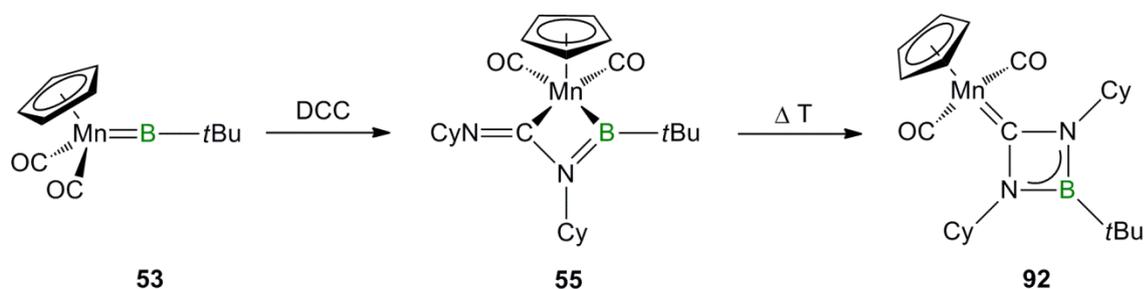
Previous results showed that compound **53** reacts with benzophenone *via* a [2+2] cycloaddition followed by a cycloreversion to give boroxine and the carbene complex **56**.<sup>[95]</sup> A variety of ketones have been used to further probe the metathesis property of **53**. In reactions with ketones bearing a -I- or weak +I-effect the cycloaddition intermediates were isolated (**85**, **86**). In contrast, treating **53** with ketones bearing a +I- or +M-effect no intermediate could be detected, even when using low temperature NMR. The according carbene complexes were isolated in all cases (**87–91**). Furthermore, similar studies have been extended to the group 8 aryl substituted iron borylene complex  $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{FeBDur}]$  (**41**). From the reaction of **41** with 2-adamantanone the [2+2] cycloaddition product **96** was successfully isolated at low temperatures. Upon warming to room temperature the boroxine  $(\text{OBDur})_3$  was detected in the reaction mixture by a  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR measurement

(Scheme 88). The formation of the boroxine suggests that the intermediate **96** readily undergoes cycloreversion to produce the metathesis carbene complex, which subsequently may decompose.



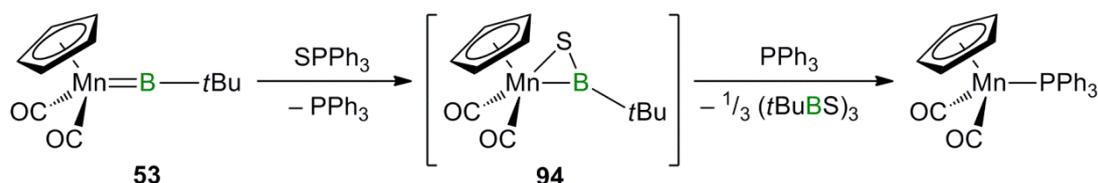
Scheme 88. Metathesis reactivity of **53** and **41** with different ketones.

The reaction of **53** with dicyclohexylcarbodiimide (DCC) yields only the cycloaddition product **55**. Compound **55** is, in contrast to the cyclic intermediates formed in the reactions with ketones, stable at room temperature.<sup>[95]</sup> Even upon moderate heating **55** does not undergo a cycloreversion, but rearranges to give the thermodynamic more stable carbene complex **92** (Scheme 89).



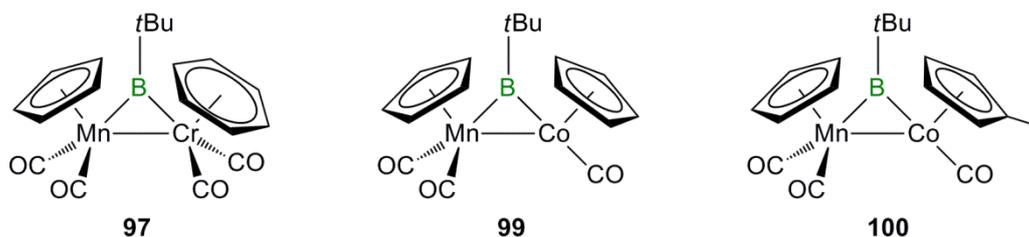
Scheme 89. Synthesis of the manganese carbene complex **92**.

The reaction of **53** with triphenylphosphine sulfide  $\text{SPPH}_3$  also results in the metathesis products  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnPPh}_3]$  and  $(t\text{BuBS})_3$ . Computational studies suggest that instead of a [2+2] cycloaddition adduct, the reaction proceeds *via* the formation of a  $\eta^2$ -thioboryl complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-SB}(t\text{Bu})\}]$  (**94**). This intermediate is also unstable at room temperature but reacts with the phosphine ligand of  $\text{SPPH}_3$  to form  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnPPh}_3]$  and  $(t\text{BuBS})_3$  (**Scheme 90**). A stoichiometric reaction of **53** with elemental sulfur also yields **94**, which was found to be unstable and therefore decomposed over the course of several hours, even when obtained *via* this alternative synthetic path.



**Scheme 90.** Treatment of **53** with  $\text{SPPH}_3$ .

A previously known work showed that the reaction of **53** with cymantrene under photolytic conditions affords the bridged borylene complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-B}t\text{Bu})$  **52**.<sup>[102]</sup> Another topic of this work was to apply these findings to other transition metal complexes. Reactions under similar conditions of **53** with  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$  yielded the according heterodinuclear bridged borylene complexes **97**, **99** and **100** (**Figure 46**).



**Figure 46.** Heterodinuclear borylene complexes **97**, **99** and **100**.

The last objective of this work was the exploration of the reactivity of Lewis bases with compound **53**. Addition of 3,5-lutidine and IMe to **53** lead to formation of the first base-stabilised neutral borylene complexes **102** and **103** (**Figure 47**). The bond between the nitrogen-based ligand and the boron atom in **102** is very labile. In solution at room temperature the adduct is found to be almost completely dissociated. In case of **103** the dative bond of the base to the boron atom is stronger. It has been observed that crystals of **103**

readily convert at room temperature over several weeks to the thermodynamic even more stable base adduct **104** (Figure 47). This isomerisation can be also achieved by heating a solution of **103** to 60 °C for 4 hours.

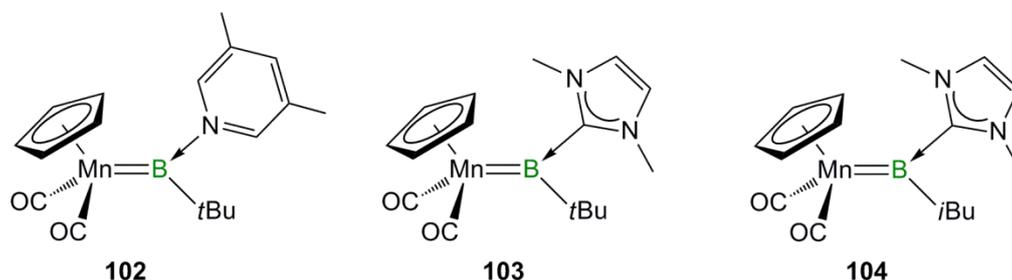


Figure 47. Neutral borylene base adducts **102**–**104**.

Treating **53** with an excess of these Lewis bases does not result in further reactions. However, when adding CO to **103** the borylene-carbonyl coupling product **105** is formed (Figure 48).

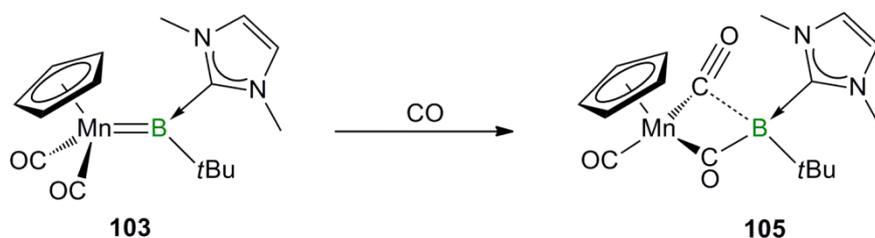
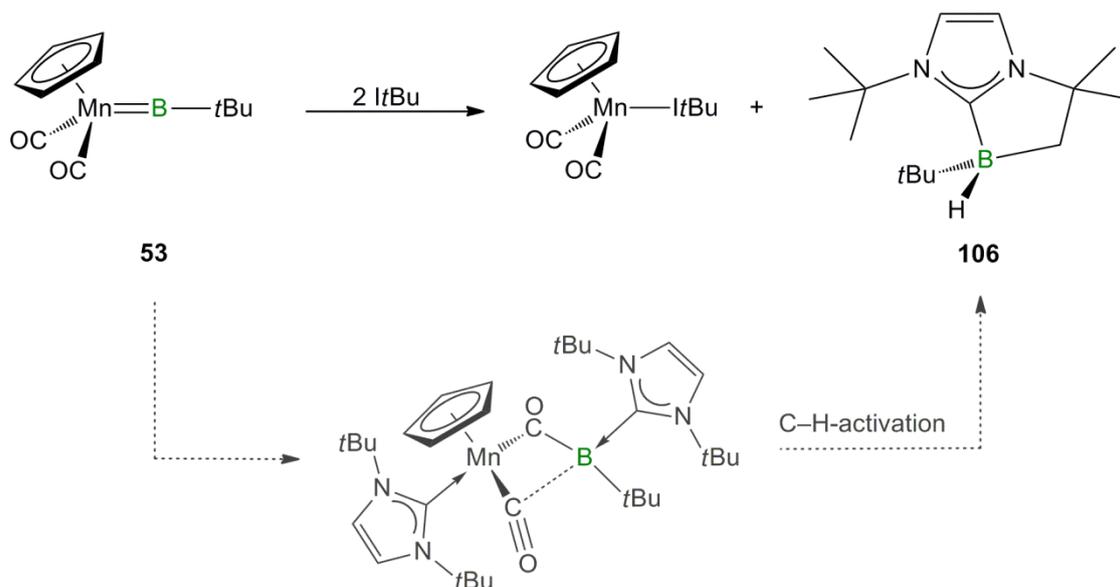


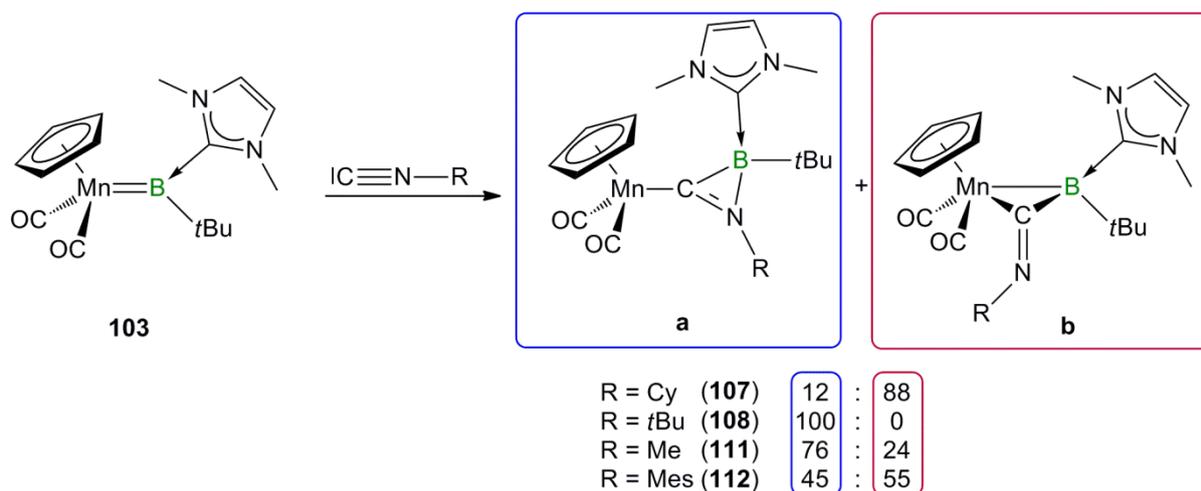
Figure 48. Synthesis of **105**.

When two equivalents of the N-heterocyclic carbene *I*tBu are used, the reaction with **53** yields  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{I}t\text{Bu})]$  and the NHC-stabilised borane **106** (Scheme 91). The mechanism for the formation of **106** remains uncertain. However, it is relatively safe to assume that the first step of this reaction consists of the generation of an intermediate, unstable analogue of **105**. Induced by a C–H bond activation of one of the carbene's *tert*-butyl groups, dissociation of the metal–boron bond ensures and results in the formation of **106**.



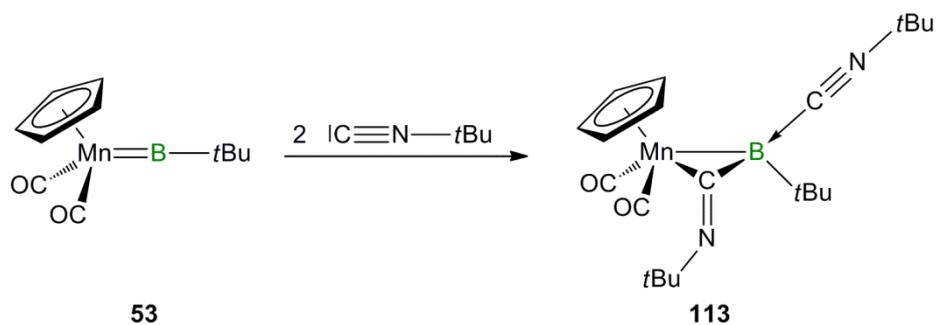
**Scheme 91.** Synthesis of **106**.

Treatment of **103** with different isocyanides leads to the formation of two isomers (**Scheme 92**). Isomer **a** is characterised by an insertion of an isocyanide in the Mn–B bond, while isomer **b** contains an isocyanide bridging the Mn–B bond. The isomeric distribution does not reflect any obvious electronic or steric trend. Therefore, additional theoretical investigations will be necessary. Also, the isomeric distribution is not affected by variation of the solvent or temperature during the syntheses.

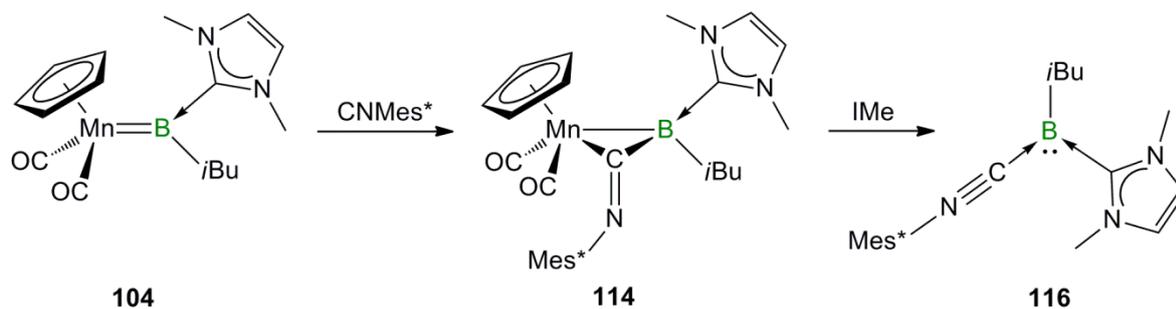


**Scheme 92.** Reaction of **103** with different isocyanides.

Addition of two equivalents of  $\text{CN}t\text{Bu}$  to the borylene complex **53** leads to only one isomer in which one isocyanide is coordinated to the boron centre as a Lewis base and the other bridges the Mn–B bond (**Scheme 93**).

Scheme 93. Synthesis of **113**.

Furthermore, we found that while the sterical demanding isonitrile CNMes\* does not react with **103**, it does react with its isomer **104** to give complex **114**. Even when stored at low temperatures, **114** decomposes. However, addition of IMe to **114** allows the isolation of **116** and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{IMe})]$  (Scheme 94). Compound **116** is a rare example of a metal-free, base-stabilised borylene species.

Scheme 94. Twofold base stabilised borylene **116**.

## 6. Experimentalteil

### 6.1. Allgemeine Ausführungen

#### 6.1.1. Arbeitstechnik und Analytik

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden sämtliche Reaktionen unter einer Argonatmosphäre mit trockenen sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurden übliche Schlenk- und Glovebox-Techniken angewandt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert und über Molekularsieb geeigneter Größe (3 oder 4 Å) aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel ( $C_6D_6$ , Toluol- $d^8$ ,  $CD_2Cl_2$ ,  $CDCl_3$ ) und Fluorbenzol wurden durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast und über Molekularsieb getrocknet.

NMR-spektroskopische Messungen wurden an einem Bruker Avance 200 Spektrometer, Avance 400 Spektrometer oder Avance 500 Spektrometer angefertigt. Die Messtemperatur betrug 298K. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  in ppm bezieht sich auf TMS ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ),  $BF_3 \cdot OEt_2$  ( $^{11}B$ ),  $Cl_3CF$  ( $^{19}F$ ) oder 85%  $H_3PO_4$  ( $^{31}P$ ) als externen Standard. IR-Spektren wurden an einem JASCO FT/IR-6200 bzw. an einem Bruker Vektor 22 FT/IR Spektrometer aufgenommen. Elementaranalysen wurden an einem Elementar Vario MICRO cube instrument (Elementar Analysensysteme GmbH) oder an einem CHNS-932 (Leco) angefertigt.

#### 6.1.2. Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:  $K[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2H]$ ,<sup>[184]</sup>  $MesBCl_2$ ,<sup>[185]</sup>  $MesBBr_2$ ,<sup>[185]</sup>  $DurBCl_2$ ,<sup>[185]</sup>  $DurBBr_2$ ,<sup>[185]</sup>  $B_2Mes_2Cl_2$ ,<sup>[186]</sup>  $B_2Dur_2Br_2$ ,<sup>[187]</sup>  $B_2tBu_2Cl_2$ ,<sup>[188]</sup>  $K[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2SiPh_2Me]$ ,<sup>[162]</sup>  $K[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2SiPhMe_2]$ ,<sup>[162]</sup>  $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn\{\kappa^2-C,B-C(NCy)N(Cy)B(tBu)\}]$ .<sup>[195]</sup>

Alle anderen Verbindungen wurden käuflich erworben oder von Mitgliedern des Arbeitskreises Braunschweig zur Verfügung gestellt.

## 6.2. Synthese und Charakterisierung

### 6.2.1. Diboran(4)-Addukte

#### 6.2.1.1. Darstellung von 1,2-Dichloro-1,2-di-*tert*-butyl-1-(trimethylphosphan)-diboran(4) (**71**)

Zu einer  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung von  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  (289.8 mg, 1.40 mmol) in Hexan (5 mL) wurde langsam eine Lösung aus  $\text{PMe}_3$  (106.5 mg, 1.45 mmol) in 1 mL Toluol getropft. Nach zweistündigem Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. **71** konnte als farbloses Öl isoliert werden.

**Ausbeute:** 247 mg (0.87 mmol, 62%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 1.40$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.18 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.84 (d, 9H,  $^2J_{\text{H-P}} = 12.0$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.3 MHz):  $\delta = 95.2$  (br, s,  $\text{B}(t\text{Bu})\text{Cl}$ ),  $-1.89$  (s,  $\text{BPMe}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 32.5$  (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 7.9$  Hz,  $\text{B}(\text{Cl})(\text{PMe}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.0 (s,  $\text{B}(\text{Cl})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 11.3 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 37.3$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz):  $\delta = -13.2$  (br,  $\text{BPMe}_3$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{P}$ : C 46.71, H 9.62; gef. C 47.26, H 9.60.

#### 6.2.1.2. Darstellung von 1,2-Dichloro-1,2-di-*tert*-butyl-1-(triethylphosphan)-diboran(4) (**72**)

$\text{PEt}_3$  (283.1 mg, 1.40 mmol) wurde tropfenweise zu einer  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung von  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  (289.8 mg, 1.40 mmol) in Hexan (5 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde noch 2 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und zweimaliges Waschen des Rückstands mit je 5 mL Hexan konnte **72** als farbloser Feststoff isoliert werden. Durch zweitägiges Lagern einer Toluollösung von **72** bei  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten farblose Kristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

**Ausbeute:** 393.0 mg (1.21 mmol, 86%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 1.62$  (m, 6H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.46 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.25 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.68 (m, 9H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.3 MHz):  $\delta = 95.0$  (br, s,  $\text{B}(\text{tBu})\text{Cl}$ ),  $-1.2$  (s,  $\text{BPEt}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 32.9$  (d,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 7.3$  Hz,  $\text{B}(\text{Cl})(\text{PEt}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.0 (s,  $\text{B}(\text{Cl})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 14.4 (d,  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 31.5$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 8.1 (d,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 6.0$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz):  $\delta = 3.3$  (br,  $\text{BPEt}_3$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{P}$ : C 51.75, H 10.24; gef. C 50.17, H 10.50.

### 6.2.1.3. Darstellung von 1,2-Dichloro-1,2-di-*tert*-butyl-1-(*N,N'*-Dimesitylimidazol-2-yliden)-diboran(4) (**73**)

Zu einer  $-20$  °C kalten Lösung von IMes (377.0 mg, 1.24 mmol) in 10 mL Hexan wurde tropfenweise  $\text{B}_2\text{tBu}_2\text{Cl}_2$  (256.4 mg, 1.24 mmol) gegeben. Während die Lösung noch 2 h gerührt wurde, wurde sie langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Alle flüchtigen Bestandteile der Lösung wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen (2 x 5 mL). **73** konnte als weißer Feststoff isoliert werden.

**Ausbeute:** 511 mg (1.00 mmol, 80%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 6.67$  (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 5.65 (s, 2H,  $\text{NCHCHN}$ ), 2.17 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.16 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.05 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 1.31 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.21 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.3 MHz):  $\delta = 93.9$  (br, s,  $\text{B}(\text{tBu})\text{Cl}$ ),  $-1.5$  (s,  $\text{BIMes}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 140.0$ , 137.2, 136.9, 136.2, 129.9, 129.6 (s, 6 x  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 124.2 (s,  $\text{NCHCHN}$ ), 32.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.9 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ), 19.7 (s, *o*- $\text{CH}_3$ ), 19.6 (s, *o*- $\text{CH}_3$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ : C 68.14, H 8.28, N 5.48; gef. C 67.18, H 7.93, N 5.57.

#### 6.2.1.4. Darstellung von 1,2-Dichloro-1,2-di-*tert*-butyl-1-(*N,N'*-Dimesityl-imidazolidin)-diboran(4) (**74**)

$B_2tBu_2Cl_2$  (161.0 mg, 0.78 mmol) wurde langsam zu einer  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Lösung von SIMes (238.0 mg, 0.78 mmol) in 10 mL Hexan gegeben. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und dabei noch 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand mit Hexan gewaschen (2 x 5 mL). **74** wurde im Vakuum getrocknet und konnte als weißer Feststoff isoliert werden.

**Ausbeute:** 336 mg (0.65 mmol, 84%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $C_6D_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 6.69$  (m, 4H,  $CH_{\text{arom.}}$ ), 2.93 (m, 4H,  $NCH_2CH_2N$ ), 2.37 (s, 12H, *o*- $CH_3$ ), 2.04 (s, 6H, *p*- $CH_3$ ), 1.33 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.22 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $C_6D_6$ , 128.3 MHz):  $\delta = 91.4$  (br, s,  $B(tBu)Cl$ ),  $-1.3$  (s,  $BSIMes$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $C_6D_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 138.9$ , 137.5, 137.3, 136.2, 130.4, 130.0 (s, 6 x  $CH_{\text{arom.}}$ ), 52.3 (s,  $NCH_2CH_2N$ ), 32.9 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 30.6 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 20.9 (s, *p*- $CH_3$ ), 20.3 (s, *o*- $CH_3$ ), 20.0 (s, *o*- $CH_3$ ).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $C_{29}H_{44}B_2Cl_2N_2$ : C 67.87, H 8.64, N 5.46; gef. C 67.76, H 8.66, N 5.60.

#### 6.2.1.5. Umsetzung von $B_2tBu_2Cl_2$ mit $PCy_3$

Zu einer  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Lösung von 129 mg (0.62 mmol) **63** in 10 mL Hexan wurden langsam 192 mg (0.69 mmol)  $PCy_3$  gegeben. Die Lösung wurde für 24 h gerührt und dabei langsam auf RT erwärmt. Die NMR-Reaktionskontrolle der Lösung zeigte im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur **63** an. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von  $PCy_3$  in Hexan wurden 10 mL Dichlormethan hinzugegeben und die Reaktionslösung weitere 24 h gerührt. Dabei bildete sich ein geringer Niederschlag von welchem das Lösungsmittel abdekantiert wurde. Langsames Einengen einer Dichlormethanolösung von **75** bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  lieferte Kristalle die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**Ausbeute:** 5 mg (9.3  $\mu\text{mol}$ , 2%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400.1 MHz):  $\delta = 2.48$  (m, 3H, Cy-CH), 2.10-0.83 (m, 33H, Cy-CH<sub>2</sub>, P-CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.03 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 128.3 MHz):  $\delta = 50.8$  (br, s, *B*(*t*Bu)Cl), 14.9 (s, *B*(*t*Bu)Cl<sub>2</sub>);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz):  $\delta = 33.4$ .

#### 6.2.1.6. Darstellung von **76**

*B*<sub>2</sub>*t*Bu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (154.0 mg, 0.75 mmol) wurde langsam zu einer  $-20$  °C kalten Lösung von *It*Bu (134.3 mg, 0.75 mmol) in 5 mL Pentan getropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt, bevor das Lösungsmittel abdekantiert wurde. Der erhaltene weiße Feststoff wurde mehrmals mit Pentan gewaschen (3 x 5 mL) und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 205 mg (0.72 mmol, 97%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 6.34$  (d, 1H,  $^1J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, NCHCHN), 6.03 (d, 1H,  $^1J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, NCHCHN), 2.45 (br, 2H, BCH<sub>2</sub>), 1.44 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.17 (s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.3 MHz):  $\delta = 3.42$  (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 121.9$  (s, NCHCHN), 112.7 (s, NCHCHN), 62.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 59.04 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.1 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.9 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse** (%) ber. für C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>BClN<sub>2</sub>: C 63.74, H 9.98, N 9.91; gef. C 62.30, H 9.82, N 9.63.

#### 6.2.1.7. Alternative Darstellung von **76**

*t*BuBCl<sub>2</sub> (49.7 mg, 0.36 mmol) wurde langsam zu einer auf  $-20$  °C gekühlten Lösung von *It*Bu (65.3 mg, 0.36 mmol) in 5 mL Pentan getropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt, bevor das Lösungsmittel abdekantiert wurde. Der erhaltene weiße Feststoff wurde mehrmals mit Pentan gewaschen (3 x 5 mL) und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 83.7 mg (0.30 mmol, 82%).

## 6.2.2. Versuche zur Darstellung eines terminalen Borylenkomplexes des Mangans

### 6.2.2.1. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{Cl})t\text{Bu}]$ (**77**)

Eine  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kalte Lösung von  $\text{Cl}_2\text{B}t\text{Bu}$  (58 mg, 0.42 mmol) in 5 mL Toluol wurde langsam zu einer ebenfalls  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Suspension von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  (90 mg, 0.42 mmol) in 5 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h gerührt, wobei sich eine Verdunklung der Reaktionsmischung von gelb nach rot einstellte. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan gelöst und unlösliche Bestandteile durch Filtration entfernt. Lagerung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  für 14 d lieferte rote Kristalle von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\{\text{B}(\text{Cl})t\text{Bu}\}]$  (**77**), die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

**Ausbeute:** 60 mg (0.21 mmol, 50%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.1 MHz):  $\delta = 4.15$  (m,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H), 1.29 (s,  $t\text{Bu}$ , 9H),  $-16.4$  (s,  $\text{BH}$ , 1H) ppm;  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 160.5 MHz):  $\delta = 89.8$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.8 MHz):  $\delta = 87.7$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 29.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1989$  (s, CO), 1927 (s, CO), 1735 (m, B–H), 1583 (m, Mn–H)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BClMnO}_2$ : C 47.11, H 5.39; gef. C 46.32, H 5.65.

### 6.2.2.2. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{Br})\text{Fc}]$ (**78**)

230 mg  $\text{Br}_2\text{BFc}$  (0.64 mmol) wurden in 5.0 mL Toluol gelöst und auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dazu wurde eine  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kalte Suspension aus 140 mg  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  (0.64 mmol) in 5.0 mL Toluol getropft und diese Reaktionsmischung wurde 90 min gerührt. Die auf Raumtemperatur erwärmte Lösung wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 5.0 mL Hexan extrahiert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  für 1 d gelagert. Nachdem die überstehende Lösung entfernt wurde, konnte Verbindung **78** als violetter Feststoff isoliert werden.

**Ausbeute:** 15 mg (0.35 mmol, 54%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.1 MHz):  $\delta = 4.80$  (m,  $\text{BC}_5\text{H}_4$ , 2H), 4.35 (m,  $\text{BC}_5\text{H}_4$ , 2H), 4.30 (s,  $\text{Mn}-\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H), 4.02 (m,  $\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H),  $-14.8$  (s,  $\text{BH}$ , 1H);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 160.5 MHz):  $\delta = 73.3$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.8 MHz):  $\delta = 87.4$  ( $\text{Mn}-\text{C}_5\text{H}_5$ ), 75.7 ( $\text{BC}_5\text{H}_4$ ), 75.0 ( $\text{BC}_5\text{H}_4$ ), 70.1 ( $\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_5$ ), 69.2 ( $\text{BC}_5\text{H}_4$ ), 68.3 ( $\text{BC}_5\text{H}_4$ ).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1985$  (s, CO), 1930 (s, CO), 1709 (m, B–H), 1614 (m, Mn–H)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BBrFeMnO}_2$ : C 45.09, H 3.34; gef. C 44.64, H 3.97.

#### 6.2.2.3. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{Cl})\text{tBu}]$ (**77**) mit $\text{PMe}_3$

In einem NMR-Rohr wurde zu einer Lösung von 15 mg (0.05 mmol) **77** in 0.6 mL Benzol 0.1 mL einer 1.45 molaren Lösung von  $\text{PMe}_3$  in Toluol (0.15 mmol) bei RT zugegeben. Dabei trat sofort Gelbfärbung ein. Die Lösung wurde filtriert.

**NMR:**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.3 MHz):  $\delta = -4.1$  (m);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz):  $\delta = 47.8$  (s,  $P\text{-Mn}$ ),  $-14.6$  (m,  $P\text{-B}$ ).

#### 6.2.2.4. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{Br})\text{Fc}]$ (**78**) mit 3,5-Lutidin

In einem NMR-Rohr wurde zu einer Lösung von 10 mg (0.02 mmol) **78** in 0.6 mL Benzol 4.3 mg (0.04 mmol) 3,5-Lutidin bei RT zugegeben. Dabei trat sofort eine Rotfärbung ein. Die Lösung wurde filtriert.

**NMR:**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.3 MHz):  $\delta = 8.4$  (m).

#### 6.2.2.5. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{Br})\text{Fc}]$ (**78**) mit $\text{PCy}_3$

In einem NMR-Rohr wurde zu einer Lösung von 10 mg (0.02 mmol) **78** in 0.6 mL Benzol 18.4 mg (0.04 mmol)  $\text{PCy}_3$  bei RT zugegeben. Dabei trat sofort eine Gelbfärbung ein. Die Lösung wurde filtriert.

**NMR:**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.3 MHz):  $\delta = -13.6$  (m);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz):  $\delta = 91.9$  (s, P–Mn),  $-2.88$  (s, P–B).

#### 6.2.2.6. Umsetzung von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SiMePh}_2]$ mit $\text{Cl}_2\text{BMes}$

Eine  $-30$  °C kalte Lösung von  $\text{Cl}_2\text{BMes}$  (223 mg, 1.11 mmol) in 10 mL Toluol wurde langsam zu einer ebenfalls  $-30$  °C kalten Suspension von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SiMePh}_2]$  (458 mg, 1.11 mmol) in 10 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h gerührt, wobei sich eine Verdunklung der Reaktionsmischung von gelb nach rot einstellte. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan gelöst und unlösliche Bestandteile durch Filtration entfernt. Die NMR-Reaktionskontrolle zeigt im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale bei 144, 112, 40 und 30 ppm an. Es gelang nicht, den vermutlich gebildeten terminalen Borylenkomplex **81** zu isolieren.

Der Versuch wurde in identischer Durchführung mit dem Boran  $\text{Br}_2\text{BMes}$ ,  $\text{Cl}_2\text{B}t\text{Bu}$ ,  $\text{Cl}_2\text{BDur}$  und  $\text{Br}_2\text{BDur}$  wiederholt. Jedoch gelang es nicht, einen der gewünschten terminalen Borylenkomplexe zu isolieren.

#### 6.2.2.7. Umsetzung von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SiMe}_2\text{Ph}]$ mit $\text{Cl}_2\text{BMes}$

Eine  $-30$  °C kalte Lösung von  $\text{Cl}_2\text{BMes}$  (223 mg, 1.11 mmol) in 10 mL Toluol wurde langsam zu einer ebenfalls  $-30$  °C kalten Suspension von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{SiMe}_2\text{Ph}]$  (389 mg, 1.11 mmol) in 10 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h gerührt,

wobei sich eine Verdunklung der Reaktionsmischung von gelb nach rot einstellte. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan gelöst und unlösliche Bestandteile durch Filtration entfernt. Die NMR-Reaktionskontrolle zeigt im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale bei 144, 112, 40 und 30 ppm an. Es gelang nicht, das vermutlich gebildete terminale Borylen **81** zu isolieren.

Der Versuch wurde in identischer Durchführung mit den Boranen  $\text{Br}_2\text{BMes}$ ,  $\text{Cl}_2\text{B}t\text{Bu}$ ,  $\text{Cl}_2\text{BDur}$  und  $\text{Br}_2\text{BDur}$  wiederholt. Jedoch gelang es wieder nicht, einen der gewünschten terminalen Borylenkomplexe zu isolieren.

#### 6.2.2.8. Umsetzung von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ mit $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$ bzw. $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Br}_2$

Zu einer vorgekühlten ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ) Lösung des Diborans  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$  (2.00 g, 6.04 mmol) in 40 mL Toluol wurde ein Überschuss an  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  (1.96 g, 9.06 mmol) als Feststoff über eine Glasbrücke zugegeben. Die Suspension wurde bei niedrigen Temperaturen für 2 h gerührt und anschließend zügig mit einer Fritte filtriert, bevor das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert wurde. Die Reaktionskontrolle zeigte im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Hauptsignale bei 169, 144 und 24 ppm. Kleinere Signale sind bei 162, 118, 105, 92, 72 und 50 ppm zu detektieren. Der dunkelrote, ölige Rückstand wurde in 25 mL Pentan wieder aufgenommen und über Nacht bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Lösungsmittel wurde zügig vom ausgefallenen Feststoff abdekantiert. Die NMR-Reaktionskontrolle zeigt ein Gemisch aus Cymantren, dem terminalen (**81**) und dem verbrückten (**83**) Borylenkomplex an. Das Gemisch konnte weder durch Kristallisation, noch durch Sublimation oder Säulenchromatographie getrennt werden.

**NMR-Daten von 81:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 6.50$  (s, Ar-H, 2H), 4.34 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , 5H), 2.66 (s, o-Me, 6H), 1.99 (s, p-Me, 3H);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = 144.3$ .

Die Reaktion wurde unter analogen Bedingungen mit  $\text{B}_2\text{Dur}_2\text{Br}_2$  wiederholt. Hier verläuft die Umsetzung laut  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Reaktionskontrolle etwas sauberer. Doch auch hier gelang die Isolierung von **82** nicht.

**NMR-Daten von 82:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 6.78$  (s, 1H, Ar-H), 4.37 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.64 (s, 6H, o-Me), 1.93 (s, 6H, m-Me);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = 143.8$ .

**NMR-Daten von 84:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 6.88$  (s, 1H, Ar-H), 4.29 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.20 (s, 6H, o-Me), 2.10 (s, 6H, m-Me);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = 161.2$ .

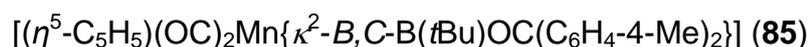
#### 6.2.2.9. Verbesserte Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**)

Zu einer vorgekühlten ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ) Lösung des Diborans  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$  (4.45 g, 0.021 mol) in 100 mL Toluol wurde  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  (4.5 g, 0.021 mol) als Feststoff über eine Glasbrücke zugegeben. Die Suspension wurde bei niedrigen Temperaturen für 2 h gerührt und anschließend zügig mit einer Fritte filtriert, bevor das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert wurde. Die Reaktionskontrolle zeigte im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Hauptsignale bei 169, 144 und 24 ppm. Der dunkelrote, ölige Rückstand wurde in 25 mL Pentan wieder aufgenommen und über Nacht bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Lösungsmittel wurde zügig vom ausgefallenen Feststoff abdekantiert. Der Feststoff wurde im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) sublimiert, wobei **53** als oranger Feststoff erhalten wird.

**Ausbeute:** 2.20 g (9.03 mmol, 43%).

#### 6.2.3. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) bzw. $\text{trans}-[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Fe}=\text{BDur}]$ (**41**) mit polaren Doppelbindungssystemen

##### 6.2.3.1. Darstellung von



4,4'-Dimethylbenzophenon (0.021 g, 0.10 mmol) wurde zu einer gekühlten ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) Lösung von **53** (0.025 g, 0.10 mmol) in 2 mL Hexan gegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort tief gelb und im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war ein Signal bei 73 ppm sichtbar. Nach zweitägigem Lager bei  $-32\text{ }^\circ\text{C}$  fiel **85** als gelber Feststoff analysenrein aus der Lösung aus.

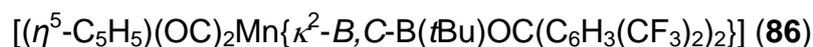
**Ausbeute:** 19.6 mg (0.043 mmol, 43%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $d_8$ -Toluol, 500.1 MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.54$  (m, 1H, aryl), 7.49 (m, 2H, aryl), 7.29 (m, 2H, aryl), 7.01 (m, 1H, aryl), 6.95 (m, 2H, aryl), 3.79 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.16 (s, 3H, aryl- $\text{CH}_3$ ), 2.03 (s, 3H, aryl- $\text{CH}_3$ ), 1.46 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -Toluol, 160.4 MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 72.5$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -Toluol, 125.7 MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 231.6$  (s, CO), 226.3 (s, CO), 149.5 (s, C-*ipso*), 148.1 (s, C-*ipso*), 134.2, 133.2, 130.4, 129.22, 128.7, 127.6, 126.5, 121.3 (s, 8 x aryl) 87.4 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 66.6 (s, Mn-C), 31.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.68 (s, aryl- $\text{CH}_3$ ), 21.0 (s, aryl- $\text{CH}_3$ ).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1992$  (s), 1913 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BMnO}_3$ : C 68.75, H 6.21. gef. C 68.76; H 6.24.

#### 6.2.3.2. Darstellung von



3,3',5,5'-Tetrakis(trifluoromethyl)benzophenon (0.037 g, 0.082 mmol) wurde zu einer gekühlten Lösung ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) von **53** (0.020 g, 0.082 mmol) in 2 mL Toluol gegeben. Die Farbe der Lösung änderte sich sofort von orange zu gelb und ein  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei 74 ppm war erkennbar. Die Lösung wurde filtriert und mit Hexan überschichtet. Durch Lagern bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  konnten aus dem Filtrat gelbe Kristalle von **86** erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**Ausbeute:** 36.6 mg (0.052 mmol, 64%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $d_8$ -Toluol, 500.1 MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.04$  (s, 1H, aryl), 7.89 (s, 2H, aryl), 7.71 (s, 1H, aryl), 7.48 (s, 1H, aryl), 7.46 (s, 1H, aryl), 3.48 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.20 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -Toluol, 160.4 MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 74.0$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -Toluol, 125.7 MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 230.5$  (s, CO), 222.4 (s, CO), 153.4 (s, C-*ipso*), 152.2 (s, C-*ipso*), 132.1 (q,  $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 33$  Hz, aryl), 131.6 (q,  $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 33$  Hz, aryl), 130.7 (q,  $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 33$  Hz, aryl), 129.3 (q,  $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 3$  Hz, aryl), 124.1 (q,  $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 4$  Hz, aryl), 123.9 (q,  $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 273$  Hz, aryl), 123.8 (q,  $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 273$  Hz, aryl), 123.7 (q,  $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 273$  Hz, aryl), 121.9 (q,  $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 3$  Hz, aryl), 86.8 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 64.3 (s, Mn-C), 31.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 376.5 MHz):  $\delta = 62.77$  (s), 63.01 (s).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 2002$  (s),  $1928$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{BF}_{12}\text{MnO}_3$ : C 48.17, H 2.89. gef. C 47.26, H 2.58.

#### 6.2.3.3. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_2]$ (**87**)

10 mg (0.022 mmol) **85** wurden bei RT in 2 mL Hexan gelöst, wobei die gelbe Lösung sich sofort braun verfärbte. Nach siebenstündigem Rühren wurde die Lösung filtriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde mit 5 mL Hexan extrahiert und dann langsam bei  $-30$  °C eingeengt. Durch zweitägiges Lagern bei  $-30$  °C konnten aus der Lösung gelbe Kristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

**Ausbeute**: 6.7 mg (0.018 mmol, 82%).

**NMR**:  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.1 MHz):  $\delta = 7.04$  (d,  $J = 8$  Hz, 4H, aryl),  $6.90$  (d,  $J = 8$  Hz, 4H, aryl),  $4.43$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $2.04$  (s, 6H, aryl- $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.7 MHz):  $\delta = 352.8$  (s, Mn=C),  $232.5$  (s, CO)  $160.7$  (s, C-*ipso*),  $137.7$  (s, CMe),  $128.17$  (s, aryl),  $124.3$  (s, aryl),  $90.7$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $21.1$  (s,  $\text{CH}_3$ ).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1977$  (s),  $1915$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{MnO}_2$ : C 71.35, H 5.17. gef. C 70.80, H 5.16.

#### 6.2.3.4. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_2]$ (**88**)

20 mg (0.029 mmol) **86** wurden bei RT in 2 mL Toluol gelöst, wobei sich die Lösung langsam violett verfärbte. Nach eintägigem Rühren war nur noch ein  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signal bei 33 ppm sichtbar, welches die Vollständigkeit der Metathesereaktion anzeigt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Feststoff mit 5 mL Hexan extrahiert. Durch langsames Einengen der Lösung bei  $-32$  °C konnten nach 3 Tagen violette Kristalle von **88** erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

**Ausbeute**: 10.7 mg (0.017 mmol, 59%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 7.55$  (s, 2H, aryl), 7.33 (s, 4H, aryl), 4.08 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 332.2$  (s, Mn=C), 231.0 (s, CO) 162.4 (s, C-*ipso*), 131.6 (q,  $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 33$  Hz, aryl), 123.7 (q,  $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 272$  Hz, aryl), 122.0 (q,  $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 3$  Hz, aryl), 120.6 (septet,  $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 3$  Hz, aryl), 91.9 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 376.5 MHz):  $\delta = 62.80$  (s).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 2002$  (s), 1944 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{F}_{12}\text{MnO}_2$ : C 46.93, H 1.80. gef. C 46.15, H 2.05.

#### 6.2.3.5. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-NEt}_2)_2]$ (**89**)

4,4-Bis(diethylamino)benzophenon (27 mg, 0.082 mmol) wurde zu einer  $-30$  °C kalten Lösung von **53** (0.020 g, 0.082 mmol) in 5 mL Toluol gegeben. Der Verlauf der Reaktion wurde  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Während direkt nach Zusammengabe der Reaktionspartner **53** und *tert*-Butylboroxin nebeneinander vorlagen, war nach 3 h nur noch das Signal des *tert*-Butylboroxins detektierbar. Das Lösungsmittel wurde teilweise entfernt und die Reaktionsmischung bei  $-30$  °C gelagert. Der Mangancarbonkomplex **89** fällt als brauner Feststoff aus.

**Ausbeute:** 28 mg (0.058 mmol, 70 %).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.1 MHz):  $\delta = 7.37$  (d,  $J = 9$  Hz, 4H, aryl), 6.40 (d,  $J = 9$  Hz, 4H, aryl), 4.61 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.89 (q,  $J = 7$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.82 (t,  $J = 7$  Hz, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.7 MHz):  $\delta = 344.2$  (s, Mn=C), 233.8 (s, CO) 152.7 (s, C-*ipso*), 148.7 (s, CNEt<sub>2</sub>), 129.3 (s, aryl), 109.8 (s, aryl), 88.8 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 44.4 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 12.7 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1950$  (s), 1896 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{MnN}_2\text{O}_2$ : C 69.41, H 6.87, N 5.78. gef. C 68.49, H 7.17, N 5.73.

### 6.2.3.6. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{CPh})_2]$ (**90**)

25.0 mg (0.102 mmol) des Alkylborylenkomplexes **53** wurden in 2.0 mL Hexan gelöst und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wurden 21.0 mg (0.102 mmol) 1,2-Diphenylcyclopropen-3-on zugegeben, worauf sich die Lösung orange färbte. Der Verlauf der Reaktion wurde  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Während direkt nach Zusammengabe der Reaktionspartner **53** und *tert*-Butylboroxin nebeneinander vorliegen, ist nach 4 h nur noch das Signal des *tert*-Butylboroxins detektierbar. Das Lösungsmittel wurde teilweise entfernt und die Reaktionsmischung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Dabei konnten aus der Lösung rote Kristalle von **90** isoliert werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten.

**Ausbeute:** 28 mg (0.076 mmol, 76 %).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.1 MHz):  $\delta = 7.97$  (m, 4H, aryl), 7.12 (m, 6H, aryl), 4.70 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.7 MHz):  $\delta = 234.0$  (s, Mn=C), 233.4 (s, CO) 178.9 (s,  $\text{C}(\text{CPh})_2$ ), 132.6 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.4 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.5 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 125.7 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 84.2 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1948$  (s), 1886 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{MnO}_2$ : C 72.14, H 4.13. gef. C 72.06, H 4.26.

### 6.2.3.7. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{C}_9\text{H}_{14})]$ (**91**)

Zu einer  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Lösung von **53** (0.020 g, 0.082 mmol) in 5 mL Hexan wurden 12 mg (0.082 mmol) 2-Adamantanon gegeben, worauf sich die Reaktionslösung sofort rot verfärbte. Nach zweistündigem Rühren an Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung filtriert und anschließend für 2 d bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Dabei konnten aus der Lösung rote Kristalle von **91** isoliert werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

**Ausbeute:** 20 mg (0.064 mmol, 78%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.1 MHz):  $\delta = 4.45$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.36 (s, 2H,  $\text{Mn}=\text{C}(\text{CH})_2$ ) 1.94 (m, 4H, adamantyl), 1.68 (m, 8H, adamantyl);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.7 MHz):  $\delta = 389.2$  (s, Mn=C), 233.4 (s, CO), 89.1 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 66.1, 39.6, 37.0, 27.9 (adamantyl).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1973$  (s), 1911 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{MnO}_2$ : C 65.81, H 6.17. gef. C 64.83, H 6.15.

#### 6.2.3.8. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}\{\text{N}(\text{Cy})\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{Cy})\}]$ (**92**)

Eine Lösung von 15 mg (0.033 mmol) **55** in Toluol wurde für 8 h auf 65 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei orange. Dann wurde die Lösung filtriert, mit 0.5 mL Hexan überschichtet und bei -30 °C gelagert. Nach 2 d konnten aus der Lösung orange Kristalle von **92** isoliert werden, die röntgen-strukturanalytisch untersucht werden konnten.

**Ausbeute:** 10 mg (0.022 mmol, 67%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 4.29$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.02 (m, 2H, N-CH of Cy), 1.77-1.12 (m, 20H,  $\text{CH}_2$  of Cy), 1.02 (s, 9H, tBu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz)  $\delta = 47.0$  (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 310.4$  (s, Mn=C), 231.1 (s, CO), 82.2 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 55.4 (s, N-CH Cy), 34.7 (s,  $\text{CH}_2$  Cy), 28.53 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.7 (s,  $\text{CH}_2$  Cy), 25.9 (s,  $\text{CH}_2$  Cy).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1954$  (s), 1907 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{BMnN}_2\text{O}_2$ : C 64.01, H 8.06, N 6.22. gef. C 63.49, H 7.93, N 6.14.

#### 6.2.3.9. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}(\text{S})\text{tBu}]$ (**94**) und Isolierung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnPPH}_3]$

24 mg (0.082 mmol) Triphenylphosphansulfid wurden zu einer Lösung von 20 mg (0.082 mmol) **53** in Toluol gegeben. Während die Reaktionsmischung 20 min gerührt wurde, färbte sie sich bräunlich. Nach Abkühlen der Lösung auf -30 °C wurde sie NMR-spektroskopisch untersucht. Das NMR-Spektrum zeigt sowohl Signale, die mit denen des freien Triphenylphosphans übereinstimmen, als auch diejenigen, die mit **94** in Übereinstimmung gebracht werden können.

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $d_8$ -Toluol, 500.1 MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 3.90$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.38 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -Toluol, 160.4 MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 88.6$  (s);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -Toluol, 125.7 MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 310.4$  (s, Mn=C), 227.2 (s, CO), 85.6 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 30.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -Toluol, 202.5 MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 6.4$  (s, freies  $\text{PPh}_3$ ).

Nachdem die Lösung wieder auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde, konnte  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnPPh}_3]$  als roter Feststoff isoliert werden.

#### 6.2.3.10. Versuch zur Isolierung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}(\text{S})\text{tBu}]$ (**94**)

25 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBtBu}]$  (**53**) wurden in 2 mL Toluol gelöst und auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Der gekühlten Lösung wurden 3.28 mg (0.01 mmol)  $\text{S}_8$  zugegeben, worauf sich die Lösung sofort braun färbte. Die Lösung wurde eingengt und mit 0.5 mL Pentan überschichtet. Nach 24 h bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  hat sich die Lösung grün verfärbt und die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigte 2 Signale bei 75 und 71 ppm. Dies bedeutet dass kein  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}(\text{S})\text{tBu}]$  mehr vorhanden war. Der Versuch wurde abgebrochen.

#### 6.2.3.11. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBtBu}]$ (**53**) mit $\text{Ph}_3\text{PO}$

In einem NMR-Rohr wurden 20 mg (0.082 mmol) **53** und 22.8 mg (0.082 mmol) Triphenylphosphanoxid in 0.7 mL Toluol gelöst. Auch nach mehreren Stunden war im NMR-Spektrum keine Reaktion erkennbar. Nach Erwärmen des Gemisches für mehrere Stunden auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  konnte lediglich Zersetzung von **53** beobachtet werden. Der Versuch wurde abgebrochen.

#### 6.2.3.12. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBtBu}]$ (**53**) mit Phenylisothiocyanat

In einem NMR-Rohr wurden 20 mg (0.082 mmol) **53** und 11.1 mg (0.082 mmol) Phenylisothiocyanat in 0.7 mL Toluol gelöst. Auch nach mehreren Stunden war im NMR-

Spektrum keine Reaktion erkennbar. Nach Erwärmen des Gemisches für 1 h auf 60 °C konnte lediglich Zersetzung beobachtet werden. Der Versuch wurde abgebrochen.

#### 6.2.3.13. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBfBu}]$ (**53**) mit Phenylisocyanat

In einem NMR-Rohr wurden 20 mg (0.082 mmol) **53** und 9.8 mg (0.082 mmol) Phenylisocyanat in 0.7 mL Toluol gelöst. Auch nach mehreren Stunden war im NMR-Spektrum keine Reaktion erkennbar. Nach Erwärmen des Gemisches für 1 h auf 60 °C konnte lediglich Zersetzung beobachtet werden. Der Versuch wurde abgebrochen.

#### 6.2.3.14. Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Fe}\{\text{B}(\text{Dur})\text{OC}(\text{Ad})\}]$ (**96**)

8.4 mg (0.056 mmol) 2-Adamantanon wurden zu einer Lösung von 20 mg (0.056 mmol) *trans*- $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Fe}=\text{BDur}]$  (**41**) in 0.5 mL Toluol gegeben. Die Farbe der Lösung änderte sich sofort von orange zu gelb. Die Reaktionsmischung wurde auf ca. 0.1 mL eingeeengt, mit 0.3 mL Hexan überschichtet und bei -30 °C gelagert. Nach 1 d konnten farblose Kristalle von **96** isoliert werden, die für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren.

**Ausbeute:** 23.7 mg (0.046 mmol, 83%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 6.86$  (s, 1H, *p*-H Dur), 3.08 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  Ad), 2.87 (s, 2H,  $\text{CH}_2$  Ad), 2.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  Ad), 2.44 (s, 6H, Me Dur), 2.10 (s, 1H, CH Ad), 2.09 (s, 6H, Me Dur), 2.03 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  Ad), 1.96 (s, 1H, CH Ad), 1.86 (s, 2H,  $\text{CH}_2$  Ad), 1.67 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  Ad), 0.72 (d,  $^2J_{\text{H-P}} = 8$  Hz, 9H,  $\text{PMe}_3$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = 72.6$  (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 214.7$  (s, CO), 214.1 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 23$  Hz, CO), 143.8 (*C-ipsa* Dur), 133.8 (s,  $\text{CCH}_3$  Dur), 133.7 (s,  $\text{CCH}_3$  Dur), 131.7 (s, *p*-CH Dur), 87.2 (s, Fe-C-O-B), 48.6 (s, CH Ad), 39.6 (s,  $\text{CH}_2$  Ad), 35.4 ( $\text{CH}_2$  Ad), 34.9 (m,  $\text{CH}_2$  Ad), 28.5 (CH Ad), 28.1 (CH Ad), 20.1 (s,  $\text{CH}_3$  Dur), 19.8 (s,  $\text{CH}_3$  Dur), 18.3 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 29$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz)  $\delta = 11.1$  (s).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 2015$  (s), 1956 (s), 1936 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{BFeO}_4\text{P}$ : C 61.21, H 7.11. gef. C 61.82, H 7.26.

### 6.2.4. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBfBu}]$ (**53**) mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen zur Synthese heterodinuklearer Borylenkomplexe

#### 6.2.4.1. Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-BfBu})\}$ (**52**)

In einem NMR-Rohr wurde eine Lösung von 25 mg (0.10 mmol) **53** und 20.4 mg (0.10 mmol) Cymantren in 0.6 mL Benzol bei RT bestrahlt. Nach 6 h zeigt die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Reaktionskontrolle ein neues Signal bei 169 ppm an. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Nicht umgesetztes Cymantren und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBfBu}]$  wurden bei 40 °C im HV ( $10^{-3}$  mbar) durch Sublimation entfernt.

**Ausbeute:** 23.5 mg (0.056 mmol, 56%).

#### 6.2.4.2. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBfBu}]$ (**53**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$

Eine dunkelrote Lösung von 25 mg (0.10 mmol) **53** und 22.8 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]$  in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird 1 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden neben dem Eduktsignal (**53**:  $\delta = 144$  ppm) lediglich Zerfallsprodukte bei  $\delta = 51$  und 34 ppm nachgewiesen. Der Versuch wurde abgebrochen.

#### 6.2.4.3. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBfBu}]$ (**53**) mit $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$

Zu einer Lösung von **53** (25 mg, 0.10 mmol) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  werden 38.9 mg (0.10 mmol)  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$  zugegeben. Es ist sofort eine Farbänderung der Reaktionslösung von orangefarben zu schwarz erkennbar. Nach 30 min werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten neben dem Eduktsignal (**53**:  $\delta = 144$  ppm) zwei neue Signale bei 65 und 43 ppm detektiert werden, welche Zersetzungsprodukten zugeordnet wurden. Der Versuch wurde abgebrochen.

6.2.4.4. Photolyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBtBu}]$  (**53**) in Gegenwart von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$

Eine Lösung von 25 mg (0.10 mmol) **53** und 38.3 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird 6 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte neben dem Eduktsignal (**53**:  $\delta = 144$  ppm) nur ein neues Signal bei 34 ppm detektiert werden, welches einem Zersetzungsprodukt zugeordnet wurde. Der Versuch wurde abgebrochen.

6.2.4.5. Photolyse von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBtBu}]$  (**53**) in Gegenwart von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2]$

Eine Lösung von 20 mg (0.082 mmol) **53** und 25 mg (0.082 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2]$  in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird 1 h bei RT bestrahlt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei tiefschwarz. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war neben dem Eduktsignal (**53**:  $\delta = 144$  ppm) ein neues Signal bei 160 ppm zu erkennen. Nach einer weiteren Stunde Bestrahlung waren allerdings lediglich Zerfallsprodukte bei  $\delta = 36$  und 30 ppm zu detektieren. Der Versuch wurde abgebrochen.

6.2.4.6. Darstellung von  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]\{\mu\text{-BtBu}\}\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\}\}$  (**97**)

In einem NMR-Rohr wurde eine Lösung von 50 mg (0.20 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBtBu}]$  (**53**) und 43.9 mg (0.20 mmol)  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  in 1 mL Benzol bei RT bestrahlt. Nach 8 h wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionslösung filtriert. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und nicht umgesetztes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  und **53** wurden bei 40 °C im HV ( $10^{-3}$  mbar) durch Sublimation entfernt. Der Rückstand wurde in 2 mL Toluol aufgenommen und mit 0.5 mL Hexan überschichtet. Durch Lagerung bei  $-30$  °C konnten nach 2 d aus der Lösung dunkelrote Kristalle isoliert werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**Ausbeute:** 46.3 mg (0.108 mmol, 54%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 4.78$  (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 4.40 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.42 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = 172.7$  (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 233.4$  (s, CO), 95.5 (s,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 85.4 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 28.53 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1984$  (s), 1944 (s), 1882 (s), 1863 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.2.4.7. Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) in Gegenwart von $\text{W}(\text{CO})_6$

Eine Lösung von 25 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  und 35.2 mg (0.10 mmol)  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird 6 h bei RT bestrahlt. Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte neben dem Eduktsignal (**53**:  $\delta = 144$  ppm) eines neues Signal bei 160 ppm beobachtet werden, welches die Bildung von  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2](\mu\text{-B}t\text{Bu})\{\text{W}(\text{CO})_5\}\}$  (**98**) vermuten lässt. Nach weiteren 10 h Bestrahlung ließen sich im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lediglich Zerfallsprodukte bei  $\delta = 33$  und 30 ppm nachweisen. Der Versuch wurde abgebrochen.

#### 6.2.4.8. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{H})]$

Zu einer Lösung von 25 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurden 24.6 mg (0.10 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{H})]$  zugegeben. Nach 3 Stunden Bestrahlung konnte im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Eduktsignal (**53**:  $\delta = 144$  ppm) lediglich Zersetzung ( $\delta = 34$  ppm) beobachtet werden. Der Versuch wurde abgebrochen.

#### 6.2.4.9. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$

In einem NMR-Rohr wurde eine Lösung aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  (10 mg, 0.041 mmol) und  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$  (15.7 mg, 0.041 mmol) in 0.6 ml Benzol bei RT bestrahlt. Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Reaktionskontrolle zeigte nach 1 h jedoch nur ein neues Signal bei 34 ppm, welches Zersetzungsprodukten zugeordnet wurde. Der Versuch wurde abgebrochen.

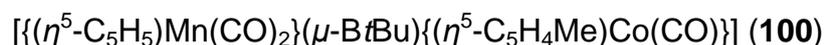
6.2.4.10. Darstellung von  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2](\mu\text{-BtBu})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}\}$  (**99**)

Eine Lösung von 50 mg (0.20 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBtBu}]$  (**53**) und 36.0 mg (0.20 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  in 1 mL Benzol wird 10 h bei RT bestrahlt. Dann wurde die Reaktionsmischung filtiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nicht umgesetztes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBtBu}]$  wurden bei 40 °C im HV ( $10^{-3}$  mbar) durch Sublimation entfernt. Der Rückstand wurde in 15 mL Benzol aufgenommen und eingefroren. Nachdem das gefrorene Benzol durch Sublimation entfernt wurde, blieb **99** als schwarzer Feststoff zurück. Dieser wurde in 2 mL Toluol aufgenommen und mit 0.5 mL Hexan überschichtet. Durch Lagerung bei  $-30$  °C konnten nach 2 d aus der Lösung schwarze Kristalle isoliert werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**Ausbeute:** 38.5 mg (0.097 mmol, 49%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 4.52$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{-Co}$ ), 4.16 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{-Mn}$ ), 1.30 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = 165.3$  (br).

6.2.4.11. Darstellung von



In einem NMR-Rohr wurde eine Lösung von 50 mg (0.20 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBtBu}]$  und 39.8 mg (0.20 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$  in 1 mL Benzol bei RT bestrahlt. Nach 10 h wird die Reaktion abgebrochen und die Reaktionslösung filtiert. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und nicht umgesetztes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBtBu}]$  wurden bei 40 °C im HV ( $10^{-3}$  mbar) durch Sublimation entfernt. Der Rückstand wurde in 2 mL Toluol aufgenommen und mit 0.5 mL Hexan überschichtet. Durch Lagerung bei  $-30$  °C konnten nach 2 d aus der Lösung dunkelrote Kristalle von **100** isoliert werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**Ausbeute:** 42.6 mg (0.103 mmol, 52%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 4.71$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.20 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.87 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1.85 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 1.32 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = 165.5$  (br);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 90.81, 86.6, 85.7, 82.1$  (4 x  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 84.1 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 31.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 13.6 (s, CpMe).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1994$  (s), 1921 (s), 1869 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BCoMnO}_3$ : C 52.72, H 5.16. gef. C 52.04, H 5.39.

#### 6.2.4.12. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBfBu}]$ (**53**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

Eine Lösung von 5 mg (0.02 mmol) **53** und 3.7 mg (0.02 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  in 0.6 mL Benzol wurde insgesamt 7 d bei RT gerührt. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zeigte zunächst die Bildung einer neuen Verbindung ( $\delta = 58$  ppm), die jedoch nicht stabil war und nach einigen Tagen zu einer anderen Verbindung ( $\delta = -22$  ppm) weiterreagierte. Der Versuch wurde abgebrochen.

#### 6.2.5. Versuche zur photolytischen Übertragung des Borylenliganden von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBfBu}]$ (**53**) auf Alkine

##### 6.2.5.1. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBfBu}]$ (**53**) mit Bis(trimethylsilyl)acetylen

Eine orangefarbene Lösung von 10 mg (0.041 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBfBu}]$  (**53**) und 7.0 mg (0.041 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen in 0.6 mL Benzol wurden 3 Stunden bei RT bestrahlt. Bei der Reaktionskontrolle konnten im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Eduktsignal (**53**:  $\delta = 144$  ppm) lediglich Zersetzungprodukte ( $\delta = 35$  und 31 ppm) beobachtet werden. Der Versuch wurde abgebrochen.

#### 6.2.5.2. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**) mit Diphenylacetylen

Zu einer Lösung von 10 mg (0.041 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  in 0.6 mL Benzol wurden 7.3 mg (0.041 mmol) Diphenylacetylen zugegeben. Nach 3 Stunden Bestrahlung konnte im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Eduktsignal (**53**:  $\delta = 144$  ppm) lediglich Zersetzung ( $\delta = 35$  und 31 ppm) beobachtet werden. Der Versuch wurde abgebrochen.

#### 6.2.6. Darstellung von Basenaddukten des Borylenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$ (**53**)

##### 6.2.6.1. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{NC}_7\text{H}_9)\}]$ (**102**)

Zu einer Lösung von 20 mg (0.082 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$  (**53**) in 2 mL Hexan wurden 10.7 mg (0.10 mmol) 3,5-Lutidin gegeben. Dabei war sofort eine Farbänderung der Lösung von gelb zu violett erkennbar und ein roter Feststoff setzte sich am Boden ab. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig vom Feststoff entfernt um **102** analysenrein zu isolieren. Durch langsames Verdampfen einer Toluol-Lösung bei  $-30$  °C konnten rote Kristalle von **102** erhalten werden.

**Ausbeute:** 22 mg (0.065 mmol, 79%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $d_8$ -Toluol, 500.1 MHz,  $-40$  °C):  $\delta = 7.54$  (br, 2H, o-CH von  $\text{NC}_7\text{H}_9$ ), 6.03 (br, 1H, p-CH von  $\text{NC}_7\text{H}_9$ ), 4.28 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.48 (br, 6H,  $\text{CH}_3$  von  $\text{NC}_7\text{H}_9$ ), 1.22 (s, 9H,  $t\text{Bu}$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -Toluol, 160.5 MHz,  $-40$  °C):  $\delta = 116.1$  (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -Toluol, 125.8 MHz,  $-40$  °C):  $\delta = 234.0$  (s, CO), 133.8 (s, CH von  $\text{NC}_7\text{H}_9$ ), 84.2 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 28.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 18.1 ( $\text{CH}_3$  von  $\text{NC}_7\text{H}_9$ ). Es konnte nur ein aromatischer Kohlenstoff detektiert werden, da das Lösungsmittel die anderen Signale überlagerte.

**IR** (Festkörper):  $\tilde{\nu} = 1876$  (s), 1809 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{BMnNO}_2$ : C 61.57, H 6.60, N 3.99. gef. C 61.02, H 6.75, N 4.08.

### 6.2.6.2. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$ (**103**)

Zu einer Lösung von 100.0 mg (0.041 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnBtBu}]$  in 0.6 mL Benzol wurden 39.4 mg (0.41 mmol) IMe gegeben. Durch langsames Einengen der Lösung konnten **103** in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden. Gelbe Kristalle die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch langsames Verdampfen einer Benzollösung erhalten.

**Ausbeute:** 119.6 mg (0.36 mmol, 88%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 5.60$  (s, 2H, NCHCHN), 4.33 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.66 (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 1.33 (s, 9H, tBu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = 129.8$  (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 235.0$  (s, CO), 119.8 (s, NCHCHN), 83.6 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 35.5 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 30.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 1890$  (s), 1820 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; **IR** (Festkörper):  $\tilde{\nu} = 1884$  (s), 1805 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{BMnN}_2\text{O}_2$ : C 56.50, H 6.53, N 8.23. gef. C 56.71, H 6.28, N 8.08.

### 6.2.6.3. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$ (**104**)

In 1 mL Benzol wurden 30.0 mg **103** (0.088 mmol) gelöst und für 4 h auf 60 °C erhitzt. Durch langsames Verdampfen der Benzollösung an Raumtemperatur war **104** in Form oranger Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhältlich.

**Ausbeute:** 27.9 mg (0.081 mmol, 93%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 5.76$  (s, 2H, NCHCHN), 4.43 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.79 (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.37 (d, 2H,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz,  $\text{BCH}_2$ ), 1.50 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.99 [d, 6H,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ];  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = 125.3$  (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 233.8$  (s, CO), 120.1 (s, NCHCHN), 83.9 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 50.3 (br,  $\text{BCH}_2$ ), 34.8 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 28.3 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ).

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 1909$  (s), 1828 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; **IR** (Festkörper):  $\tilde{\nu} = 1872$  (s), 1801 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $C_{16}H_{22}BMnN_2O_2$ : C 56.50, H 6.53, N 8.23. gef. C 55.94, H 6.63, N 8.32.

#### 6.2.6.4. Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn](\mu-CO)\{B(tBu)(IMe)\}$ (**105**)

In einem *J-Young*-NMR-Rohr wurden 20 mg (0.059 mmol)  $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn\{B(tBu)(IMe)\}]$  (**103**) in  $C_6D_6$  gelöst. Dann wurde die Argonatmosphäre im NMR-Rohr bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  durch eine CO-Atmosphäre ersetzt. Beim langsamen Erwärmen der Probe auf RT vielen dunkelrote Kristalle aus.

**Ausbeute:** 12.6 mg (0.034 mmol, 58%).

**NMR:**  $^1H$  ( $C_6D_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 5.37$  (s, 2H, NCHCHN), 4.01 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 3.37 (s, 6H, N- $CH_3$ ), 1.17 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}B\{^1H\}$  ( $C_6D_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = -40.1$  (br).

$^1H$  ( $CDCl_3$ , 400.1 MHz):  $\delta = 6.92$  (s, 2H, NCHCHN), 4.15 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 4.08 (s, 6H, N- $CH_3$ ), 0.84 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}B\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , 128.4 MHz)  $\delta = -40.1$  (br);  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , 100.6 MHz):  $\delta = 122.5$  (s, NCHCHN), 85.4 (s,  $C_5H_5$ ), 38.5 (s, N- $CH_3$ ), 31.4 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 30.3 (s,  $C(CH_3)_3$ ).

**IR** ( $C_6H_6$ )  $\tilde{\nu} = 1900$  (s), 1853 (s), 1705 (s)  $cm^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $C_{17}H_{22}BMnN_2O_3$ : C 55.47, H 6.02, N 7.61. gef. C 55.49, H 6.02, N 7.69.

#### 6.2.6.5. Darstellung von **106**

In einem Schlenkrohr wurde eine Lösung von 50.0 mg (0.20 mmol)  $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2MnBtBu]$  (**53**) und 74.0 mg (0.41 mmol) *It*Bu in 5 mL Toluol hergestellt. Nach einstündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im HV entfernt. Dabei blieb ein Gemisch aus gelbem und weißem Feststoff zurück, welches durch Sublimation ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrennt werden konnte. Durch erneutes Lösen des sublimierten weißen Feststoffs in 1 mL Benzol und langsamem Eindampfen dieser Lösung bei RT konnten nach 1 d farblose

Kristalle von **106** erhalten werden, die zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung geeignet waren.

**Ausbeute:** 39 mg (0.157 mmol, 79%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 6.33$  (d, 1H,  $^1J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, NCHCHN), 6.09 (d, 1H,  $^1J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, NCHCHN), 2.77 (br, m, 1H), 1.83 (m, 1H,  $\text{BCH}_2$ ), 1.54 (m, 1H,  $\text{BCH}_2$ ), 1.43 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.38 (s, 3H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.35 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.19 (s, 3H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.3 MHz):  $\delta = -10.8$  (d,  $^1J_{\text{B-H}} = 90.4$  Hz);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 120.3$  (s, NCHCHN), 112.6 (s, NCHCHN), 62.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 57.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

### 6.2.7. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$ (**103**) mit Isonitrilen

#### 6.2.7.1. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$ (**103**) mit Cyclohexylisonitril

In einem *J. Young*-NMR-Rohr wurden 13.1 mg (0.039 mmol) **103** in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  vorgelegt und langsam 4.2 mg (0.039 mmol) Cyclohexylisonitril bei RT zugetropft. Dabei verfärbte die Lösung sofort dunkelgelb. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wurde, wurde der Feststoff mit Hexan gewaschen (2 x 1 mL). Der Feststoff setzt sich aus einem 12:88-Gemisch der Konstitutionsisomeren **107a** und **107b** zusammen.

**Ausbeute:** 14.9 mg (0.034 mmol, 86%).

ISOMER **107a** (12%):

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 5.55$  (s, 2H, NCHCHN), 4.74 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.34 (br, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.15-0.89 (11H, CNCy), 0.86 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = -16.6$  (s).

$^1\text{H}$  ( $\text{d}_8\text{-THF}$ , 400.1 MHz):  $\delta = 7.14$  (s, 2H, NCHCHN), 4.48 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.75 (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.06-0.80 (11H, CNCy), 0.68 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{d}_8\text{-THF}$ , 128.4 MHz):  $\delta = -16.6$  (s);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{d}_8\text{-THF}$ , 100.6 MHz):  $\delta = 122.2$  (s, NCHCHN), 83.6 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 37.6 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 31.5 (s,  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ).

ISOMER **107b** (88%):

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 5.56$  (m, 1H, NCHCHN), 5.39 (m, 1H, NCHCHN), 4.03 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.65 (br, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.52 (br, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.40 (m, 1H, NCH), 2.15-1.28 (m, 10H,  $\text{NC}_6\text{H}_{11}$ ), 1.23 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = -29.1$  (br).

$^1\text{H}$  ( $d_8$ -THF, 400.1 MHz):  $\delta = 7.28$  (m, 1H, NCHCHN), 7.03 (m, 1H, NCHCHN), 4.11 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.30 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 4.03 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.43-0.80 (11H, CNCy), 0.79 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -THF, 128.4 MHz):  $\delta = -29.1$  (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -THF, 100.6 MHz):  $\delta = 237.0$  (s, CO), 232.5 (s, CO), 124.4 (s, NCHCHN), 121.7 (s, NCHCHN), 84.0 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 38.4 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 38.2 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 35.2, 35.0, 27.3, 26.0, 25.7 (5 x Cy), 29.5 (s,  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ).

**IR** (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1930$  (s), 1857 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{BMnN}_3\text{O}_2$ : C 61.49, H 7.40, N 9.35. gef. C 60.67, H 7.54, N 9.49.

#### 6.2.7.2. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$ (**103**) mit *tert*-Butylisocyanid

Zu einer Lösung von 20 mg (0.059 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$  (**103**) in Benzol wurden 7.4 mg (0.089 mmol) *tert*-Butylisocyanid gegeben. Nach halbstündigem Rühren wurde das Benzol zusammen mit überschüssigem *tert*-Butylisocyanid im HV entfernt. Der gelbe Feststoff wurde mit Hexan gewaschen (2 x 1 mL) und anschließend in 2 mL Benzol gelöst. Langsames Einengen der benzolischen Lösung an RT lieferte **108** in Form gelber Kristalle, die für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet waren.

**Ausbeute:** 15.5 mg (0.037 mmol, 62%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $d_8$ -THF, 400.1 MHz):  $\delta = 7.15$  (s, 2H, NCHCHN), 4.32 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.16 (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 1.57 (s, 9H, N-*t*Bu), 0.68 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -THF, 128.4 MHz):  $\delta = -17.6$  (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -THF, 100.6 MHz):  $\delta = 237.8$  (s, CO), 234.3 (s, CO), 122.4 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 83.9 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 38.0 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 31.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.2 (s, N- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**IR** ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\tilde{\nu} = 1903$  (s), 1842 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{BMnN}_3\text{O}_2$ : C 59.59, H 7.38, N 9.93. gef. C 58.90, H 7.50, N 9.53.

6.2.7.3. Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{IMe})\}]$  (**103**) mit Methylisonitril

Zu einer Lösung von 117.0 mg (0.34 mmol) **103** in 5 mL Benzol wurden langsam 0.04 mL (0.688 mmol) Methylisonitril getropft. Es wurde 30 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel sowie überschüssiges CNMe im HV entfernt. Der gelbe Feststoff wurde mit Hexan gewaschen (2 x 5 mL). Erneutes Lösen und langsames Eindampfen in Benzol lieferte ein Gemisch aus den Konstitutionsisomeren **111a** und **111b** im Verhältnis 76:24, bei dem **111a** in Form gelber Kristalle erhalten werden konnte, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**Ausbeute:** 70.7 mg (0.19 mmol, 56%).

**ISOMER 111a** (76%):

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 5.43$  (s, 2H, NCHCHN), 4.76 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.05 (br, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 1.23 (s, 3H, CNCH $_3$ ), 0.84 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = -17.6$  (s).

$^1\text{H}$  ( $d_8$ -THF, 400.1 MHz):  $\delta = 7.13$  (s, 2H, NCHCHN), 4.53 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.94 (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 3H, CNCH $_3$ ), 0.67 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -THF, 128.4 MHz):  $\delta = -17.4$  (s);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -THF, 100.6 MHz):  $\delta = 237.0$  (s, CO), 235.3 (s, CO), 122.0 (s, NCHCHN), 83.5 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 36.9 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 32.3 (s, CNCH $_3$ ), 31.2 (s, BC(CH $_3$ ) $_3$ ).

**ISOMER 111b** (24%):

$^1\text{H}$  ( $d_8$ -THF, 400.1 MHz):  $\delta = 7.29$  (m, 1H, NCHCHN), 7.04 (m, 1H, NCHCHN), 4.29 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 4.12 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.02 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 0.92 (s, 3H, CNCH $_3$ ), 0.78 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -THF, 128.4 MHz):  $\delta = -27.7$  (br);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -THF, 100.6 MHz):  $\delta = 124.4$  (s, NCHCHN), 121.7 (s, NCHCHN), 84.1 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 38.8 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 37.9 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 29.7 (s, BC(CH $_3$ ) $_3$ ), 28.6 (s, CNCH $_3$ ).

**IR** ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\tilde{\nu} = 1909$  (s), 1846 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{BMnN}_3\text{O}_2$ : C 56.72, H 6.61, N 11.02. gef. C 55.84, H 6.28, N 11.09.

6.2.7.4. Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$  (**103**) mit Mesitylisonitril

Zu einer Lösung von 20.0 mg (0.059 mmol) **103** in 5 mL Benzol wurden 8.57 mg (0.059 mmol) Mesitylisonitril gegeben. Es wurde 30 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel im HV entfernt. Der gelbe Feststoff wurde mit Hexan gewaschen (2 x 2 mL). Erneutes Lösen und langsames Eindampfen in Benzol lieferte ein Gemisch aus den Konstitutionsisomeren **112a** und **112b** im Verhältnis 45:55, bei dem **112a** in Form gelber Kristalle erhalten werden konnte, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**Ausbeute:** 17.9 mg (0.037 mmol, 64%).

ISOMER **112a** (45%):

$^1\text{H}$  ( $d_8$ -THF, 400.1 MHz):  $\delta = 7.17$  (s, 1H, NCHCHN), 7.09 (s, 1H, NCHCHN), 6.92 (s, 1H,  $\text{CH}_m$  aryl), 6.80 (s, 1H,  $\text{CH}_m$  aryl), 4.25 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.08 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.43 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.41 (s, 3H, p- $\text{CH}_3$  aryl), 2.25 (s, 6H, o- $\text{CH}_3$  aryl), 0.89 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -THF, 128.4 MHz):  $\delta = -14.7$  (s);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -THF, 100.6 MHz):  $\delta = 237.5$  (s, CO), 235.1 (s, CO), 147.0, 134.8, 133.1, 131.3 (4 x  $\text{C}_q$ ), 129.9, ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.3 (s, NCHCHN), 122.1 (s, NCHCHN), 82.9 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 37.8 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 36.3 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 31.2 (s,  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ), 21.2 (p- $\text{CH}_3$  aryl), 20.7 (o- $\text{CH}_3$  aryl).

ISOMER **112b** (55%):

$^1\text{H}$  ( $d_8$ -THF, 400.1 MHz):  $\delta = 7.33$  (s, 1H, NCHCHN), 7.13 (s, 1H, NCHCHN), 6.93 (s, 1H,  $\text{CH}_m$  aryl), 6.76 (s, 1H,  $\text{CH}_m$  aryl), 4.37 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 4.35 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 4.04 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.15 (s, 3H, p- $\text{CH}_3$  aryl), 1.45 (s, 6H, o- $\text{CH}_3$  aryl), 0.95 (s, 9H, *t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -THF, 128.4 MHz):  $\delta = -27.2$  (s);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $d_8$ -THF, 100.6 MHz):  $\delta = 236.6$  (s, CO), 231.3 (s, CO), 153.7, 130.1, 126.9, 125.6 (4 x  $\text{C}_q$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 (s, NCHCHN), 122.2 (s, NCHCHN), 84.6 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 38.8 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 38.5 (s, N- $\text{CH}_3$ ), 30.3 (s,  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.5 (p- $\text{CH}_3$  aryl), 20.0 (p- $\text{CH}_3$  aryl), 18.8 (o- $\text{CH}_3$  aryl).

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{BMnN}_3\text{O}_2$ : C 64.35, H 6.85, N 8.66. gef. C 64.04, H 7.09, N 8.44.

#### 6.2.7.5. Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-CN}t\text{Bu})\text{B}t\text{Bu}(\text{CN}t\text{Bu})]$ (**113**)

Zu einer Lösung von 18.0 mg (0.074 mmol) **53** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurden 18.3 mg (0.22 mmol) *tert*-Butylisonitril gegeben. Nach halbstündigem Rühren wurde das Benzol zusammen mit überschüssigem *tert*-Butylisonitril im HV entfernt. Der dunkelgelbe Feststoff wurde mit Hexan gewaschen (2 x 1 mL) und anschließend in 2 mL Benzol gelöst. Langsames Einengen der benzolischen Lösung an RT lieferte  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-CN}t\text{Bu})\text{B}t\text{Bu}(\text{CN}t\text{Bu})]$  (**113**) in Form gelber Kristalle, die für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet waren.

**Ausbeute:** 23.0 mg (0.056 mmol, 76%).

**NMR:**  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 4.47$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.23 (s, 9H, *t*Bu), 1.17 (br, 18H, N-*t*Bu);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = -29.2$  (s);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta = 86.8$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 32.8 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.7 (s, N- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2206$  (s, CN), 1928 (s, CO), 1875 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** (%) ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{BMnN}_2\text{O}_2$ : C 61.48, H 7.86, N 6.83. gef. C 61.23, H 7.84, N 6.80.

#### 6.2.7.6. Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})(\text{IMe})\}]$ (**104**) mit 2,4,6-*tert*-Butylphenylisonitril

In einem *J. Young*-NMR-Rohr wurden 22.0 mg (0.065 mmol) **104** in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  vorgelegt und langsam 17.6 mg (0.065 mmol) 2,4,6-*tert*-Butylphenylisonitril bei RT zu getropft. Dabei verfärbte die Lösung hellrot. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und das erhaltene Öl getrocknet.

**NMR:**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta = -48.2$  (s).

#### 6.2.7.7. Synthese von (*i*Bu)B(Ime)<sub>2</sub> (**115**)

In einem NMR-Rohr wurden 24.6 mg (0.072 mmol) **104** und 21 mg (0.072 mmol) CNMes\* in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Die Reaktionslösung wurde kräftig geschüttelt. Nach 4 h an RT wurden 8 mg (0.072 mmol) IMe zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort dunkelrot.

**NMR:** <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400.1 MHz): δ = 5.93 (s, 2H, NCHCHN), 2.77 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 1.63 (m, 2H, BH<sub>2</sub>), 1.27 (m, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128.4 MHz): δ = -3.9 (s);

#### 6.2.7.8. Synthese von (*i*Bu)B(CNMes\*)(Ime) (**116**)

In einem Schlenkkolben wurden 200 mg (0.59 mmol) **104** in 30 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von 160 mg (0.59 mmol) CNMes\* wurde die Reaktionslösung für 4 h gerührt. Anschließend wurden 56.5 mg (0.59 mmol) IMe zugegeben, worauf sich die Lösung kräftig rot färbte. Nach 17 stündigem Rühren an Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt. Der zurückgebliebene gelbe Feststoff wurde mit Hexan gewaschen (8 x 10 mL) und anschließend im HV getrocknet. Kristalle die für eine röntgenstrukturanalytische Bestimmung geeignet waren, konnten durch langsames Einengen einer Lösung von **116** in Benzol erhalten werden.

**Ausbeute:** 129.0 mg (0.296 mmol, 50%).

**NMR:** <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400.1 MHz): δ = 7.56 (s, 2H, H<sub>Ar</sub>), 5.76 (s, 2H, NCHCHN), 3.13 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 1.64 (s, 18H, *p*-*t*Bu), 1.54 (m, 2H, BH<sub>2</sub>), 1.40 (s, 9H, *o*-*t*Bu), 1.24 (m, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128.4 MHz): δ = -10.4 (s); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ = 147.2, 142.3, 137.6, (3 x C<sub>q</sub>), 121.8 (s, NCHCHN), 36.6 (s, N-CH<sub>3</sub>), 31.8 (s, *p*-*t*Bu), 32.0 (s, *o*-*t*Bu), 25.8 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

### 6.2.7.9. Umsetzung von **116** mit verschiedenen Lewis-Säuren

In einem NMR-Rohr wurden 10 mg (0.023 mmol) **116** in Benzol gelöst. Nach Zugabe einer äquimolaren Menge Lewis-Säure trat sofortige Farbänderung ein. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte kein Signal an.

Lewis-Säure	Farbänderung
3.1 mg $\text{AlCl}_3$	hellgelbe Lösung, braunes Öl setzt sich ab
4.0 mg $\text{GaCl}_3$	hellgelbe (fast farblose Lösung), braunes Öl setzt sich ab
7.1 mg $\text{GaBr}_3$	hellorange Lösung, braunes Öl setzt sich ab
11.8 mg $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	orange Lösung, braunes Öl setzt sich ab
6.8 mg $\text{ClAuSMe}_2$	orange Lösung, schwarzer Feststoff setzt sich ab
3.7 mg $\text{ClCuSMe}_2$	gelbe Lösung, schwarzer Feststoff setzt sich ab
10.2 mg Pentaphenylborol	dunkelrote Lösung

## 7. Anhang

### 7.1. 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 mit dem Shelx Software Paket<sup>[189]</sup> gelöst 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 Strukturfaktoren mit einbezogen. Kristallographische Daten (CIF) wurden bei der *Crystallographic Database Cambridge* (CCDC) hinterlegt und können unter [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) angefordert werden.

Im Folgenden sind wichtige Kristallstrukturdaten und Parameter der Strukturbestimmung sowie CCDC-Nummern der untersuchten Verbindung aufgeführt.

Anhang

Verbindung	72	75	76
CCDC-Nummer	930636	—	930194
Empirische Formel	C <sub>14</sub> H <sub>33</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> P	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> P	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> BClN <sub>2</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	324.89	537.64	282.65
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	15.7368(8)	21.566(16)	10.7756(6)
<i>b</i> [Å]	7.9214(4)	17.545(13)	12.1660(7)
<i>c</i> [Å]	16.2537(9)	17.009(12)	25.4888(16)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	112.118(2)	101.463(18)	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1877.04(17)	6308(8)	3341.5(3)
Z	4	8	8
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.150	1.132	1.124
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.418	0.355	0.219
<i>F</i> (000)	704	2336	1232
Beugungsbereich	1.54 ≤ θ ≤ 26.37°	0.96 ≤ θ ≤ 26.65°	1.60 ≤ θ ≤ 26.75°
Gemessene Reflexe	14661	41778	21353
Unabhängige Reflexe	3836	13177	3496
Min./Max. Transmission	0.6420/0.7454	0.4801/0.7454	0.6114/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	3836 / 182 / 0	13177 / 610 / 0	3496 / 180 / 56
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.040	0.918	1.050
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0538, wR <sup>2</sup> = 0.1308	R <sub>1</sub> = 0.0552, wR <sup>2</sup> = 0.1238	R <sub>1</sub> = 0.0403, wR <sup>2</sup> = 0.0940
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0678, wR <sup>2</sup> = 0.1425	R <sub>1</sub> = 0.1126, wR <sup>2</sup> = 0.1544	R <sub>1</sub> = 0.0565, wR <sup>2</sup> = 0.1013
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] Max./Min.	1.675 / -0.700	0.622 / -0.374	0.319 / -0.217

Anhang

Verbindung	77	86	87
CCDC-Nummer	778765	932362	932364
Empirische Formel	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> BClMnO <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> BF <sub>12</sub> MnO <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> MnO <sub>2</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	280.43	698.19	370.31
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	11.6469(7)	11.286(2)	10.8202(5)
<i>b</i> [Å]	9.5334(6)	13.926(3)	11.6133(6)
<i>c</i> [Å]	11.6355(7)	18.622(4)	13.7381(7)
α [°]	90.00	79.960(7)	90.00
β [°]	106.524(2)	81.875(7)	91.249(2)
γ [°]	90.00	80.660(7)	90.00
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1238.59(13)	2824.5(10)	1725.90(15)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.504	1.642	1.425
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.261	0.577	0.776
<i>F</i> (000)	576	1400	768
Beugungsbereich	1.82 ≤ $\Theta$ ≤ 26.39°	1.12 ≤ $\Theta$ ≤ 26.83°	2.30 ≤ $\Theta$ ≤ 26.76°
Gemessene Reflexe	37282	41778	21353
Unabhängige Reflexe	2531	13177	3496
Min./Max. Transmission	0.5183/0.7865	0.4801/0.7454	0.6114/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	2531 / 152 / 0	11829 / 845 / 114	3673 / 228 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.062	1.021	1.027
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0186, wR <sup>2</sup> = 0.0488	R <sub>1</sub> = 0.0615, wR <sup>2</sup> = 0.1489	R <sub>1</sub> = 0.0296, wR <sup>2</sup> = 0.0758
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0193, wR <sup>2</sup> = 0.0495	R <sub>1</sub> = 0.1034, wR <sup>2</sup> = 0.1717	R <sub>1</sub> = 0.0375, wR <sup>2</sup> = 0.0805
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] Max./Min.	0.407 / -0.180	1.166 / -0.597	0.369 / -0.370

Anhang

Verbindung	88	90	91
CCDC-Nummer	932363	932366	932365
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>11</sub> F <sub>12</sub> MnO <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> MnO <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> MnO <sub>2</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	614.27	366.28	310.26
Temperatur [K]	193(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.4741(6)	12.0829(5)	6.7387(13)
<i>b</i> [Å]	14.0262(8)	9.4735(3)	9.5344(19)
<i>c</i> [Å]	15.9012(9)	15.2372(6)	12.317(3)
α [°]	87.409(2)	90.00	104.20(4)
β [°]	77.535(3)	109.074(2)	102.87(3)
γ [°]	72.269(2)	90.00	104.90(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2379.5(2)	1648.40(11)	706.0(3)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.715	1.476	1.459
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.670	0.812	0.933
<i>F</i> (000)	1216	752	324
Beugungsbereich	1.31 ≤ θ ≤ 26.88°	1.88 ≤ θ ≤ 26.75°	1.79 ≤ θ ≤ 26.04°
Gemessene Reflexe	14661	29064	2771
Unabhängige Reflexe	3836	3509	2771
Min./Max. Transmission	0.6420/0.7454	0.6540/0.7454	0.430568/0.7453 18
Daten / Parameter / Einschränkungen	10195 / 767 / 270	3509 / 226 / 0	2771 / 182 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.043	1.041	1.106
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0736, wR <sup>2</sup> = 0.1968	R <sub>1</sub> = 0.0235, wR <sup>2</sup> = 0.0634	R <sub>1</sub> = 0.0447, wR <sup>2</sup> = 0.1162
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.1199, wR <sup>2</sup> = 0.2265	R <sub>1</sub> = 0.0256, wR <sup>2</sup> = 0.0650	R <sub>1</sub> = 0.0473, wR <sup>2</sup> = 0.1172
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] Max./Min.	0.929 / -0.721	0.334 / -0.228	1.245 / -0.322

Anhang

Verbindung	92	93	96
CCDC-Nummer	932367	—	932368
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> BMnN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> BMnN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> BFeO <sub>4</sub> P
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	450.30	450.30	510.18
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	13.9003(9)	15.6777(9)	15.2691(4)
<i>b</i> [Å]	9.3315(5)	18.9028(11)	14.7958(4)
<i>c</i> [Å]	19.1191(10)	15.8046(11)	45.4046(11)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	110.082(3)	94.000(2)	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2329.2(2)	4672.3(5)	10257.7(5)
Z	4	8	16
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.284	1.280	1.321
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.589	0.587	0.680
<i>F</i> (000)	960	1920	4320
Beugungsbereich	1.56 ≤ $\Theta$ ≤ 28.06°	1.77 ≤ $\Theta$ ≤ 26.02°	1.61 ≤ $\Theta$ ≤ 26.75°
Gemessene Reflexe	42679	69893	68322
Unabhängige Reflexe	5621	9174	10916
Min./Max. Transmission	0.6542/0.7456	0.6584/0.7453	0.6093/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	5621 / 274 / 0	9174 / 556 / 0	10916 / 609 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.013	1.028	1.139
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0396, wR <sup>2</sup> = 0.0861	R <sub>1</sub> = 0.0322, wR <sup>2</sup> = 0.0767	R <sub>1</sub> = 0.0439, wR <sup>2</sup> = 0.0954
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0564, wR <sup>2</sup> = 0.0931	R <sub>1</sub> = 0.0443, wR <sup>2</sup> = 0.0822	R <sub>1</sub> = 0.0661, wR <sup>2</sup> = 0.1040
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] Max./Min.	0.467 / -0.384	0.313 / -0.394	0.611 / -0.464

Anhang

Verbindung	97	99	100
CCDC-Nummer	—	—	—
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> BCrMnO <sub>4</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> BCoMnO <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> BCoMnO <sub>3</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	430.10	396.00	410.03
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	7.8550(6)	7.3879(6)	18.1160(16)
<i>b</i> [Å]	8.4231(7)	17.8119(15)	7.4490(6)
<i>c</i> [Å]	15.5019(15)	12.6099(11)	13.0298(12)
α [°]	99.830(3)	90.00	90.00
β [°]	95.706(3)	90.048(3)	90.00
γ [°]	115.083(2)	90.00	90.00
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	898.17(13)	1659.4(2)	1758.3(3)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.590	1.585	1.549
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.329	1.770	1.673
<i>F</i> (000)	440	808	840
Beugungsbereich	1.36 ≤ $\Theta$ ≤ 26.74°	1.98 ≤ $\Theta$ ≤ 26.78°	2.25 ≤ $\Theta$ ≤ 26.01°
Gemessene Reflexe	7299	3589	17018
Unabhängige Reflexe	3801	3589	3458
Min./Max. Transmission	0.6054/0.7454	0.575664/0.7454 32	0.6615/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	3801 / 238 / 0	3589 / 285 / 239	3458 / 328 / 731
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.049	1.055	1.043
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0366, wR <sup>2</sup> = 0.0951	R <sub>1</sub> = 0.0481, wR <sup>2</sup> = 0.1258	R <sub>1</sub> = 0.0463, wR <sup>2</sup> = 0.1111
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0430, wR <sup>2</sup> = 0.0999	R <sub>1</sub> = 0.0605, wR <sup>2</sup> = 0.1368	R <sub>1</sub> = 0.0603, wR <sup>2</sup> = 0.1245
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] Max./Min.	1.055 / -0.577	1.342 / -0.410	1.598 / -0.421

Anhang

Verbindung	102	103	104
CCDC-Nummer	976333	976334	976334
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> BMnNO <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> BMnN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> BMnN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	351.12	340.11	340.11
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> [Å]	24.5671(14)	14.4606(11)	15.2676(7)
<i>b</i> [Å]	8.1978(5)	12.5027(9)	8.5852(4)
<i>c</i> [Å]	18.4064(10)	18.2085(13)	15.8554(7)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	111.169(2)	93.815(3)	113.8480(10)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3456.8(3)	3284.7(4)	1900.81(15)
Z	8	8	1
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.349	1.375	1.325
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.771	0.811	0.708
<i>F</i> (000)	1472	1424	796
Beugungsbereich	1.78 ≤ θ ≤ 26.37°	1.41 ≤ θ ≤ 26.02°	1.46 ≤ θ ≤ 26.37°
Gemessene Reflexe	31085	6489	69742
Unabhängige Reflexe	3533	6489	3888
Min./Max. Transmission	0.6632/0.7454	0.636132/0.7456 86	0.6624/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	3533 / 213 / 0	6489 / 421 / 60	3888 / 288 / 240
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.079	1.205	1.040
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0282, wR <sup>2</sup> = 0.0756	R <sub>1</sub> = 0.0745, wR <sup>2</sup> = 0.1757	R <sub>1</sub> = 0.0279, wR <sup>2</sup> = 0.0700
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0316, wR <sup>2</sup> = 0.0776	R <sub>1</sub> = 0.0955, wR <sup>2</sup> = 0.1856	R <sub>1</sub> = 0.0302, wR <sup>2</sup> = 0.0718
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] Max./Min.	0.960 / -0.207	1.362 / -0.732	0.388 / -0.271

Anhang

Verbindung	105	106	107b
CCDC-Nummer	—	976337	—
Empirische Formel	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> BMnN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> BN <sub>2</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>33</sub> BMnN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	368.12	248.21	449.27
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.92(3)	14.3661(7)	8.7030(7)
<i>b</i> [Å]	12.00(2)	12.0848(6)	8.7579(7)
<i>c</i> [Å]	13.29(3)	18.9620(9)	16.3034(13)
α [°]	90.00	90.00	79.688(2)
β [°]	90.00	90.00	80.504(2)
γ [°]	90.00	90.00	67.052(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1742(6)	3292.0(3)	1119.59(16)
Z	4	8	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.404	1.002	1.333
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.774	0.057	0.614
<i>F</i> (000)	768	1104	476
Beugungsbereich	1.53 ≤ $\Theta$ ≤ 26.37°	2.45 ≤ $\Theta$ ≤ 26.76°	1.28 ≤ $\Theta$ ≤ 26.72°
Gemessene Reflexe	29581	36720	4693
Unabhängige Reflexe	7124	3502	4693
Min./Max. Transmission	0.5518/0.7454	0.6030/0.7454	0.578643/0.7454 20
Daten / Parameter / Einschränkungen	7124 / 443 / 0	3502 / 234 / 287	4693 / 277 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	2.602	1.026	1.046
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.2349, wR <sup>2</sup> = 0.5959	R <sub>1</sub> = 0.0683, wR <sup>2</sup> = 0.1613	R <sub>1</sub> = 0.0384, wR <sup>2</sup> = 0.1027
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.2548, wR <sup>2</sup> = 0.6015	R <sub>1</sub> = 0.0826, wR <sup>2</sup> = 0.1717	R <sub>1</sub> = 0.0408, wR <sup>2</sup> = 0.1042
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] Max./Min.	3.771 / -1.902	0.324 / -0.322	0.819 / -0.487

Anhang

Verbindung	108	111a	112a
CCDC-Nummer	—	—	—
Empirische Formel	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> BMnN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> BMnN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>33</sub> BMnN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	423.24	381.16	485.30
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	296(2)
Wellenlänge [Å]	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.5331(4)	14.6845(12)	9.0710(7)
<i>b</i> [Å]	12.8390(6)	13.0743(11)	9.3810(8)
<i>c</i> [Å]	18.2760(8)	20.4976(17)	16.8402(13)
α [°]	90.00	90.00	84.189(2)
β [°]	97.4560(10)	108.395(3)	79.402(2)
γ [°]	90.00	90.00	62.036(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2217.99(17)	3734.2(5)	1243.93(17)
Z	4	8	2
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.267	1.356	1.296
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.615	0.723	0.558
<i>F</i> (000)	896	1600	512
Beugungsbereich	1.94 ≤ θ ≤ 26.02°	2.09 ≤ θ ≤ 26.78°	1.23 ≤ θ ≤ 26.37°
Gemessene Reflexe	26614	16111	12162
Unabhängige Reflexe	4370	3987	5080
Min./Max. Transmission	0.6213/0.7454	0.6363/0.7454	0.6196/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	4370 / 261 / 0	3987 / 232 / 0	5080 / 306 / 128
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.013	1.020	1.026
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0276, wR <sup>2</sup> = 0.0708	R <sub>1</sub> = 0.0380, wR <sup>2</sup> = 0.0811	R <sub>1</sub> = 0.0345, wR <sup>2</sup> = 0.0778
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0316, wR <sup>2</sup> = 0.0734	R <sub>1</sub> = 0.0597, wR <sup>2</sup> = 0.0883	R <sub>1</sub> = 0.0512, wR <sup>2</sup> = 0.0844
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] Max./Min.	0.406 / -0.219	0.629 / -0.258	0.348 / -0.314

Verbindung	113	116
CCDC-Nummer	—	—
Empirische Formel	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> BMnN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> BN <sub>3</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	410.24	435.49
Temperatur [K]	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	11.3962(7)	9.9548(14)
<i>b</i> [Å]	11.5383(7)	15.750(2)
<i>c</i> [Å]	17.0330(10)	17.577(2)
α [°]	92.418(2)	90.00
β [°]	92.229(2)	96.386(4)
γ [°]	91.2230(19)	90.00
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2235.4(2)	2738.6(7)
Z	4	4
Berechnete Dichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.219	1.056
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.607	0.061
<i>F</i> (000)	872	960
Beugungsbereich	1.20 ≤ θ ≤ 26.02°	1.74 ≤ θ ≤ 26.87°
Gemessene Reflexe	8793	16780
Unabhängige Reflexe	8793	5857
Min./Max. Transmission	0.660150/0.7454 31	0.5778/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	8793 / 522 / 48	5857 / 302 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.055	0.948
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0393, wR <sup>2</sup> = 0.0920	R <sub>1</sub> = 0.0605, wR <sup>2</sup> = 0.1311
R-Werte [alle Daten]	R <sub>1</sub> = 0.0535, wR <sup>2</sup> = 0.1009	R <sub>1</sub> = 0.1393, wR <sup>2</sup> = 0.1595
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] Max./Min.	0.538 / -0.454	0.325 / -0.273

## 7.2. Quantenchemische Berechnungen

Die Berechnungen zu den Reaktionsmechanismen des Manganborylenkomplexes **53** mit verschiedenen Ketonen, DCC und Ph<sub>3</sub>PS wurden von *Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla* auf einem Linux-basierenden Cluster mit Hilfe des Programm-Pakets Gaussian03,<sup>[190]</sup> unter Verwendung von Adamo und Barone PBE0 Hybrid-Dichtefunktionalen<sup>[191]</sup> ohne Symmetrieeinschränkungen durchgeführt. Die Strukturoptimierungen erfolgten unter Verwendung der 6-31G(2d,p) Basissätze für H, B, C, N und O sowie des Wachters Basissets<sup>[192]</sup> des Typs (14s9p5d3f)/[8s4p3d1f] unter Verwendung des df-ausgeweiteten Kontraktionsschemas (62111111/3312/311/3) für Mangan.

Genauere Angaben zu den Methoden wurden veröffentlicht und sind in folgender Publikation nachzulesen:

*Metathesis Reactions of a Manganese Borylene Complex with Polar Heteroatom–Carbon Double Bonds: A Pathway to Previously Inaccessible Carbene Complexes.*

J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8726–8734.

Die DFT-Untersuchungen zur Bindungssituation in **103** wurden von *Dr. Rong Shang* durchgeführt. Eine vorläufige Optimierung der Geometrie in der Gasphase fand mit dem TURBOMOLE 6.2 Programm-Paket<sup>[193]</sup> statt. Die finale Geometrieoptimierung der Verbindungen wurde unter Verwendung des Gaussian03 Programm-Pakets<sup>[190]</sup> mit Hilfe des B3LYP-Hybridfunktionals und der def2-SVP-Basissätze durchgeführt.<sup>[194]</sup> Die Wiberg'schen Bindungsindizes und die Natürlichen Ladungen wurden mit Hilfe des NBO Programm-Pakets (Version 5.0) bestimmt.<sup>[195]</sup> Grafische Darstellungen der NBO Orbitale wurden mit Hilfe des Programm-Pakets MOLEKEL (Version 4.3) dargestellt.<sup>[196]</sup>

### 7.3. Nummerierte Verbindungen

- 1  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{COCH}_3)(\text{CH}_3)]$
- 2  $[\text{Nep}_3\text{Ta}=\text{C}(\text{H})(\text{tBu})]$
- 3 1,3-Di(1-adamantyl)imidazol-2-yliden
- 4  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ru}(\text{CO})\{\text{B}(\text{mt})_3\}]$
- 5  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Os}(\text{CO})\{\text{B}(\text{mt})_3\}]$
- 6  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Rh}(\text{BCat})_2]$
- 7  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)_2]$
- 8  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{BF}_2)_3]$
- 9  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeB}(\text{Cl})\text{NMe}_2]$
- 10  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeB}(\text{Cl})\text{NMe}_2]$
- 11  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeB}(\text{Br})\text{NMe}_2]$
- 12  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{RuB}(\text{Cl})\text{NMe}_2]$
- 13  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{RuB}(\text{Br})\text{NMe}_2]$
- 14  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeB}(\text{Br})\text{Mes}]$
- 15  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeBCl}_2]$
- 16  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeBCl}_2]$
- 17  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeBCl}_2\cdot(\text{NC}_6\text{H}_7)]$
- 18 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\text{BN}(\text{SiMe}_3)]$
- 19 *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\text{BO}]$
- 20  $[\text{C}_2\text{H}_2\text{Dip}_2\text{N}_2\text{B}]\text{Li}$
- 21  $[\text{C}_2\text{H}_2\text{Dip}_2\text{N}_2\text{BAg}]\text{Mes}$
- 22  $[\text{C}_2\text{H}_2\text{Dip}_2\text{N}_2\text{BAu}]\text{Mes}$
- 23  $[\text{C}_2\text{H}_2\text{Dip}_2\text{N}_2\text{BAuPPH}_3]$
- 24  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeB}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$
- 25  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$
- 26  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$
- 27  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$
- 28  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{B}-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$
- 29  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{V}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$
- 30  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Ir}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$
- 31 1,2-Bis(trimethylsilyl)-3-Bis(trimethylsilylamino)boriren
- 32 1,2-Diphenyl-3-Bis(trimethylsilylamino)boriren
- 33 1,2-Diethyl-3-Bis(trimethylsilylamino)boriren
- 34  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{BMes}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$
- 35  $[\text{Br}(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}=\text{BMes}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$
- 36  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeB}(\text{Br})\text{Mes}]$
- 37  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BNMe}_2)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$
- 38  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BNCy}_2)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$
- 39  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BN}^i\text{Pr}_2)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$
- 40  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Fc})\text{Br}\}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$
- 41 *trans*- $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Fe}=\text{BDur}]$
- 42  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{BDur})\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$
- 43  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$
- 44  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{H})\text{Ru}=\text{BMes}]$
- 45  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B}=\text{NMe}_2)]$
- 46  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-B}=\text{tBu})]$

- 47  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-B}=\text{Mes})]$   
48  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-BCl})]$   
49  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}$   
50  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{CoB}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$   
51  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$   
52  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-B}t\text{Bu})]$   
53  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnB}t\text{Bu}]$   
54  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{OC}(\text{Ph}_2)\}]$   
55  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{N}(\text{Cy})\text{C}(\text{NCy})\}]$   
56  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CPh}_2]$   
57  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{BNCy}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$   
58  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{BNCy}_2(\text{THF})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$   
59  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-B}t\text{Bu})\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$   
60  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{B}=\text{Cr}(\text{CO})_5]$   
61  $[(\text{CO})_5\text{Mn}=\text{B}=\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$   
62  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{B}=\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})][\text{Li}(\text{dme})_3]$   
63  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2$   
64  $\text{B}_2\text{Pin}_2$   
65  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$   
66  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PMe}_3$   
67  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PEt}_3$   
68  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PMeCy}_2$   
69  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{IDip}$   
70  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{SiMes}$   
71  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PMe}_3$   
72  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PEt}_3$   
73  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{IMes}$   
74  $\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{SiMes}$   
75  $[\text{B}_2t\text{Bu}_2\text{Cl}_3][\text{CH}_3\text{PCy}_3]$   
76  $[(It\text{Bu})\text{B}(t\text{Bu})\text{Cl}]$   
77  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{Cl})t\text{Bu}]$   
78  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{B}(\text{Br})\text{Fc}]$   
79  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{BCat}]$   
80  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{BPin}]$   
81  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBMes}]$   
82  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MnBDur}]$   
83  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-B}=\text{Mes})]$   
84  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-B}=\text{Dur})]$   
85  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\kappa^2\text{-B,C-B}(t\text{Bu})\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me})_2\}]$   
86  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\kappa^2\text{-B,C-B}(t\text{Bu})\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_2\}]$   
87  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Me})_2]$   
88  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_2]$   
89  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}(\rho\text{-C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2)_2]$   
90  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}\{\text{CPh}\}_2]$   
91  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{ad})]$   
92  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{C}\{\text{N}(\text{Cy})\text{B}(t\text{Bu})\text{N}(\text{Cy})\}]$   
93  $[\kappa_{\text{C}}\text{-B}(t\text{Bu})\text{N}(\text{Cy})\text{C}(\text{NHCy})](\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]$   
94  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\eta^2\text{-SB}(t\text{Bu})\}]$   
95  $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Fe}\{\kappa^2\text{-B,C-B}(\text{Dur})\text{OC}(\text{Ph})_2\}]$   
96  $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Fe}\{\kappa^2\text{-B,C-B}(\text{Dur})\text{OC}(\text{ad})\}]$   
97  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2](\mu\text{-B}t\text{Bu})\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\}$

- 98  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2](\mu\text{-BtBu})\{\text{W}(\text{CO})_5\}$   
99  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2](\mu\text{-BtBu})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\}$   
100  $[(\mu\text{-BtBu})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})\}]$   
101  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Mes}^*\text{NC})(\text{OC})\text{Mn}\{\text{C}(\text{O})\text{B}(\text{tBu})(\text{CNMes}^*)\}]$   
102  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{NC}_7\text{H}_9)\}]$   
103  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$   
104  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$   
105  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{O})\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$   
106  $[(\text{tBu})\text{B}(\text{tBu})\text{H}]$   
107 a  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{CB}(\text{tBu})(\text{IMe})\text{N}(\text{Cy})\}]$   
107 b  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{NCy})\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$   
108  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{CB}(\text{tBu})(\text{IMe})\text{N}(\text{tBu})\}]$   
109  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}\{\kappa^2\text{-N,C-[N}(\text{Cy})\text{C}\{\text{C}(\text{N}(\text{Cy})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\text{CH}_2\}\}]$   
110 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren\*IMe  
111 a  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{CB}(\text{tBu})(\text{IMe})\text{N}(\text{Me})\}]$   
111 b  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{NMe})\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$   
112 a  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{CB}(\text{tBu})(\text{IMe})\text{N}(\text{Mes})\}]$   
112 b  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{NMes})\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$   
113  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{NtBu})\text{B}(\text{tBu})(\text{CNtBu})\}]$   
114  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{NMes}^*)\text{B}(\text{tBu})(\text{IMe})\}]$   
115  $[(\text{iBu})\text{B}(\text{IMe})_2]$   
116  $[(\text{tBu})\text{B}(\text{IMe})(\text{CNMes}^*)]$   
117  $[(\text{CAAC})_2\text{BH}]$

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2005/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/) [27.01.2014].
- [2] R. P. Kreher, *CHEMKON* **2006**, *13*, 51.
- [3] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [4] J.-B. Dumas, E. Péligot, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, *58*, 5.
- [5] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1962**, *74*, 129–134.
- [6] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141–142.
- [7] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43.
- [8] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580–581.
- [9] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.
- [10] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Aufl., B. G. Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [11] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Addison-Wesley Verlag, **2006**.
- [12] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [13] D. Bourissou, G. Bertrand, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 175–219.
- [14] Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conejero, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3857–3865.
- [15] P. de Fremont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862–892.
- [16] W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. W. Bohm, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *48*, 1–69.
- [17] D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313.
- [18] T. Weskamp, V. P. W. Bohm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12–22.
- [19] R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712–719.
- [20] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175–292.
- [21] X. Yu, L. A. Morton, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2004**, *23*, 2210–2224.
- [22] W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019–1047.
- [23] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin **2004**.
- [24] R. Thompson: "The Chemistry of Metal Borides and Related Compounds" in R. J. Brotherton und H. Steinberg: *Progress in Boron Chemistry. Bd. 2*, Pergamon Press. Oxford **1970**.
- [25] N. M. Hong, J. J. M. Franse, N. P. Thuy, *J. Less-Common Met.* **1989**, *155*, 151–159.

- [26] T. Tanaka, S. Otani, Y. Ishizawa, *J. Less-Common Met.* **1986**, *117*, 293–295.
- [27] R. N. Grimes, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 251–268.
- [28] M. F. Hawthorne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 97–110.
- [29] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399–9400.
- [30] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3010.
- [31] H. Braunschweig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801.
- [32] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [33] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3509–3510.
- [34] H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch., B* **1996**, *51*, 1618–1620.
- [35] H. Braunschweig, C. Kollann, *Z. Naturforsch., B* **1999**, *54*, 839–842.
- [36] J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702–1709.
- [37] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761.
- [38] M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 913–916.
- [39] 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.
- [40] I. R. Crossley, M. R. S. J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Comm.* **2005**, 221–223.
- [41] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062–1064.
- [42] M. Sircoglou, S. b. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729–16738.
- [43] S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559.
- [44] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [45] J. H. Brewster, E. Negishi, *Science* **1980**, *207*, 44–46.
- [46] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [47] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [48] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, *277*, 211–213.
- [49] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4623–4624.
- [50] 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.

- [51] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4032–4037.
- [52] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [53] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523–1529.
- [54] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 356–360.
- [55] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Comm.* **2002**, 856–857.
- [56] S. Aldridge, R. J. Calder, R. E. Baghurst, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 9–14.
- [57] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178–4180.
- [58] A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, *21*, 1146–1157.
- [59] L. Dang, Z. Y. Lin, T. B. Marder, *Chem. Comm.* **2009**, 3987–3995.
- [60] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [61] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 162–165.
- [62] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345–347.
- [63] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713.
- [64] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [65] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5595–5609.
- [66] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208.
- [67] F. M. Bickelhaupt, U. Radius, A. W. Ehlers, R. Hoffmann, E. J. Baerends, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1–3.
- [68] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem-Eur J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [69] A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.
- [70] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [71] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [72] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.
- [73] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.
- [74] H. Braunschweig, M. Colling, C. H. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.

- [75] H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981–5983.
- [76] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [77] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [78] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982.
- [79] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3851–3858.
- [80] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [81] 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.
- [82] D. L. Kays, J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460.
- [83] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [84] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 2701–2703.
- [85] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [86] S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517–9520.
- [87] G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12878–12879.
- [88] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826.
- [89] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1875–1879.
- [90] H. Braunschweig, M. Muller, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1295–1298.
- [91] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214.
- [92] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787.
- [93] K. M. Waltz, X. M. He, C. Muhoro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11357–11358.
- [94] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605–4610.
- [95] H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071–8073.
- [96] D. L. Kays, J. K. Day, S. Aldridge, R. W. Harrington, W. Clegg, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3513–3516.

- [97] 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.
- [98] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [99] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1660.
- [100] H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933.
- [101] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653.
- [102] M. Burzler, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2007**.
- [103] H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1137–1138.
- [104] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [105] T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392–402.
- [106] J. B. Morgan, S. P. Miller, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8702–8703.
- [107] S. P. Miller, J. B. Morgan, F. J. Nepveux, J. P. Morken, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 131–133.
- [108] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 455–465.
- [109] K. S. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253–7255.
- [110] A. Bonet, H. Gulyas, E. Fernandez, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5130–5134.
- [111] F. Y. Mo, Y. B. Jiang, D. Qiu, Y. Zhang, J. B. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1846–1849.
- [112] A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyas, E. Fernandez, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7158–7161.
- [113] C. Kleeberg, A. G. Crawford, A. S. Batsanov, P. Hodgkinson, D. C. Apperley, M. S. Cheung, Z. Y. Lin, T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 785–789.
- [114] C. Pubill-Ulldemolins, A. Bonet, C. Bo, H. Gulyas, E. Fernandez, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 1121–1126.
- [115] H. Li, L. Wang, Y. Zhang, J. B. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2943–2946.
- [116] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [117] C. N. Iverson, M. R. Smith, III., *Organometallics* **1996**, *15*, 5155–5165.
- [118] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6267–6271.
- [119] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [120] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702–8707.
- [121] H. Meerwein *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1914**, *405*, 129–175.

- [122] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [123] A. Hofner, B. Ziegler, R. Hunold, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 594–596.
- [124] A. Damme, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2013**.
- [125] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 2327–2334.
- [126] E. Siedler, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2009**.
- [127] H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, E. Siedler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2565–2567.
- [128] S. Schlecht, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9435–9443.
- [129] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2289–2296.
- [130] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Mueller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618–620.
- [131] E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1–32.
- [132] R. R. Schrock, C. Czekelius, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55–77.
- [133] S. M. Rocklage, J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1440–1447.
- [134] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [135] J. M. Blackwell, J. S. Figueroa, F. H. Stephens, C. C. Cummins, *Organometallics* **2003**, *22*, 3351–3353.
- [136] L. M. Caldwell, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *56*, 1–94.
- [137] L. K. Woo, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1125–1136.
- [138] S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 181–201.
- [139] G. K. Cantrell, T. Y. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8035–8042.
- [140] J. D. Selby, C. Schulten, A. D. Schwarz, A. Stasch, E. Clot, C. Jones, P. Mountford, *Chem Comm.* **2008**, 5101–5103.
- [141] A. D. Schofield, A. Nova, J. D. Selby, C. D. Manley, A. D. Schwarz, E. Clot, P. Mountford, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10484–10497.
- [142] P. Paetzold, S. Neyses, L. Geret, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 732–736.
- [143] T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7879–7888.
- [144] J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8726–8734.
- [145] W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 486–499.
- [146] J. P. Amoureux, M. Foulon, *Acta Cryst., Sect. B* **1987**, *B43*, 470–479.
- [147] W. A. Herrmann, J. L. Hubbard, I. Bernal, J. D. Korp, B. L. Haymore, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2978–2983.

- [148] S. De, G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, E. D. Jemmis, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, 28, 2961–2975.
- [149] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart - New York, **2005**.
- [150] A. G. Ginzburg, L. A. Fedorov, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, 77–84.
- [151] J. Haiduc: "The Chemistry of Inorganic Ring Systems Part I, Part II" F. A. Cotton und G. Wilkinson, John Wiley & Sons, London, New York, Sydney, Toronto **1970**.
- [152] E. Wiberg, W. Sturm, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 483–493.
- [153] E. Wiberg, W. Sturm, *Z. Naturforsch., B* **1955**, 10, 112–113.
- [154] H. Nöth, B. Wrackmeyer: "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds" in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld: *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 14*, Springer Verlag, Heidelberg, **1978**.
- [155] W. Siebert: "Boron–Sulphur and Boron–Selenium Heterocycles" in I. Haiduc und D. B. Sowerby: *The chemistry of inorganic homo- and heterocycles, Vol. 1*, Academic Press, London, **1987**.
- [156] D. J. Cook, A. F. Hill, *Organometallics* **2003**, 22, 3502–3512.
- [157] L. M. Caldwell, A. F. Hill, A. C. Willis, *Chem. Comm.* **2005**, 2615–2617.
- [158] H. Braunschweig, B. Christ, M. Colling-Hendelkens, M. Forster, K. Goetz, M. Kaupp, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. - Eur. J.* **2009**, 15, 7150–7155.
- [159] H. Braunschweig, M. Forster, F. Seeler, *Chem. - Eur. J.* **2009**, 15, 469–473.
- [160] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 5215–5218.
- [161] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Chem. Comm.* **2011**, 47, 9900–9902.
- [162] E. Colomer, R. J. P. Corriu, C. Marzin, A. Vioux, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 368–373.
- [163] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2812–2821.
- [164] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 2132–2134.
- [165] R. H. Hill, M. S. Wrighton, *Organometallics* **1987**, 6, 632–638.
- [166] W. A. Herrmann, C. E. Barnes, R. Serrano, B. Koumbouris, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, 30–34.
- [167] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [168] K. Gotz, M. Kaupp, H. Braunschweig, D. Stalke, *Chem. - Eur. J.* **2009**, 15, 623–632.
- [169] N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanko, A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 419–432.
- [170] W. S. Lee, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, 87–92.
- [171] L. Hofmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 141–155.

- [172] H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, C. W. Tate, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 729–733.
- [173] NMR:  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 6.68$  (s, 2H, NCHCHN), 4.20 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.62 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).
- [174] J. Bould, M. G. S. Londesborough, J. D. Kennedy, R. Macías, R. E. K. Winter, I. Císařová, P. Kubát, K. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *747*, 76–84.
- [175] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542.
- [176] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1–19.
- [177] K. S. Cook, W. E. Piers, P. G. Hayes, M. Parvez, *Organometallics* **2002**, *21*, 2422–2425.
- [178] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Ghosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1903–1911.
- [179] NMR:  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 7.41$  (s, 2H, Ar-H), 4.38 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.62 (s, 18H, o- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.25 (s, 9H, p- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).
- [180] NMR:  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta = 6.02$  (s, 2H, NCHCHN), 4.17 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.29 (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ).
- [181] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [182] Y. Z. Wang, G. H. Robinson, *Science* **2011**, *333*, 530–531.
- [183] K. Ansorg, H. Braunschweig, C. W. Chiu, B. Engels, D. Gamon, M. Hugel, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2833–2836.
- [184] H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 163–167.
- [185] E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2597–2597.
- [186] H. Hommer, H. Noth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1519–1527.
- [187] R. Hunold, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1988**.
- [188] H. Klusik, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1983**.
- [189] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [190] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, 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, H. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L.

- Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [191] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [192] A. J. Wachtors, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036.
- [193] R. Ahlrichs, *TURBOMOLE 6.2*, Turbomole GmbH, Karlsruhe, **2010**.
- [194] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [195] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO 5.0*, Theoretical Institute, University of Wisconsin, Madison, **2001**.
- [196] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.0*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, **2000**.