

**Untersuchungen zur Darstellung
borylierter Carbene und
borylierter Metall-Carbenkomplexe**

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

an der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Jan Förster

aus Jagstheim

Bielefeld 2011

„Die Zukunft gehört denen,
die an die Wahrhaftigkeit
ihrer Träume glauben.“

Eleanor Roosevelt

1. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber
2. Gutachter: Prof. Dr. B. Hoge

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2005 bis Mai 2011 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld im Arbeitskreis Anorganische Chemie II unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Lothar Weber erstellt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Lothar Weber** für die Überlassung des interessanten und perspektivenreichen Themas, für die ständige Diskussionsbereitschaft, die hilfreichen Anregungen sowie das stete Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn **Prof. Dr. Berthold Hoge** danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Des Weiteren danke ich Frau B. Neumann und Herrn Dr. H.-G. Stammler für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen und den Herren Dipl.-Ing. P. Mester und G. Lipinski für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Dem MS-Service der Fakultät für Chemie Herrn Dr. M. Letzel und seinem Team danke ich für die Aufnahmen der Massenspektren. Frau B. Michel danke ich für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe ACII Philipp Bayer, Imme Domke, Daniel Eickhoff, Tobias Fröbel, Johannes Halama, Sandra Henze, Jan Kahlert, Jens Krümberg, Henry Kultz, Gabriel Noveski, Anna Penner, Anna Lena Raza, Michaela Schimmel, Birgit Teichmann und Vanessa Werner für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, das gute Arbeitsklima, die stete Hilfsbereitschaft in allen praktischen und theoretischen Fragen und nicht zuletzt für die zahlreichen konstruktiven Diskussionen.

Dieser Dank gilt auch den Mitarbeitern der Nachbararbeitskreise.

Bei dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Hoge, allen voran bei Nadine Allefeld und Boris Kurscheid möchte ich mich ebenfalls für die nette Zusammenarbeit, die Mithilfe an einigen Experimenten und die stete Diskussionsbereitschaft bedanken.

Lena Böhling und Anika Posdziech danke ich für die im Rahmen ihres Blockpraktikums beziehungsweise ihrer Ausbildung zur Chemielaborantin geleisteten Beiträge.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Ein besonders dickes Dankschön geht an alle Freunde und Bekannte, die mich während meiner Studienzeit begleitet haben und jeder auf seine gewisse Weise am Fortgang dieser Arbeit beteiligt waren.

Zu guter Letzt danke ich den wichtigsten Menschen, meiner Familie. Vor allem und von ganzem Herzen meinen Eltern, Christel und Reinhold, für all die Unterstützung im Laufe meines Studiums. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Liste der verwendeten Abkürzungen

Alkyl	allgemein: organischer aliphatischer Rest
Aryl	allgemein: organischer aromatischer Rest
ber.	berechnet
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
Δ	thermische Behandlung
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
dd	doppeltes Dublett (NMR-Spektroskopie)
DMF	Dimethylformamid
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
g	Gramm
gef.	gefunden
Hal	Halogen
Hz	Hertz
Ind	Indenyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR-Spektroskopie)
K	Kelvin
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
<i>m/z</i>	Masse/Ladung (Massenspektrometrie)
M^+	Molekülion (Massenspektrometrie)
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
Min.	Minute
mmol	Millimol
ml	Milliliter
MS	Massenspektrometrie

NBS	N-Bromsuccinimid
NHC	N-heterocyclische Carbene
NMR	nuclear magnetic resonance
Xyl	<i>o</i> -Xylyl (2,6-Dimethylphenyl)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
sept.	Septett (NMR-Spektroskopie)
Std.	Stunde
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>tert</i>	<i>tertiär</i>
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
ÜM	Übergangsmetall
X	Halogenatom

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung	1
1. Carbene	1
1.1 Singulett- und Triplett- Carbene.....	2
1.2 Stabile Carbene	4
2. Übergangsmetall-Carbenkomplexe	8
2.1 Darstellung von ÜM-Carbenkomplexen	9
2.2 Eigenschaften und Reaktivität von ÜM-Carbenkomplexen.....	11
3. ÜM-Carbenkomplexe in der organischen Synthese.....	13
3.1 Carbenkomplexe in der Olefinmetathese	16
4. Carbene und Carbenkomplexe mit Borylsubstituenten	18
B. Aufgabenstellung	22
C. Ergebnisse und Diskussion	24
1. Synthesestrategien	24
2. Umsetzungen von Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen mit Hydroborierungsreagenzien	26
2.1 Präparative Ergebnisse	27
3. Umsetzungen von Metallcarbinkomplexen mit Halogenboranen	30
3.1 Präparative Ergebnisse	30
4. Umsetzungen von Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen mit Diboranen(4)	33
4.1 Präparative Ergebnisse	34
5. Umsetzungen vom Boran-diylboriran 16 mit Metallkomplexen	37
5.1 Präparative Ergebnisse	38
6. Versuche zur Darstellung borylierter Phosphorylide.....	41
6.1 Umsetzungen von stannylierten Yliden mit Borhalogeniden	42
7. Versuche zur Darstellung von borylierten Diazoalkanen	45
7.1 Umsetzung von stannyliertem Diazomethan 28 mit den Borhalogeniden 26 und 27	46
7.2 Umsetzung von Trimethylsilyl-Diazomethan 29 mit 26 und 27	47
7.3 Umsetzung des borolsubstituierten Diazomethans 30 mit Metallkomplexen	48
8. 1,2-Diaza-3,5-diborolidine als mögliche Carbenquellen	50
8.1 Darstellung der borylierten Methane.....	50
8.1.1 Präparative Ergebnisse	51
8.1.2 Spektroskopische Daten und Diskussion	53
8.2 Darstellung der 1,2-Diaza-3,5-diborolidine	54
8.2.1 Präparative Ergebnisse	54
8.2.2 Spektroskopische Daten	55
8.2.3 Röntgenstrukturanalyse von 47	55
8.3 Deprotonierung der 1,2-Diaza-3,5-diborolidine 47 und 49	57
8.3.1 Präparative Ergebnisse	57
8.3.2 Spektroskopische Daten	58
8.3.3 Röntgenstrukturanalyse von 51	59

8.3.4	Diskussion	61
8.4	Versuche zur Halogenierung des Diborolidins 47	62
8.4.1	Präparative Ergebnisse	62
8.4.2	Spektroskopische Daten	63
8.4.3	Röntgenstrukturanalyse von 52	64
8.4.4	Diskussion	65
8.5	Umsetzung des Kaliumsalzes 51 mit Trimethylchlorsilan.....	66
8.5.1	Präparative Ergebnisse	67
8.5.2	Spektroskopische Daten	67
8.5.3	Röntgenstrukturanalyse von 53	68
8.6	Umsetzung des Kaliumsalzes 51 mit Quecksilberdichlorid.....	69
8.6.1	Präparative Ergebnisse	69
8.6.2	Spektroskopische Daten	70
8.6.1	Röntgenstrukturanalyse von 54	70
8.7	Umsetzung der Diborolidin-Derivate mit Metallkomplexen	72
8.7.1	Umsetzung von 54 mit Metallkomplexen	72
8.7.1.2	Präparative Ergebnisse	73
8.7.2	Umsetzung von 51 mit Metallkomplexen	74
8.7.2.1	Präparative Ergebnisse	75
8.7.3	Umsetzung von 47 mit Metallkomplexen	76
8.7.3.1	Präparative Ergebnisse	77
9.	Borhaltige „Pincer-Moleküle“ als mögliche Carbenquellen	79
9.1	Pincer-Moleküle	79
9.2	Pincer-Moleküle mit P-N-B Einheit.....	81
9.3	Pincer-Moleküle mit P-CH ₂ -B Einheit.....	81
9.3.1	Präparative Ergebnisse	82
9.3.2	Umsetzungen von 64 mit Metallkomplexen	83
9.4	Pincer-Moleküle mit P-O-B Einheit.....	85
9.4.1	Präparative Ergebnisse	85
9.4.2	Umsetzungen von 70 mit Metallkomplexen	87
9.4.3	Umsetzungen von 71 mit dem Iridumkomplexe 19	88
9.4.2.1	Analytische Daten und Diskussion	89
D.	Experimenteller Teil.....	93
1.	Allgemeine Arbeitsvorschriften	93
2.	Spektroskopische Methoden und Analytik	93
3.	Ausgangsverbindungen.....	95
4.	Versuchsbeschreibungen	99
4.1	Umsetzung von [Cl ₂ (PCy ₃) ₂ Ru≡C] 4 und [Cl ₂ (PCy ₃)(NHC)Ru≡C] 5 mit Cy ₂ BH 2 und Mes ₂ BH 3	99
4.2	Umsetzung von HB(3,5Me ₂ pz) ₃ (CO) ₂ M≡CCl M = Mo 6 , W 7 mit Cy ₂ BH 2 und Mes ₂ BH 3	99
4.3	Umsetzung von HB(3,5Me ₂ pz) ₃ (CO) ₂ Mo≡CCl 6 mit BH ₃ *SMe ₂ 1	99
4.4	Umsetzung von HB(3,5Me ₂ pz) ₃ (CO) ₂ W≡CH 8 mit (Me ₂ N) ₂ BCl 11 und (MeO) ₂ BCl 12	100
4.5	Umsetzung der Metallkomplexe 5-7 mit den Diboranen(4) 13-15	100
4.6	Umsetzung der Olefinkomplexe 17-19 mit dem Boran-diylboriran 16	100
4.7	Umsetzung der Phosphinkomplexe 20 und 21 mit dem Boran-diylboriran 16 ..	101

4.8	Umsetzung des stannylierten Phosphorylids 24 mit Borhalogeniden (BCl ₃ , BBr ₃ , 15 und 25-27)	101
4.9	Umsetzung des stannylierten Diazomethans 28 mit den Borhalogeniden 26 und 27	101
4.10	Umsetzung von Trimethylsilyldiazomethan 29 mit den Borhalogeniden 26 und 27	102
4.11	Umsetzung des Diazaborols 30 mit den Metallkomplexen 31 und 32	102
4.12	Darstellung von 1,1-Bis[phenyl(dimethylamino)boryl]methan 38	102
4.13	Darstellung von 1,1-Bis[(chloro)phenylboryl]methan 39	103
4.14	Darstellung von 1,1-Bis[methyl(dimethylamino)boryl]methan 41	104
4.15	Darstellung von 1,1-Bis[(chloro)isopropylboryl]methan 45	104
4.16	Darstellung von 1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiborolidin 47	104
4.17	Darstellung von 1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diisopropyldiborolidin 49	105
4.18	Darstellung von (1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5diphenyldiboroly)kalium 51 ..	106
4.19	Darstellung des (1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiboroly)dimers 52 ..	106
4.20	Umsetzung von 51 mit Iod	107
4.21	Darstellung von (1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiboroly) trimethylsilan 53	107
4.22	Darstellung von Bis(1,2-diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiboroly) quecksilber 54	108
4.23	Umsetzung von 54 mit den Metallkomplexen 55 und 56	109
4.24	Umsetzung von 51 mit den Metallhalogeniden 57-60	109
4.25	Umsetzung von 47 mit den Metallhydriden 61 und 62	109
4.26	Umsetzung von 47 mit Bis[dimethyl(μ-dimethylsulfid)platin(II)] und 1,3-Diketiminen.....	110
4.27	Umsetzung von (PhClB) ₂ CH ₂ 39 mit LiCH ₂ P(<i>t</i> -Bu) ₂ 63	110
4.28	Umsetzung vom P-CH ₂ -B-Pincermolekül 64 mit den Olefinkomplexen 19 und 65	110
4.29	Umsetzung von [Ph(Me ₂ N)B] ₂ CH ₂ 38 mit Phosphanoxid 68	111
4.30	Umsetzung von [Ph(Me ₂ N)B] ₂ CH ₂ 38 mit phosphiniger Säure 69	112
4.31	Umsetzung des P-O-B-Pincermoleküls 70 mit Platindichlorid.....	112
4.32	Umsetzung der P-O-B-Pincerlösung 71 mit Olefinkomplex 19	113
E. Zusammenfassung		115
F. Literatur.....		129
G. Anhang		139

A. Einleitung

1. Carbene

Als Carbene werden zweiwertige, neutrale Kohlenstoffverbindungen mit der Koordinationszahl zwei bezeichnet, bei denen das Kohlenstoffatom über lediglich sechs Valenzelektronen verfügt. Methylen stellt hier das einfachste denkbare Carben dar. Als Elektronenmangelverbindungen mit zwei nichtbindenden Elektronen am Kohlenstoff sind sie sehr reaktiv und treten meist nur als Intermediate auf, die sofort weiter reagieren.

Carbene können linear oder gewinkelt gebaut sein. Die lineare Form beruht auf einem sp -hybridisierten Carben-Kohlenstoffatom, das weiterhin zwei entartete einfachbesetzte p -Orbitale (p_x, p_y) aufweist. Eine solche Struktur stellt allerdings einen Extremfall dar und die meisten Carbene liegen als gewinkelte Verbindungen vor. Bei diesen Spezies ist der Kohlenstoff des Carbens sp^2 -hybridisiert. Die energetische Lage eines der beiden p -Orbitale ändert sich beim Übergang vom unhybridisierten zum sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom praktisch kaum, wo hingegen das neugebildete sp^2 -Hybridorbital partiellen s -Charakter erhält, dadurch stabilisiert und als σ -Orbital bezeichnet wird (Abbildung A1).

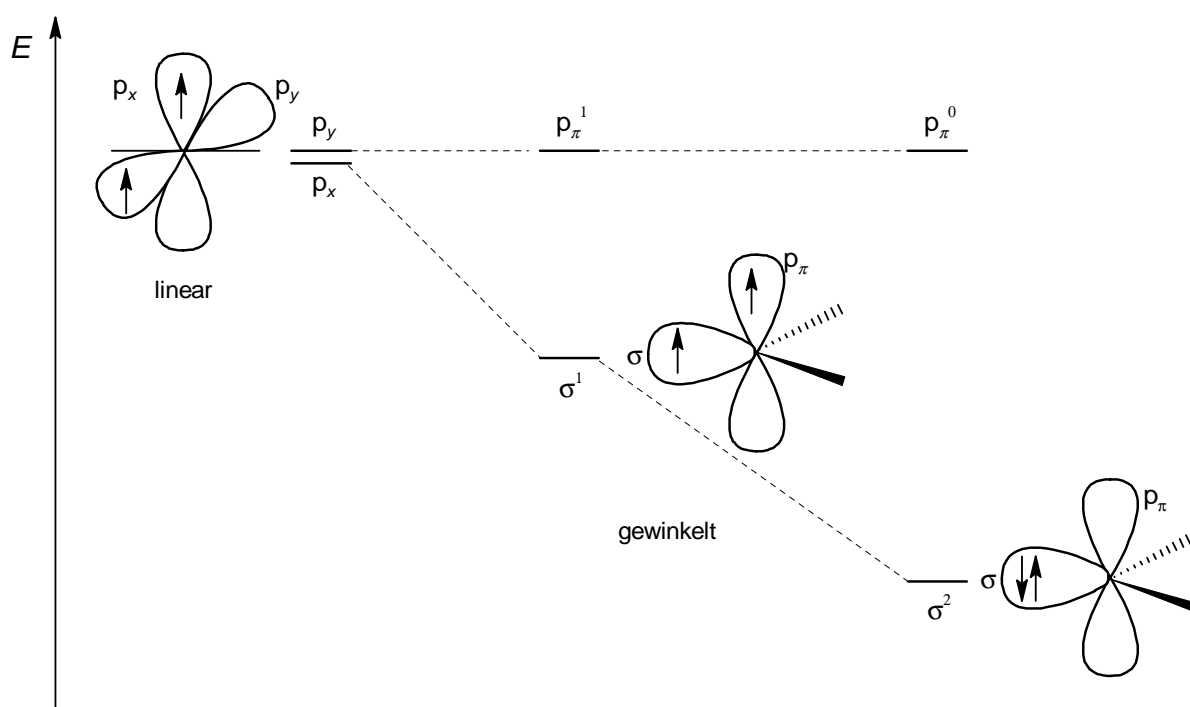


Abbildung A1: Grenzorbitale und mögliche Elektronenkonfigurationen von Carbenkohlenstoffatomen

1.1 Singulett- und Triplett- Carbene

Die Besetzung der beiden leeren Orbitale des sp^2 -hybridisierten Carben-Kohlenstoffatoms durch die beiden nichtbindenden Elektronen entscheidet über den Grundzustand des Carbens. Besetzen diese die beiden Orbitale mit parallelem Spin führt das zu einem Triplett-Grundzustand. Von einem Singulett-Grundzustand spricht man, wenn die beiden Elektronen das σ -Orbital mit antiparallelem Spin besetzen.

Aus der Anordnung der Elektronen des Grundzustandes ergeben sich die Eigenschaften und die Reaktivität der Carbene.^[1] Die Triplettcarbene können durch ihre beiden ungepaarten Elektronen als Diradikale betrachtet werden. Dem gegenüber zeigen Singulettcarbene, mit einem gefüllten σ -Orbital und einem leeren p_π -Orbital ambiphile Eigenschaften. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, dass die Anordnung der Elektronen durch die Energien der σ - und p_π -Orbitale bestimmt wird. Bei großen Energiedifferenzen zwischen dem σ -Orbital und dem p_π -Orbital werden Singulett-Grundzustände beobachtet. Umgekehrt wird bei geringeren Energiedifferenzen die Spinpaarungsenergie nicht überwunden und der Triplett-Grundzustand somit bevorzugt.

Einen weiteren wichtigen Einfluss auf den Grundzustand haben die sterischen und elektronischen Effekte der Substituenten am Carben-Kohlenstoffatom. So stabilisieren beispielsweise elektronegative, also σ -elektronenziehende, Substituenten den Singulett-Grundzustand indem sie die Lage des nichtbindenden σ -Orbitals energetisch absenken, während das p_π -Orbital unverändert bleibt.^[2] Dementsprechend führen σ -elektronenschiebende Substituenten zu einer Verringerung der Energielücke und begünstigen somit den Triplett-Grundzustand.

Neben den eben beschriebenen induktiven Effekten spielen mesomere Effekte eine wichtige Rolle.^[3] Hierbei ist es sinnvoll die Substituenten in drei Kategorien einzuteilen.^[4]

1) Kohlenstoffatome die Teil eines konjugierten Systemes sind: Hierbei entstehen relativ stabile Triplettcarbene mit Halbwertszeiten von wenigen Mikrosekunden bis zu 9 Minuten. Sie werden durch die Delokalisierung der Elektronen vom Carbenkohlenstoffatom über das gesamte π -System stabilisiert. Sperrige Substituenten zur Vermeidung von Dimerisierung,

wie auch die kinetische Hemmung der Oxidation durch Luftsauerstoff, spielen hierbei eine essenzielle Rolle.^[5]



Abbildung A2: Matrixisolierte in konjugierte Systeme eingebettete Carbene

2) Substituenten, die π -Elektronen vom Carbenzentrum abziehen: Hierzu gehören Substituenten wie beispielsweise Li, BH_2 und BeH . Die meisten dieser mit π -Akzeptoren substituierten Carbenzentren sind linear, beziehungsweise nahezu linear gebaut und liegen im Singulett-Grundzustand vor.^[6] Wird ein π -Akzeptor-Substituent mit einem σ -Donor-Substituent am Carbenkohlenstoff kombiniert, so entstehen ebenfalls nahezu lineare Carbene. Als Beispiele hierfür können BERTRANDS Phosphinosilylcarben^[7] und Phosphinophosphonio-carben^[8] aufgeführt werden. Hierbei spielen ylidische Grenzstrukturen, wie in Abbildung A3 gezeigt ist eine erhebliche Rolle.

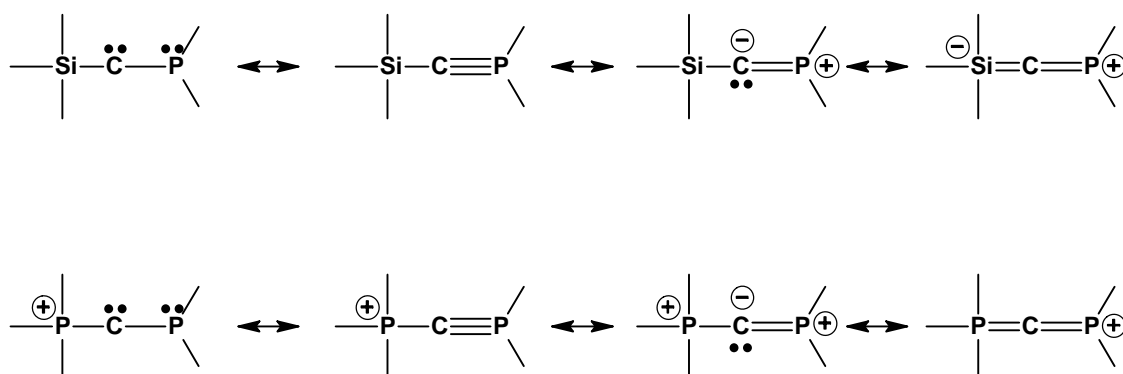


Abbildung A3: Mögliche Resonanzstrukturen von Bertrands Phosphinosilyl- und Phosphinophosphonio-carbenen

3) Substituenten, die π -Elektronen zur Verfügung stellen: Die durch zwei π -Donor Substituenten entstehenden Singulettcarbene sind am Kohlenstoffatom stark gewinkelt. Eine energetische Anhebung des p_π -Orbitals am Carben-Kohlenstoffatom wird durch die Wechselwirkung mit den π -Elektronenpaaren der Substituenten erzielt, wobei die Lage des σ -Orbitals praktisch unverändert bleibt. Dies führt zu einer Vergrößerung des σ - p_π -Energieabstandes und der weiteren Stabilisierung des gewinkelten Singulett-Grundzustandes. Diese π -Wechselwirkung zwischen den Substituenten und dem Carbenzentrum führen zu einem Vier-Elektronen-drei-Zentren- π -System, das teilweise Mehrfachbindungscharakter zwischen Substituenten und Carben-Kohlenstoffatom aufweist. Dies ist in Abbildung A4 verdeutlicht.

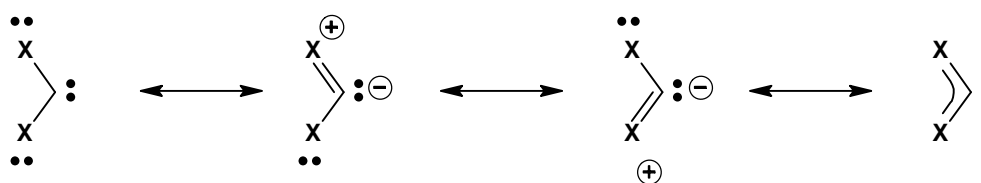


Abbildung A4: Resonanzstrukturen von π -Donor substituierten Singulettcarbenen

Als prominente Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Dimethoxy-^[9] und die Dihalogencarbene^[10] zu nennen. Auch die Carbenzentren, der im folgenden Absatz detaillierter beschriebenen N-heterocyclischen Carbene (NHC), besitzen aus geometrischen und elektronischen Gründen fast ausschließlich Singulett-Grundzustände.

1.2 Stabile Carbene

Die Geschichte stabiler Carbene begann bereits anfangs der 1960er Jahre mit einem Bericht von WANZLICK über die α -Eliminierung von Chloroform aus 1,3-Diphenyl-2-trichlormethylimidazolidin **I**.^[11] Wie in Abbildung A5 dargestellt, wurde allerdings nicht das Imidazolidinyliden **II**, sondern stets das Dimere Entetraamin **II=II** erhalten.

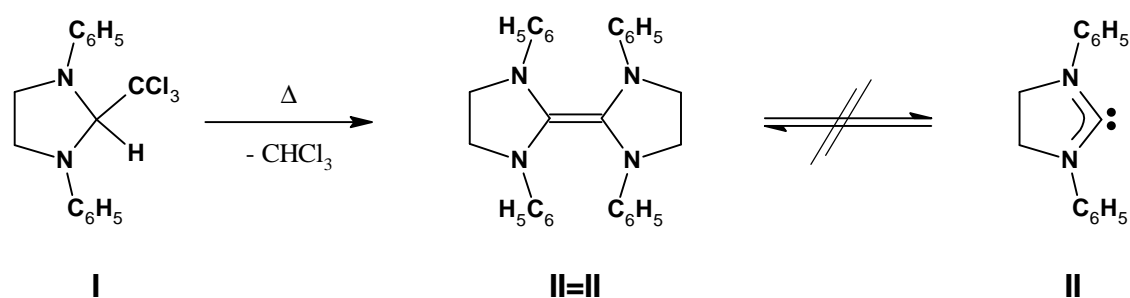


Abbildung A5: Synthese des Entetraamins **II=II** durch α -Eliminierung

Durch Kreuzmetathese-Experimente unterschiedlich substituierter Entetraamine konnte der Zerfall der Dimere in zwei Monomere nicht bestätigt werden (Abbildung A6). Somit liegen Monomer und Dimer nicht im Gleichgewicht miteinander vor.^[12]

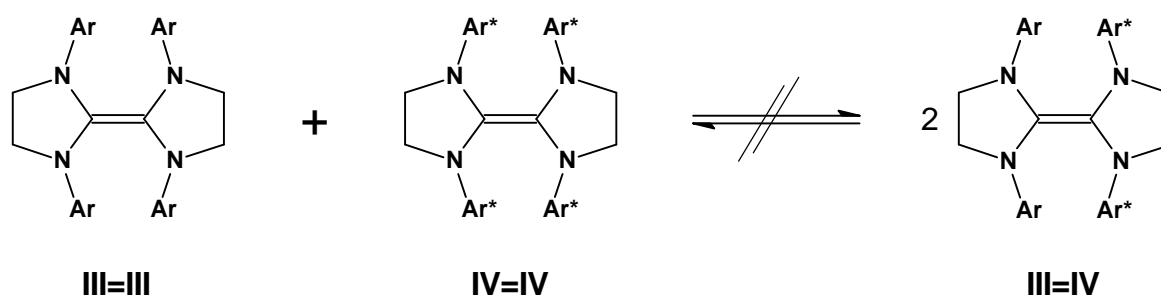


Abbildung A6: Kreuzmetatheseexperimente mit unterschiedlichen Entetraaminen

Zu der Zeit war bereits bekannt, dass etliche ungesättigte heterocyclische Azoliumionen basenkatalysiert unter H,D-Austausch reagieren. WANZLICK versuchte daraufhin, wie in Abbildung A7 gezeigt, durch Deprotonierung von Tetraphenylimidazoliumperchlorat **V** mit Kalium-*tert*-butanolat das freie Carben **VI** zu isolieren.

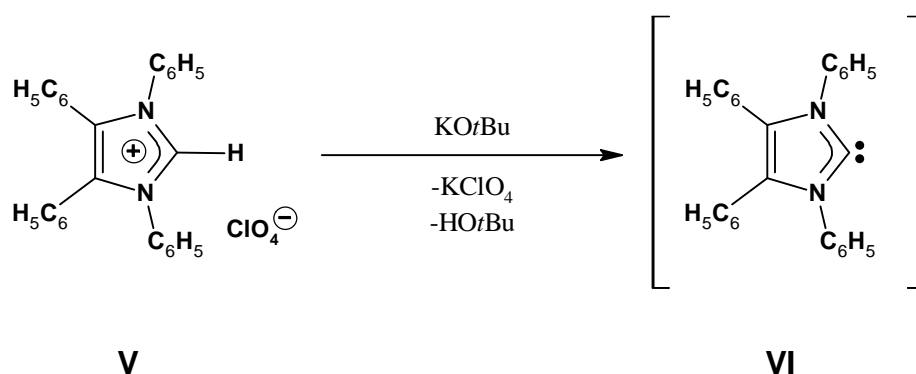


Abbildung A7: Syntheseversuch des Carbens VI aus Tetraphenylimidazoliumperchlorat.

Allerdings konnte er die Entstehung des Carbens nur indirekt, durch die Produkte von Abfangreaktionen mit Wasser und Quecksilber(II)-acetat, nachweisen.^[13]

Sämtliche Versuche zur Isolierung freier N-heterocyclischer Carbene scheiterten stets oder führten zur Olefinbildung durch Dimerisierung. Eine Stabilisierung von ungesättigten Imidazolin-2-ylidenen am Metallkomplex gelang aber bereits 1968. Hierzu wurden die Imidazoliumsalze in Gegenwart von geeigneten Metallkomplexen *in situ* deprotoniert. Wie in Abbildung A8 gezeigt setzte WANZLICK ein Imidazoliumsalz mit Quecksilber(II)-acetat um.^[14] ÖFELE gelangte durch Erhitzen von Dimethylimidazoliumhydridopentacarbonylchromat zum entsprechenden Carbenkomplex.^[15]

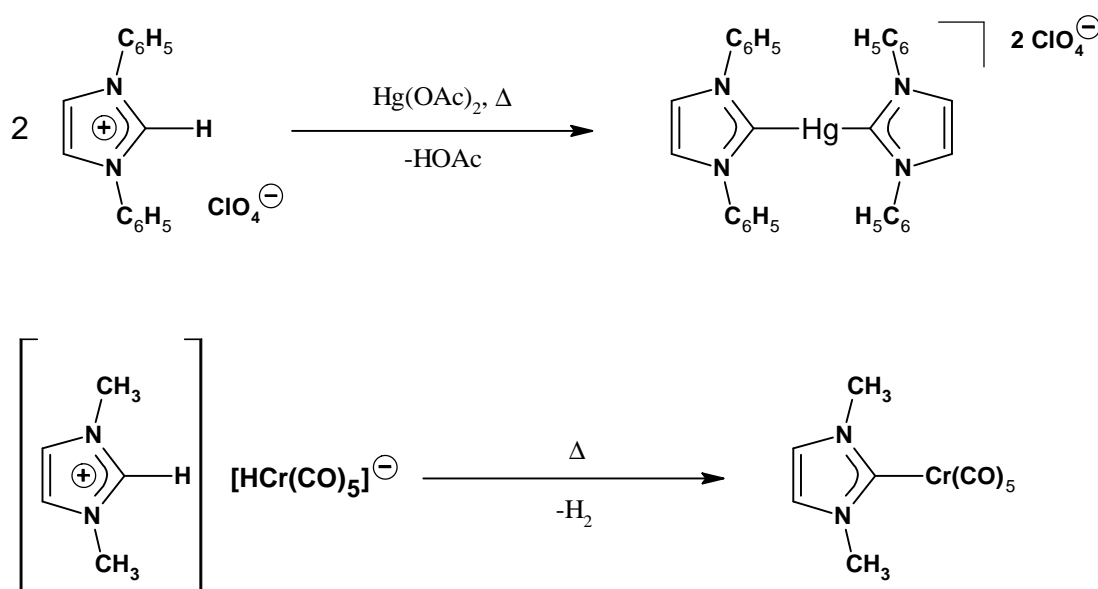


Abbildung A8: Komplexe mit Imidazolin-2-yliden-Liganden.

Der Durchbruch auf der Suche nach stabilen, freien Carbenen gelang erst zwei Jahrzehnte später. In der Arbeitsgruppe um ARDUENGO wurde bemerkt, dass bei der Darstellung von Imidazolin-2-thionen durch Deprotonierung von Imidazoliumsalzen und anschließender Umsetzung mit elementarem Schwefel keine strikten Inertgasbedingungen für gute Ausbeuten nötig sind.^[15]

Daraufhin wurde die Deprotonierung von Imidazoliumsalzen eingehend studiert, wobei zunächst das sperrig substituierte N,N'-Diadamantylimidazoliumsalz **VII** verwendet wurde. Als Base kam Natriumhydrid mit katalytischen Mengen an Dimethylsulfoxid zum Einsatz. Als Ergebnis wurden nach der Aufarbeitung große farblose Kristalle von **VIII** aus konzentrierten THF-Lösungen erhalten (Abbildung A9).^[16]

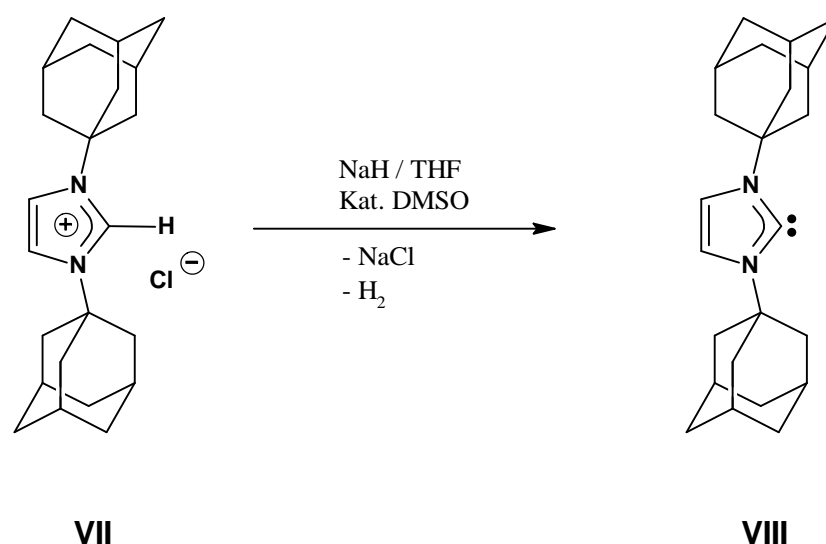


Abbildung A9: Arduengos Synthese des ersten stabilen N-heterocyclischen Carbens.

Dieser Befund zeigte, dass freie Carbene nicht zwangsläufig reaktive, instabile Reaktionsintermediate sein müssen und hat die intensive Suche nach weiteren freien Carbenen ausgelöst.

Ende der 90iger Jahre wurde Wanzlicks Monomer-Dimer-Postulat durch HAHN *et al.* mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen bestätigt.^[17] Bei geeigneten Substituenten liegt, wie in Abbildung A10 dargestellt, ein Gleichgewicht zwischen Entetraamin und deren beider Monomere vor.

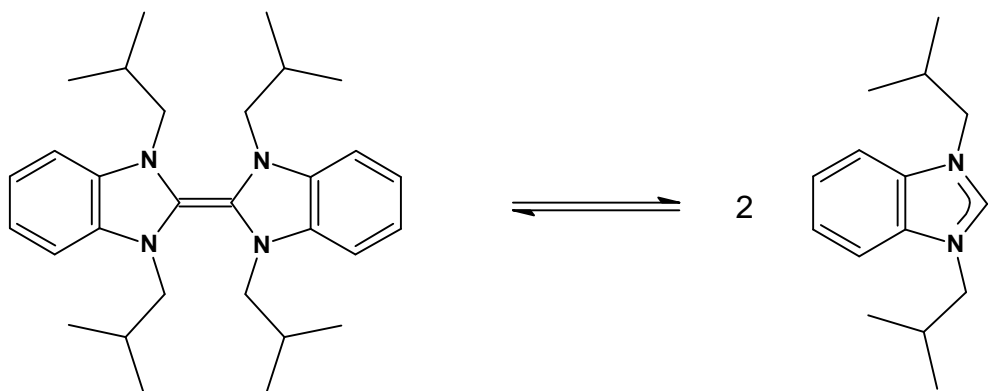


Abbildung A10: Gleichgewicht zwischen Dibenzotetraazafulvalen und dessen Monomeren.

In einer Übersicht von BERTRAND werden sämtliche Typen stabiler Carbene, einschließlich acyclischer Derivate sowie energetische Betrachtungen zusammengefasst.^[18]

2. Übergangsmetall-Carbenkomplexe

Im Gegensatz zu den freien Carbenen wurden Übergangsmetall-Carbenkomplexe bereits drei Jahrzehnte zuvor von E. O. FISCHER *et al.* beschrieben und in den folgenden Jahren intensiv erforscht.^[19] Generell werden Verbindungen als Metall-Carbenkomplexe bezeichnet, wenn diese eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweisen. Bewährt hat sich eine Einteilung der Metall-Carbenkomplexe in zwei Klassen.^[20] Bei Carbenkomplexen vom Fischer-Typ liegt das Zentralmetall in niedrigen Oxidationsstufen vor und am Carbenkohlenstoffatom befindet sich mindestens ein Heteroatom. Die andere Klasse sind die Schrock-Typ-Carbenkomplexe, bei denen das Zentralmetall in höheren Oxidationsstufen vorliegt und das Carbenkohlenstoffatom mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff substituiert ist. Eine Weiterentwicklung der Schrock-Carbenkomplexe stellen die Komplexe nach Grubbs dar, die im Kapitel 3.1 eingehender behandelt werden. Die relativen Energien der d_{π} Orbitale des Metalls und des p_z -Orbitals am Carbenkohlenstoffatom entscheiden über den elektrophilen beziehungsweise nucleophilen Charakter des Carbens. Dies ist in Abbildung A11 veranschaulicht. Aufgrund dieser Reaktivitätsunterschiede lässt sich die Einteilung in die beiden Klassen gut rechtfertigen.

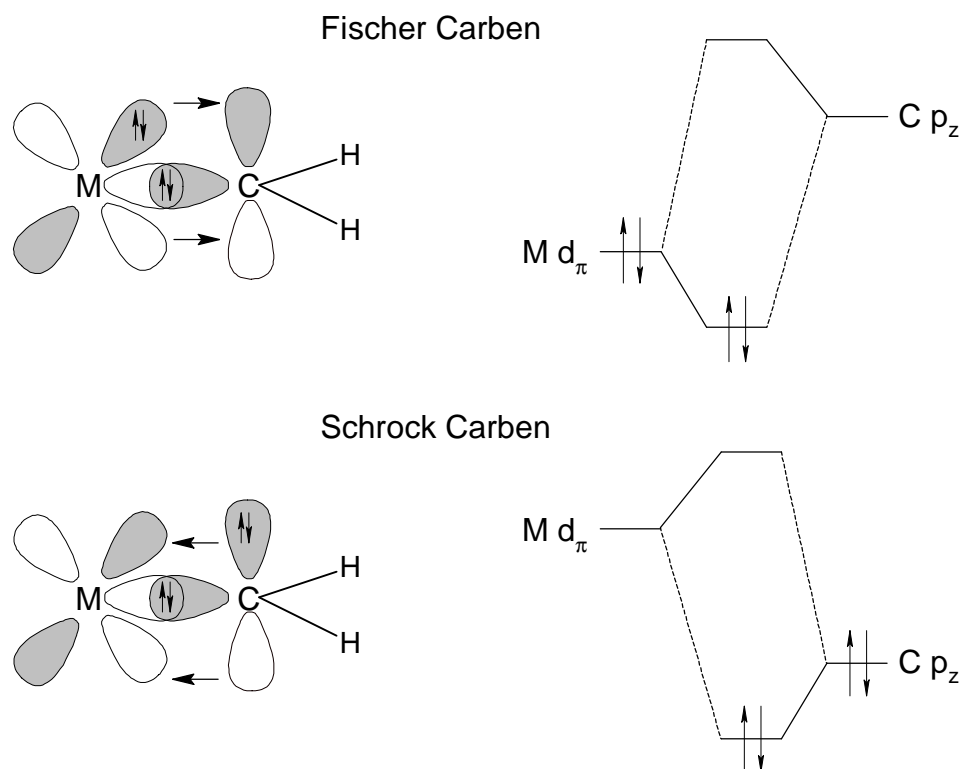


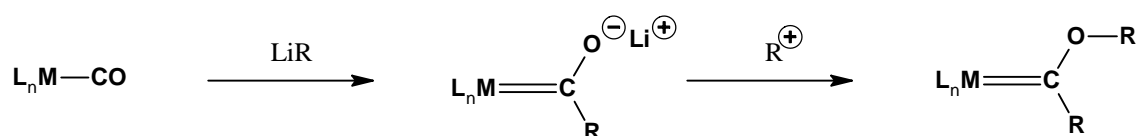
Abbildung A11: MO-Schema der Rückbindung in Fischer- und Schrock-Carbenkomplexen.

Seit Fischers Entdeckung in den 1960er Jahren sind Metall-Carbenkomplexe, aufgrund ihrer mannigfaltigen Einsatzmöglichkeiten in Katalyseprozessen, ein wichtiges Teilgebiet der metallorganischen Chemie.

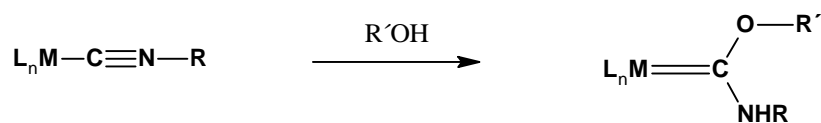
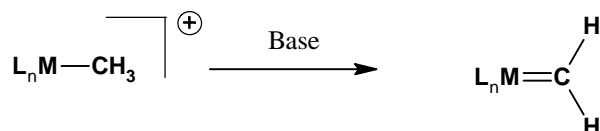
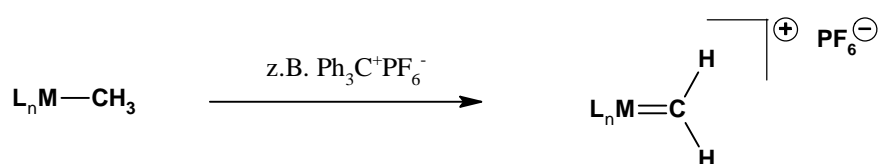
2.1 Darstellung von $\ddot{U}M$ -Carbenkomplexen

Die Synthesewege zu Metall-Carbenkomplexen sind äußerst vielseitig. Sie lassen sich aber in zwei generelle Verfahrensweisen unterteilen. Wie in Abbildung A12 verdeutlicht, gibt es Syntheserouten, bei denen eine bestehende Metall-Kohlenstoff-Bindung beziehungsweise eine funktionelle Gruppe chemisch so modifiziert wird, dass ein Carbenkomplex entsteht. Bei der anderen Variante werden „maskierte“, *in situ* erzeugte oder freie Carbenliganden mit den entsprechenden Metallfragmenten zur Reaktion gebracht.

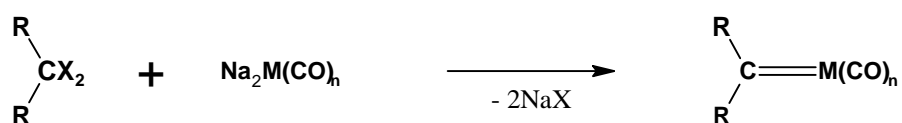
1. Addition von Lithiumalkylen an Metallcarbonyle



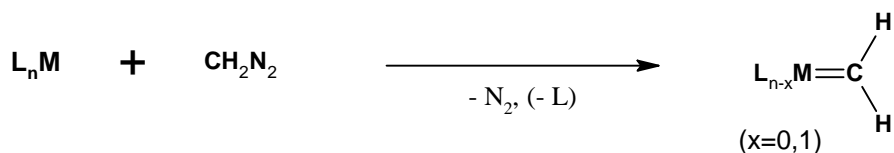
2. Addition von Alkoholen an Isocyanidkomplexe

3. α -Deprotonierung einer Metall-Alkylgruppe4. α -Dehydrierung einer Metall-Alkylgruppe

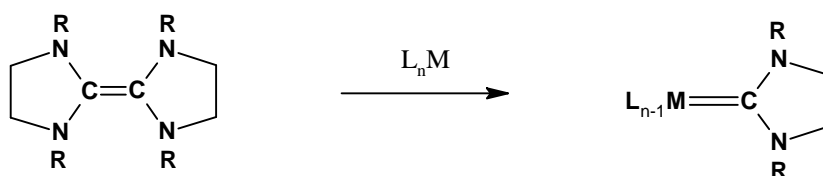
5. Durch Umsetzung von Carbonylmetallaten mit geminalen Dihalogenalkanen



6. Abfangreaktionen freier Carbene



7. Spaltung elektronenreicher Olefine



8. Aus stabilen NHC's oder deren Vorstufen

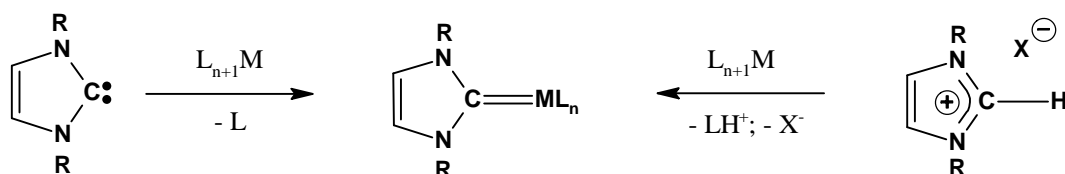
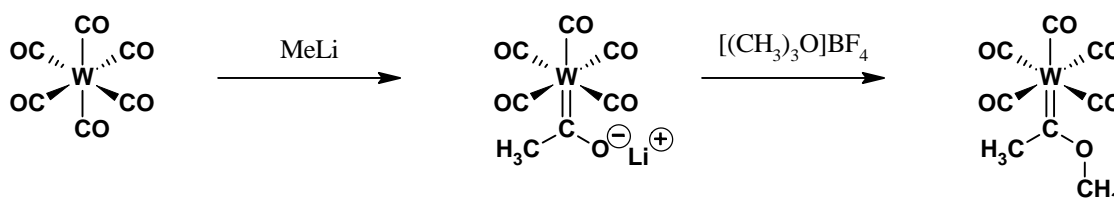


Abbildung A12: Synthesewege zu Übergangsmetall-Carbenkomplexen.

Als Beispiele werden in Abbildung A13 die beiden Synthesen der Namensgeber zu deren entsprechenden Carbenkomplexen gesondert dargestellt.^[19, 21] Beispiele für die anderen Reaktionstypen finden sich in den Literaturstellen.^[22-27]

Fischer - Carbenkomplexe



Schrock - Carbenkomplexe

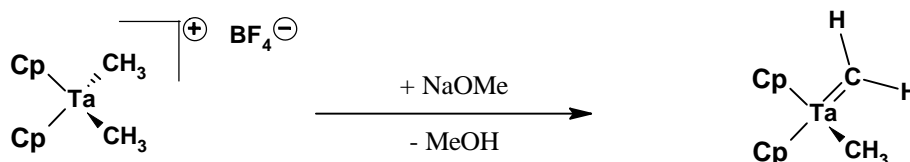


Abbildung A13: Fischer- und Schrock- Carbenkomplex-Synthesen.

2.2 Eigenschaften und Reaktivität von $\ddot{U}M$ -Carbenkomplexen

Durch kristallographische Untersuchungen der unterschiedlichen Carbenkomplexe lassen sich allgemeine Strukturelemente ableiten. So ist das Carbenkohlenstoffatom stets trigonal planar konfiguriert (etwa sp^2) und die Metall-Kohlenstoff-Bindung ist deutlich kürzer als eine Metall-Kohlenstoff-Einfachbindung. Sie ist allerdings länger als die in den entsprechenden Metallcarbonylen. Auch die Bindung zu benachbarten Heteroatomen ist kürzer als die entsprechende Einfachbindung. Aus diesen Erkenntnissen lassen sich die in Abbildung A14 dargestellten Grenzstrukturen ableiten.

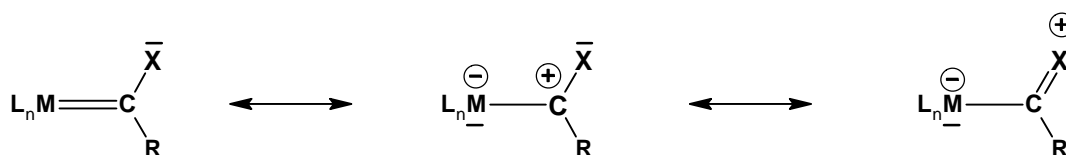


Abbildung A14: Mögliche Grenzstrukturen von Metall-Carbenkomplexen.

Als exemplarisches Beispiel für die Bindungsverhältnisse ist die Struktur von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{NMe}_2$ aufgeführt, in der die Atome Cr, C, O, und N in einer Ebene liegen.^[28]

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Abbildung A15 wiedergegeben.

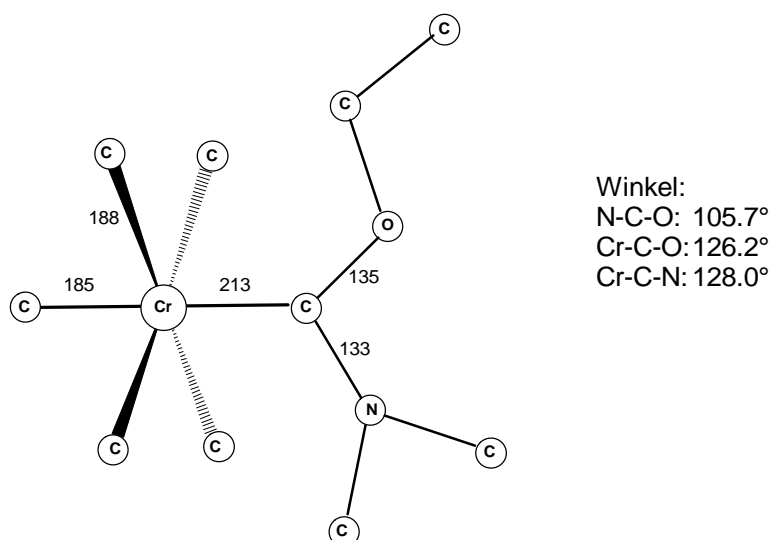


Abbildung A15: Bindungsverhältnisse von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{NMe}_2$ (Längen in pm).

In den IR-Spektren derartiger Carben-Carbonylkomplexe weisen die *trans*-ständigen CO-Liganden eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen auf, was darauf hindeutet, dass Carbene schwächere π -Akzeptorliganden und bessere σ -Donoren als der CO-Ligand sind. Besonders gering ist die Akzeptoreigenschaft der N-heterocyclischen Carbene.^[29] In den ^{13}C -NMR-Spektren streuen die Resonanzen der koordinierten Carben-Kohlenstoff-Atome über einen weiten Bereich und erscheinen wie die Signale der Carbeniumionen bei tiefem Feld (> 220 ppm).

Die Carbenkomplexe des Fischer-Typs sind relativ inert, da hier das Elektronendefizit am Kohlenstoff sowohl durch freie Elektronenpaare der Heteroatome als auch durch d-Elektronen der Metalle verringert wird. Dennoch reagieren sie elektrophil und addieren eine Vielzahl von Nucleophilen, wie beispielsweise Amine oder Lithiumaryle unter Bildung neuer Carbenkomplexe. Zwei Beispiele sind in Abbildung A16 dargestellt.^[30]

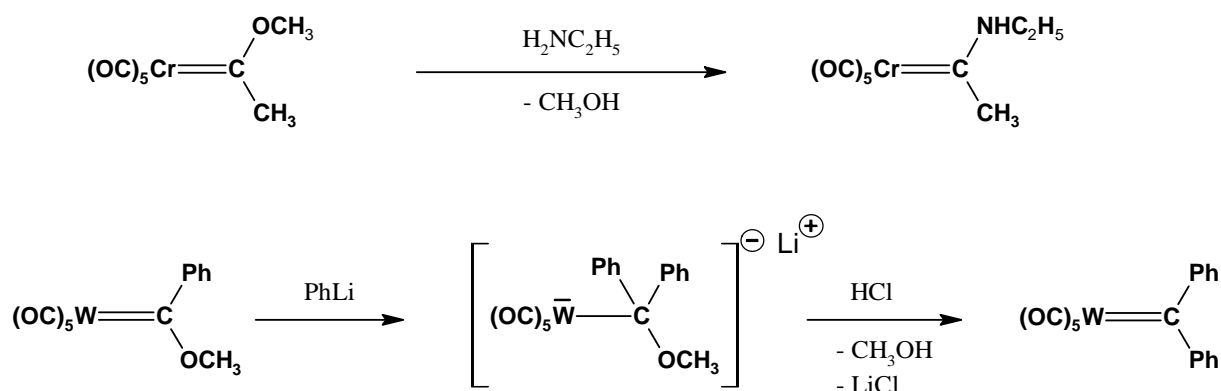


Abbildung A16: Addition von Nucleophilen an Carbenkomplexe vom Fischer-Typ.

Im Gegensatz dazu reagieren die Carbenkomplexe des Schrock-Typs nucleophil und addieren Elektrophile. Als Beispiel lässt sich hier das *Tebbe* Reagens anführen, das als Methylentransfer-Reagens, alternativ zu den *Wittig*-Reagenzien, präparative Anwendung findet.^[31] In Abbildung A17 ist eine solche Reaktionssequenz verdeutlicht.

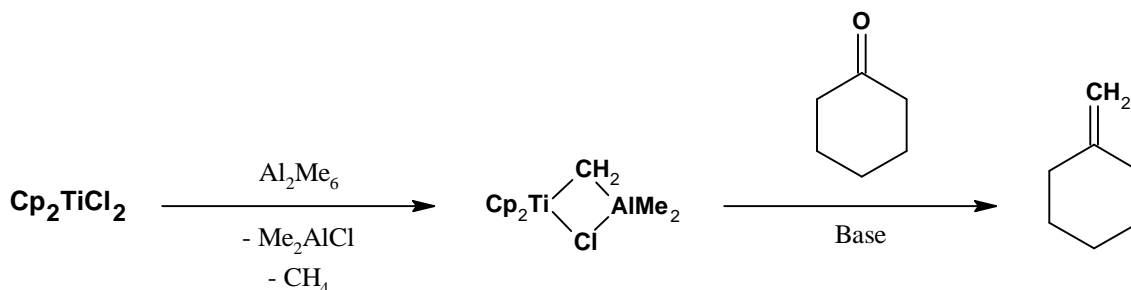


Abbildung A17: Methylentransfer über *Tebbes* Reagens.

3. ÜM-Carbenkomplexe in der organischen Synthese

Bereits kurze Zeit nach ihrer Entdeckung wurden die Übergangsmetall-Carbenkomplexe zu einem festen Bestandteil in der organischen Synthese. So ist es beispielsweise möglich die Carbeneinheit vom Metall auf ein organisches Substrat zu übertragen. In Abbildung A18 sind eine Cyclopropanierungsreaktion sowie die Insertion der Carbeneinheit in die OH-Bindung eines Alkohols dargestellt.^[32, 33]

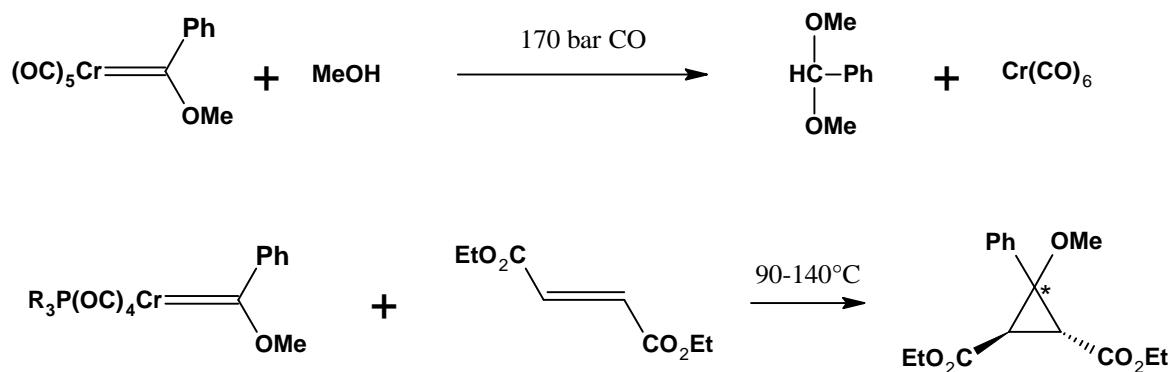


Abbildung A18: Beispiele für Carben-Transferreaktionen.

An Carbonyl-Carbenkomplexe können beispielsweise Alkine, Kohlenmonooxid und das Carbenzentrum im Sinne einer Cocyclisierung miteinander verknüpft werden.^[34] Eine solche Benzoanellierung ist in Abbildung A19 gezeigt.

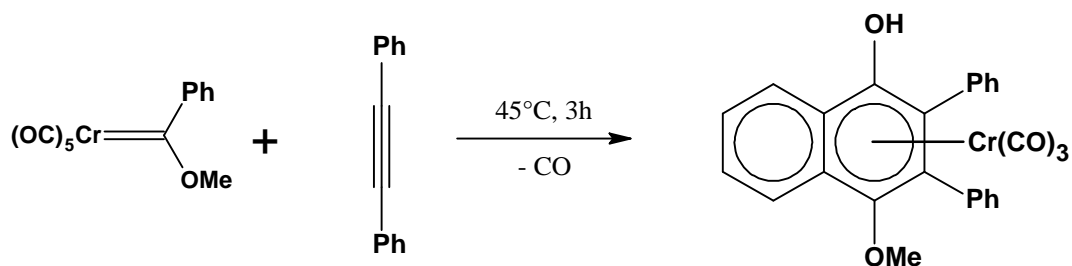


Abbildung A19: Beispiel für Benzoanellierung von Carbenliganden (Dötz-Reaktion).

Ebenso finden sie Anwendung in der Naturstoffsynthese. So können beispielsweise die Vitamine der K-Reihe, ausgehend von $(OC)_5CrC(OMe)Ph$, in der Koordinationssphäre vom Chrom aufgebaut werden (Abbildung A20).^[35]

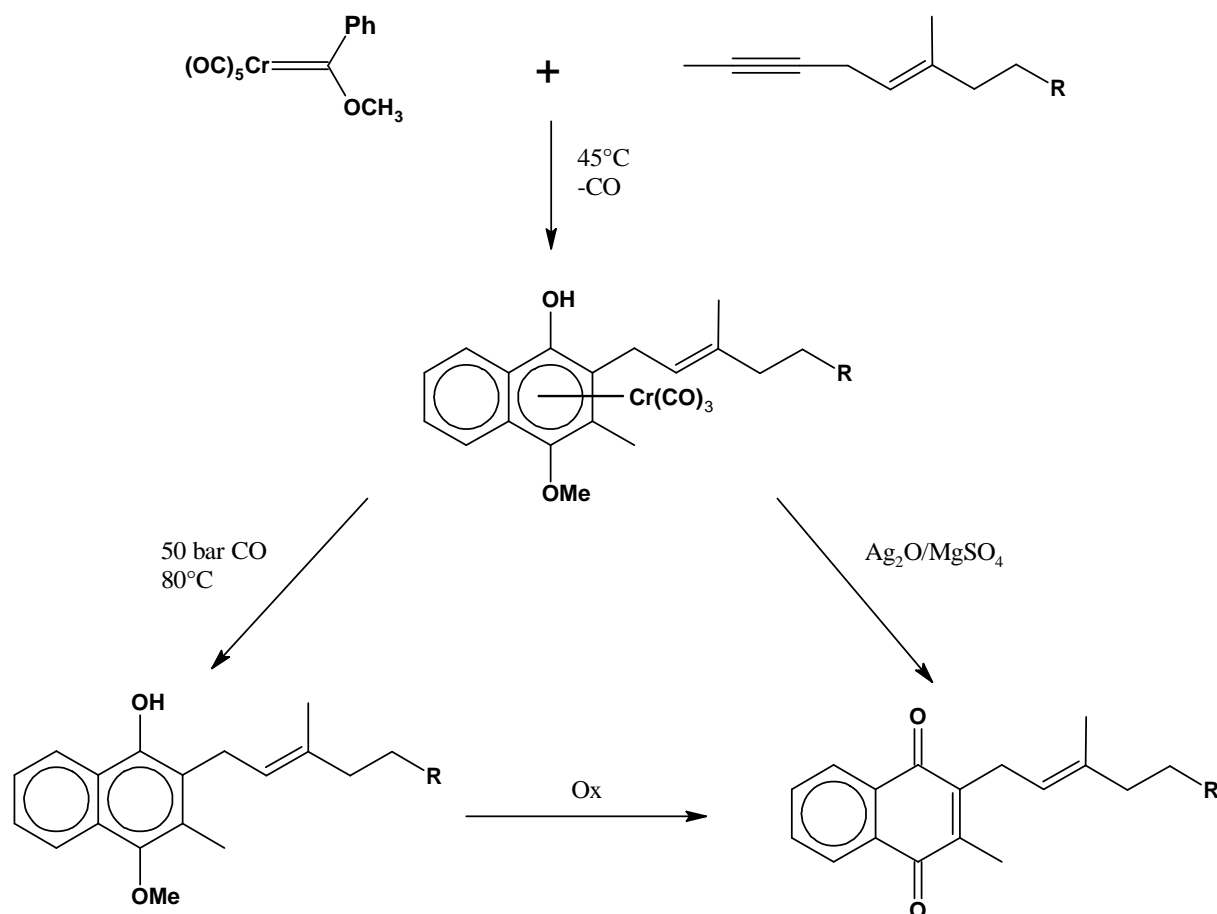
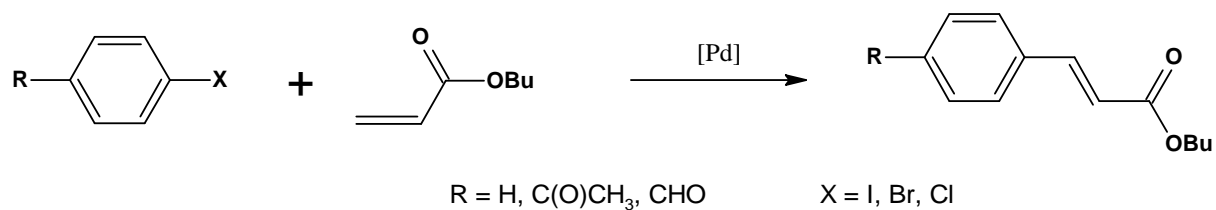
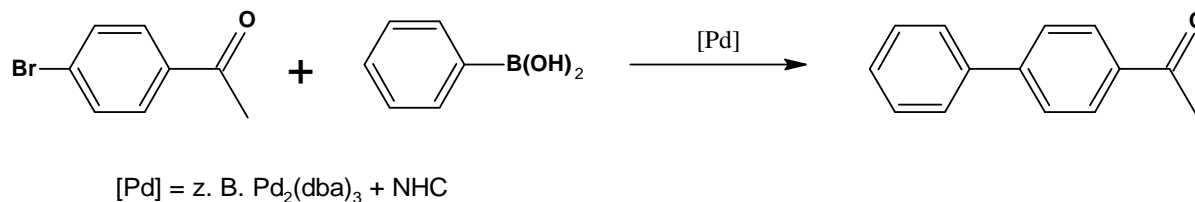


Abbildung A20: Carbenkomplex-Route zu Darstellung von Vitaminen der K-Reihe.

Neben den oben genannten Reaktionen spielen Übergangsmetall-Carben-Komplexe eine immer wichtigere Rolle in katalytischen Reaktionen. Zu den herausragenden Katalyseprozessen gehört die Olefinmetathese, die in Abschnitt 3.1. eingehender behandelt wird.

Eine breite Anwendung finden N-heterocyclische Carbenkomplexe sowohl bei der Heck- als auch bei der Suzuki-Kupplung. Hierbei bilden die *in situ* gebildeten NHC's die Liganden der aktiven Palladium(0)-Katalysatorspezies. Wesentliche Vorteile dieser Liganden sind ihre hohe thermische sowie hydrolytische Stabilität, Oxidationsbeständigkeit, leichte Zugänglichkeit und die Vermeidung von Ligandenüberschuss.^[36] Zwei Beispiele für solche Reaktionen sind in Abbildung A21 wiedergegeben, wobei [Pd] den Katalysator mit den diversesten NHC-Liganden darstellt.^[37]

Heck-Kupplung**Suzuki-Kupplung****Abbildung A21:** Heck- und Suzuki-Kupplungen.

Eine Vielzahl weiterer katalytischer Anwendungen wie beispielsweise die Arylaminierung, Hydrosilylierung, C,H-Aktivierung und andere Kupplungsreaktionen sind in einem Aufsatz von HERRMANN zusammengefasst.^[38]

3.1 Carbenkomplexe in der Olefinmetathese

Unter der Olefinmetathese versteht man die Umorientierung zweier Doppelbindungen wie sie systematisch in Abbildung A22 dargestellt ist. Diese Transformation beinhaltet sowohl eine Spaltung als auch eine Bildung einer Kohlenstoff-Doppelbindung.

**Abbildung A22:** Prinzip der Olefinmetathese.

Die wichtigsten und zugleich populärsten Katalysatoren für die Metathese sind die von SCHROCK *et al.* entwickelten Wolfram- beziehungsweise Molybdänalkylidenkomplexe^[39], sowie die von GRUBBS *et al.* vorgestellten Rutheniumcarbenkomplexe.^[40] Einige Beispiele sind in Abbildung A23 wiedergegeben.

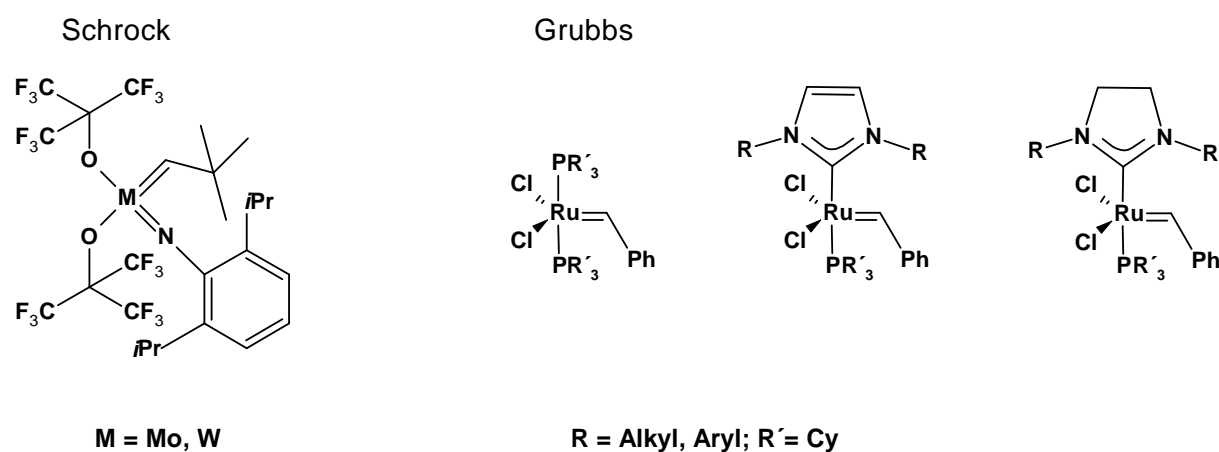


Abbildung A23: Katalysatoren für die Olefinmetathese.

Der allgemein akzeptierte Verlauf von Metathesereaktionen (Chauvin-Mechanismus)^[41] besteht aus einer Abfolge formaler [2+2]-Cycloadditions- beziehungsweise Cycloreversionsschritte, wobei Metallcarben- und Metallacyclobutan-Zwischenstufen durchlaufen werden. Alle Schritte des katalytischen Kreislaufs sind prinzipiell reversibel. Es ist daher notwendig, die Gleichgewichte zu stören um die Metathese „produktiv“ zu gestalten. In Abbildung A24 sind die wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten zusammengefasst.

Sie lassen sich in folgende Untergruppen einteilen: Ringöffnungs- beziehungsweise Ringschließungsmetathesen (ROM = ring opening metathesis, RCM = ring closing metathesis) und die Ringöffnungsmetathese mit gleichzeitiger Polymerisation (ROMP = ring opening metathesis polymerization), die acyclische Dienmetathese-Polymerisation (ADMET = acyclic diene metathesis polymerization) und die Kreuzmetathese (CM = cross metathesis).

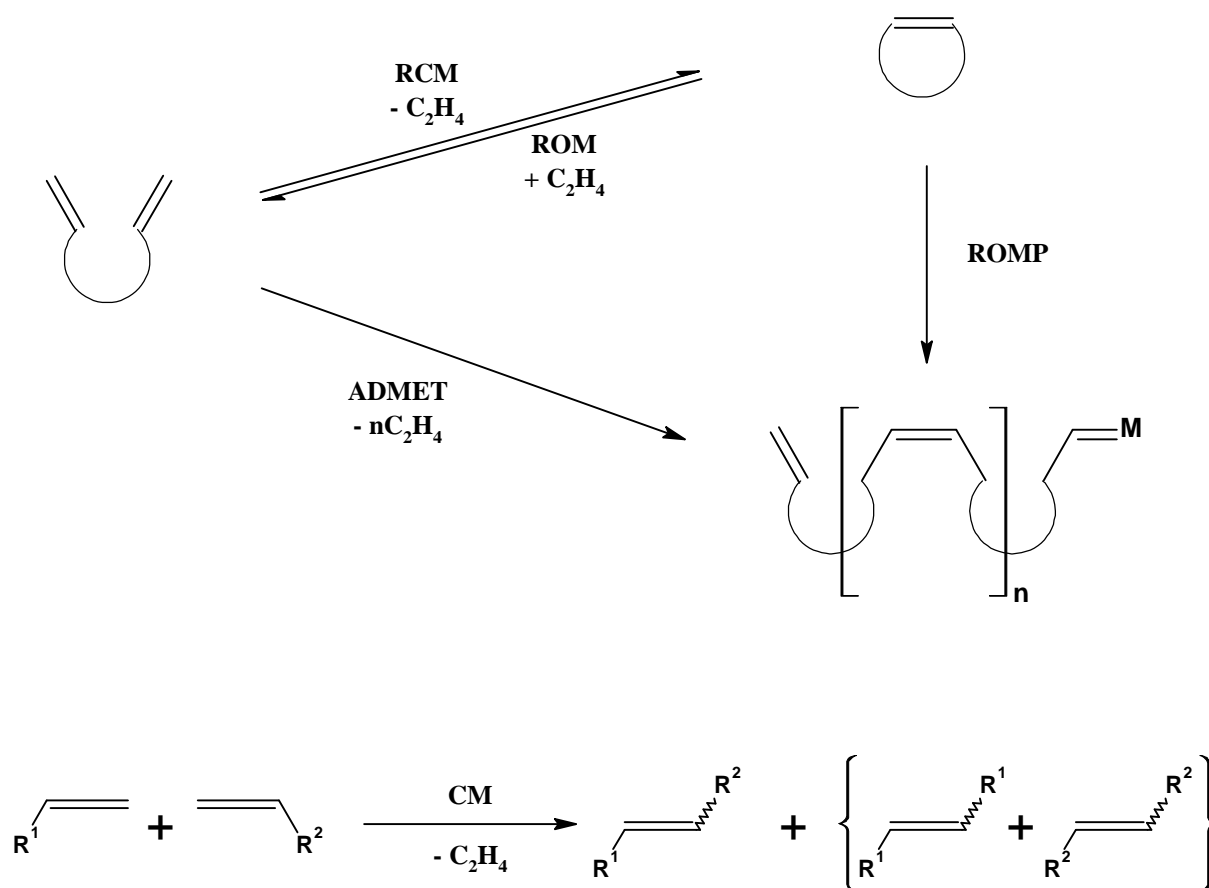


Abbildung A24: Wichtige Arten von Metathesereaktionen.

Es existiert eine Vielzahl von Beispielen wie sich die Methode der Olefinmetathese in den letzten Jahren entwickelt und etabliert hat. Eine umfassende Übersicht über die katalytischen Anwendungen bieten die Aufsätze von FÜRSTNER und NOLAN.^[42, 43]

4. Carbene und Carbenkomplexe mit Borylsubstituenten

Bislang gibt es kaum Informationen über Carbene, die einen oder zwei Borylsubstituenten tragen. Wie im Folgenden beschrieben, existieren allerdings Verbindungen, die man als maskierte Diborylcarbene auffassen kann.

In den frühen 1980er Jahren stellte BERNDT die Verbindungsklasse der Boran-diyborirane **X** vor.^[44] Diese werden durch Reduktion von 1,1-Bis(chlorboryl)ethenen **IX**, wie in Abbildung A25 gezeigt, erhalten.

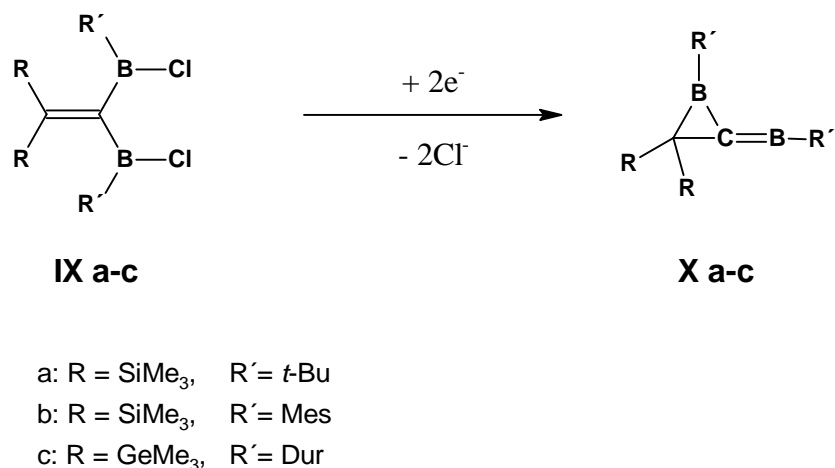


Abbildung A25: Berndts Synthese der Boran-diylborirane.

Kristallographische Untersuchungen an **Xc**^[45] und quantenchemische Rechnungen am wasserstoffsubstituierten Grundkörper^[46] legten nichtklassische Strukturen. Anhand von NMR-spektroskopischen Experimenten wurde gezeigt, dass die Energiebarriere für eine Topomerisierung 11.4 kcal/mol beträgt.^[44]

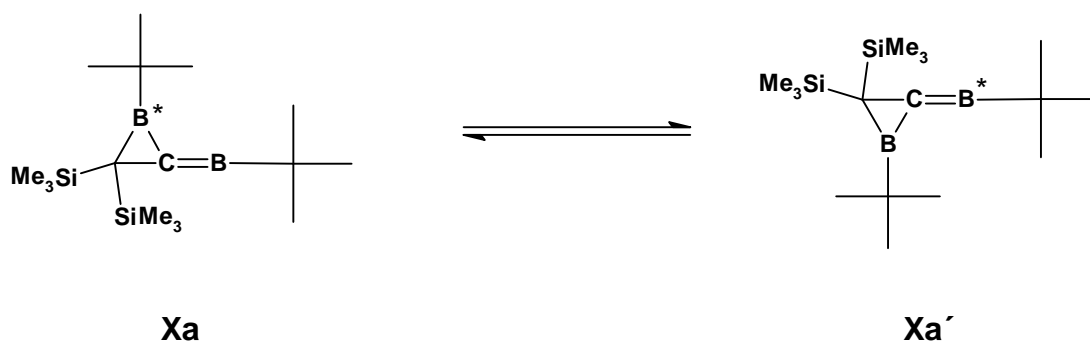


Abbildung A26: Topomerisierung von **Xa** durch Dibora-methylcyclopropan Umlagerung.

Diese Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit den theoretischen Rechnungen am Grundkörper. SCHLEYER und Mitarbeiter konnte ebenfalls durch theoretische Rechnungen zeigen, dass die Umlagerung über ein intermediäres cyclisches Diborylcarben verläuft (Abbildung A27).^[47]

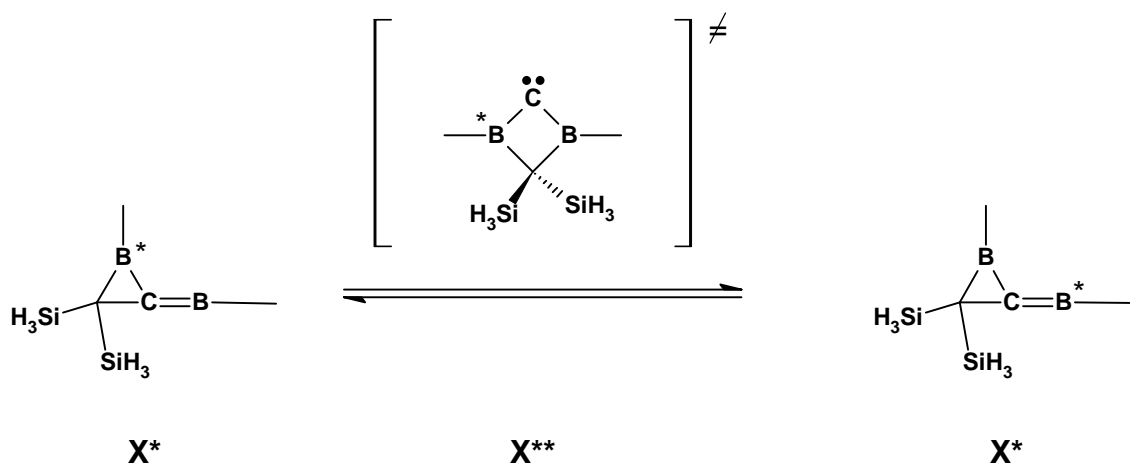


Abbildung A27: Umlagerung von X^* über das Carbenintermediat X^{**} .

In Kenntnis dieser Dynamik könnte man die Boran-diyllborirane X als maskierte cyclische Diborylcarbene X^{**} betrachten.

In späteren Arbeiten berichteten BERNDT *et al.* von der Topomerisierung acyclischer Verbindungen des Typs **XI**.^[48] Auch bei diesen 1,2-Austauschreaktionen wird ein Diborylcarben postuliert. Allerdings wird hier das Carbenintermediat aufgrund von Rechnungen als lineare beziehungsweise planare Spezies beschrieben (Abbildung A28).^[49]

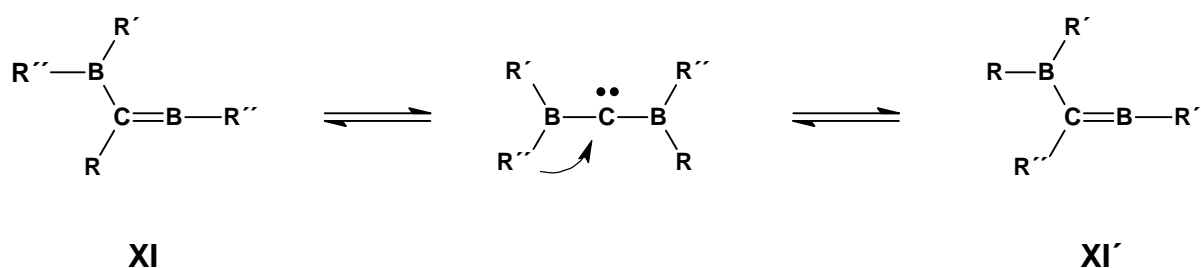


Abbildung A28: 1,2-Austauschreaktion von **XI** über lineare Carbenintermediate.

Keines der oben beschriebenen Borylcarbene wurde bislang in dieser Form isoliert. Sie können aber durch geeignete Abfangreaktionen, wie in Abbildung A29 gezeigt, als gesicherte Intermediate angesehen werden.^[50]

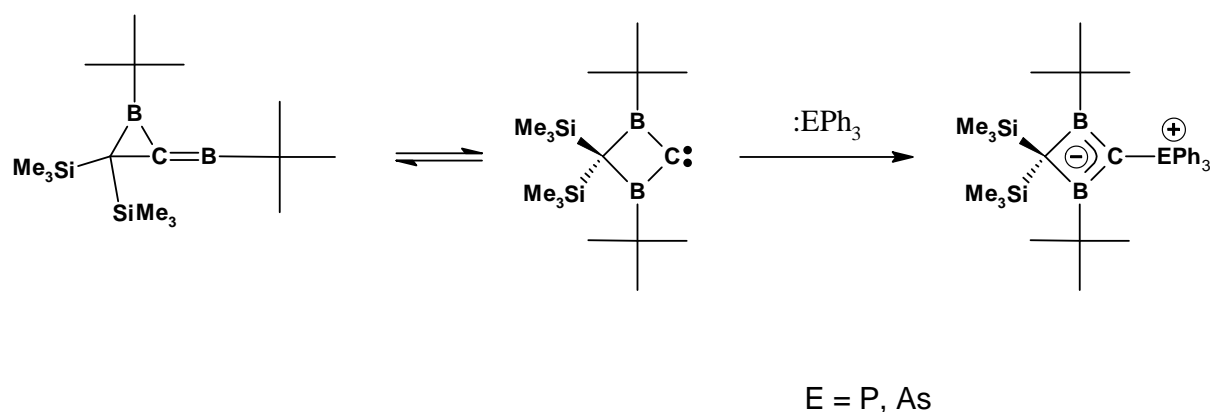


Abbildung A29: Umsetzung von **Xa** mit Triphenylphosphan bzw. -arsan.

Erst Ende 2010 gelang es der Forschergruppe um BACEIREDO ein stabiles einfach boryliertes Carben zu isolieren.^[51] Ein Phosphinoligand, analog zu Bertrands Phosphinosilylcarbenen, stellt hierbei den zweiten Substituenten am Carbenkohlenstoff dar. Wie in Abbildung A30 gezeigt wird das Boryl(phosphino)carben durch Deprotonierung des Methylene phosphonium Derivats XII bei tiefen Temperaturen erhalten.

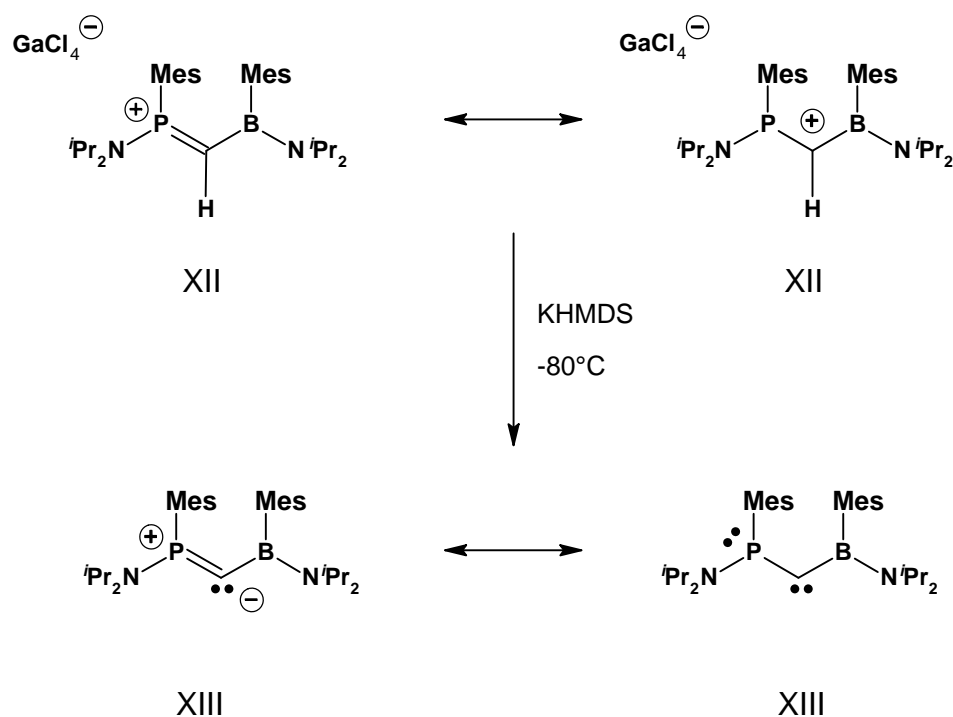


Abbildung A30: Darstellung des Boryl(phosphino)carbena XIII.

Die Geometrie des Boryl(phosphino)carbena XIII mit einem PCB-Winkel von 151.6° ist wie erwartet stark linearisiert und die Bindungslänge zwischen Carbenkohlenstoff und Phosphor weist auf Mehrfachbindungscharakter hin.

B. Aufgabenstellung

Seit ihrer Entdeckung wurden sowohl die Übergangsmetall-Carbenkomplexe als auch N-heterocyclische Carbene intensiv erforscht und ihre Einsatzmöglichkeiten in der organischen Synthese beschrieben.^[18, 38, 42-43]

Es wurde eine Vielzahl von stabilen und metastabilen Carbenen beschrieben, die allerdings stets dem gleichen Substitutionsmuster folgen.^[52] Hierbei sind die benachbarten Atome der Carbenkohlenstoffe in den meisten Fällen Heteroatome mit π -Donor-Eigenschaften oder Kohlenstoffatome selbst. Dies gilt insbesondere für die Arduengo-Carbene.

Es existieren nur wenige Carbene, die in direkter Nachbarschaft π -Akzeptor-Substituenten tragen. Als Ausnahme können die Phosphinosilylcarbene^[7] und Phosphinophosphonio-carbene^[8] von BERTRAND aufgeführt werden, die eine Kombination von Akzeptor- und Donor-Substituenten aufweisen.

Strukturelemente, wie in Abbildung B1 gezeigt, bei denen Carbene und Übergangsmetall-Carbenkomplexe einen oder zwei Borylsubstituenten enthalten sind bislang nicht beschrieben.^[18]

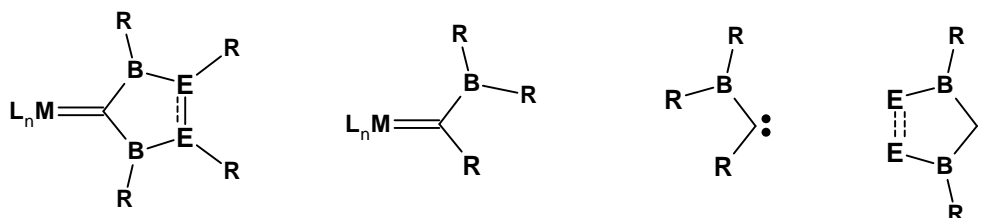


Abbildung B1: Mögliche Strukturelemente von borylierten Carbenen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen mögliche Synthesewege für solche borylierten oder bis-borylierten Carbene beziehungsweise für entsprechende Übergangsmetallcarbenkomplexe erprobt werden.

Von besonderem Interesse sind dabei Verbindungen analog zu den Arduengo-Carbenen, bei denen die Stickstoffatome durch Boratome ersetzt sind (Abbildung B2).



Abbildung B2: Arduengo-Carbene und borylierte Analoga.

Diese cyclischen Carbene sollten ebenfalls ein gerichtetes sp^2 -Hybridorbital aufweisen, das mit Metallen Bindungen eingehen kann. Des Weiteren werden solche Verbindungen inverse Eigenschaften zu den Arduengo-Analoga besitzen. Ein solches System verfügt über ein stark elektrophiles Carben-Kohlenstoffatom. Durch diese Umpolung ist/sind völlig andere Katalyseeigenschaften als bei den NHC-Komplexen zu erwarten.

C. Ergebnisse und Diskussion

1. Synthesestrategien

Wie bei den Übergangsmetall-Carbenkomplexen und den freien Carbenen gibt es eine Vielzahl von denkbaren Methoden, um zu den gewünschten Zielmolekülen zu gelangen. Sie lassen sich in zwei generelle Syntheserouten unterteilen. Bei der einen wird zunächst eine Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindung aufgebaut und diese anschließend durch geeignete Derivatisierungsreaktionen boryliert. Ein allgemeiner Syntheseweg ist in Abbildung C1 dargestellt.

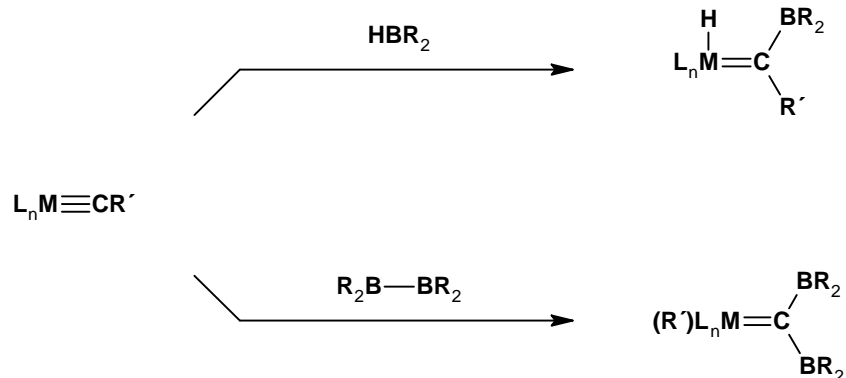


Abbildung C1: Allgemeine Synthesestrategie über Metallkohlenstoff-Mehrfachbindung.

Als mögliche Derivatisierungsreaktionen sind Hydroborierungen sowie Insertionsreaktionen denkbar. Diese werden unter den Punkten 2.-4. vorgestellt und diskutiert.

Bei dem zweiten Synthesetyp wird zunächst eine borylierte Methyleinheit generiert und anschließend in eine Carbeneinheit umgewandelt (Abbildung C2).

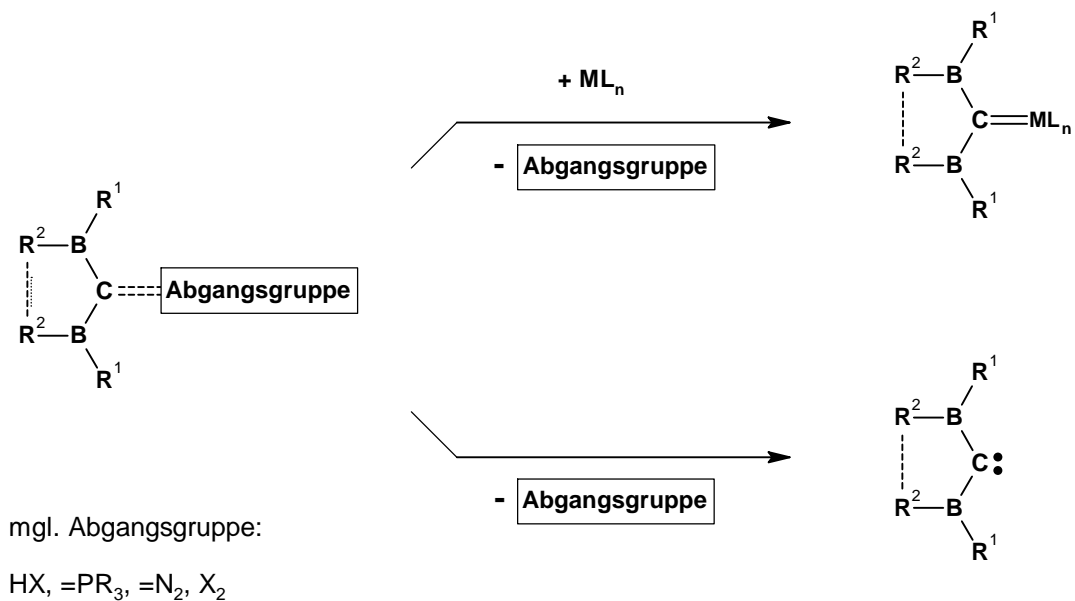


Abbildung C2: Allgemeine Synthesestrategie über „maskierte“ Carbeneinheiten.

Die weiteren Substituenten am diborylierten Kohlenstoffatom sollten hierbei gute Abgangsgruppen sein, oder Lewis-Basen, die das Carben „maskieren“ beziehungsweise stabilisieren, aber dennoch abgespalten werden können. Eine weitere Möglichkeit bietet eine doppelte C,H-Aktivierung durch geeignete Metallkomplexe.

Im Folgenden werden Untersuchungen zu beiden Syntheserouten vorgestellt und deren Ergebnisse diskutiert.

2. Umsetzungen von Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen mit Hydroborierungsreagenzien

In der organischen Chemie ist die Hydroborierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen seit vielen Jahren etabliert. Hierbei werden, wie Abbildung C3 zeigt, beispielsweise substituierte Alkene oder Alkine stereoselektiv hydriert.^[53]

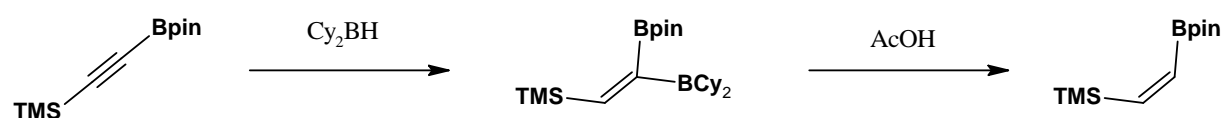


Abbildung C3: Hydroborierungen einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung.

Als Hydroborierungsreagenzien kommen sowohl Diboran, die Addukte wie $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ oder $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$, sowie auch Dialkyl- beziehungsweise Diarylborane zum Einsatz. Die Wahl des Hydroborierungsreagenzes entscheidet meist über die Stereoselektivität. Eine Übersicht über die gängigen Hydroborierungsmittel ist in Abbildung C4 zusammengefasst.

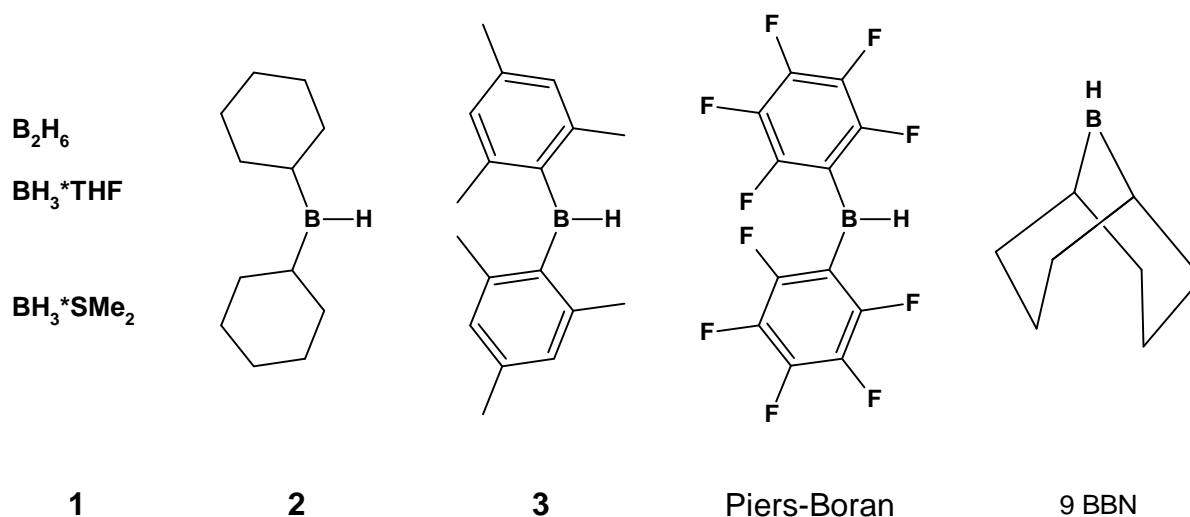


Abbildung C4: Kommerziell erhältliche und häufig verwendete Hydroborierungsreagenzien.

Als Analoga zu den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen werden in diesem Teil der Arbeit Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungssysteme eingesetzt und deren Verhalten gegenüber Hydroborierungsreagenzien untersucht. Die verwendeten Metall-Carbin-beziehungsweise Metall-Carbidkomplexe sind in Abbildung C5 dargestellt.

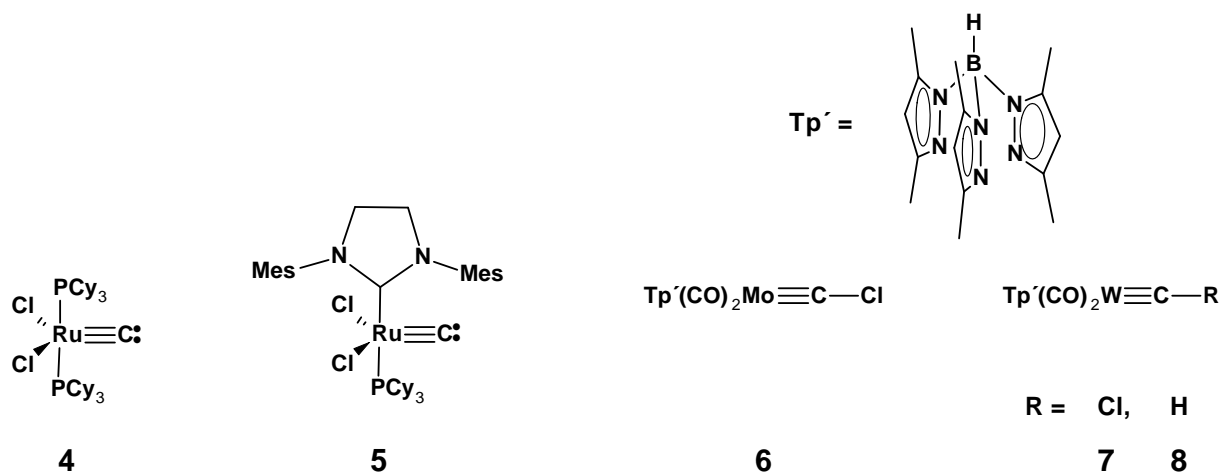


Abbildung C5: Verwendete Metall-Carbin- und Metall-Carbidkomplexe.

2.1 Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung der Rutheniumcarbidkomplexe **4** und **5**, die aus der Reaktion der entsprechenden Grubbs-Katalysatoren und dem Methyl ester der Feistsäure resultieren^[54], und den Boranen **2** und **3** erhält man nach 20 stündigem Rühren bei Raumtemperatur und anschließendem Entfernen des Benzols im Hochvakuum ein hellbraunes Pulver. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei neue Signale bei $\delta = -1$ ppm und 50 ppm detektiert. Im Vergleich mit den Edukten sind diese Signale um 25 ppm zu hohem Feld verschoben. Dagegen weisen die Signale der Phosphoratome keine signifikante Verschiebung auf. Im MALDI-Massenspektrum der Umsetzung von **3** und **5** ist ein Signal bei 995 Masseneinheiten zu erkennen.

Löst man das Pulver in Dichlormethan und überschichtet es mit *n*-Pentan erhält man nach 48 Stunden bei 0°C hellgelbe Kristalle, die nur aus den jeweiligen Edukten **4** und **5** bestehen.

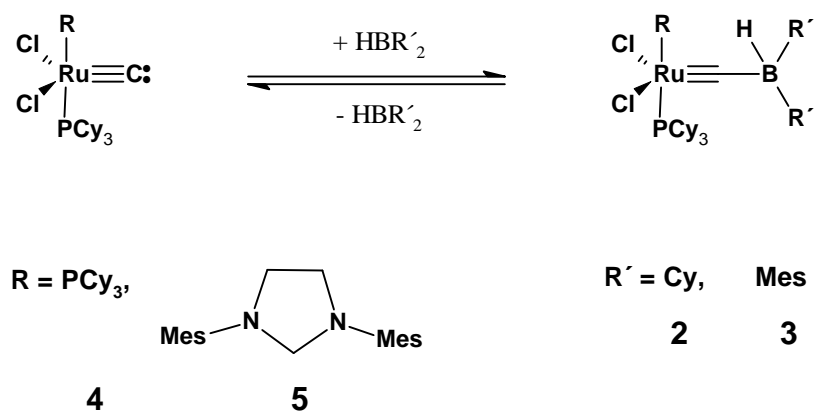


Abbildung C6: Umsetzung der Carbidkomplexe **4** und **5** mit Hydroborierungsreagenzien.

Wie in Abbildung C6 gezeigt, ist es anzunehmen, dass keine Hydroborierung stattfindet, sondern lediglich schwache Addukte gebildet werden. Durch Auskristallisieren der Rutheniumcarbide wird das Reaktionsgleichgewicht gestört und diese Addukte zerfallen wieder.

Eine Änderung der Reaktionsbedingungen durch längere Rührzeiten oder Erhöhen der Reaktionstemperatur führt zu gleichen Ergebnissen oder zur Zersetzung der Reaktionskomponenten. Ebenso führt ein Überschuss an Hydroborierungsreagenz zur Zersetzung.

Bei der analogen Umsetzung des Molybdäncarbinkomplexes **6** mit den Boranen **2** und **3** tritt in *n*-Hexan bei Raumtemperatur ebenfalls keine Reaktion ein. Nach Extraktion mit *n*-Hexan liegen beide Edukte nebeneinander vor (Abbildung C7).

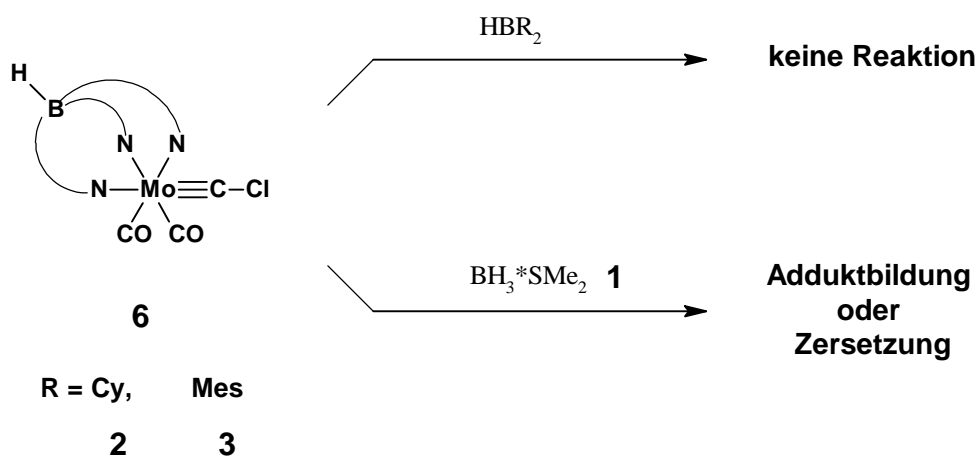


Abbildung C7: Umsetzung des Carbinkomplexes **6** mit Hydroborierungsreagenzien.

Setzt man **6** mit dem Boran-Dimethylsulfid-Addukt **1** um, erhält man nach zweistündigem Rühren in *n*-Hexan bei Raumtemperatur eine orangegelbe Lösung. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein neues Signal bei $\delta = -0.1$ ppm detektiert, was wiederum auf ein schwaches Addukt hindeutet. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum liegt nur noch die Ausgangsverbindung **6** vor. Überschüssiges Boran sowie die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50°C führen zur Zersetzung des Carbinkomplexes.

3. Umsetzungen von Metallcarbinkomplexen mit Halogenboranen

In der Literatur ist eine Vielzahl von Beispielen beschrieben, wie die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu derivatisieren ist.^[55, 56]

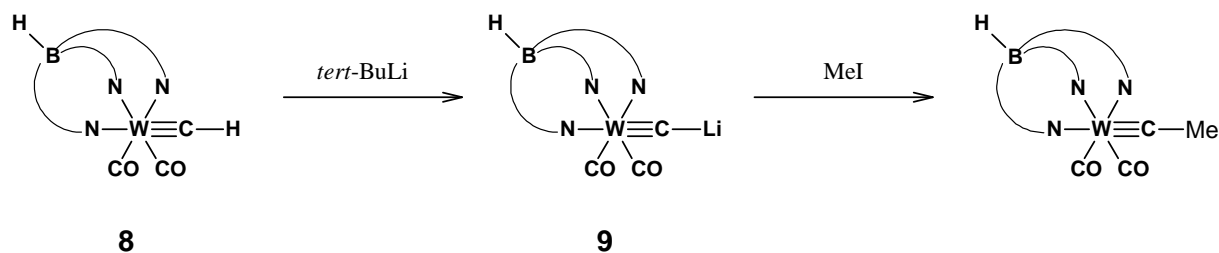


Abbildung C8: Derivatisierung des Carbinkomplexes **8**.

So kann beispielsweise durch Deprotonierung des Metallcarbids **8** und anschließender Umsetzung mit Methyljodid eine Methylgruppe an die Kohlenstoff-Metallbindung elektrophil addiert werden (Abbildung C8).^[57]

Solche Reaktionen bieten die Möglichkeit einen Borylliganden an das Kohlenstoffatom der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu addieren.

3.1 Präparative Ergebnisse

Der einfache Zugang zu den Halogencarbinkomplexen **6** und **7**^[58] legt nahe, diese direkt zu metallieren. Dies ist generell mit Lithiumalkylen oder mit elementarem Alkalimetall denkbar. Bei der Umsetzung von **7** mit drei Äquivalenten *n*-Butyllithium bei -78°C in THF erhält man nach etwa 30 Minuten eine tieforangefarbene Lösung. Gibt man dann ebenfalls drei Äquivalente Bis(dimethylamino)bromboran **10** zu und rührt weitere 2 Stunden bei gleicher Temperatur so nimmt die Reaktionslösung wieder eine hellgelbe Farbe an. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung detektiert man wie erwartet neben dem Signal bei $\delta = -9$ ppm für den borhaltigen Liganden des Komplexes zwei weitere Signale bei $\delta = 27.8$ und 34.5 ppm für das Edukt **10** und das *n*-Butyl-bis(dimethylamino)boran, sowie ein Signal bei

$\delta = 25.3$ ppm das einem alkinylsubstituierten Boran zugeordnet werden kann. Ebenso treten zwei Signale bei $\delta = 46.0$ und -17.2 ppm auf. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum bleiben lediglich die Signale bei $\delta = 25$ und -9 ppm zurück. Kristallisiert man den Rückstand aus *n*-Pentan fraktioniert, verschwindet nach der Trocknung des Feststoffes auch das Borsignal bei $\delta = 25$ ppm und es kann nur noch das Edukt detektiert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird kein Signal für ein eventuell entstandenes Methylen-Wasserstoff-Atom angezeigt, was darauf hinweist, dass kein Halogenmetallaustausch stattgefunden hat. Es ist davon auszugehen, dass mit Butyllithium keine direkte Metallierung von **7** und somit die Einführung des Borylsubstituenten möglich ist (Abbildung C9).

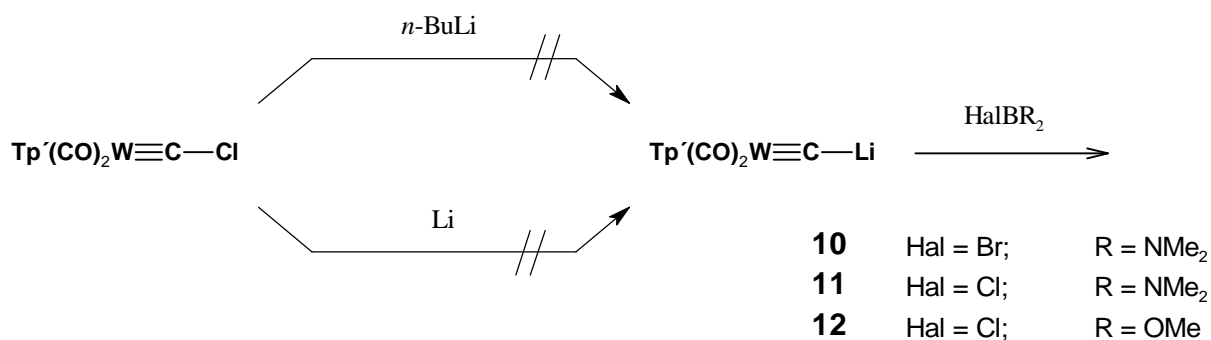


Abbildung C9: Metallierungsversuche des Carbinkomplexes **7**.

Ebenso führt die Umsetzung von **7** mit elementarem Lithium und den Halogenboranen **11** und **12** in THF auch nach mehrtägigem Rühren nicht zum borylsubstituierten Carbinkomplex. Es werden lediglich Spuren von den entsprechenden Diboranen erhalten. Somit ist auch hier davon auszugehen, dass eine direkte Metallierung unter diesen Bedingungen nicht möglich ist.

Die Metallierung des Carbinkomplexes **8** mit Lithiumdiisopropylamid, *tert*-Butyllithium sowie *n*-Butyllithium ist von TEMPLETON beschrieben.^[57]

Setzt man eine THF-Lösung von **8** mit überschüssigem *n*-Butyllithium oder einer äquivalenten Menge *tert*-Butyllithium bei -78°C um, erhält man nach 30 Minuten eine tieforange Lösung. Nach der Zugabe einer äquivalenten Menge des Halogenborans **12** färbt sich die Lösung grünbraun, mit dem Halogenboran **11** dagegen tiefrot. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt,

der Rückstand zur Befreiung von Salzen mit *n*-Hexan extrahiert und wieder vom Lösungsmittel befreit. Nach der Trocknung im Hochvakuum verbleibt so ein grünelber Rückstand.

In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Rückstände detektiert man neben dem Signal bei $\delta = -9$ ppm für den borhaltigen Liganden drei weitere Signale in den Bereichen zwischen $\delta = 18$ und 21 , $\delta = 30$ und 33 und $\delta = 52-55$ ppm. Im Protonenspektrum erkennt man neben zahlreichen Signalen zwischen $\delta = 0.5$ und 7.5 ppm eine Resonanz bei $\delta = 8.22$ ppm für das Carbinproton am Edukt **8**.

Die Auftrennung der Produktgemische über fraktionierte Kristallisation oder Säulenchromatographie führt in beiden Fällen stets zu Zersetzung.

Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse legen nahe, dass eine Reaktion zwischen dem Carbinkomplex und den Boranen stattgefunden hat. Die entstandenen Produkte beziehungsweise Produktgemische lassen sich allerdings nicht unzersetzt auftrennen.

Ein eventuell gebildeter borylierter Carbinkomplex kann auf diese Weise nicht nachgewiesen werden.

4. Umsetzungen von Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen mit Diboranen(4)

Diborane(4) besitzen die Eigenschaft an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen zu addieren. So reagiert beispielsweise Tetrachlordiboran(4) unter *cis*-Addition an C,C-Dreifachbindungen (Abbildung C10).^[59, 60]



Abbildung C10: *cis*-Addition von Tetrachlordiboran(4).

Durch den schlechten Zugang zum Tetrachlordiboran(4) und der erschwerten Handhabung ist diese Synthesevariante allerdings nicht praktikabel. Eine Weiterentwicklung dieser Methode bietet die platinkatalysierte Addition von Estern der Diborane(4) an Kohlenstoff-Mehrfachbindungen.^[61, 62] Wie in Abbildung C11 gezeigt kann so Bis(catecholato)diboran(4) an Dreifachbindungen addiert werden.^[63]

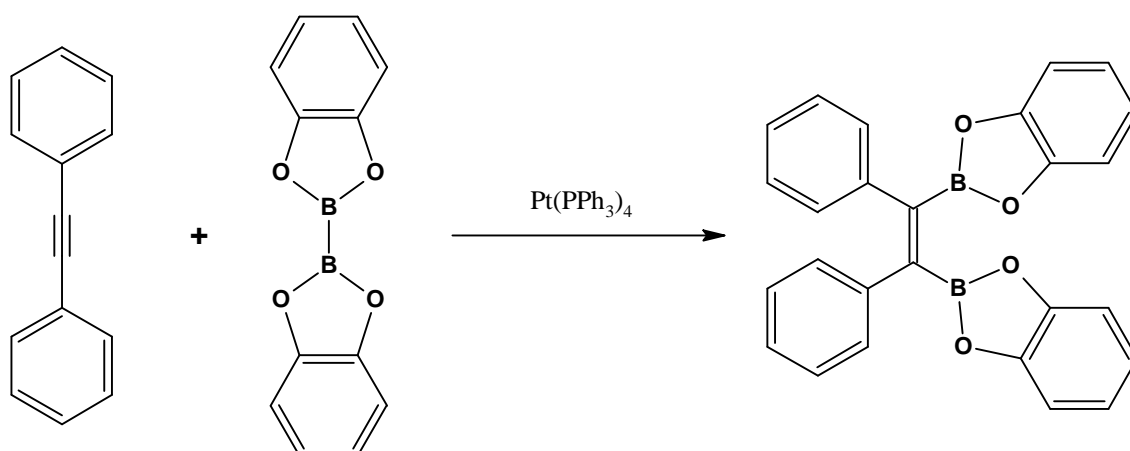


Abbildung C11: Platinkatalysierte Addition von Biscatecholodiboran(4).

Ebenso sind Insertionen von Alkine, Isocyanide oder CO in die Bor-Bor-Bindungen von gespannten System beschrieben worden.^[64, 65] Exemplarisch ist in Abbildung C12 die Reaktion eines Trialkylazadiboriridins mit *o*-Xylylisocyanid dargestellt.^[66]

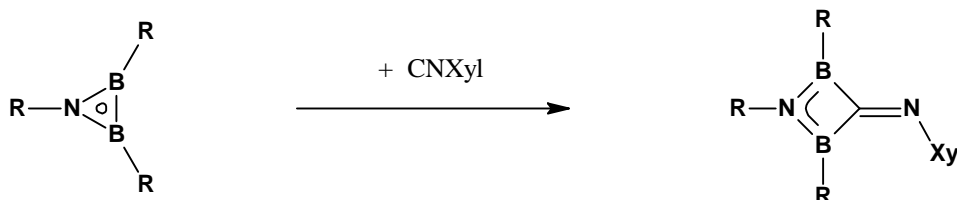


Abbildung C12: Reaktion von Trialkylazadiboriridin mit einem *o*-Xylylisocyanid.

Diese Reaktionstypen bieten grundsätzlich die Möglichkeit der Derivatisierung einer Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung. Die Versuche und Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben und diskutiert.

4.1 Präparative Ergebnisse

Wie in Abbildung C 13 dargestellt, ist prinzipiell eine 1,1- oder eine 1,2-Addition der Diborane an den Mehrfachbindungssystemen denkbar. Als Vertreter für die gespannten Systeme wird das 1,2-Bis-(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]-ferrocenophan **13** verwendet. Das Bis-(pinacolato)-diboran(4) **14** und das 1,2-Di-chloro-1,2-di-*tert*-butyldiboran(4) **15** stellen die anderen beiden Diborane dar. Alle drei Diborane haben die Eigenschaft mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen Reaktionen einzugehen.^[62, 67-68]

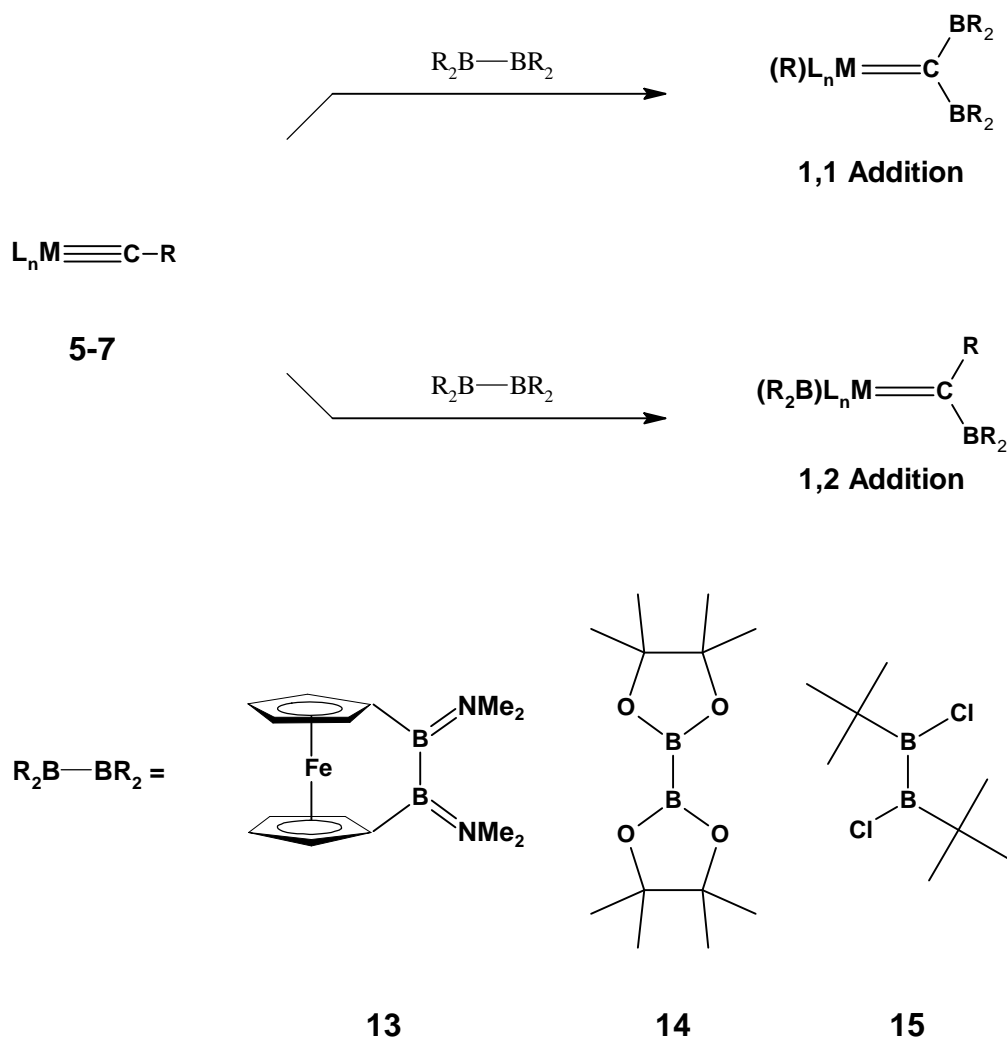


Abbildung C13: Mögliche Additionen von Diboranen.

Setzt man die Komplexe **5-7** mit der äquivalenten Menge des Ferrocenophans **13** in Benzol-Dichlormethanmischungen bei Raumtemperatur um, erhält man nach 24stündigem Rühren rostbraune Lösungen. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowie in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden nur die Signale der Edukte detektiert. Eine Änderung der Reaktionsbedingungen durch längere Rührzeiten oder Erhöhen der Reaktionstemperatur auf 60-90°C führt zu gleichen Ergebnissen oder zu der Zersetzung der Reaktionskomponenten.

Möglicherweise verhindert die sterische Abschirmung der Carbin- beziehungsweise Carbidkohlenstoffatome die Reaktion mit der Bor-Bor-Bindung des Ferrocenophans.

Gleiche Ergebnisse erhält man bei der Umsetzung des Bis(pinacolato)diborans(4) **14** mit den Komplexen **5-7**. In *n*-Hexan- oder DMF-Lösungen der Reaktanden mit und ohne

Tetrakis(triphenylphosphin)platin als Katalysator werden nach zwölf Stunden Reaktionszeit nur die Edukte detektiert, welche sich nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit *n*-Pentan wieder voneinander trennen lassen.

Ebenso führt die Umsetzung des 1,2-Di-chloro-1,2-di-*tert*-butyldiboran(4) **15** mit den Carbinen **6** und **7** nicht zu den gewünschten Zielmolekülen. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur erfolgt keine Reaktion. Ein Erwärmen des Reaktionsgemisches führt lediglich zur Zersetzung des Diborans **15**.

Es ist davon auszugehen, dass es bei den gewählten Reaktionspartnern und Reaktionsbedingungen nicht möglich ist, die Reaktionen, die die Diborane mit Kohlenstoff-Mehrfachbindungen eingehen, auf Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen zu übertragen. Möglicherweise verhindert die sterische Abschirmung der Metall-Kohlenstoffbindung beziehungsweise der Bor-Bor-Bindung einen Angriff des Diborans am Kohlenstoffatom.

5. Umsetzungen vom Boran-diylboriran 16 mit Metallkomplexen

Wie bereits in Teil A beschrieben kann man die Verbindungsklasse der Boran-diylborirane **X**, nachfolgend als **16** diskutiert, als maskierte cyclische Diborylcarbene betrachten (Abbildung A27).

Es ist daher naheliegend, wie in Abbildung C14 gezeigt, diese mit geeigneten Metallkomplexen abzufangen.

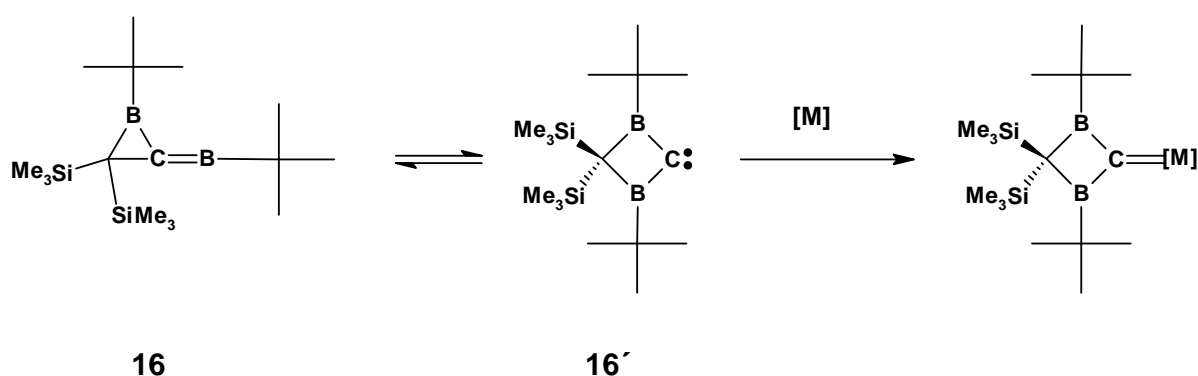


Abbildung C14: Abfangreaktion des maskierten Boran-diylborirans **16**.

Als Metallkomplexe werden Bis(cyclooctadien)nickel **17**, Bis(cyclooctadien)platin **18**, Di- μ -chloro-bis(1,5-cyclooctadien)diiridium **19**, Tetrakis(triphenylphosphin)platin **20** und Dichlor-tris(triphenylphosphin)ruthenium **21** ausgewählt (Abbildung C15).

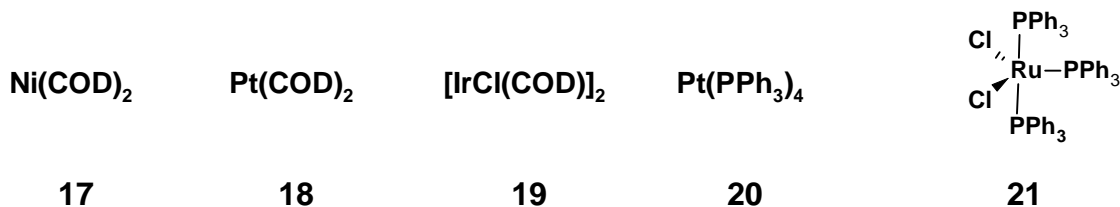


Abbildung C15: Verwendete Metallkomplexe.

5.1 Präparative Ergebnisse

Versetzt man eine Lösung von Bis(cyclooctadien)nickel **17** in Toluol mit zwei Äquivalenten des Borirans **16** so färbt sich das Reaktionsgemisch augenblicklich dunkelbraun. Nach zweistündigem Rühren bildet sich ein schwarzer Niederschlag und es scheidet sich ein Metallspiegel am Kolbenrand ab. Führt man die Umsetzung bei tiefen Temperaturen durch, so wird der gleiche Reaktionsverlauf beobachtet.

Ebenso bilden sich, bei der Umsetzung von Bis(cyclooctadien)platin **18** mit **16** in Benzol, dunkelbraune Lösungen. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden neben dem Signal bei 32.5 ppm für das Edukt drei weitere Signale bei 55.1, 60.7 und 76.0 ppm detektiert, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können. Sämtliche Aufarbeitungsversuche führen stets zur Zersetzung der Reaktionskomponenten.

Bringt man Di- μ -chloro-bis(1,5-cyclooctadien)diiridium **19** mit **16** in Benzol zur Reaktion, erhält man ebenfalls eine rotbraune Lösung, die im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 32.5$ ppm für das Edukt und drei weitere Signale bei $\delta = 44.6$, 54.5 und 63.1 ppm aufweist. Das Signal bei $\delta = 44.6$ ppm deutet auf eine Umlagerung von **16** zum entsprechenden Diboret **23** hin, wie es in Abbildung C16 phosphinvermittelt dargestellt ist.

Möglicherweise fungiert hier ein Metallkomplexfragment als Carbenfänger, von dem das Signal bei $\delta = 54.5$ ppm im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum herrührt. Ebenfalls ist eine Reaktion des intermediären Carbens mit einer der Doppelbindungen des Cyclooctadiens denkbar. Diese Annahme wird durch die Umsetzung von 1,5-Cyclooctadien mit **16** bestätigt, bei der im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 61$ ppm und 76 ppm beobachtet werden. Auch hier führen sämtliche Aufarbeitungsversuche stets zur Zersetzung der Reaktionskomponenten, was einer genauen Aufklärung der Reaktion entgegensteht.

Bei der stöchiometrischen Umsetzung der phosphinhaltigen Komplexe **20** und **21** mit **16** in Dichlormethan bei Raumtemperatur zeigt das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben Zersetzungsprodukten, das Eduktsignal und zwei neue Signale bei $\delta = 59$ ppm und 45 ppm. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren finden sich Signale der metallgebundenen Phosphoratome sowie für freies Triphenylphosphin und ein Signal bei $\delta = 4.9$ ppm.

Aufgrund dieser Befunde ist davon auszugehen, dass keine Reaktion im Sinne von Abbildung C14 stattgefunden hat. Die NMR-Signale der Heteroatome weisen darauf hin, dass das Boriran **16'** nicht mit den Metallkomplexfragmenten, sondern, wie in Abbildung C16 dargestellt, mit freiem Triphenylphosphin reagiert.

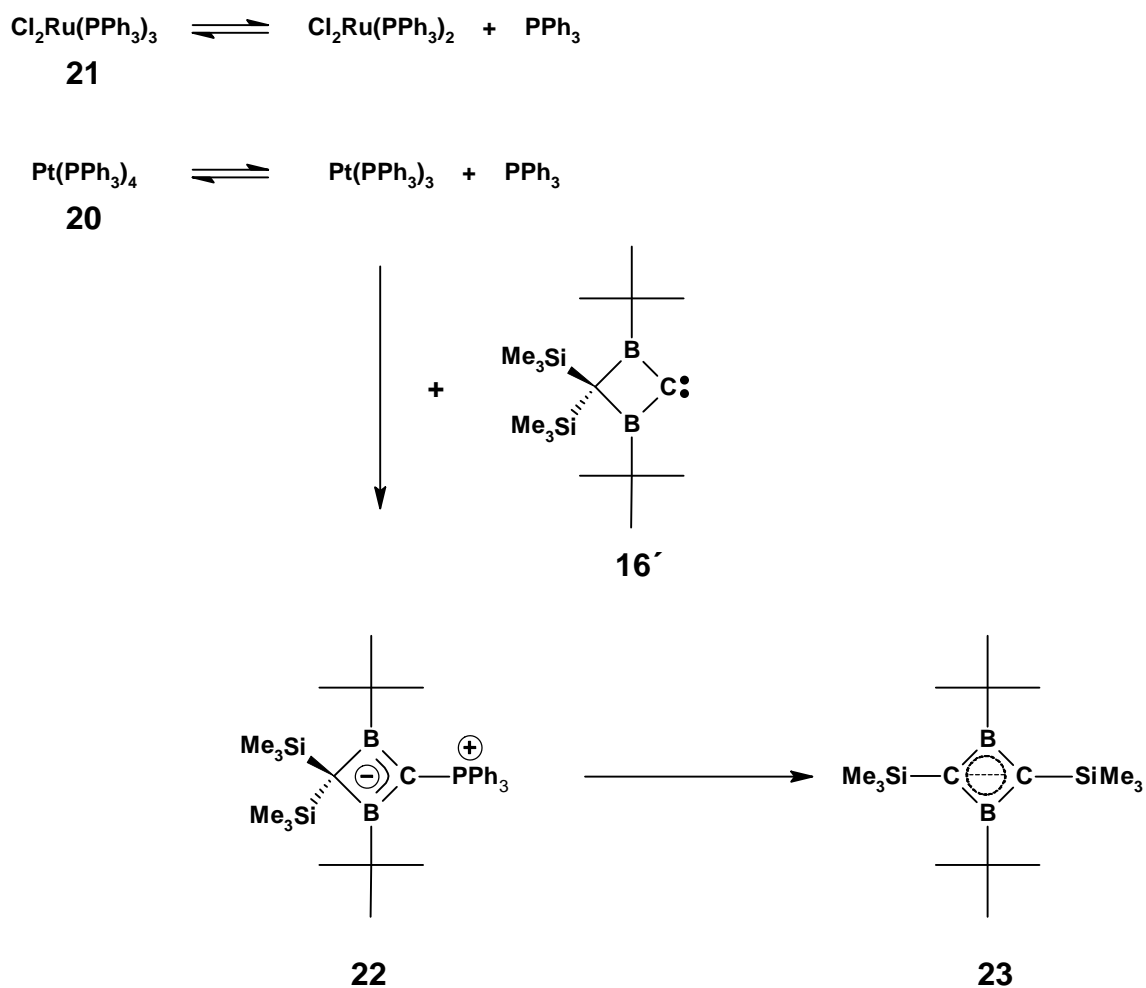


Abbildung C16: Reaktionen des Borirans **16** mit den Metallkomplexen **21** und **22**.

Wie in der Literatur beschrieben stehen die Metallkomplexe **20** und **21** in Lösung im Gleichgewicht mit freiem Triphenylphosphin und dem entsprechenden Komplexfragment.^[69, 70] Das freie Phosphin wird zunächst von **16** abgefangen. Das entstehende Ylid **22** führt zu einem Borsignal bei $\delta = 59$ ppm. Dieses lagert sich dann unter Spaltung der P,C-Bindung zum 1,3-Dihydro-1,3-diboret **23** mit einem Borsignal bei $\delta = 45$ ppm um. Durch die Umlagerung zum Diboret ist die gewünschte Reaktion mit dem Komplexfragment nicht mehr

möglich. Ein solches Ergebnis hat auch BERNDT *et al.* für eine direkte Umsetzung von **16** mit Triphenylphosphin beschrieben.^[50]

Aufgrund dieser Beobachtungen ist davon auszugehen, dass es mit den gewählten Reaktionspartnern und Reaktionsbedingungen nicht möglich ist, das intermediär gebildete Diborylcarben abzufangen und zu stabilisieren.

6. Versuche zur Darstellung borylierter Phosphorylide

Phosphorylide können entweder als 1,2-Dipole oder als Carben/Phosphinaddukte aufgefasst werden.^[71] Spaltet man die Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung eines Ylids homolytisch so erhält man formal ein tertiäres Phosphin und ein Carben (Abbildung C17). Es ist allerdings festzuhalten, dass eine solche Spaltung nur in der Koordinationssphäre von Metallen experimentell belegt ist.^[72]

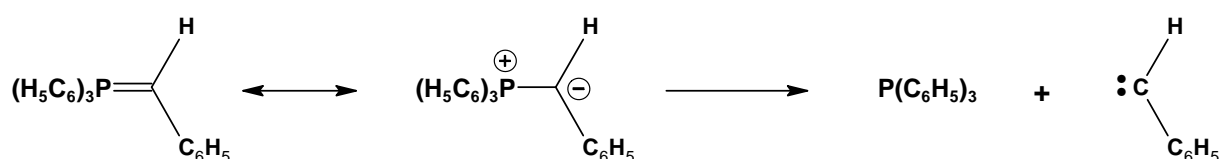


Abbildung C17: Formale Spaltung eines Ylids.

Bei der Wittig-Reaktion wird im einfachsten Fall eine CH_2 -Einheit vom Ylid auf eine Carbonylverbindung übertragen und ein Olefin neben Triphenylphosphinoxid gebildet.^[73] Andererseits kann ein tertiäres Phosphin als Carbenfänger angesehen werden, indem es mit freien Carbenen, in Umkehrung der Gleichung Abbildung C17, zum entsprechenden Ylid reagiert (Abbildung C18).^[74]



Abbildung C18: Phosphin als Carbenfänger.

Somit könnte man formal die Phosphorylide als maskierte Carbene bezeichnen. Gelingt es nun einen oder zwei Borylsubstituenten an das Kohlenstoffatom zu binden, würde ein

maskiertes boryliertes Carben entstehen, welches dann mit geeigneten Reagenzien gespalten werden könnte.

6.1 Umsetzungen von stannylierten Yliden mit Borhalogeniden

Eine direkte Einführung eines Borylsubstituenten an ein Ylid mittels eines Halogenborans ist zwar möglich, bedingt aber einen mehrstufigen Prozess, der von etlichen Nebenreaktionen begleitet wird.^[75, 76] Des Weiteren entziehen sich die dabei entstehenden Ylide in der Regel einer weiteren Derivatisierung am Boratom. Daher muss die Einführung eines Borylsubstituenten über einen Umweg erfolgen. Hierfür bieten sich silylierte und stannylierte Phosphorylide an. Es ist literaturbekannt, dass sich sowohl Silyl-, als auch Stannylgruppen bequem gegen Borylsubstituenten austauschen lassen.^[77-80]

6.1.1 Präparative Ergebnisse

Setzt man, wie in Abbildung C19 dargestellt, eine Lösung des Ylid **24** in *n*-Hexan bei -40°C mit BCl₃ oder BBr₃ um, so entsteht bereits beim Zutropfen der Borhalogenid - Lösungen ein farbloser Niederschlag und die zuvor gelbe Lösung entfärbt sich. In den Heterokern-NMR-Spektren der Reaktionslösungen werden weder Signale für die Boratome noch für die Phosphor- und Zinnatome registriert. Der farblose Niederschlag ist stark hygroskopisch und in gängigen Lösemitteln unlöslich. Es ist davon auszugehen, dass das Ylid mit den Borhalogeniden schwerlösliche Lewis-Säure-Base-Addukte bildet. Ebenso ist eine Zersetzung des Ylids durch freien Halogenwasserstoff, der in den Borhalogeniden stets enthalten ist, denkbar.

Reaktionsgemische wird daher verzichtet. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Methylierung der Borhalogenide stark bevorzugt ist und somit auf diesem Weg die Übertragung des Ylidrestes vom Zinn auf ein Boratom nicht durchgeführt werden kann.

Setzt man **27** und **24** in *n*-Hexan um, so erfolgt auch nach mehrtägigem Rühren bei 50°C kein Bor-Zinnaustausch. Die Edukte liegen nebeneinander vor. Es ist davon auszugehen, dass durch die Diisopropylamminosubstituenten die Lewis-Acidität des Bors so weit abgeschwächt wird und damit ein Austausch nicht mehr stattfinden kann. Des Weiteren werden die Boratome durch diese Substituenten sterisch stark abgeschirmt, was ebenfalls eine Reaktion verhindert.

Es ist somit festzuhalten, dass es aufgrund der hohen, beziehungsweise geringen Reaktivität der gewählten Reaktionspartner nicht gelingt, einen oder zwei Borylsubstituenten an ein stannyliertes Ylid zu binden.

7. Versuche zur Darstellung von borylierten Diazoalkanen

Diazoalkane können ähnlich wie Phosphorylide als „maskierte“ Carbene angesehen werden. Diazomethan ist die einfachste aliphatische Diazoverbindung und lässt sich mittels der in Abbildung C20 gezeigten Grenzstrukturen beschreiben. Die linke Struktur betont dabei den ylidische Charakter.

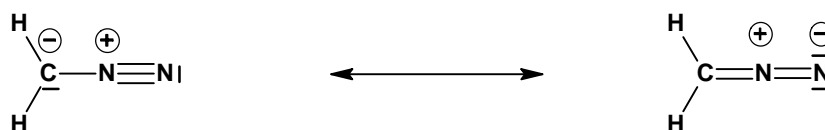


Abbildung C20: Mesomere Grenzstrukturen von Diazomethan.

Durch die im Molekül bereits vorgebildete Distickstoffeinheit eignen sich die Diazoalkane als Alkylierungsmittel für Verbindungen, die über ein genügend acides H-Atom verfügen. Dazu zählen Carbonsäuren, Phenole und Enole.^[81]

Im Einklang mit der Vorstellung, dass es sich hierbei um von N_2 „stabilisierte Carbene“ handelt wird in der Koordinationssphäre von bestimmten Metallkomplexen das N_2 -Molekül abgespalten, was zu den entsprechenden Metall-Carbenkomplexen führt. Auf diese Weise synthetisierten GRUBBS *et al.* die nach ihm benannten Katalysatoren der ersten Generation (Abbildung C21).^[40a]

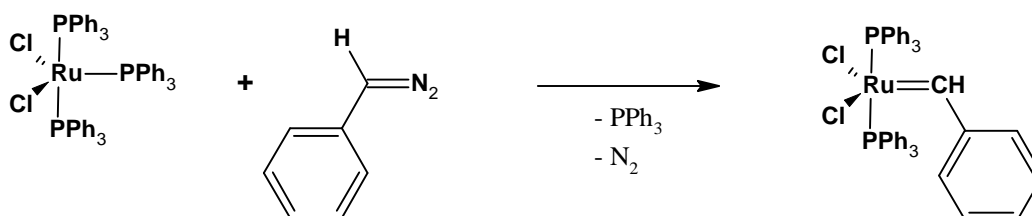


Abbildung C21: Synthese eines Grubbs-Katalysators *via* Phenyldiazomethan.

Derivatisierungsreaktionen, wie die Metallierung mit Lithiumalkylen, sowie die anschließende Ummetallierung sind bereits seit vielen Jahrzehnten bekannt.^[82, 83] Ebenso sind bereits seit Anfang der 1970iger Jahre borylsubstituierte Diazoalkane beschrieben.^[84] Diese Thematik wurde von BERTRAND 20 Jahre später wieder aufgegriffen. Durch Lithium/Boraustausch wurden von ihm monoborylierte Diazomethanverbindungen hergestellt. Ein weiterer Austausch führt jedoch nicht zu den zweifach borylierten Diazoverbindungen, sondern zu den entsprechenden Borylnitrilimininen (Abbildung C22).^[85]

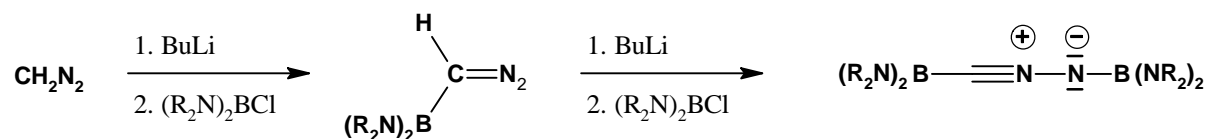


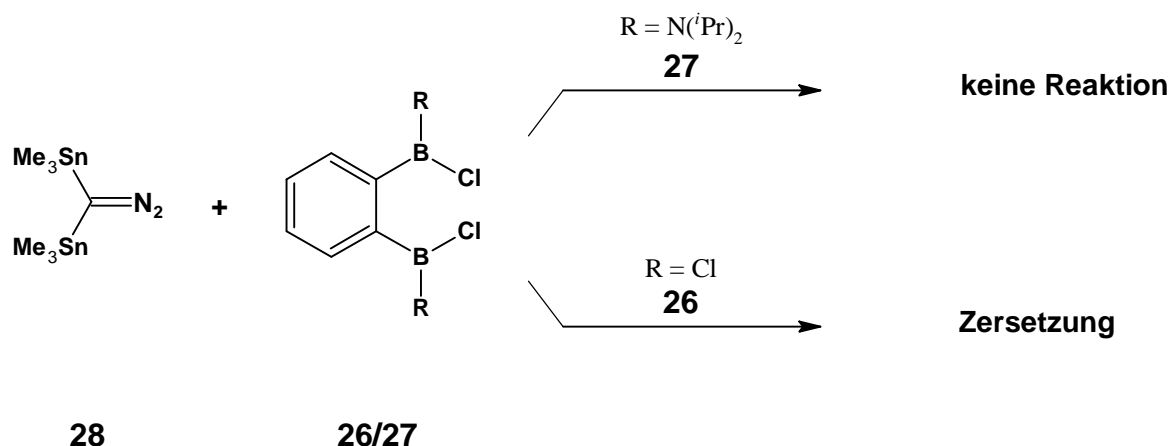
Abbildung C22: Darstellung von Borylnitrilimininen.

7.1 Umsetzung von stannyliertem Diazomethan 28 mit den Borhalogeniden 26 und 27

Wie Bertrands Ergebnisse zeigen ist es notwendig einen geminal bisborylierten Precursor zu verwenden, damit Reaktionen, wie in Abbildung C22 gezeigt, die zu Borylnitrilimininen führen, vermieden werden. Die Borhalogenide **26** und **27** bieten dafür ideale Voraussetzungen. Um Lithiumalkyle, die ebenfalls mit den Borhalogeniden Reaktionen eingehen, in der Reaktionsfolge zu vermeiden, wird wie bei den Phosphoryliden der Umweg über den Bor-Zinnaustausch gewählt.

7.1.1 Präparative Ergebnisse

Setzt man das distannylierte Diazomethan **28** in *n*-Pentan mit **27** im Intervall von -78°C bis Raumtemperatur um, so kann auch nach mehrtägigem Rühren kein Bor-Zinn-Austausch nachgewiesen werden (Abbildung C23). In den Heterokernspektren werden neben Zersetzungsprodukten nur die Edukte detektiert. Analog zu der Reaktion von **27** mit dem stannylierten Ylid **24** wird auch hier keine Methylgruppenübertragung beobachtet.

Abbildung C23: Umsetzung von **28** mit **26** und **27**.

Behandelt man anstelle von **27** die Bis(dichlorboryl)spezies **26** bei -78°C in *n*-Pentan unter Lichtausschluss mit **28**, so setzt bereits bei Temperaturen von ca. -40°C eine heftige teils explosive Reaktion unter Zersetzung der Reaktionskomponenten ein. Eine ebenso heftige Reaktion setzt beim Entfernen des Lösemittels bei -78°C im Vakuum ein. Es bilden sich undefinierte Polymere.

Ähnlich der Reaktionen der stannylierten Ylide mit **26** und **27** kann auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass die Lewis-Acidität von **26** zu groß ist und somit die Zersetzung des Diazomethans begünstigt. Hingegen ist **27** für einen Bor-Zinn-Austausch sterisch zu stark abgeschirmt und zu wenig lewis-acide. Auch ist hier zu berücksichtigen, dass Diazoalkane säureempfindlich (das gilt auch für Lewissäuren) sind.

7.2 Umsetzung von Trimethylsilyl-Diazomethan **29** mit **26** und **27**

Eine weitere Möglichkeit zur Borylierung von Diazomethan bietet der Ersatz von **28** durch Trimethylsilyldiazomethan **29**. Dabei muss zunächst das Diazomethan metalliert und anschließend mit der Borkomponente umgesetzt werden (Abbildung C24).

7.2.1 Präparative Ergebnisse

Deprotoniert man zunächst, wie in Abbildung C24 gezeigt, eine 1.7 M Lösung von **29** in *n*-Hexan mit der entsprechenden Menge *n*-Butyllithium bei -78°C und gibt dann die jeweils entsprechenden Borane **26** und **27** zu, so erhält man die gleichen Ergebnisse wie bei den Umsetzungen mit **28**.

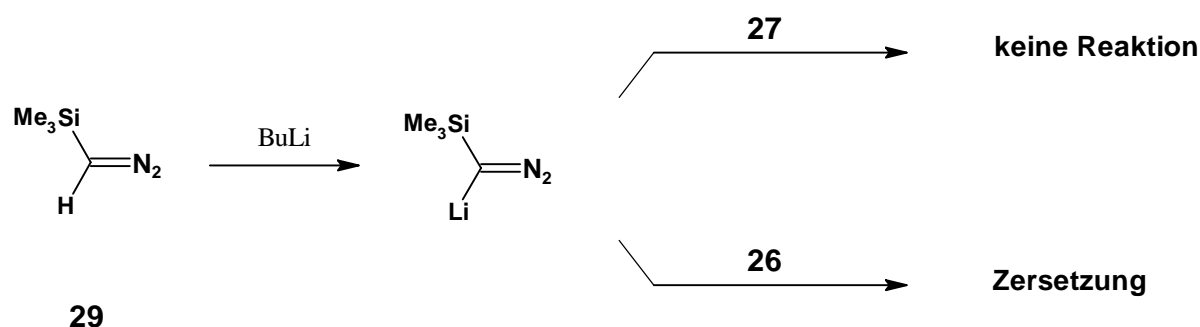


Abbildung C24: Umsetzung von **29** mit **26** und **27**.

Auch diese Beobachtungen stehen mit den oben beschriebenen Erklärungen im Einklang. Aufgrund der teilweise brisanten Reaktionsverläufe wird auf weitere Untersuchungen verzichtet.

7.3 Umsetzung des borolsubstituierten Diazomethans **30** mit Metallkomplexen

Durch die Tatsache, dass es nicht möglich ist auf die oben beschriebene Weise bisborylierte Diazomethanderivate darzustellen wird im Weiteren versucht ein bereits monoboryliertes Diazomethan an ein Metallkomplexfragment zu binden, um anschließend in einem weiteren Reaktionsschritt den zweiten Borylliganden einzuführen. Generell können alle bereits beschriebenen monoborylierten Diazomethane hierfür verwendet werden. Eine besondere Stellung wegen seiner Stabilität nimmt hier allerdings das von WEBER *et al.* dargestellte Diazaborol **30** ein (Abbildung C25).^[86] Wenn es gelingt, das durch Abspaltung von N₂ entstehende Carben an einem Metall zu stabilisieren, so könnte in einem zweiten Schritt die Trimethylsilylgruppe durch einen weiteren Borylliganden ausgetauscht werden.

7.3.1 Präparative Ergebnisse

Löst man äquivalente Mengen von **30** und den jeweiligen Metallkomplexen **21** und **31** in Chloroform so detektiert man in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren selbst nach mehrstündigem Erhitzen zum Rückfluss ausschließlich das Eduktsignal bei $\delta = 21$ ppm. Die erwartete Gasentwicklung wird nicht beobachtet (Abbildung C25). Entfernt man das Lösemittel und erhitzt das zurückbleibende Gemisch im Vakuum für kurze Zeit auf über 120°C tritt Zersetzung ein.

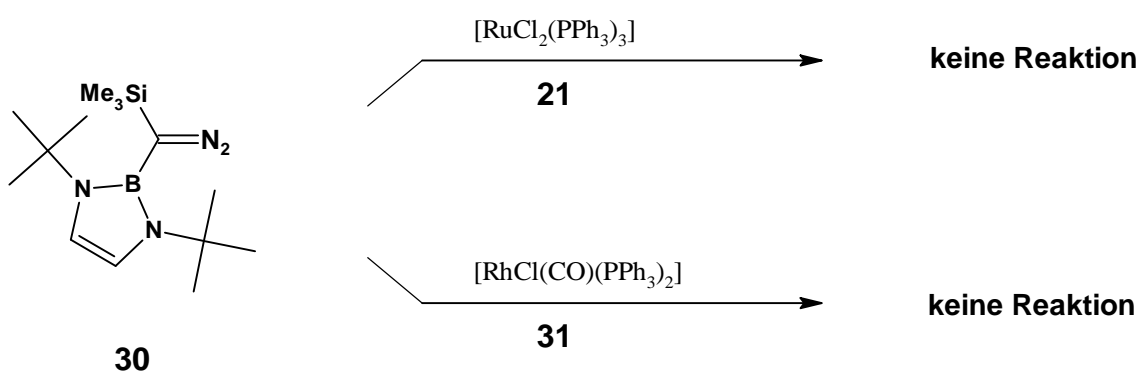


Abbildung C25: Umsetzung von **30** mit Metallkomplexen **21** und **31**.

Die Darstellung eines gemischtsubstituierten Metallcarbenkomplexes gelingt auf diesem Wege nicht.

Im Einklang mit Bertrands Befunden scheint die Einführung eines Borylsubstituenten am Diazomethan eine Stabilisierung der C-N-Bindung zur Folge zu haben.^[85] Dies erklärt die hohe thermische und photochemische Stabilität von **30** und möglicherweise auch warum im Falle der oben beschriebenen Versuche keine Reaktion zu den entsprechenden Metallcarbenkomplexen eingetreten ist.

8. 1,2-Diaza-3,5-diborolidine als mögliche Carbenquellen

Bereits 2005 berichteten RÖSSLER *et al.* über die Verbindungsklasse der 1,2-Diaza-3,5-diborolidine.^[87] Diese Heterocyclen stellen Analoge zum Cyclopentadien dar und enthalten lediglich ein Kohlenstoffatom im Ring.

Wie in Abbildung C26 gezeigt, synthetisierte Rössler solche Heterocyclen durch die Umsetzung von 1,1-Bis-(methylchlorboryl)ethan mit Hydrazinen-Derivaten.

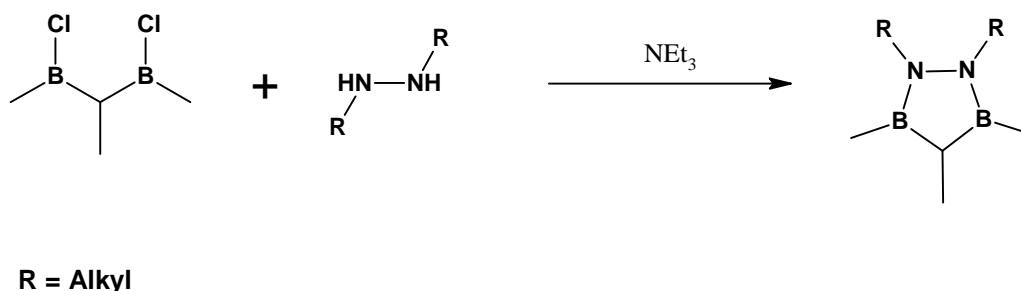


Abbildung C26: Synthese von 1,2-Diaza-3,5-diborolidinen.

Die Tatsache, dass in 1,2-Diaza-3,5-diborolidinen bereits ein zweifach boryliertes Kohlenstoffatom vorhanden ist, macht diese als potentielle Ausgangsverbindungen für die Synthese von borylierten Carbenen interessant. Allerdings eignen sich die bereits bekannten Diborolidine aufgrund ihres Methylsubstituenten am Kohlenstoffatom nicht zur weiteren Derivatisierung zu einem Carben. Somit gilt es zunächst Diborolidine mit einer CH₂-Einheit darzustellen, welche dann weiter umgesetzt werden können.

8.1 Darstellung der borylierten Methane

Borylierte Methane sind bereits seit Ende der 1960iger Jahre bekannt.^[88, 89] In Ausbeuten von circa 6% erhielt MATTESON, aus Bis(methoxy)chlorboran **12**, Methylenchlorid, Lithium und Trichlorboran, das Tetrachlordiborylmethan **34** (Abbildung C27).^[90]

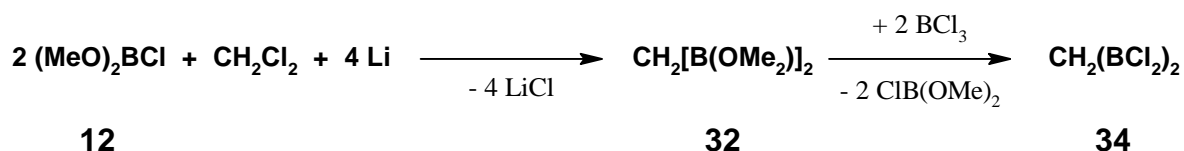


Abbildung C27: Synthese von Tetrachlordiborylmethan **34** nach Matteson.

Eine alternative Synthese stellte 1985 SIEBERT *et al.* vor, bei der unter Druck und hohen Temperaturen $\text{CH}_2(\text{AlCl}_2)_2$ **33** mit BCl_3 im Autoklaven umgesetzt und so Tetrachlordiborylmethan **34** erhalten wird (Abbildung C28).^[91]

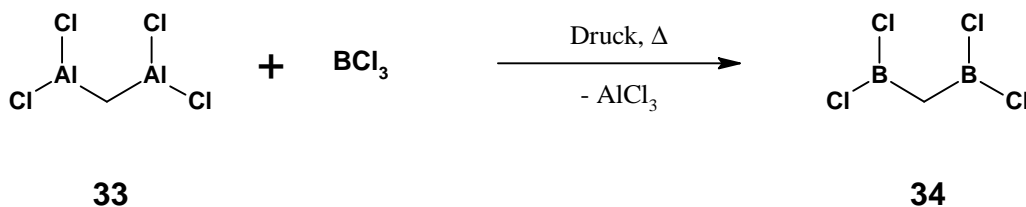


Abbildung C28: Synthese von Tetrachlordiborylmethan **34** nach Siebert.

Die weitere Derivatisierung des Tetrachlordiborylmethans zu den 1,1-Bis(chlor-alkyl/arylboryl)methanen kann dann durch Umsetzung mit Tetraalkyl- oder Tetraarylzinnverbindungen erfolgen.^[92, 93]

Erhebliche Nachteile dieser Methoden sind die geringen Ausbeuten, der teilweise schlechte Zugang zu der Ausgangsverbindung **33** und die Reaktionsführung unter hohem Druck. Daher wird im Folgenden eine alternative Synthese zu 1,1-Bis(chlor-alkyl/arylboryl)methanen vorgestellt.

8.1.1 Präparative Ergebnisse

Eine Reaktionskaskade, wie sie in Abbildung C29 am Beispiel des 1,1-Bis(phenylchlorboryl)methan **39** gezeigt ist, besitzt allgemeinen Wert als Syntheseprinzip für 1,1-Bis(chlor-alkyl/arylboryl)methanen.

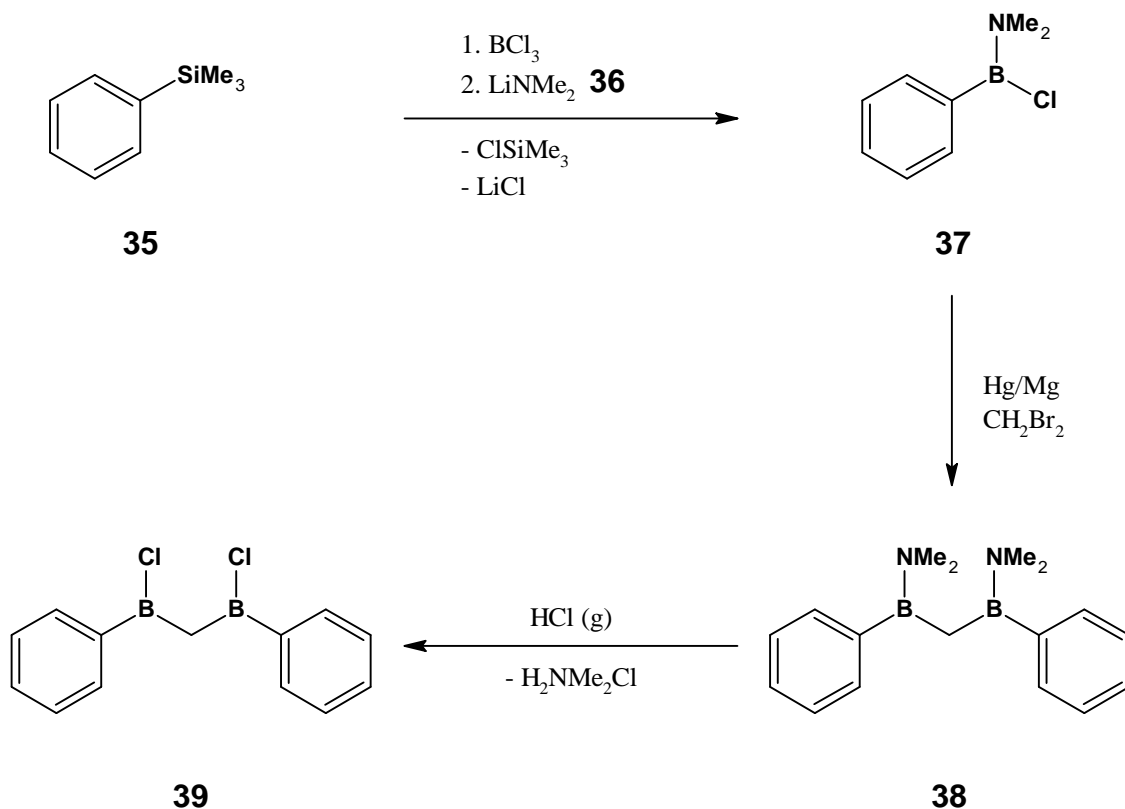


Abbildung C29: Synthese von 1,1-Bis[phenyl(chlor)boryl]methan 39.

Zunächst wird 1%iges Magnesiumamalgam mit einem 1:1 Gemisch aus Ether und Benzol überschichtet und anschließend 0.5 Äquivalente Dibrommethan zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren entsteht ein grauer Niederschlag. Das aus Phenyltrimethylsilan **35**, BCl_3 und Lithiumdimethylamid **36** über zwei Reaktionsschritte dargestellte Phenylchlorodimethylaminoboran **37** stellt die andere Reaktionskomponente dar. Nach der Zugabe und dreitägiger Reaktionszeit mit erneuter Zugabe von Dibrommethan erhält man das 1,1-Bis[phenyl(dimethylammino)boryl]methan **38**. Die Ausbeute an farbloser Flüssigkeit liegt nach Aufarbeitung und Destillation zwischen 70 und 75%.

Auf analoge Weise lassen sich aus den entsprechenden alkylsubstituierten Aminohalogenboranen **40** und **43** die isopropyl- beziehungsweise methylsubstituierte Bisborylmethane **41** und **44** darstellen (Abbildung C30).

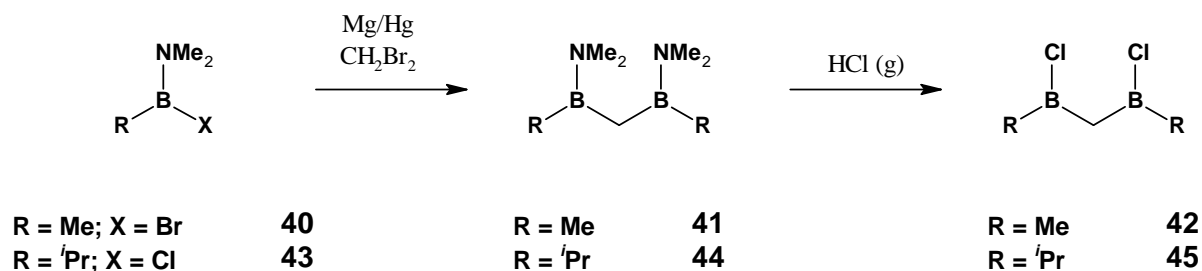


Abbildung C30: Synthese der alkylsubstituierten Bisborylmethane.

Löst man **38** beziehungsweise **44** in Diethylether und leitet bei 0°C trockenen gasförmigen Chlorwasserstoff in diese Lösung so gelangt man nach Aufarbeitung und Destillation zu den entsprechenden 1,1-Bis[chlor(organo)boryl]methanen **39** und **45**.

Im Falle des methylsubstituierten Borylmethans **42** ist die Aufarbeitung nach dem Abfiltrieren der Salze beendet. Die Abtrennung des Lösemittels ist aufgrund der extremen Flüchtigkeit und Reaktivität nicht zu empfehlen.

8.1.2 Spektroskopische Daten und Diskussion

Die Verbindungen **39**, **41**, **42** und **45** sind literaturbekannt und die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[94] Für die Verbindungen **38** und **44** beobachtet man im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 43.2$ und 46.5 ppm. Diese liegen im erwarteten Bereich und sind mit Verbindung **41** ($\delta = 44.9$ ppm) gut vergleichbar.^[95] Im ¹H-NMR-Spektrum von **38** wird das Signal der Methyleninheit als Singulett bei $\delta = 1.21$ ppm registriert. Die Protonen der Methylgruppen an den Stickstoffatomen treten im Verhältnis 1:1 bei $\delta = 2.57$ und 2.66 ppm in Resonanz. Alle weiteren Signale treten in den erwarteten Bereichen auf.

So übersichtlich der oben beschriebene Syntheseweg auch erscheint ist dieser doch an enge Grenzen gebunden. Erhöht man beispielsweise den sterischen Anspruch der Aminosubstituenten am Boratom, indem man Methyl- durch Isopropylgruppen ersetzt, so findet die Reaktion nicht mehr statt. Durch die sterische Abschirmung wird dabei wahrscheinlich der Angriff des Grignardreagenzes verhindert. Auch der Austausch des Alkyl- oder Arylsubstituenten durch einen Dimethylaminorest führt nicht zum

Tetraaminodiborylmethan. Hierbei fungiert das Grignardreagenz als Reduktionsmittel und es wird Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) gebildet. Somit ist diese Darstellungsmethode für das Tetrachlordiborylmethan **34** nicht geeignet.

8.2 Darstellung der 1,2-Diaza-3,5-diborolidine

Analog zu den von Rössler veröffentlichten Arbeiten sollte es nun möglich sein, aus den Verbindungen **39**, **42** und **45** und einem Hydrazinderivat die entsprechenden Diborolidine zu synthetisieren.^[87]

8.2.1 Präparative Ergebnisse

Tropft man, wie in Abbildung C31 dargestellt, eine 1:2 Mischung aus 1,2-Diisopropylhydrazin **46** und Triethylamin in *n*-Hexan zu einer Lösung der entsprechenden Diborylmethane so entsteht sofort ein farbloser Niederschlag aus Triethylammoniumchlorid.

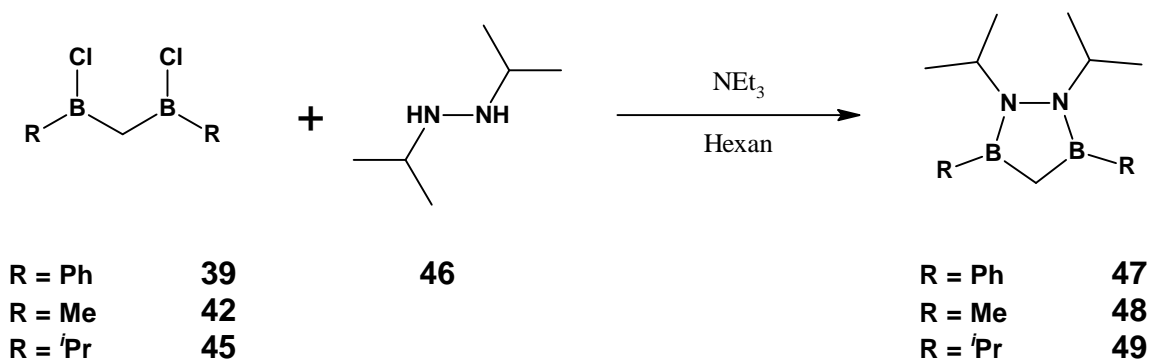


Abbildung C31: Synthese der 1,2-Diaza-3,5-diborolidine **47-49**.

Nach zwölfstündigem Rühren und anschließender Aufarbeitung erhält man die Diborolidine **47** – **49** in Ausbeuten zwischen 60 und 80%. Dabei fällt **47** nach Sublimation als farbloser wachsartiger Feststoff und **49** als farbloses Öl an. Beide Verbindungen sind in allen gängigen Lösemitteln sehr gut löslich und können in reiner Form unter Schutzgasatmosphäre über Wochen im Kühlschrank unzersetzt aufbewahrt werden. Die Verbindung **48** konnte auch nach

mehrfachem Destillieren nicht rein erhalten werden und wird in den folgenden Betrachtungen nicht weiter verfolgt.

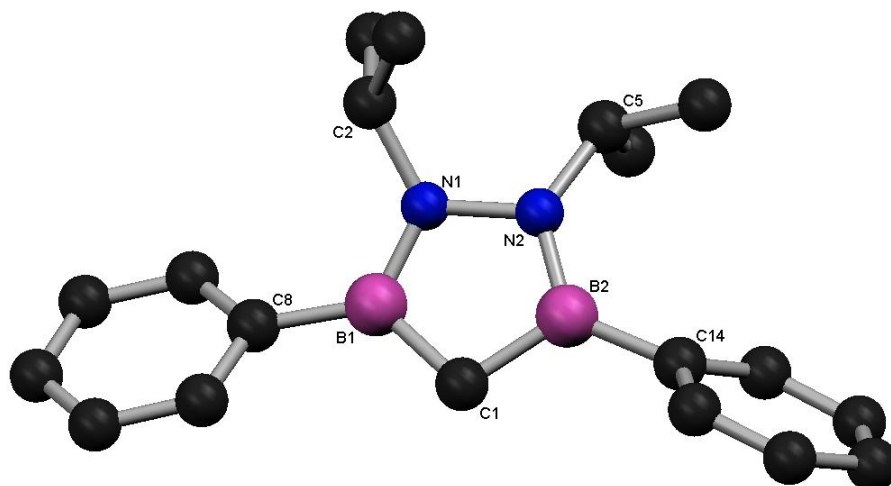
8.2.2 Spektroskopische Daten

Die Protonen der Methylenbrücke im ^1H -NMR-Spektrum von **47** geben zu einem Singulett bei $\delta = 1.12$ ppm Anlaß. Das Signal ist im Vergleich mit der offenkettigen Verbindung **38** nicht verschoben und steht im Einklang mit den von Rössler dargestellten Verbindungen.^[96] Für die Methylgruppen der Isopropylreste wird ein Dublett bei $\delta = 1.15$ ppm registriert. Das Septett bei $\delta = 4.01$ ppm kann aufgrund der durch die Stickstoffatome hervorgerufenen starken Tieffeldverschiebung den einzelnen Protonen der Isopropylreste zugeordnet werden. Diese Beobachtungen korrelieren ebenfalls mit den Beobachtungen von Rössler. Die Protonen der Phenylsubstituenten werden im Bereich zwischen $\delta = 7.18$ und 7.50 ppm beobachtet und zeigen ein typisches Aufspaltungsmuster. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta = 46.1$ ppm gemessen, welches im Vergleich zu **38** um 3 ppm zu tiefem Feld verschoben ist. Diese Entschirmung ist durch den Ringschluss verursacht und findet sich auch bei den Verbindungen **48** und **49** wieder. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für das Kohlenstoffatom des Heterocyclus ein sehr breites Signal bei $\delta = 20.5$ ppm registriert. Diese Verbreiterung wird durch die Quadrupolaufspaltung der Boratome in direkter Nachbarschaft hervorgerufen. Im Vergleich mit dem methylsubstituierten Heterocyclus von Rössler ist das Signal um 6 ppm zu hohem Feld verschoben.^[87] Weitere Resonanzen werden für die Isopropylreste bei $\delta = 23.5$ und 49.7 ppm und für die Phenylsubstituenten bei $\delta = 127.7$, 128.3 und 132.4 ppm beobachtet.

Im Vergleich zu **47** treten die Protonen der Methylenbrücke in **49** bei $\delta = 0.42$ ppm in Resonanz und sind damit deutlich zu hohem Feld verschoben. Diese Beobachtung deckt sich mit vergleichbaren Literaturdaten.^[87] Analog dazu erkennt man auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung des entsprechenden Kohlenstoffs zu hohem Feld.

8.2.3 Röntgenstrukturanalyse von **47**

Zur vollständigen Charakterisierung des Diborolidins **47** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete, farblose Kristalle erhält man bei -30°C aus konzentrierten *n*-Pentanolösungen. Abbildung C32 zeigt die Molekülstruktur **47** im Kristall.

Abbildung C32: Molekülstruktur von **47** im Kristall.

Eine Zusammenfassung der kristallographische Daten sowie ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle C1 aufgeführt.

Kristallgröße [mm ³]	0.31 x 0.24 x 0.2	Zellvolumen [Å ³]	1764.14(8)
Kristallsystem	Monoklin P 21/c	Messtemperatur [K]	100 (2)
Zelldimension [Å]	a = 20.4859(4)	Winkel [°]	α = 90
	b = 6.1864(2)		β = 107.9832(14)
	c = 14.6350(3)		γ = 90
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
N(1)-B(1)	1.408(1)	B(1)-N(1)-N(2)	110.7(1)
N(1)-N(2)	1.465(1)	B(2)-N(2)-N(1)	109.9(1)
N(1)-C(2)	1.477(1)	N(1)-B(1)-C(1)	108.6(1)
N(2)-B(2)	1.410(2)	N(2)-B(2)-C(1)	108.6(1)
N(2)-C(5)	1.483(1)	B(1)-C(1)-B(2)	101.9(1)
B(1)-C(1)	1.567(2)	B(1)-N(1)-C(2)	124.5(1)
B(1)-C(8)	1.577(2)	N(1)-N(2)-C(2)	120.4(1)
B(2)-C(14)	1.579(2)	B(2)-N(2)-C(5)	131.1(1)
B(2)-C(1)	1.580(2)	N(1)-N(2)-C(5)	115.7(1)
		N(1)-B(1)-C(8)	123.9(1)
		C(1)-B(1)-C(8)	127.5(1)
		N(2)-B(2)-C(14)	129.2(1)
		C(1)-B(2)-C(14)	122.1(1)

Tabelle C1: Kristallographische Daten, ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **47**.

Der Diborolidinring ist mit einer Winkelsumme von 530.75° nahezu planar. Der sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff ragt mit 4.7° leicht aus der idealen Ebene. Die Phenylreste weisen mit Interplanarwinkeln von 33.4 und 60.6° eine starke Verdrillung zu der mittleren Ebene des Heterocyclus auf. Die Isopropylreste an N(1) und N(2) liegen 0.498 \AA über beziehungsweise 0.420 \AA unter dieser Ebene.

Die N – N Bindung ist mit 1.465 \AA gegenüber der N – N Bindung in Hydrazinen (1.45 \AA) leicht aufgeweitet.^[97] Auf einen signifikanten Doppelbindungscharakter weisen die B – N Abstände von 1.408 und 1.410 \AA hin. Sie sind im Vergleich zu den B – N Bindungslängen in Borazinen (1.42 - 1.44 \AA) und 1,2-Azaborolinyll-Komplexen (1.46 - 1.50 \AA) deutlich verkürzt und sind eher mit lokalisierten BN Kontakten von acyclischen $R_2B=NR'_2$ Verbindungen ($R'=R=Me$, 1.403 \AA ; $R=fluorenyl$, $R'=Me$, 1.400 \AA) vergleichbar.^[98-101] Ähnlich kurze B – N Bindungen wurden in neutralen BNC_3 – Fünfringen mit trikoordinierten Bor- und Stickstoffzentren gemessen.^[102] Die endocyclischen B – C Abstände (1.567 und 1.580 \AA) wie auch die exocyclischen B – C Bindungslängen (1.577 \AA) liegen im Bereich von Einfachbindungen.^[103] Sie sind vergleichbar mit den B-C-Abständen in einfachen Organoboranen, BR_3 ($R=Me$ s, 1.579 und 1.580 \AA ; $R=Ph$, 1.571 und 1.589 \AA).^[104, 105] Die Bindungsverhältnisse innerhalb der Liganden zeigen keine Besonderheiten und werden daher nicht eingehender diskutiert. Es kann festgehalten werden, dass sich die Struktur von **47** und die Struktur von Cyclopentadienen stark gleichen.^[106]

8.3 Deprotonierung der 1,2-Diaza-3,5-diborolidine **47** und **49**

Aufgrund der Analogie zum Cyclopentadien sollten die oben beschriebenen Heterocyclen, mit Basen zu den entsprechenden Anionen deprotoniert werden, die wie das Cyclopentadienylanion, aromatischen Charakter aufweisen.^[96, 107]

8.3.1 Präparative Ergebnisse

Mischt man THF-Lösungen von **47** mit Kalium-bis-trimethylsilylamid **50** so erhält man nach zwölfstündigem Rühren das (1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiboroly)kalium **51** (Abbildung C33).

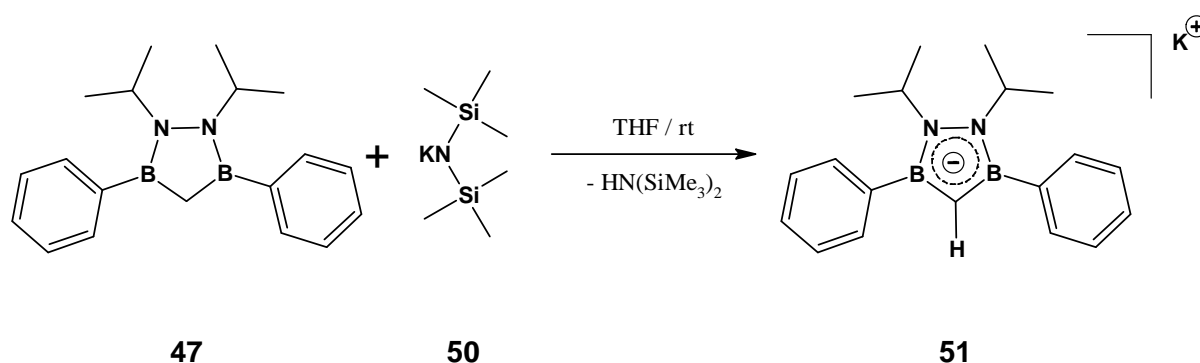


Abbildung C33: Darstellung von (1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiborolyl)kalium **51**.

Verbindung **51** wird als stark hygroskopisches, luft- und feuchtigkeitsempfindliches, farbloses Pulver nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum und Waschen mit *n*-Hexan erhalten. **51** ist gut in THF und nur mäßig in Ether löslich. In aliphatischen und aromatischen Lösemittel hingegen löst es sich nicht. Es zeigt nur geringe Kristallisationsneigung und kann als Pulver unter Schutzgas über Wochen unzersetzt aufbewahrt werden.

Setzt man unter gleichen Bedingungen **49** mit **50** in THF um, so erhält man nicht wie erwartet das entsprechende Kaliumsalz. Es erfolgt auch nach längerer Rührzeit und Erhitzen zum Rückfluss keine Umsetzung. Die Edukte liegen nebeneinander vor und es wird die langsame Zersetzung von **49** beobachtet. Auch der Austausch der Base durch Lithium-tetramethylpiperidid oder Lithiumsand führen nicht zur Deprotonierung von **49**.

8.3.2 Spektroskopische Daten

Die in deuteriertem THF aufgenommenen ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren von **51** zeigen ein Signal bei $\delta = 40.7$ ppm. Dieses ist im Vergleich zum protonierten Heterocyclus **47** um 6 ppm zu hohem Feld verschoben und weist darauf hin, dass die Boratome elektronisch stärker abgesättigt sind. Diese Verschiebung deckt sich mit analogen Alkalimetallsalzen von Diborolidinen.^[107] Eine ebenso deutliche Verschiebung beobachtet man für das verbleibende Methylenproton, welches bei $\delta = 3.35$ ppm im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet wird. Diese Verschiebung kann durch den aromatischen Charakter von **51** erklärt werden. Die Signale der Isopropylreste treten bei $\delta = 0.96$, 1.13 und 3.92 ppm auf. Die Protonen der Phenylsubstituenten werden mit typischen Aufspaltungsmustern zwischen $\delta = 6.95$ und

7.50 ppm registriert. Das Kohlenstoffatom im Heterocyclus wird stark entschirmt und tritt bei $\delta = 89.5$ ppm in Resonanz. Dies ist typisch für Cyclopentadienyl-Einheiten mit ionischen Charakter. So erfährt beispielsweise das entsprechende Kohlenstoffatom im Pentamethylcyclopentadien nach der Deprotonierung eine Verschiebung von 52.2 ppm zu 105.2 ppm (Cp^*Na). Die weiteren Signale werden bei $\delta = 23.8, 50.6, 124.8, 126.9$ und 134.5 ppm beobachtet und weisen gegenüber der Ausgangssubstanz keine nennenswerte Verschiebung auf.

8.3.3 Röntgenstrukturanalyse von 51

Die durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine konzentrierte THF/Dioxan-Lösung von **51** erhaltenen Kristalle wurden zur vollständigen Charakterisierung einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

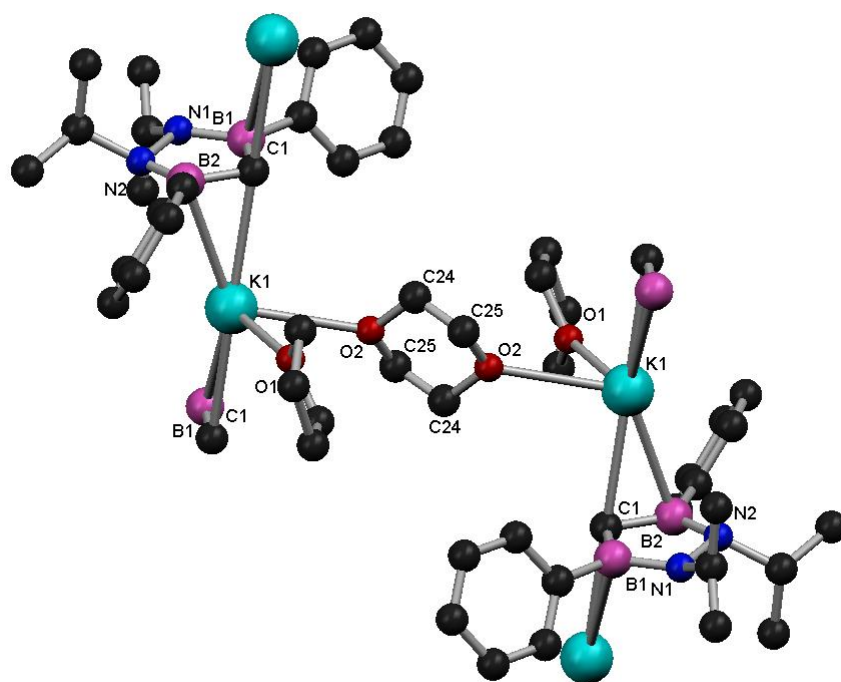


Abbildung C34: Molekülstruktur von **51** im Kristall.

Eine Auswahl der ermittelten Bindungslängen und Bindungswinkel, sowie der kristallographische Daten sind in der Tabelle C2 wiedergegeben.

Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.11 x 0.10	Zellvolumen [Å ³]	2521.59(7)
Kristallsystem	Monoklin P 21/n	Messtemperatur [K]	100 (2)
Zelldimension [Å]	a = 12.0006(2)	Winkel [°]	α = 90
	b = 5.99880(10)		β = 96.0050(12)
	c = 35.2206(5)		γ = 90
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
K(1)-O(1)	2.675(5)	C(1)#1-K(1)-C(1)	174.1(1)
K(1)-O(2)	2.965(6)	C(1)#1-K(1)-B(2)	154.4(1)
K(1)-C(1)	3.024(4)	C(1)-K(1)-B(1)#1	147.6(1)
K(1)-B(2)	3.118(4)	B(2)-K(1)-B(1)#1	144.9(1)
K(1)-B(1)	3.514(4)	B(1)-N(1)-N(2)	108.5(3)
N(1)-B(1)	1.441(6)	B(1)-N(1)-C(2)	126.6(4)
N(1)-N(2)	1.454(5)	N(2)-N(1)-C(2)	114.7(4)
N(2)-B(2)	1.481(6)	N(1)-N(2)-B(2)	107.6(3)
B(1)-C(1)	1.461(5)	N(1)-N(2)-C(5)	112.7(3)
B(2)-C(1)	1.475(5)	B(2)-N(2)-C(5)	125.2(4)
N(1)-C(2)	1.490(5)	N(1)-B(1)-C(1)	109.2(3)
N(2)-C(5)	1.593(6)	N(1)-B(1)-C(8)	122.0(3)
B(1)-C(8)	1.484(6)	C(1)-B(1)-C(8)	128.8(4)
B(2)-C(14)	1.589(5)	N(2)-B(2)-C(1)	109.0(3)
		N(2)-B(2)-C(14)	123.1(3)
		C(1)-B(2)-C(14)	127.7(3)
		B(2)-C(1)-B(1)	105.1(3)

Tabelle C2: Kristallographische Daten, ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **51**.

Verbindung **51** ist im kristallinen Zustand polymer und weist eine Polydecker-Sandwich Struktur auf, bei der sich die π -koordinierten Kaliumionen parallel zwischen die Diazaborolidin-Liganden einlagern. Zwei dieser Polymerketten werden dabei über ein Dioxanmolekül verknüpft. Die Mitte des Dioxanringes bildet dabei ein Inversionszentrum. Eine solche Geometrie ist ungewohnt für polymere Kaliumcyclopentadienide. Die gewöhnliche Anordnung ist gewinkelt und die Liganden sind antiparallel zueinander angeordnet.^[108] Das mit eingeschlossene THF sättigt die Koordinationssphäre des Kaliumions ab. Die Bindungslängen zwischen K und O liegen mit 2.675 und 2.965 Å im üblichen Bereich. Der Abstand der Kaliumionen ist mit 5.999 Å im Vergleich zu gewinkelt polymeren Kaliumcyclopentadieniden (5.52-5.85 Å) um 0.1 Å länger.^[109] Der Abstand

zwischen C(1) und K(1) entspricht mit durchschnittlich 3.00 Å den kürzesten C – K Bindungen in den Kaliumcyclopentadieniden.^[109] Eines der beiden Boratome B(2) ist mit 3.118 Å näher am Kaliumion lokalisiert als B(1) (3.514 Å). Die Abstände stehen im Vergleich mit den von Rössler vorgestellten Anionen (3.21-3.80 Å) und den B – K Abständen des Kalium 1-[Bis-(trimethylsilyl)amino]-3,5-dimethylboratabenzols (3.29-3.67 Å) in gutem Einklang.^[107, 110] Die N – K Abstände liegen alle über 3.7 Å.

Die Bindungsverhältnisse des Diazadiborolidin-Anions weisen im Vergleich zu **47** signifikante Unterschiede auf. Der CB₂N₂ Ring nimmt eine Briefumschlagkonformation ein, wobei N(2) um 7.2° aus der mittleren Ebene ausgelenkt ist. Die Kontakt-C-Atome der Isopropylgruppen befinden sich 0.572 Å über beziehungsweise 0.619 Å unter der mittleren Ebene.

Die endocyclischen B – C Bindungen sind um 0.1 Å kürzer als die entsprechenden exocyclischen (1.49 zu 1.59 Å) und sind vergleichbar mit den B – C Bindungen die bei Boratabenzol-Anionen (1.50-1.51 Å) gefunden werden.^[110] Die B – N Bindungen liegen mit 1.441 und 1.461 Å zwischen den im Borazin (1.42-1.44 Å) und den in 1,2-Azaborolyl-Komplexen (1.46-1.50 Å) gemessenen Werten.^[98, 99] Im Vergleich zu **47** sind sie um ungefähr 0.04 Å aufgeweitet. Mit 1.454 Å ist die N – N Bindung als Einfachbindung anzusehen. Sie liegt deutlich näher an den für Hydrazine (1.45 Å) gemessenen Werten als zu den N – N Doppelbindung in Pyridazinen (1.34 Å).^[97, 111] Dies weist darauf hin, dass sich die Elektronendelokalisierung im CB₂N₂ Ring nicht über die N – N Bindung erstreckt.

8.3.4 Diskussion

Die Deprotonierung des phenylsubstituierten Diborolidins **47** führt problemlos zum Kaliumsalz **51**. Dabei ist es wichtig sterisch sehr anspruchsvolle Basen zu verwenden, da ansonsten nicht nur die Deprotonierung, sondern auch die Reaktion der Base mit einem Boratom des Ringes zum entsprechenden Borat ablaufen kann.

Im Gegensatz dazu lässt sich das isopropylsubstituierte Derivat **49** nicht zum Anion umwandeln. Ein gleiches Ergebnis beschreibt auch Rössler beim Austausch des Arylsubstituenten durch Dimethylaminoreste.^[96] Es ist also davon auszugehen, dass der elektronische Einfluss des Substituenten am Boratom einen maßgebenden Effekt auf die CH-Acidität der Diborolidine ausübt. Ebenso müssen sterische Effekte in Betracht gezogen

werden, da im Falle der methylsubstituierten Diborolidine eine Deprotonierung ohne Probleme möglich ist.^[87, 112]

8.4 Versuche zur Halogenierung des Diborolidins 47

Um die Methylenheit des Diborolidins in eine Carbeneinheit umzuwandeln müsste aus dieser ein H₂-Molekül abgespalten werden. Dies ist allerdings eine denkbar schlechte Ausgangssituation, da solche Reaktionen unter normalen Bedingungen nicht ablaufen. Eine mögliche Variante bietet die Halogenierung des Rings an der Methylenheit, um dann anschließend über eine baseninduzierte Dehydrohalogenierung die Carbeneinheit zu generieren.

Generell können zur Halogenierung der Methylenbrücke sowohl Verbindung **47** wie auch **51** herangezogen werden. Die bessere Ausgangssituation bietet dabei allerdings das Kaliumsalz **51**. Als Halogenierungsmittel sind die elementaren Halogene, NBS oder Phenylioddichlorid denkbar. Für die Bromierung von **51**, in Analogie zur Gilman-Titration, kommt auch das 1,2-Dibromethan in Betracht.^[113, 114]

8.4.1 Präparative Ergebnisse

Versetzt man Lösungen von **47** mit elementarem Brom oder Iod, so findet stets die Zersetzung des Rings statt. Ebenfalls findet man ausschließlich Zersetzung bei Umsetzungen mit N-Bromsuccinimid oder Phenylioddichlorid, woraufhin keine weitere Halogenierungsversuche von **47** unternommen wurden.

Versetzt man eine THF-Lösung von **51** mit 2 Äquivalenten 1,2-Dibromethan trübt sich die Lösung und es entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach Abtrennung der Salze und Aufreinigung findet man nicht wie erwartet den bromierten Heterocyclus sondern, wie in Abbildung C35 gezeigt, zwei über die Kohlenstoffatome verknüpfte Diborolidinringe **52**.

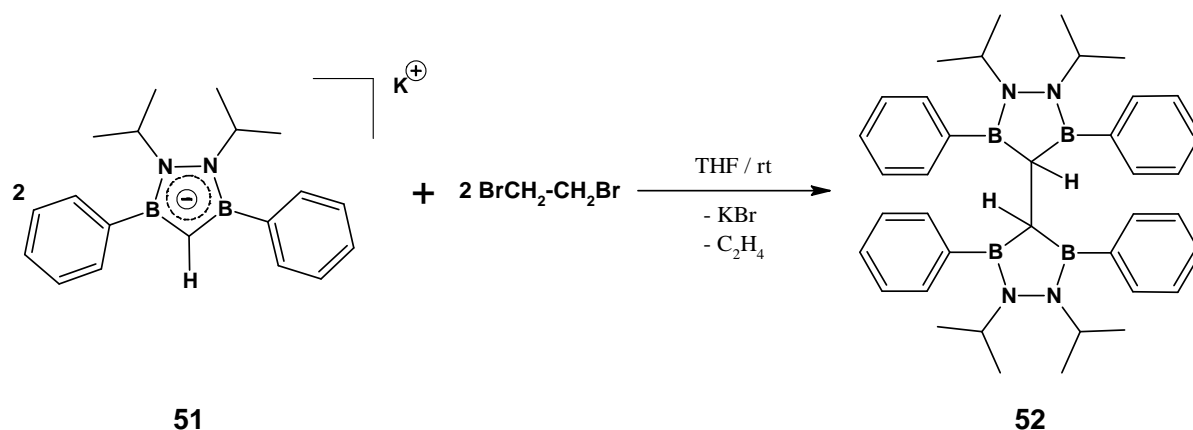


Abbildung C35: Umsetzung von **51** mit 1,2-Dibromethan.

Eine Änderung der Reaktionsbedingungen sowie der Einsatz von überschüssigem Dibromethan führen stets zum selben Ergebnis.

Bei der Reaktion von **51** mit Iod in THF erhält man je nach Reaktionsführung neben unspezifischen Zersetzungsprodukten ebenfalls das Dimer **52** in Ausbeuten zwischen 15 und 60%. Überschüssiges Iod erhöht in allen Fällen den Anteil der Zersetzungsprodukte. Man beobachtet beim Zutropfen von **51** in eine Iodlösung fast ausschließlich Zersetzung. Wird dagegen eine Iodlösung zu einer Lösung von **51** im molaren Verhältnis von 1:2 zugetropft, erhält man **52** in akzeptablen Ausbeuten von bis zu 75%.

52 ist in allen gängigen Solvenzien sehr gut löslich, was die Abtrennung der Zersetzungsprodukte erheblich erschwert. In kristalliner Form kann es aus konzentrierten *n*-Pentanlösungen erhalten werden.

8.4.2 Spektroskopische Daten

Die Zersetzungsprodukte sind mannigfaltig und unspezifisch, deshalb wird auf ihre genauere Identifizierung verzichtet.

Für das reine Dimer **52** erhält man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entsprechend der beiden verknüpften Ringe zwei Signalsätze. Daraus lässt sich schließen, dass in Lösung die Rotationsfreiheit um die C-C-Bindung eingeschränkt und so die Unterscheidung der einzelnen Isomere möglich ist. Am deutlichsten wird dies bei den Signalen der einzelnen Protonen der Isopropylgruppen, die jeweils als Septett bei $\delta = 3.84$ und 3.88 ppm in Resonanz treten. Die

Methylprotonen rufen mehrere, sich überlagernde Signale im Bereich zwischen $\delta = 0.96$ und 1.11 ppm hervor. Das verbleibende Ringproton wird bei $\delta = 1.43$ ppm detektiert. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden ebenfalls jeweils zwei Signale für die Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen bei $\delta = 48.3$ und 48.5 ppm beobachtet. Für den heterocyclischen Ringkohlenstoff wird nur ein breites Signal bei $\delta = 30.9$ ppm beobachtet. Die chemischen Verschiebungen stehen in gutem Einklang mit dem substituierten Heterocyclus **53** und den bereits literaturbekannten Diborolidinen.^[87, 96, 107, 112] Ebenso verhält sich das Borsignal, das im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 45.2$ ppm detektiert wird.

8.4.3 Röntgenstrukturanalyse von **52**

Einkristalle für die kristallographische Untersuchung werden aus konzentrierten *n*-Pentanolösungen bei -35°C erhalten. Abbildung C36 zeigt die Struktur von **52** im Kristall.

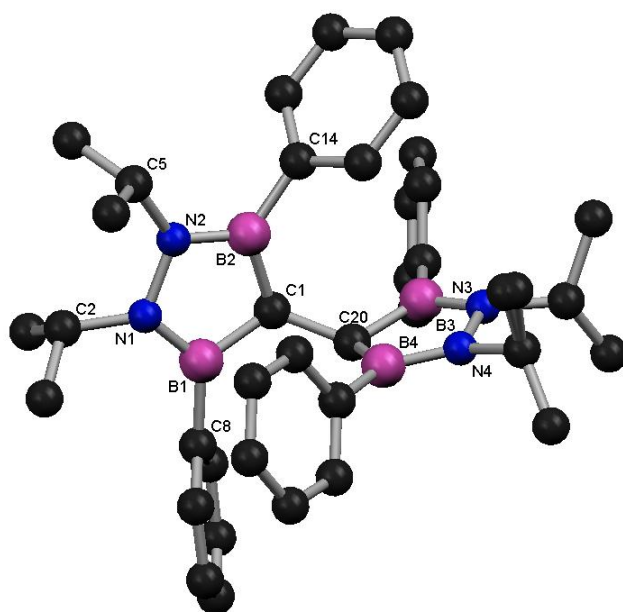


Abbildung C36: Molekülstruktur von **52** im Kristall.

Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und der kristallographischen Daten sind in Tabelle C3 zusammengefasst.

Kristallgröße [mm ³]	0.27 x 0.27 x 0.20	Zellvolumen [Å ³]	3649.18(12)
Kristallsystem	Monoklin P 21/n	Messtemperatur [K]	100 (2)
Zelldimension [Å]	a = 11.3896(2)	Winkel [°]	α = 90
	b = 19.1092(4)		β = 107.1420(13)
	c = 17.5460(3)		γ = 90
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
N(1)-B(1)	1.406(2)	B(1)-N(1)-N(2)	109.8(1)
N(1)-N(2)	1.464(2)	B(2)-N(2)-N(1)	110.6(1)
N(2)-B(2)	1.400(2)	B(3)-N(3)-N(4)	109.7(1)
N(3)-B(3)	1.399(2)	B(4)-N(4)-N(3)	110.5(1)
N(3)-N(4)	1.462(2)	N(1)-B(1)-C(1)	108.9(1)
N(4)-B(4)	1.400(2)	N(2)-B(2)-C(1)	108.7(1)
B(1)-C(1)	1.570(2)	N(3)-B(3)-C(20)	109.4(1)
B(2)-C(1)	1.571(2)	N(4)-B(4)-C(20)	108.4(1)
B(3)-C(20)	1.562(2)	C(20)-C(1)-B(1)	120.6(1)
B(4)-C(20)	1.573(2)	C(20)-C(1)-B(2)	120.8(1)
C(1)-C(20)	1.539(2)	B(1)-C(1)-B(2)	101.5(1)
		C(1)-C(20)-B(3)	120.2(1)
		C(1)-C(20)-B(4)	122.0(1)
		B(3)-C(20)-B(4)	101.3(1)

Tabelle C3: Kristallographische Daten, ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **52**.

Die Molekülstruktur von **52** zeigt wie bei **47** und **51** die nahezu planare Anordnung des CB₂N₂-Gerüsts. Mit Winkeln von 7.02 und 6.54° sind die Kohlenstoffatome aus der idealen Ebene verschoben. Die beiden Heterocyclen stehen mit einem Winkel von 84.49° fast senkrecht zueinander. Dies bewirkt eine gestaffelte Orientierung beim Blick entlang der C(1)-C(20) Bindung. Analog zur Struktur von **47** sind die Phenylgruppen zum Heterocyclen stark verdrillt und die Isopropylsubstituenten stehen ober- und unterhalb der idealen Ebene des Ringes. Die endocyclischen Winkel der CB₂N₂-Einheiten ergeben Winkelsummen von 539.5 und 539.4°. Für die Einfachbindung C(1) – C(20) werden 1.539 Å gemessen. Alle weiteren Bindungsparameter stehen mit der Struktur von **47** und den in der Literatur beschriebenen Diborolidinen im absoluten Einklang und werden deshalb nicht eingehender diskutiert.^[96, 112]

8.4.4 Diskussion

Alle Halogenierungsversuche des Diborolidins **47** scheiterten. Es ist davon auszugehen, dass die Redoxempfindlichkeit von **47** die gewünschte Halogenierung des Heterocyclen verhindert.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch bei der Reaktion von **51** mit überschüssigem Jod wieder, wobei ebenfalls die Zersetzung des Heterocyclus beobachtet wird.

Bei der Gilman-Titration analogen Umsetzung von **51** kann man davon ausgehen, dass durch die sterische Abschirmung keine Reaktion nach einem SN-Mechanismus stattfindet und somit auch kein bromierter Heterocyclus als Zwischenstufe entsteht. Viel wahrscheinlicher ist ein Enelektronenübertragungsmechanismus (SET *single electron transfer*).

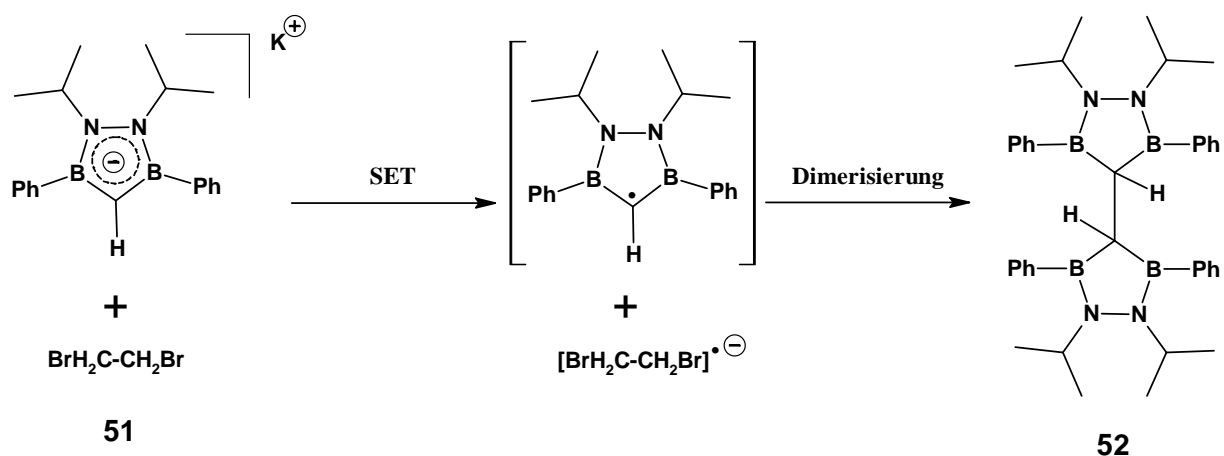


Abbildung C37: Reaktionsfolge zum Dimeren **52**.

Wie in Abbildung C37 gezeigt erfolgt in einem ersten Reaktionsschritt die Übertragung eines Elektrons auf das Dibrommethan. Das Dimer **52** bildet sich dann durch Kombination dieser radikalischen Heterocyclus. Die verbleibenden Radikale können sich durch Zerfall stabilisieren, oder einen weiteren Elektronentransfer mit **51** eingehen. Ebenso sind Zersetzungsreaktionen des Heterocyclus denkbar, was den Anteil an Nebenprodukten bei dieser Reaktion erklären würde.

8.5 Umsetzung des Kaliumsalzes **51** mit Trimethylchlorsilan

Um festzustellen ob die Einführung eines Substituenten an der CH_2 -Brücke ein generelles Problem darstellt, wird das Kaliumsalz **51** mit Trimethylchlorsilan umgesetzt. Hierbei sollten nach der Salzeliminierung keine Folgereaktionen mehr stattfinden.

8.5.1 Präparative Ergebnisse

Versetzt man eine THF-Lösung des Salzes **51** mit überschüssigem Trimethylchlorsilan bildet sich, wie in Abbildung C38 gezeigt, das trimethylsilylsubstituierte Diborolidin **53**.

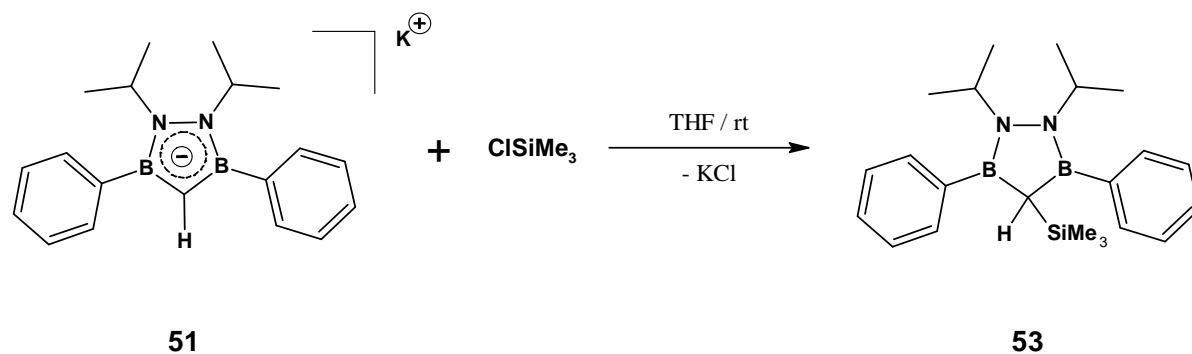


Abbildung C38: Darstellung von (1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiborolyl)trimethylsilan **53**.

Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus *n*-Pentan erhält man **53** als analysenreine nadelförmige Plättchen. Die Verbindung ist wie die anderen Diborolidine in allen gängigen Solvenzien sehr gut löslich und kann in reiner Form über mehrere Wochen im Kühlschrank gelagert werden.

8.5.2 Spektroskopische Daten

Die spektroskopischen Daten der Verbindung **53** stehen im Einklang mit den Daten des unsubstituierten Heterocyclus **47**. Man beobachtet im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -0.11$ ppm ein Signal für die Protonen des Trimethylsilylsubstituenten. Das Proton der Methylenbrücke tritt bei $\delta = 1.44$ ppm in Resonanz und ist somit nur minimal zu tiefem Feld verschoben. Wie bei **47** wird das Borsignal bei $\delta = 46.1$ ppm registriert. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für die Kohlenstoffatome der Silylgruppe ein Signal bei $\delta = 1.5$ ppm. Das breite Signal bei $\delta = 31.7$ ppm kann dem Kohlenstoffatom im Heterocyclus zugeordnet werden. Die Signale der weiteren Substituenten des Heterocyclus werden ohne nennenswerte Verschiebung in den üblichen Bereichen registriert.

8.5.3 Röntgenstrukturanalyse von **53**

Die durchgeführte Strukturanalyse der aus *n*-Pentan bei -35°C erhaltenen Einkristalle gibt die Geometrie von **53** im Kristall wieder (Abbildung C39).

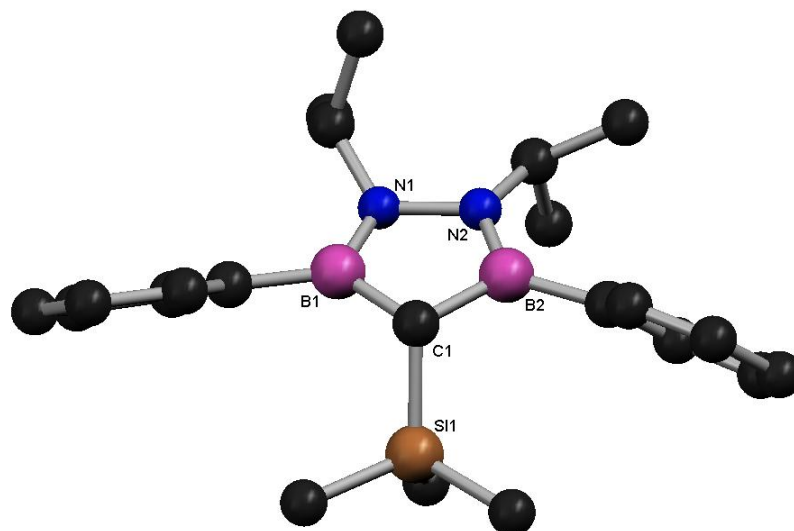


Abbildung C39: Molekülstruktur von **53** im Kristall.

In der folgenden Tabelle C4 sind ausgewählte Bindungsparameter und kristallographische Daten der Verbindung **53** aufgeführt.

Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.25	Zellvolumen [Å ³]	2250.27(6)
Kristallsystem	Monoklin P 21/n	Messtemperatur [K]	100 (2)
Zelldimension [Å]	a = 6.34510(10)	Winkel [°]	$\alpha = 90$
	b = 24.6181(4)		$\beta = 91.2732(11)$
	c = 14.4095(2)		$\gamma = 90$
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Si(1)-C(1)	1.883(1)	B(1)-N(1)-N(2)	110.1(1)
N(1)-B(1)	1.410(2)	B(2)-N(2)-N(1)	110.2(1)
N(1)-N(2)	1.457(1)	N(1)-B(1)-C(1)	109.5(1)
N(2)-B(2)	1.410(2)	N(2)-B(2)-C(1)	109.3(1)
B(1)-C(1)	1.571(2)	B(1)-C(1)-B(2)	100.9(1)
B(2)-C(1)	1.578(2)	B(1)-C(1)-Si(1)	113.7(1)
		B(2)-C(1)-Si(1)	113.9(1)

Tabelle C4: Kristallographische Daten, ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **53**.

Die Struktur der Verbindung **53** ist ähnlich denen der Verbindungen **47** und **52**. Die Planarität des CB_2N_2 -Gerüsts ist bei dieser Verbindung am deutlichsten ausgeprägt und das Kohlenstoffatom ragt mit einem Winkel von nur 1.33° kaum aus der besten Ebene. Das Kohlenstoffatom im Heterocyclus ist mit Winkeln von 113.7 und 113.9° fast ideal tetraedrisch koordiniert.

Die Bindung zwischen C(1) und Si(1) ist mit 1.8831 \AA etwas länger als die Bindungen vom Silicium zu den Methylgruppen (1.866 - 1.873 \AA) und sind mit Verbindungen von trimethylsilylsubstituierten Cyclopentadieniden gut vergleichbar.^[115]

Alle weiteren Bindungsparameter decken sich mit den Messungen der Verbindungen **47** und **52** sowie den in der Literatur bekannten Diazadiborolidinen.^[96, 112]

8.6 Umsetzung des Kaliumsalzes **51** mit Quecksilberdichlorid

Im Hinblick auf die gescheiterten Halogenierungsversuche von **51** soll dieses nun zu einem Quecksilberorganyl umgesetzt werden. Dadurch erhält man ein mögliches Übertragungsreagenz, auf welches unter Punkt 8.7 näher eingegangen wird.

8.6.1 Präparative Ergebnisse

Analog zu der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan erhält man aus zwei Äquivalenten **51** und HgCl_2 das Quecksilberorganyl **54** (Abbildung C40).

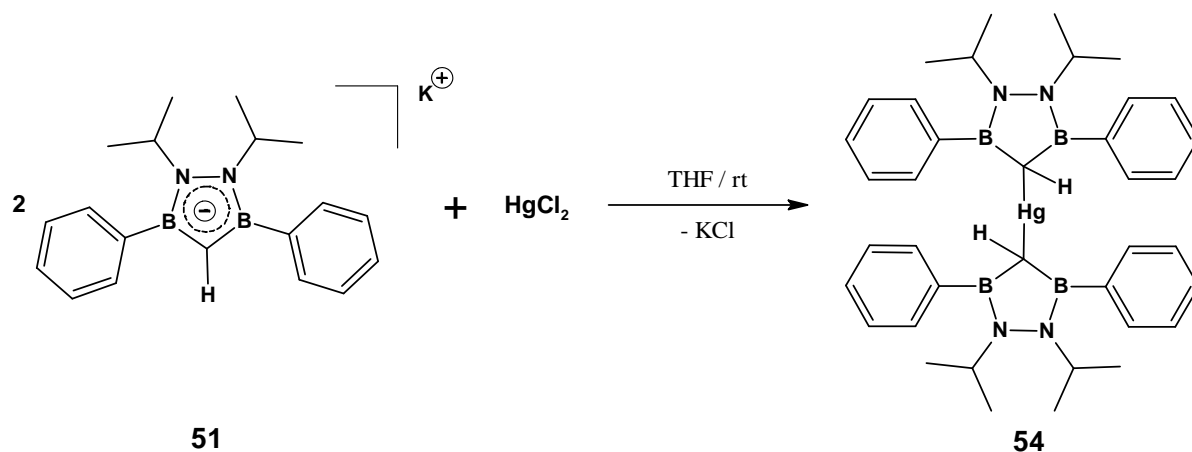


Abbildung C40: Darstellung von Bis-(1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiboroly)quecksilber **54**.

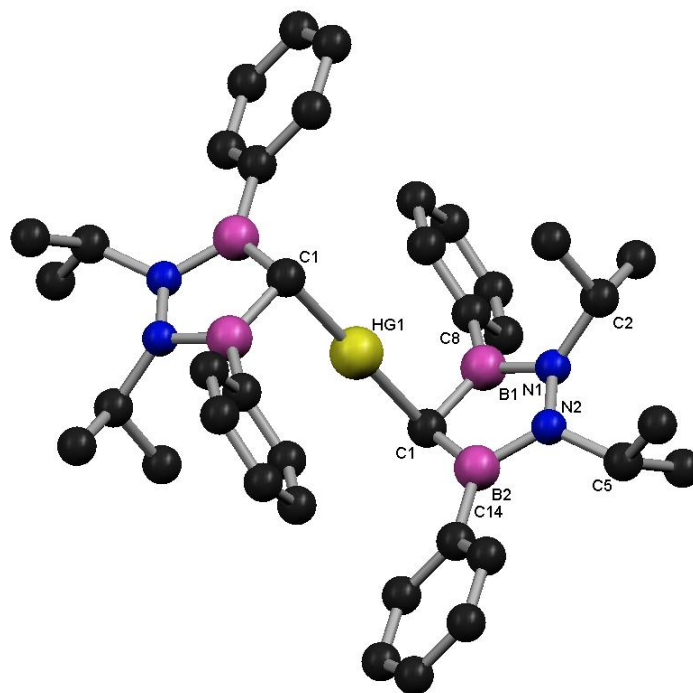
Das Löslichkeitsverhalten und die Lagerfähigkeit von **54** verhält sich analog zu den anderen oben beschriebenen Diborolidinen.

8.6.2 Spektroskopische Daten

Im Gegensatz zum Dimeren **52** scheint **54** keiner eingeschränkten Rotation zu unterliegen. Dadurch findet man im ^1H -NMR-Spektrum jeweils nur einen Signalsatz für die beiden Diborolidinringe. Die Signale der Isopropylgruppen werden bei $\delta = 1.19(\text{d})$ und $4.08(\text{sept})$ ppm beobachtet. Die Phenylprotonen werden im Bereich zwischen $\delta = 7.20$ und 7.56 ppm registriert und weisen wie die Isopropylgruppen keine signifikante Verschiebung auf. Das verbleibende Proton der Methyleneinheit führt zu einem Signal bei $\delta = 2.54$ ppm und ist im Vergleich zum Alkalimetallsalz **51** zu hohem Feld verschoben. Leicht zu tiefem Feld verschoben findet man die Resonanz im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 41.6$ ppm. Einen deutlich geringere Entschirmung von $\Delta\delta = 28$ ppm beobachtet man im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für den heterocyclischen Kohlenstoff, der bei $\delta = 61.5$ ppm in Resonanz tritt. Diese Verschiebung deutet auf eine Zunahme des kovalenten Charakters der Bindung zwischen Metall und Ligand hin. Die chemischen Verschiebungen der Ringsubstituenten weisen keine Besonderheiten auf und werden in den erwarteten Bereichen detektiert.

8.6.1 Röntgenstrukturanalyse von **54**

Verwertbare Einkristalle zur eindeutigen Aufklärung der Struktur erhält man aus *n*-Pentanlösungen bei -30°C . Die Abbildung C41 zeigt die Geometrie der Verbindung **54** im Kristall.

Abbildung C41: Molekülstruktur von **54** im Kristall.

Eine Auswahl der Bindungsverhältnisse, Bindungswinkel und kristallographische Daten können der nachfolgenden Tabelle C5 entnommen werden.

Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.28 x 0.19	Zellvolumen [Å ³]	1896.5(4)
Kristallsystem	Monoklin P 21/n	Messtemperatur [K]	100 (2)
Zelldimension [Å]	a = 14.0307(18)	Winkel [°]	α = 90
	b = 10.0558(13)		β = 112.082(10)
	c = 14.506(2)		γ = 90
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Hg(1)-C(1A)	2.139(2)	C(1A)-Hg(1)-C(1)	180.0
Hg(1)-C(1)	2.139(2)	B(1)-N(1)-N(2)	110.1(2)
N(1)-B(1)	1.427(3)	B(2)-N(2)-N(1)	110.4(2)
N(1)-N(2)	1.447(2)	N(1)-B(1)-C(1)	108.0(2)
N(2)-B(2)	1.425(3)	N(2)-B(2)-C(1)	107.8(2)
B(1)-C(1)	1.552(3)	B(1)-C(1)-B(2)	103.2(2)
B(2)-C(1)	1.555(3)	B(1)-C(1)-Hg(1)	100.1(1)
C(1)-H(1)	0.96(3)	B(2)-C(1)-Hg(1)	100.6(1)
		B(1)-C(1)-H(1)	126.7(2)
		B(2)-C(1)-H(1)	119.2(2)
		Hg(1)-C(1)-H(1)	102.1(2)

Tabelle C5: Kristallographische Daten, ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **54**.

In **54** stellt das linear koordinierte Hg-Atom ein Inversionszentrum dar. Die Diborolidinliganden sind am Ringkohlenstoffatom η^1 -gebunden. Die nahezu planaren Ringe weisen mit einem Winkel von 100.38° vom Metallzentrum weg. Die Geometrie des Heterocyclus ist bis auf minimale Abweichungen mit den oben beschriebenen Strukturen identisch. Die gemessenen C – Hg Bindungslängen von 2.139 \AA sind vergleichbar mit den drei bekannten und kristallographisch untersuchten Mercurocenen. Diese sind alle mit Bindungslängen zwischen 2.09 und 2.163 \AA η^1 -koordiniert.^[116-118] Eine Interaktion zwischen den Boratomen und dem Quecksilber kann ausgeschlossen werden. Die Abstände sind mit durchschnittlich 2.86 \AA deutlich länger als die kürzeste Hg – B Bindung in Quecksilber Halbsandwich Komplexen mit 7.8-Dicarba-*nido*-undecaboranen als Liganden (2.178 - 2.208 \AA).^[119]

Die endocyclischen B – N Bindungen sind mit 1.427 und 1.425 \AA im Vergleich mit dem Alkalimetallsalz **51** geringfügig (0.03 \AA) gedehnt. Die B – C Bindungen mit durchschnittlich 1.55 \AA sind dagegen deutlich länger als die in **51** (1.46 und 1.47 \AA), liegen aber im Erwartungsbereich und sind vergleichbar mit den B – C Bindungen die bei 1,2-Azaboroly- und Boratabenzol-Metallkomplexen (1.48 - 1.53 und 1.50 - 1.55 \AA) gefunden werden.^[99, 112, 120] Die weiteren Bindungslängen und Bindungswinkel der Diborolidinheterocyclen weisen im Vergleich zur Struktur von **51** und den Literaturdaten keine Besonderheiten auf.^[112]

8.7 Umsetzung der Diborolidin-Derivate mit Metallkomplexen

Es ist nicht davon auszugehen, dass sich aus den oben beschriebenen Diborolidinen ein freies stabiles Carben bilden lässt. Daher soll im Folgenden versucht werden, das gewünschte Carben direkt an einem Metallzentrum zu generieren und es somit gleichzeitig zu stabilisieren.

Zur Umsetzung mit Metallkomplexen eignen sich generell die Verbindungen **47**, **51** und **54**.

8.7.1 Umsetzung von **54** mit Metallkomplexen

Bereits Anfang der 1980iger Jahre berichtete ROPER *et al.* über die Darstellung von Dichlorcarbenkomplexen des Osmiums und Iridiums.^[121, 122] Er brachte dazu die in

Abbildung C42 gezeigten Osmium- beziehungsweise Iridiumkomplexe mit Quecksilberorganylanen zur Reaktion, und isolierte dabei Dichlorcarbenkomplexe.

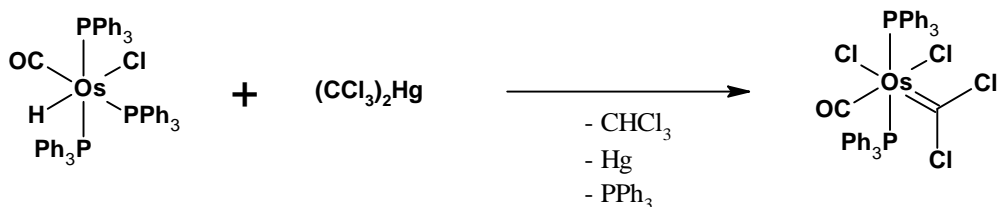


Abbildung C42: Darstellung von Dichlorcarbenkomplexen nach Roper.

Ersetzt man das Bis(trichlormethyl)quecksilber durch das oben vorgestellte Quecksilberorganyl **54**, wäre es denkbar, einen Diborolidinring auf das Metall zu übertragen, um so zu einem borylierten Carbenkomplex zu gelangen.

8.7.1.2 Präparative Ergebnisse

Versetzt man eine siedende Toluollösung von **55** mit einer Lösung von **54** und erhitzt diese für mehrere Stunden, erhält man eine tieforangerote Lösung. Nach Abdestillieren des Lösemittels und Extraktion mit *n*-Pentan erhält man **54** in der Pentanphase und **55** als Rückstand zurück. Es erfolgte also keine Umsetzung (Abbildung C43). Auch längeres Erhitzen und Lösungsmittelwechsel führen zu keinem anderen Ergebnis.

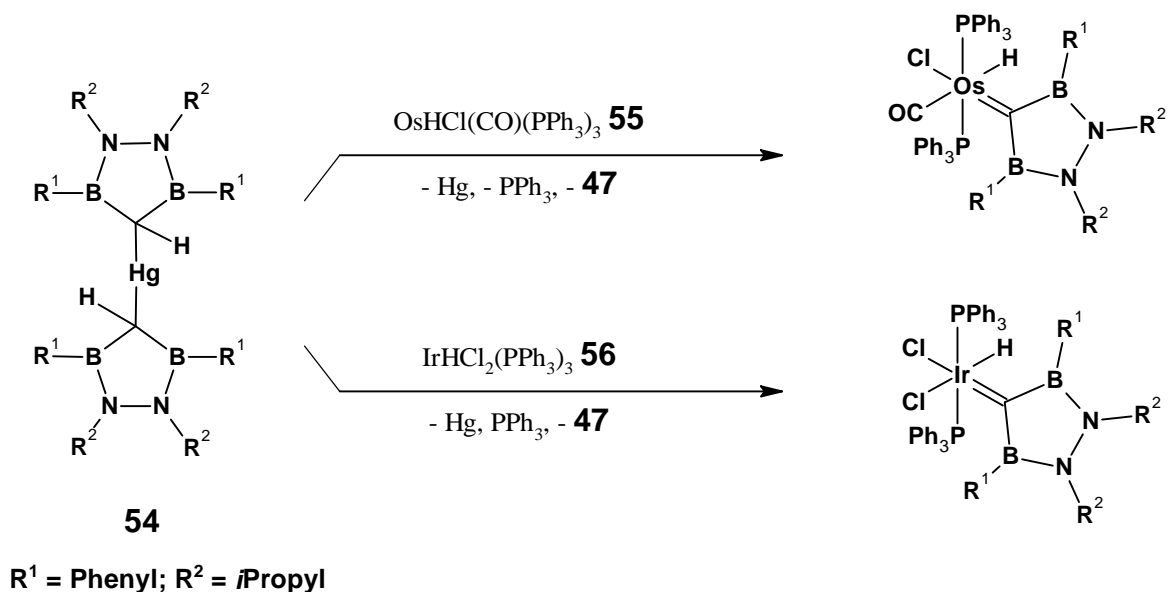


Abbildung C43: Umsetzung von **54** mit Osmium- und Iridiumkomplexen **55** und **56**.

Setzt man den Iridiumkomplex **56** auf analoge Weise mit **54** um, so erhält man das gleiche Ergebnis.

Eine analog zu der in Abbildung C42 gezeigten Reaktion wird bei der Umsetzung mit **54** nicht beobachtet. Dies kann daran liegen, dass die sterische Abschirmung des Borolidinliganden durch die nach vorne gerichteten Phenylreste zu groß ist und somit die einleitende oxidative Addition nicht stattfinden kann. Vergleicht man den sterischen Anspruch von **54** mit (CCl₃)₂Hg so erscheint diese Annahme plausibel. Um die Abschirmung zu verkleinern müssten also die Phenylreste durch kleinere Substituenten ausgetauscht werden.

8.7.2 Umsetzung von **51** mit Metallkomplexen

Das Alkalimetallsalz **51** bietet die Möglichkeit der Umsetzung mit Metallhalogeniden analog der Reaktion mit Quecksilberdichlorid. Es ist also denkbar zunächst das Diborolidin an ein Metallkomplexfragment zu binden, um dann in einem weiteren Reaktionsschritt das gewünschte Carben zu generieren. Ein Weg dazu ist im allgemeinen Reaktionsschema in Abbildung C44 dargestellt.

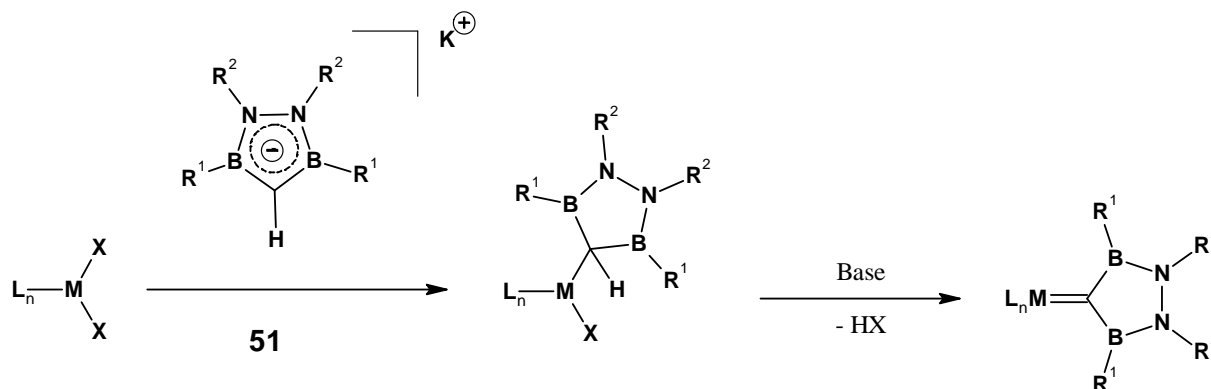


Abbildung C44: Allgemeines Reaktionsschema zur Umsetzung von **51** mit Metallhalogeniden.

Nach der Umsetzung von **51** mit einem Metaldihalogenid könnte eine anschließende Dehydrohalogenierung zum bisborylierten Carben führen.

8.7.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Metallhalogenide, die für die Umsetzungen mit **51** ausgewählt werden, sind in Abbildung C45 aufgezählt.

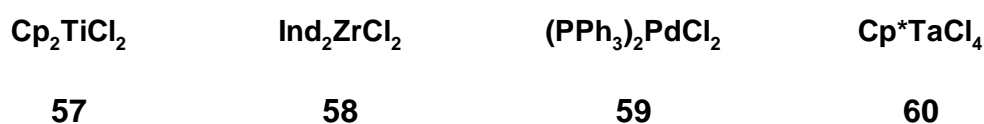


Abbildung C45: Metallhalogenide für die Umsetzung mit **51**.

Setzt man die oben gezeigten Metallhalogenide wie in Abbildung C44 gezeigt mit **51** in THF um, so erhält man in allen Fällen stets einen maßgeblichen Anteil an Zersetzung von **51**. In einigen Fällen kann in den ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren der Reaktionslösungen ein Signal zwischen δ = 46 bis 48 ppm beobachtet werden. Dies deutet auf die Präsenz eines neutralen Diazadiborolidins hin. Es ist aufgrund der chemischen Verschiebung nicht davon auszugehen,

dass das Diborolidin am Metall gebunden ist. Ein exakter Nachweis kann jedoch durch die zahlreichen Zersetzungsprodukte nicht erbracht werden.

Im Falle der Umsetzung von **57** mit **51** könnten nach mehreren Trennungsschritten und Kristallisationen zwei Zersetzungsprodukte kristallographisch nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei um die in Abbildung C46 gezeigten Verbindungen.

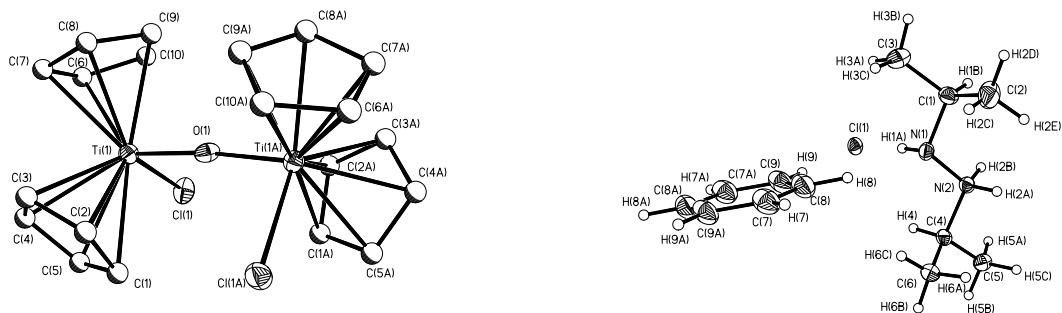


Abbildung C46: Nebenprodukte der Umsetzung von **57** mit **51**.

Das Hydraziniumhydrochlorid belegt dabei eindeutig die Zersetzung des Heterocyclus. Das oxoverbrückte Ditanocen weist auf Etherspaltung hin. Ein borhaltiges Fragment konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei allen Reaktionen mit den Metallhalogeniden ist der Reaktionsverlauf uneinheitlich was eine Charakterisierung der Reaktionsprodukte nahezu unmöglich macht. In allen Fällen wird jedoch die Zersetzung des Heterocyclus beobachtet, allerdings erfolgt dies ohne ein einheitliches Muster, so dass es nicht möglich ist eine genauere Beschreibung des Reaktionsverlaufes wiederzugeben.

8.7.3 Umsetzung von **47** mit Metallkomplexen

Um **47** in einen Carbenliganden umzuwandeln muss aus der Methylenbrücke des Heterocyclus H_2 abgespalten werden. Dies könnte erreicht werden, wenn man **47** mit Metallhydridkomplexen umsetzt. Eine Möglichkeit dazu bieten die von OHKI und SUZUKI

vorgestellten dinuklearen Eisen-Tetrahydridkomplexe.^[123] Diese besitzen, wie in Abbildung C47 dargestellt, die Eigenschaft mit Silanen unter H_2 -Abspaltung zu reagieren.



Abbildung C47: Reaktion eines komplexen Dieisentetrahydrids mit Diphenylsilan.

Eine weitere Möglichkeit bietet eine von TEMPLETON vorgestellte Reaktion bei der, wie in Abbildung C48 gezeigt, ein β -Diketiminatoplatinkomplex Ether oder Pentan dehydriert.^[124]

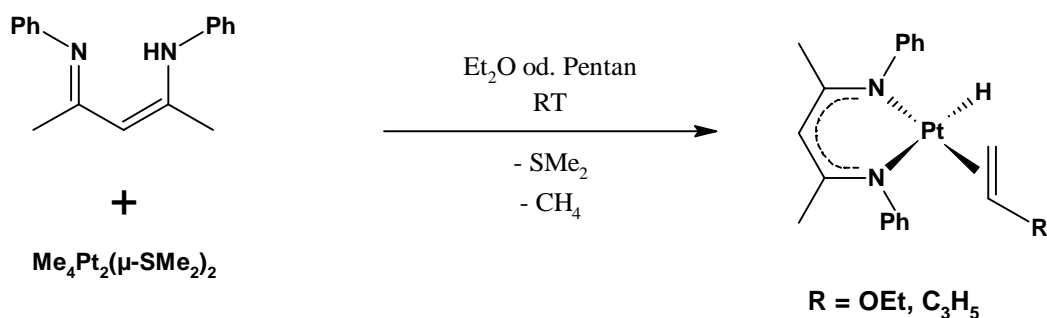


Abbildung C48: Platinvermittelte Dehydrierung von Ether oder Pentan.

Es gilt nun zu testen, ob die C-H-Bindung des Diborolidinrings **47** ähnlich aktivierbar ist.

8.7.3.1 Präparative Ergebnisse

Versetzt man wie in Abbildung C49 gezeigt eine Toluollösung von **61** bei -40°C mit **47** und lässt langsam auftauen so beobachtet man bereits bei unter 0°C Zersetzung und es entsteht ein rostbrauner Niederschlag.

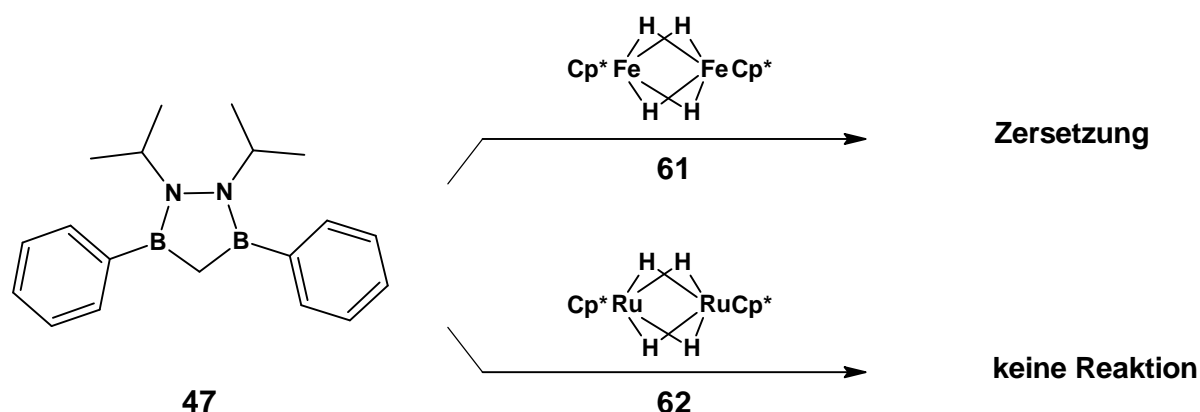


Abbildung C49: Umsetzung der Metallhydride **61** und **62** mit **47**.

Geht man zum höheren Homologen des Eisens und setzt den analogen, aber bedeutend weniger reaktiven Hydrido-rutheniumkomplex^[125] **62** mit **47** um, wird auch nach mehrstündigem Erhitzen keine Reaktion beobachtet. Die Edukte können anschließend wieder voneinander getrennt werden.

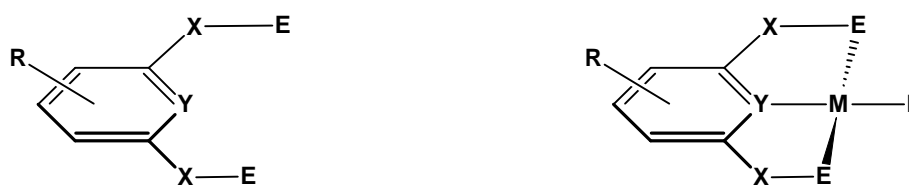
Auch bei der Umsetzung von **47** in Methylenchlorid mit dem β -Diketiminatplatinkomplex, analog zu der in Abbildung C48 gezeigten Reaktionsgleichung, wird keine Reaktion mit dem Metallfragment beobachtet. In den NMR-Spektren der Reaktionslösung werden nur die Edukte detektiert. Aus diesem Grund wird auf die Trennung der Reaktionskomponenten verzichtet.

Auch auf diesem Weg ist es nicht gelungen durch C-H-Aktivierung einen Diborylcarbenkomplex zu synthetisieren.

9. Borhaltige „Pincer-Moleküle“ als mögliche Carbenquellen

9.1 Pincer-Moleküle

Als Pincer-Moleküle, beziehungsweise Pincer-Liganden^[126] werden im Allgemeinen Verbindungen bezeichnet, die eine meist siebengliedrige Kette von unterschiedlichen Atomen aufweisen. Die Atome eins, vier und sieben dieser Ketten müssen Donoreigenschaften besitzen, so dass diese mit Metallen in Wechselwirkung treten können und ähnlich einer Pinzette das Metallatom als tridentater Ligand greifen. In Abbildung C50 ist das Prinzip dieses Ligandentyps, sowie die vielfältigen Variationsmöglichkeiten des Ligandendesigns und der resultierenden Pincer-Komplexe veranschaulicht.



$E = \text{NR}_2, \text{PR}_2, \text{P(OR)}_2, \text{OR}, \text{SR}, \text{AsR}_2$

$Y = \text{N}, \text{C(H)}$

$X = \text{CH}_2, \text{NH(R)}, \text{O}$

$R = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

Abbildung C50: Pincer-Liganden und Pincer-Komplexe.

Durch ihre hohen Stabilitäten, katalytische Aktivitäten und nicht zuletzt ihrer enormen Vielfältigkeit rückten die Pincer-Liganden und deren Komplexe in den Focus der aktuellen Forschung. Die ersten Liganden und Komplexe dieser Art wurden bereits in den späten 1970iger Jahren synthetisiert.^[127-129] Als Beispiel soll hier ein von KIRCHNER *et al.* synthetisierter Ruthenium PNP-Pincer-Komplex dienen (Abbildung C51).^[130]

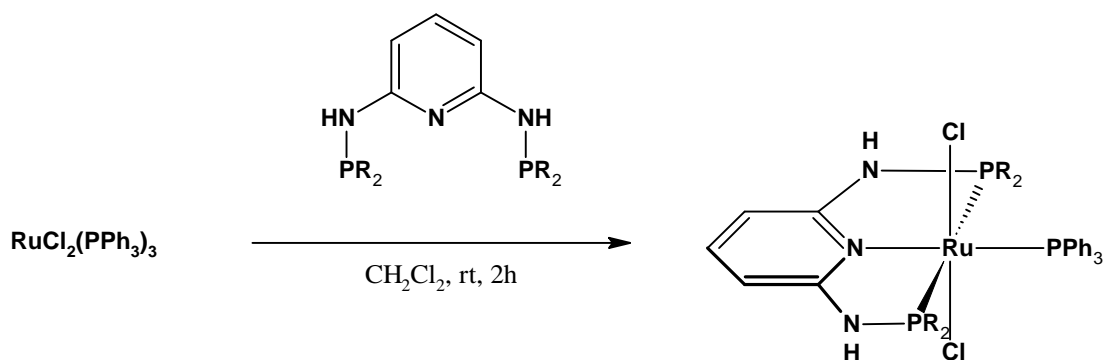


Abbildung C51: Synthese eines Ruthenium-PNP-Pincer-Komplexes.

Die katalytischen Eigenschaften solcher Pincer-Komplexe sind mannigfaltig. Sie finden beispielsweise bei C-C-Knüpfungs-, Polymerisations-, Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen ihre Anwendung.^[131, 132] Ebenso können sie für C-C, C-H und C-O Bindungsaktivierungen eingesetzt werden.^[133]

Durch die zahlreichen Eigenschaften und Variationen dieser Verbindungsklasse bietet sich die Konstruktion eines Liganden an, der in seinem Zentrum eine zweifach borylierte Methyleneinheit trägt. Diese kann anschließend durch C-H Aktivierung beim Umsetzen mit Metallen in eine Carbeneinheit überführt werden.

Wie in Abbildung C52 gezeigt können solche Ketten aus den verschiedensten Atomen bestehen. Diese mannigfaltige Variation der Struktur könnte zu einer Vielzahl der gewünschten borhaltigen Pincer-Molekülen führen.



Abbildung C52: Mögliche Atomfolge von borhaltigen Pincer-Molekülen.

9.2 Pincer-Moleküle mit P-N-B Einheit

Eine gute Ausgangssituation für die Darstellung solcher Ketten bilden die in Abschnitt 8.1 vorgestellten Verbindungen **38** und **39**. Mit geeigneten phosphorhaltigen Reaktionspartnern können sowohl aus **38** wie auch aus **39** solche Pincer-Moleküle entstehen. Ebenso ist die Umsetzung mit den alkylsubstituierten Diborylmethanen möglich, diese werden aber im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Ein allgemeiner Zugangsweg zu einer P-N-B-C-B-N-P-Kette ist in Abbildung C53 dargestellt.

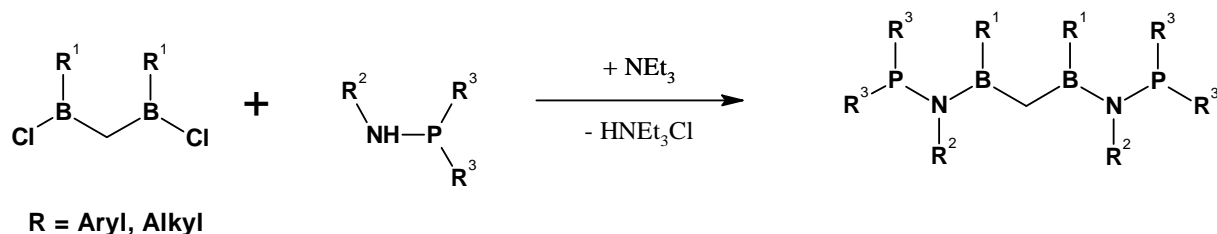
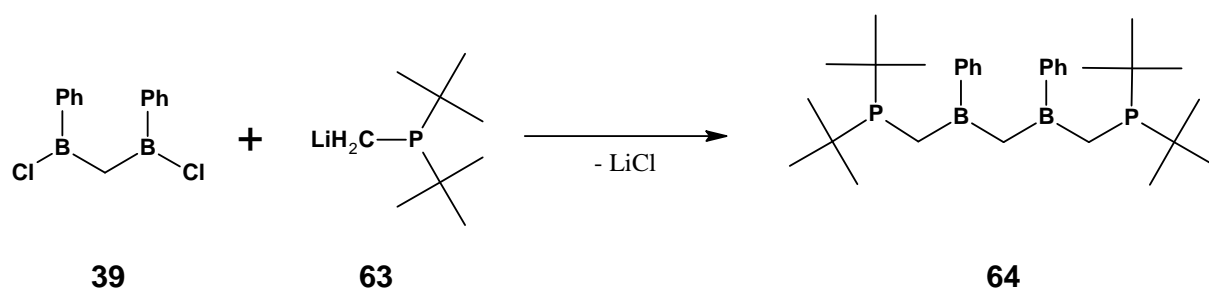


Abbildung C53: Allgemeiner Syntheseweg zu P-N-B-C-B-N-P-Ketten.

Bei sämtlichen Versuchen solche Ketten mit unterschiedlichsten Resten zu synthetisieren zeigten sich stets stark uneinheitliche Ergebnisse. Aus diesem Grund wird auf eine genauere Diskussion verzichtet und auf diesen Verbindungstyp nicht näher eingegangen.

9.3 Pincer-Moleküle mit P-CH₂-B Einheit

Eine Möglichkeit eine P-C-B-C-B-C-P-Kette darzustellen, bietet die in Abbildung C54 gezeigte Umsetzung von **39** mit dem Lithiumalkyl **63**.

Abbildung C54: Umsetzung von **39** mit **63**.

9.3.1 Präparative Ergebnisse

Nach der Addition von **39** zu einer Suspension aus **63** in *n*-Hexan/Ether Gemischen beobachtet man im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung innerhalb von vier bis sechs Stunden den nahezu vollständigen Rückgang des Eduktsignals bei $\delta = 64$ ppm und das Erscheinen eines neuen Signals bei $\delta = 84.1$ ppm. Nach 24stündigem Rühren wird das Signal bei $\delta = 84.1$ ppm wieder schwächer und es tauchen zahlreiche weitere Signale im Bereich zwischen $\delta = 2.4$ und -14.7 ppm sowie ein Signal bei $\delta = 49.8$ ppm auf. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden nach 24 Stunden zwei Hauptsignale bei $\delta = 40.8$ und 11.5 ppm und zahlreiche kleine und teils stark verbreiterte Signale im Bereich von $\delta = 25$ und 50 ppm registriert. Nach Filtration und dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum erhält man einen farblosen Feststoff, der in allen gängigen Solvenzien unlöslich ist. Filtriert man die Lösung nach 6 Stunden und lagert das Filtrat einige Stunden bei 20°C so bildet sich ebenfalls ein farbloser unlöslicher Niederschlag.

Das Borsignal bei $\delta = 84.1$ ppm und das Phosphorsignal bei $\delta = 40.8$ ppm deuten auf die erwartete Umsetzung der Reaktionspartner hin. Allerdings muss auch von Zersetzungs- oder Hydrolyseprozessen ausgegangen werden. Dies spiegelt sich durch das Signal bei $\delta = 11.5$ ppm für freies Di-*tert*-butyl-methyl-phosphan (P-NMR) beziehungsweise durch das Signal bei $\delta = 49.8$ ppm (B-NMR), welches im typischen Bereich für Verbindungen des Typs R_2BO (mit $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) detektiert wird, wider.^[95] Für die Unlöslichkeit des Reaktionsproduktes ist möglicherweise eine Adduktbildung zwischen dem lewissaurem Bor und den Phosphoratomen verantwortlich. Diese könnte sowohl intra- als auch intermolekular erfolgen (Abbildung C55). Bei der Betrachtung des Moleküls **64** mit zwei intramolekularen Lewisäure-Base Paaren erscheint die Annahme der Adduktbildung durchaus plausibel und

wird durch die NMR-spektroskopischen Befunde (Borsignale zwischen $\delta = 2.4$ und -14.7 ppm sowie die Phosphorsignale zwischen $\delta = 25$ und 50 ppm) untermauert.

Eine genaue Aufklärung der Reaktion ist aufgrund der Unlöslichkeit des Rückstandes und der Vielzahl der entstandenen Produkte jedoch nicht möglich.

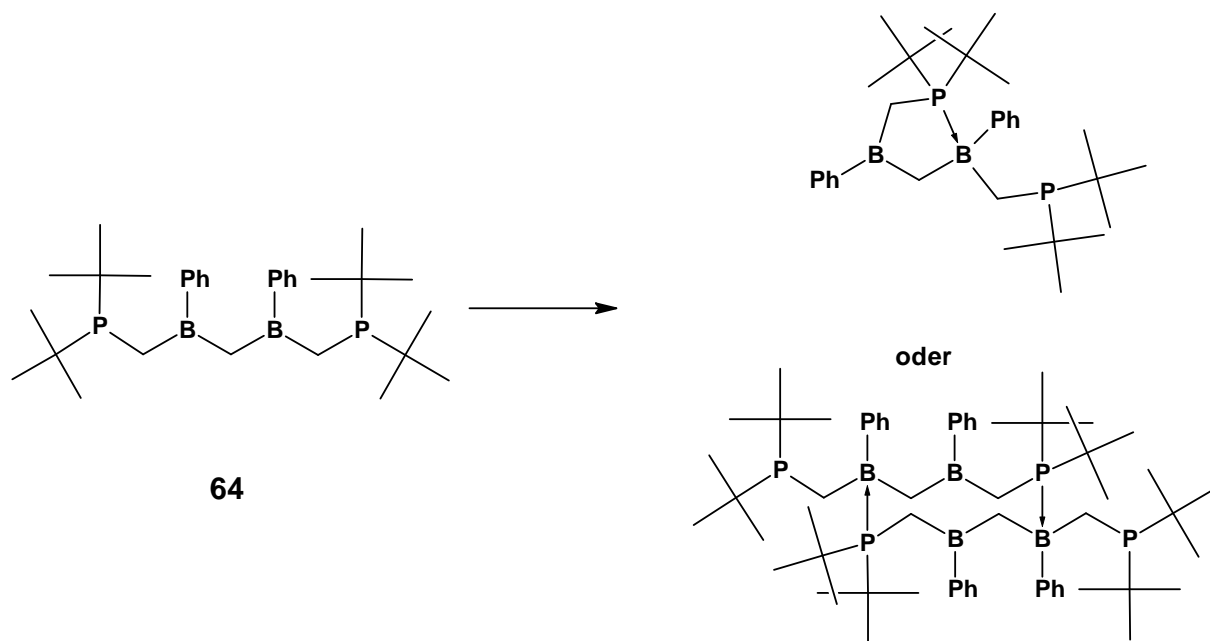


Abbildung C55: Mögliche Adduktbildungen von **64**.

9.3.2 Umsetzungen von **64** mit Metallkomplexen

Versetzt man benzolische Lösungen der Metallkomplexe **19** und **65** mit frisch bereiteten Lösungen von **64** erhält man nicht die erwarteten Pincer-Komplexe, sondern die in Abbildung C56 gezeigten Phosphankomplexe **66** und **67**.

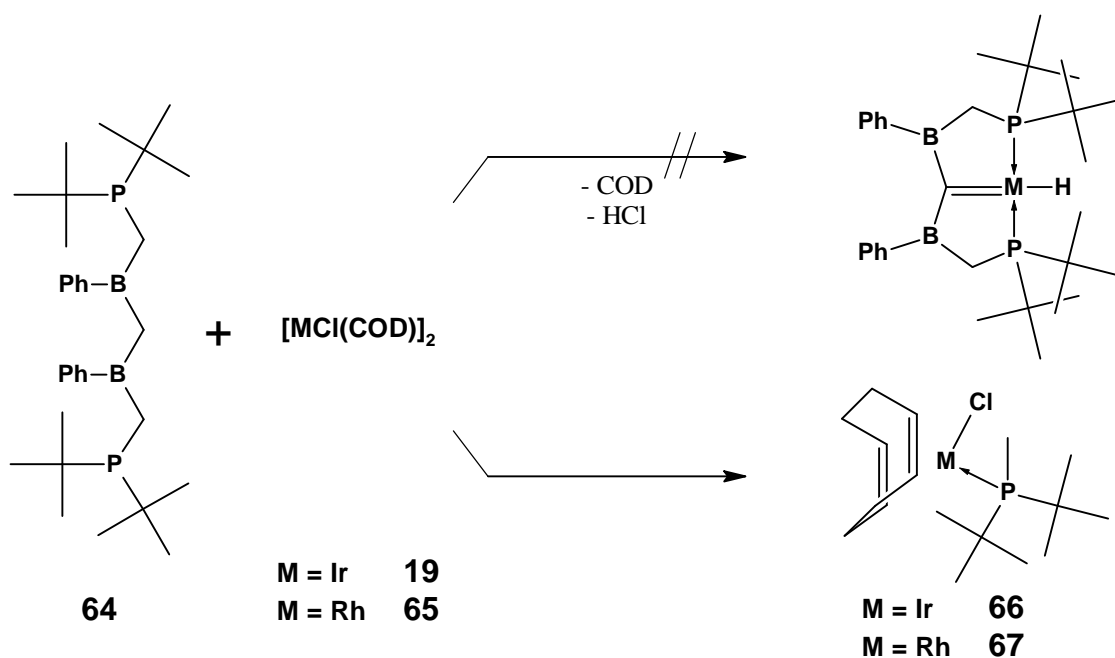


Abbildung C56: Umsetzung von **64** mit den Metallkomplexen **19** und **65**.

Dieser Befund kann NMR-spektroskopisch und kristallographisch zweifelsfrei nachgewiesen werden. Das Auftreten weiterer metallhaltiger Verbindungen wird nicht beobachtet, wodurch man von einer einheitlich verlaufenden Reaktion ausgehen kann. Durch die Tatsache, dass bei diesen Umsetzungen **64** nur *in situ* generiert wird, muss man bei der Aufklärung der Reaktion von zwei Annahmen ausgehen. Zum einen kann beim Komplexieren der Metallprecusoren ein Bindungsbruch zwischen der B-C Bindung erfolgen, wobei die Methylgruppe des Phosphans wieder protoniert wird. Ebenfalls ist es nicht auszuschließen, dass bereits bei der Reaktion zum Pincer-Molekül **64** ein Hydrolyseprozess stattfindet, welcher freies Phosphan erzeugt und somit den Reaktionspartner für den Metallprecursor liefert.

In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen werden jeweils zwei Signale bei $\delta = 33$ und 53.5 ppm detektiert. Borhaltige Fragmente können nach der Entfernung des Lösemittels im Vakuum jedoch nicht mehr nachgewiesen werden, was die exakte Aufklärung des Zersetzungsproduktes verhindert.

9.4 Pincer-Moleküle mit P-O-B Einheit

Gute Ausgangsverbindungen für Pincerketten mit der Abfolge P-O-B-C-B-O-P bieten die von HOGE *et al.* vorgestellten phosphinigen Säuren beziehungsweise Phosphanoxide **68** und **69** (Abbildung C57).^[134, 135]

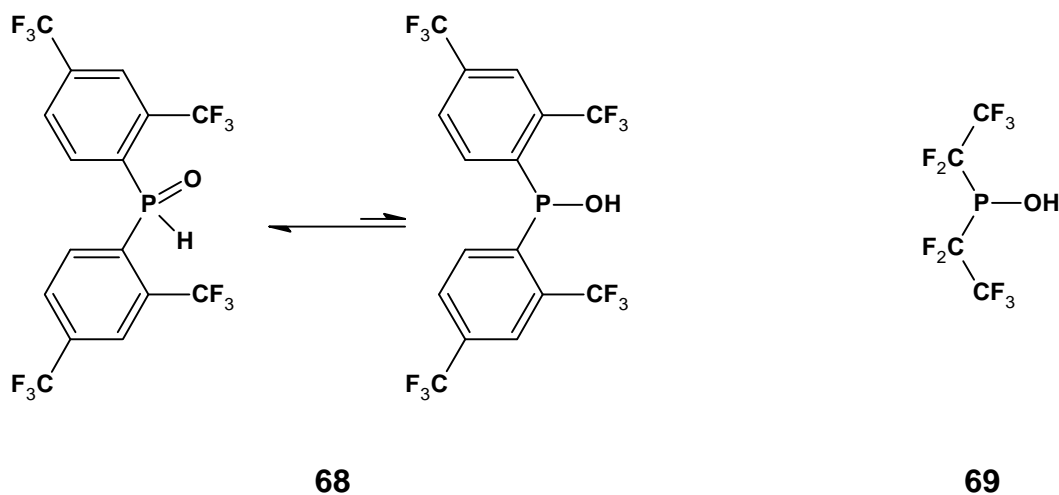
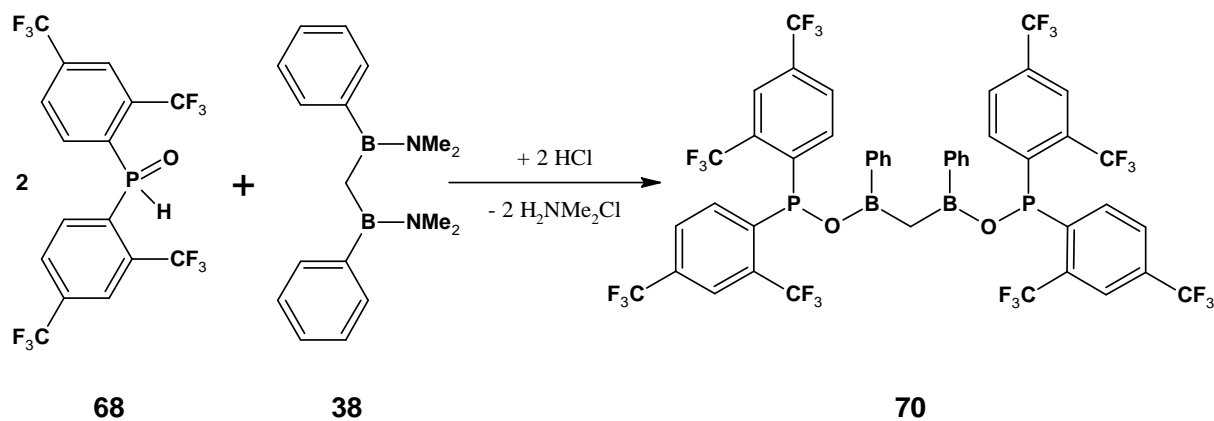


Abbildung C57: Phosphanoxid **68** und phosphinge Säure **69**.

Durch Umsetzung mit **38** oder **39** können auch hier neuartige Pincer-Moleküle dargestellt werden.

9.4.1 Präparative Ergebnisse

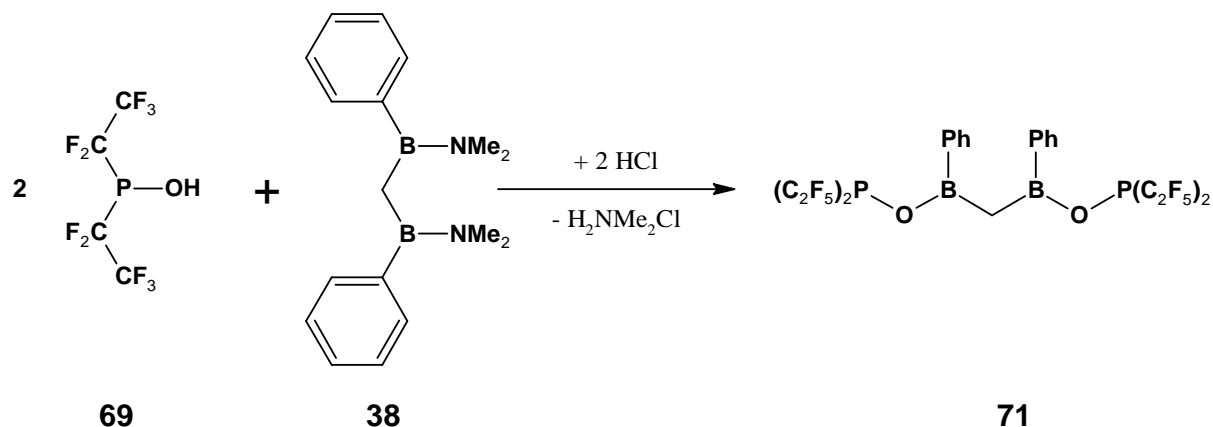
Löst man, wie in Abbildung C58 dargestellt, das Diborylmethan **38** mit 2 Äquivalenten **68** in Ether und gibt anschließend trockenen Chlorwasserstoff zu, bildet sich nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag.

Abbildung C58: Darstellung von Pincer-Molekül **70**.

Nach Filtration und Aufarbeitung erhält man **70** als farblosen wachsartigen Feststoff, der in allen gängigen Lösemitteln gut löslich ist. Nach der Analyse stellt sich dieser Feststoff als Gemisch von **68** und **70** dar, das sich auch nach mehreren Aufreinigungsschritten nicht trennen lässt. Aufgrund der Integralverhältnisse in den ^{19}F -NMR-Spektren von Reaktionskontrollen (8:0.4/**70**:**68**) und Feststoff (8:1/**70**:**68**) muss davon ausgegangen werden, dass die Umsetzung unvollständig war, sowie auch teilweise die Hydrolyse der B-O Bindung stattfand.

In allen NMR-Spektren findet man die literaturbekannten Signale für **68**.^[136] Für **70** detektiert man im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta = 49.5$ ppm. Die Fluoratome treten bei $\delta = -57.1$ und -63.0 ppm in Resonanz und sind im Vergleich zu **68** um 0.5 beziehungsweise 0.3 ppm verschoben. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal bei $\delta = 84.6$ ppm registriert was eindeutig auf eine $\text{R}_2\text{P-O}$ Geometrie hinweist. Das Phosphanoxid tritt im Gegensatz dazu zwischen $\delta = 11$ und 14 ppm in Resonanz. Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Protonen der Methyleneinheit bei $\delta = 2.30$ ppm detektiert. Die Signale der Phenylsubstituenten werden in den erwarteten Bereichen registriert.

Setzt man auf gleiche Weise **38** mit **69** um, deuten die NMR-Spektren auf eine einheitliche Umsetzung wie sie in Abbildung C59 dargestellt ist hin.

Abbildung C59: Umsetzung von **69** mit **38**.

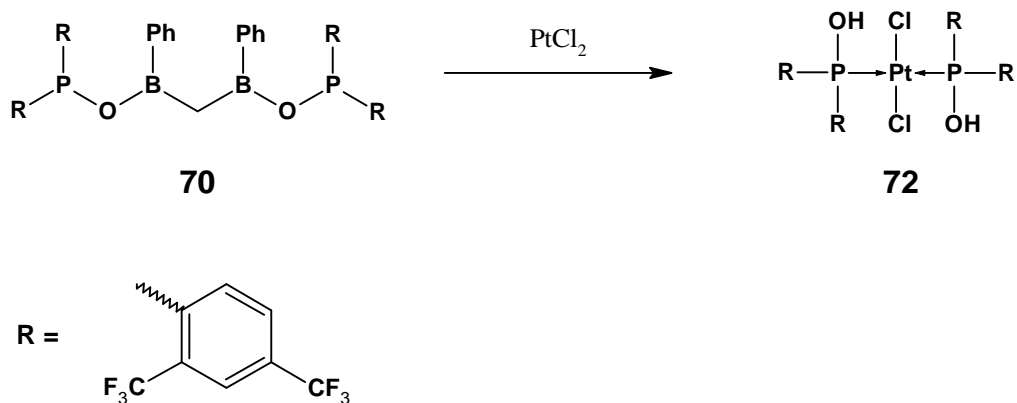
Sämtliche Aufarbeitungsversuche scheitern jedoch, da bereits beim Entfernen des Lösungsmittels Zersetzung eintritt und dadurch eine exakte Aufklärung der Reaktion nicht möglich ist.

Bei der Umsetzung in Benzol d_6 , ohne Aufarbeitung, wird im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta = 48.9$ ppm registriert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt lediglich ein Signal bei $\delta = 90.3$ ppm in Resonanz. Die Fluoratome erscheinen mit typischem Aufspaltungsmuster bei $\delta = -81.3$ und -123.3 ppm. Aufgrund dieser Beobachtungen ist eine Umsetzung zum Pincer-Molekül **71**, wie sie in Abbildung C59 gezeigt ist, durchaus denkbar.

9.4.2 Umsetzungen von **70** mit Metallkomplexen

Versetzt man Lösungen der Metallkomplexe **19** und **65** in Benzol mit der entsprechenden Menge der Verbindung **70**, so erhält man ein Gemisch von zahlreichen Reaktionsprodukten. Die Edukte können in den Heterokern NMR-Spektren nicht mehr detektiert werden. Eine Auftrennung der erhaltenen Produkte ist aufgrund der großen Anzahl nicht möglich.

Deutlich einheitlicher verläuft die Umsetzung mit Platindichlorid. Suspendiert man PtCl_2 in einer Lösung von **70** in Methylchlorid, geht dieses nach und nach in Lösung und es scheiden sich nach ein bis zwei Tagen Kristalle ab.

Abbildung C60: Umsetzung von **70** mit PtCl_2 .

Nach NMR-spektroskopischen und kristallographischen Untersuchungen wird der in Abbildung C60 gezeigte Platinkomplex **72** identifiziert.^[137] Aufgrund der hohen Ausbeute kann auch hier davon ausgegangen werden, dass eine Analoge zu der in 9.3.2 beschriebenen Zersetzung der Heteroatomkette stattgefunden hat.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung werden zwei Borsignale bei $\delta = 30.2$ und 2.2 ppm detektiert. In den Phosphorspektren werden nur noch Spuren von phosphorhaltigen Verbindungen registriert. Eine genauere Aufklärung der borhaltigen Komponenten ist nicht möglich, da bereits beim Abtrennen des Lösemittels weitere Zersetzung stattfindet.

9.4.3 Umsetzungen von **71** mit dem Iridiumkomplexe **19**

Ein ebenso einheitliches und reproduzierbares Ergebnis wird bei der Umsetzung der in 9.4.2. erhaltenen benzolischen Lösung von **71** mit dem Iridiumkomplex **19** beobachtet.

In den Kernresonanzspektren des Reaktionsgemisches wird breites Signal im $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 57.1$ ppm mit einer deutlichen Hochfeldverschiebung gemessen. Die Fluoratome erfahren ebenfalls eine Verschiebung und treten bei $\delta = -78.2$ und -117.4 ppm mit verändertem Aufspaltungsmuster in Resonanz. Die Lage des Borsignals ändert sich kaum und wird bei $\delta = 50.1$ ppm detektiert. Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Dublett bei $\delta = -14.25$ ppm

mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{PH}} = 10 \text{ Hz}$ registriert, dessen Verschiebung auf einen metallgebundenen hydridischen Wasserstoffkern hinweist.^[138]

Nach der Auftrennung des Reaktionsgemisches erhält man nicht wie erwartet die Ammoniumsalze und den entsprechenden Pincer-Komplex, sondern die in Abbildung C61 dargestellten Verbindungen **73** und **74** sowie weitere Spuren von Zersetzungsprodukten.

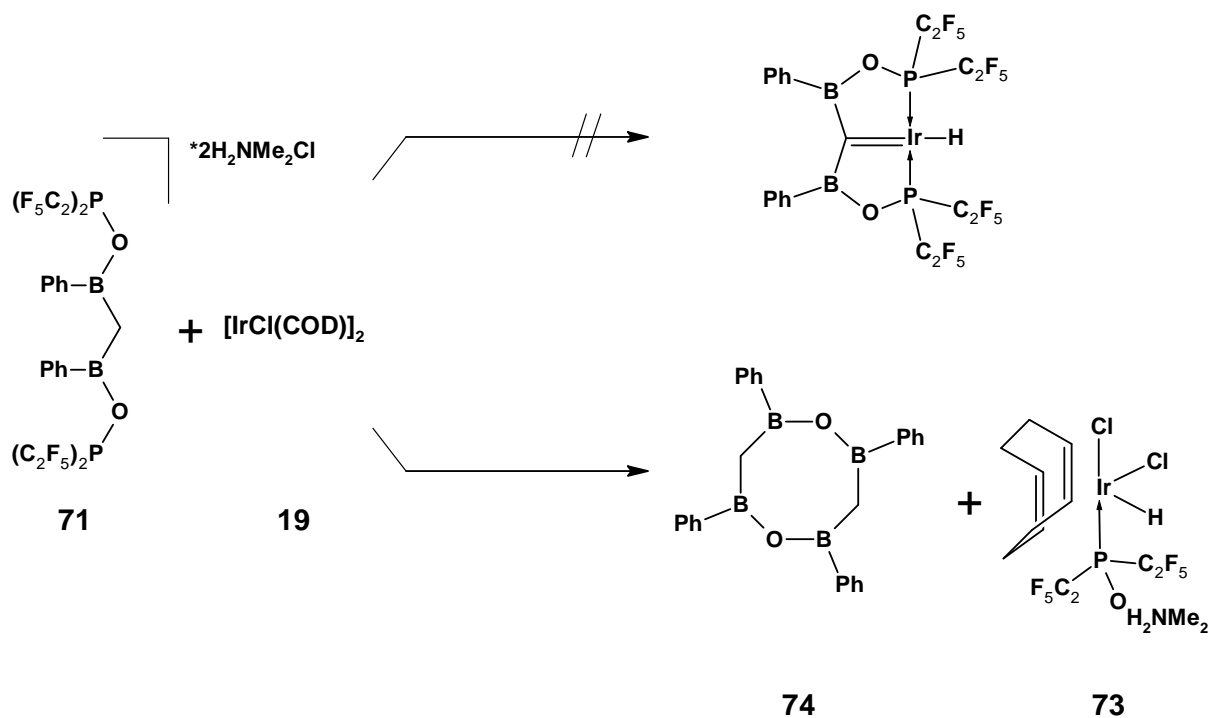


Abbildung C61: Umsetzung von **71** mit **19**.

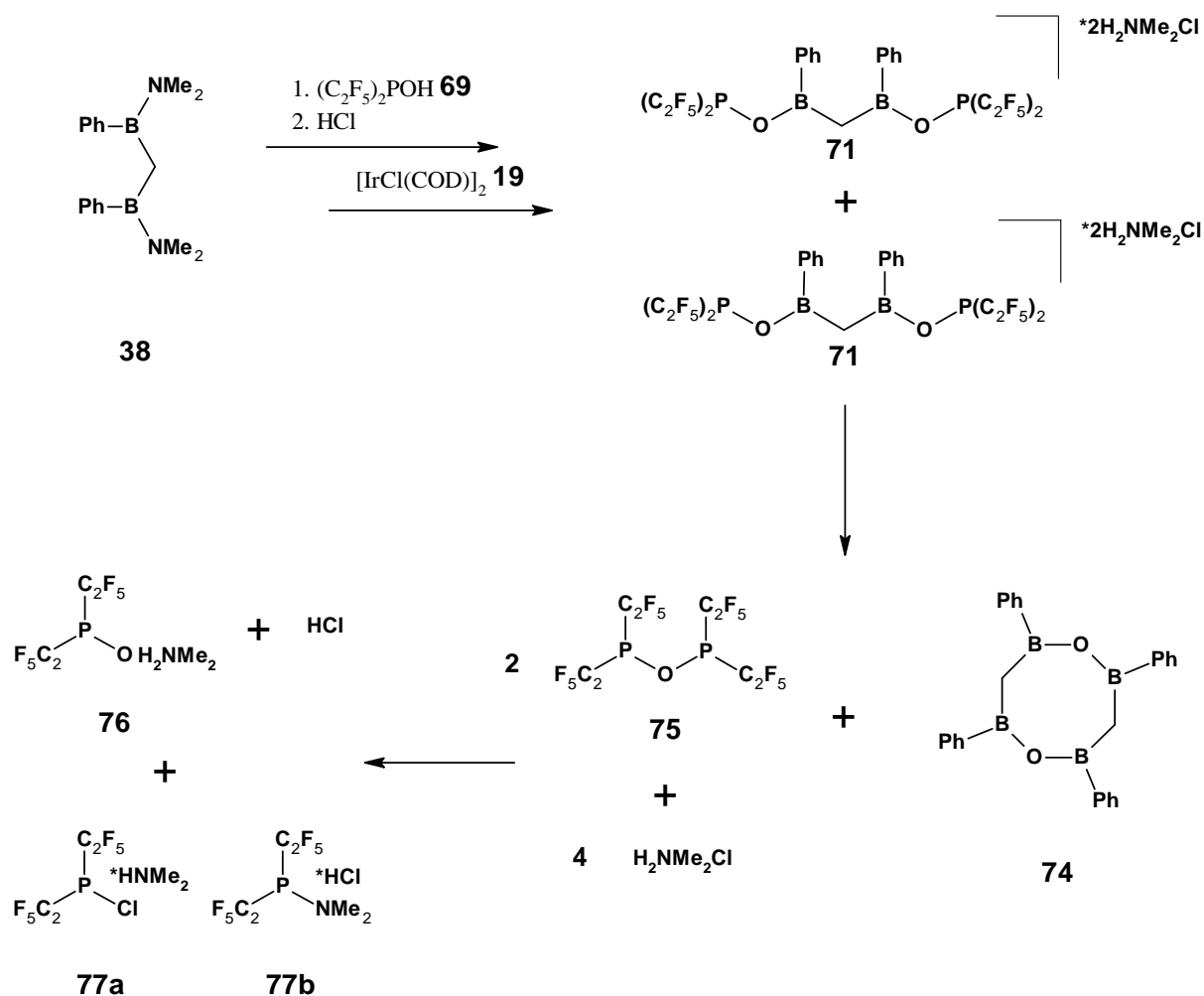
9.4.2.1 Analytische Daten und Diskussion

Die Topologie des Metallkomplexes **73** ist durch kristallographische Untersuchungen bestätigt. Das Iridium ist demnach oktaedrisch umgeben wobei die beiden Chloroliganden *cis* und *trans* zum Phosphinit-Rest stehen. Der Wasserstoff muss ebenfalls *cis*-ständig zum Phosphoratome angeordnet sein, was durch die Kopplungskonstante von lediglich 10 Hz untermauert wird. Die Qualität der erhaltenen Kristalle lässt allerdings keine genauere Betrachtung der Bindungsverhältnisse zu.

In den P-NMR-Spektren wird ein Signal bei $\delta = 57.2$ ppm registriert, das bei ^{19}F -Entkopplung als breites Singulett, bei ^1H -Entkopplung als Septett und ohne Entkopplung als aufgespaltenes Septett erscheint. In den ^{19}F -NMR-Spektren werden die Fluoratome in den Bereichen zwischen $\delta = -77.3$ bis -78.8 ppm und $\delta = -114.0$ bis -121.2 ppm detektiert. Der metallgebundene Wasserstoffkern tritt bei $\delta = -13.88$ ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{PH}} = 10$ Hz in Resonanz. Die Protonen des Ammoniumions werden bei $\delta = 7.94$ (s) und 1.66 (t) ppm erfasst. Die Wasserstoffkerne der koordinierenden Doppelbindungen des Cyclooctadiens ergeben vier Multipletts bei $\delta = 5.36, 5.19, 4.86$ und 4.57 ppm.

Für die durch Extraktion mit *n*-Pentan isolierte borhaltige Verbindung **74** erhält man im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 1.08$ ppm für die Methylenbrücken sowie Signale bei $\delta = 7.35, 7.42$ und 8.10 ppm mit typischem Aufspaltungsmuster für die Phenylprotonen. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein breites Signal bei $\delta = 48.9$ ppm mit einer deutlichen Schulter bei $\delta = 50.1$ ppm registriert. Im EI Massenspektrum wird das Molekülion bei 410.7 Masseneinheiten, sowie weitere Signale für ein passendes Fragmentierungsmuster mit den entsprechenden Isotopenverhältnissen detektiert.

Die oben beschriebenen Befunde werfen nun die Frage auf, wie und wann die Reaktionprodukte, vor allem der Bor-Sauerstoff-Heterocyclus **74**, gebildet werden. Die *in situ* Darstellung des Pincer-Moleküls **71** und die dadurch immer präsenten Ammoniumsalze erschweren allerdings eine exakte Analyse. Geht man davon aus, dass sich wie in Abbildung C59 zunächst die Heteroatomkette **71** bildet, dann könnte eine mögliche Zersetzungsfolge wie in Abbildung C62 aussehen.

Abbildung C62: Mögliche Zersetzungsfolge von **71**.

Dabei würden zunächst zwei Moleküle **71** in einer Disproportionierungsreaktion den Bor-Sauerstoff-Heterocyclus **74** und zwei Moleküle des Diphosphoxans **75** bilden. Solche Arten von Disproportionierung wurden bereits früher beobachtet und sind in der Literatur beschrieben.^[139, 140] Das stark hydrolyseempfindliche Diphosphoxan könnte dann mit den Ammoniumsalzen weiter reagieren, wobei zum einen das für die Bildung des Iridium-Komplexes **73** benötigte Ammoniumphosphinit **76** und Chlorwasserstoff gebildet wird. Der zweite Teil des Diphosphoxans müsste dann entweder zum Chlorphosphan **77a** oder Aminophosphan **77b** mit Amin- respektive Chlorwasserstoffanlagerung abreagieren und würde möglicherweise als Lewis-Säure-Base-Paare ausfallen. Die Tatsache, dass nach dem Extrahieren mit Ether und *n*-Pentan stets ein unlöslicher Rückstand bleibt, könnte auf eine solche Reaktion hinweisen. Zwei verschwindend kleine Phosphorsignale bei $\delta = 46$ und

104 ppm in den P-NMR-Spektren der Reaktionslösung können ebenfalls als weiteres Indiz für einen derartigen Prozess angesehen werden.

Einige dieser Beobachtungen sprechen für einen solchen vorgeschlagenen Mechanismus. Ob dieser allerdings spontan, oder erst durch die Zugabe des Metallprecursors **19** abläuft, kann bei dieser Reaktionssequenz nicht eindeutig geklärt werden.

Ebenfalls wäre die Hydrolyse durch eingeschlepptes Wasser oder Luftsauerstoff eine mögliche Erklärung für die entstandenen Produkte. Allerdings sollte sich in diesem Fall nicht nur der borhaltige Precursor zersetzen. Auch die phosphinige Säure reagiert mit Wasser oder O₂ und würde C₂F₅PHOOH beziehungsweise (C₂F₅)₂POOH bilden. Dieses wird jedoch in keinem Fall beobachtet.

D. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsvorschriften

Alle Versuche wurden in Standardglasschliffapparaturen unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.^[141]

Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch mit einer Gasflamme unter Vakuum von jeglicher Luft und Feuchtigkeit befreit. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden in Umlaufapparaturen absolutiert und mit Argon gesättigt.^[142]

2. Spektroskopische Methoden und Analytik

Kernresonanzspektren:

Alle Messungen wurden bei 295 K (Gerätetemperatur) unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Heterokernspektren wurden ¹H-breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Messungen sind in dem jeweils angegebenen deuterierten Lösungsmittel durchgeführt worden.

¹H-NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (500.13 MHz)

Bruker Avance III 300 (300.13 MHz)

Bruker AC 250 (250.13 MHz)

Als interner Standard dient das Signal der partiell deuterierten Lösungsmittel, auf externes TMS referenziert.

¹³C{¹H}-NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (125.75 MHz)

Bruker Avance III 300 (75.47 MHz)

Bruker AC 250 (62.90 MHz)

Als interner Standard dient das Signal der partiell deuterierten Lösungsmittel, auf externes TMS referenziert.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MNR:

Bruker AM Avance DRX 500 (160.46 MHz)

Bruker Avance III 300 (96.29 MHz)

Externer Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

^{31}P -NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (202.46 MHz)

Bruker Avance III 300 (121.50 MHz)

Externer Standard: H_3PO_4

^{19}F -NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (470.59 MHz)

Bruker Avance III 300 (282.40 MHz)

Externer Standard: CCl_3F

Massenspektrometrie:

VG Autospec sectorfield mass spectrometer (Micromass)

EI-Mode: Ionisierungsenergie 70 eV Beschleunigungsspannung 8kV, Temperaturprogramm von 20°C – 650°C.

Esquire 3000 ion trap mass spectrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany)

ESI/APCI mass spectra

Es werden die charakteristischen Peaks angegeben, bei Isotopenmustern der signalstärkste Peak.

Röntgenstrukturanalysen:

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Frau B. Neumann und Herrn Dr. H.-G. Stammler an der Universität Bielefeld angefertigt.

Siemens-P21-Vierkreisdiffraktometer, Nonius Kappa CCD, Rechner MicroVax II unter Verwendung der Programmpakete SHELXTL-PLUS beziehungsweise SHELXL-93.

Verwendete Röntgenstrahlung: MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Elementaranalysen:

Mikroanalytisches Labor Kolbe, Mülheim an der Ruhr;

Mikroanalytisches Labor der Universität Bielefeld

3. Ausgangsverbindungen

HBCy₂ **2**

Darstellung aus BH₃*SMe₂ und Cyclohexen.^[143]

HBMes₂ **3**

Darstellung aus FB(Mes)₂^[144] und Li[AlH₄].^[145]

[Cl₂(PCy₃)₂Ru=CHPh]

Darstellung aus [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂^[146], Zink, PCy₃ und α,α -Dichlortoluol.^[147]

[Cl₂(PCy₃)₂Ru≡C] **4**

Darstellung aus dem Methylester der Feistsäure^[148] und [Cl₂(PCy₃)₂Ru=CHPh].^[54]

[Cl₂(PCy₃)(NHC)Ru=CHPh] NHC = 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden

Darstellung aus 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazolium tetrafluoroborat^[149], Kalium-*tert*-butanolat und [Cl₂(PCy₃)₂Ru=CHPh].^[150]

[Cl₂(PCy₃)(NHC)Ru≡C] **5** NHC = 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden

Darstellung aus [Cl₂(PCy₃)(NHC)Ru=CHPh] und dem Methylester der Feistsäure.^[54]

Et₄N[HB(3,5Me₂pz)₃M(CO)₃] M = Mo, W

Darstellung aus K[HB(3,5Me₂pz)₃], M(CO)₆ und Et₄NCl.^[151]

[*p*-Me₂N(C₆H₄)N₂]BF₄

Darstellung aus *p*-Me₂N(C₆H₄)NH₂, NaNO₂ und HBF₄.^[152]

HB(3,5Me₂pz)₃(CO)₂M≡CCl M = Mo **6**, W **7**

Darstellung aus Et₄N⁺[HB(3,5Me₂pz)₃M(CO)₃]⁻, CH₂Cl₂ und [*p*-Me₂N(C₆H₄)N₂]BF₄.^[58]

[HB(3,5Me₂pz)₃(CO)₂W≡CPh₃][PF₆]

Darstellung aus HB(3,5Me₂pz)₃(CO)₂W≡CCl **7**, Triphenylphosphin und KPF₆.^[57]

HB(3,5Me₂pz)₃(CO)₂W≡CH 8

Darstellung aus [HB(3,5Me₂pz)₃(CO)₂W≡CPh₃][PF₆] und HBEt₄.^[57]

Bis(dimethylamino)bromboran 10

Darstellung aus Tris(dimethylamino)boran und BBr₃.^[153]

Bis(dimethylamino)chlorboran 11

Darstellung aus Tris(dimethylamino)boran und BCl₃.^{analog zu [153]}

Di(methoxy)chlorboran 12

Darstellung aus Boronsäuretrimethylester und BCl₃.^[90]

1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-[2]-ferrocenophan 13

Darstellung aus 1,2-Dichloro-bis(dimethylamino)diboran(4)^[154], Ferrocen, TMEDA, und *n*-Butyllithium.^[155]

Bis(pinacolato)diboran(4) 14

Darstellung aus Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) und Pinacol.^[153]

Dichlor-di-*tert*-butyl-diboran(4) 15

Darstellung aus Bis-(dimethylamino)-di-*tert*-butyl-diboran und BCl₃.^[156]

1-*tert*-Butyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-3-*tert*-butylboran-diylboriran 16

Darstellung aus 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiboran^[156], Bis(trimethylsilyl)alkin und anschließender Reduktion mit Magnesium.^[157]

Ni(COD)₂ 17

Darstellung aus NiCl₂(py)₄, COD und Natrium.^[158]

Pt(COD)₂ 18

Darstellung aus PtCl₂(COD), COD und Cobaltocen.^[159]

[IrCl(COD)]₂ 19

Darstellung aus IrCl₃·xH₂O und 1,5 Cyclooctadien.^[160]

RuCl₂(PPh₃)₃ 21

Darstellung aus RuCl₃*xH₂O und Triphenylphosphin.^[69]

Triphenyl-(bis-trimethylstannyl-methylen)-phosphoran 24

Darstellung aus (Dimethylamino)trimethylzinn^[161] und Methyltriphenylphosphoniumbromid.^[162]

Phenyldibromboran 25

Darstellung aus Phenyltrimethylsilan und BBr₃.^[163]

1,2-Bis(dichlorboryl)benzol 26

Darstellung aus 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol^[164] und BCl₃.^[165]

1,2-Bis[(chlor)diisopropylaminoboryl]benzol 27

Darstellung aus **26** und Diisopropylamin.^[166]

Bis(trimethylstannyl)diazomethan 28

Darstellung aus (Dimethylamino)trimethylzinn^[161] und Diazomethan.^[167]

[RhCl(CO)(PPh₃)₂] 31

Darstellung aus RhCl₃*3H₂O, DMF und Triphenylphosphin.^[168]

1,1-Bis(dichlorboryl)methan 34

Darstellung aus Cl₂AlCH₂AlCl₂ **33**^[169] und BCl₃ im Autoklaven.^[91]

Lithiumdimethylamid 36

Darstellung aus Dimethylamin und *n*-Butyllithium.^[161]

Phenyldichlorboran

Darstellung aus Phenyltrimethylsilan und BCl₃.^[163]

Phenylchlordimethylaminoboran 37

Darstellung aus Phenyldichlorboran und Lithiumdimethylamid **36**.^[170]

1,1-Bis(chlorphenylboryl)methan **39**

Darstellung aus 1,1-Bis(dichlorboryl)methan **34** und Tetraphenylzinn.^[94]

Methyl(brom)(dimethylamino)boran **40**

Darstellung aus Methyl dibromboran^[80] und Lithiumdimethylamid **36**.^{analog zu [170]}

Chlor(isopropyl)(dimethylamino)boran **43**

Darstellung aus Isopropyldichlorboran^[171] und Lithiumdimethylamid.^[170]

1,2-Diisopropylhydrazin **46**

Darstellung aus Hydrazinhydrat und Aceton mit anschließender Alanat-Reduktion.^[107, 172]

OsHCl(CO)(PPh₃)₃ **55**

Darstellung aus K₂OsCl₆, Triphenylphosphin und Formaldehyd.^[173]

IrHCl₂(PPh₃)₃ **56**

Darstellung aus K₂IrCl₆ und Triphenylphosphin.^[174]

[{(η⁵-C₅Me₅)Fe}₂(η-H)₄] **61**

Darstellung aus [(η⁵-C₅Me₅)FeCl(NMe₂CH₂CH₂NMe₂)]^[175] und Li[AlH₄].^[123]

[{(η⁵-C₅Me₅)Ru}₂(η-H)₄] **62**

Darstellung aus [(η⁵-C₅Me₅)RuCl₂]₂^[176] und Li[AlH₄].^[125]

Di-*tert*-butylphosphinomethylithium **63**

Darstellung aus Di-*tert*-butyl(methyl)phosphin und *tert*-Butyllithium.^[177]

[RhCl(COD)]₂ **65**

Darstellung aus RhCl₃*xH₂O und 1,5 Cyclooctadien.^[178]

Alle weiteren Verbindungen sind käuflich erworben oder von der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld zur Verfügung gestellt worden.

4. Versuchsbeschreibungen

4.1 Umsetzung von $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}\equiv\text{C}]$ **4** und $[\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)(\text{NHC})\text{Ru}\equiv\text{C}]$ **5** mit Cy_2BH **2** und Mes_2BH **3**

Zur benzolischen Lösung (40 ml) von 0.25 mmol der Metallcarbide **4** beziehungsweise **5** werden äquimolare Mengen von **2** beziehungsweise **3**, gelöst in 10 ml Benzol, getropft und für 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen je zwei neue Signale bei $\delta = -1$ und 50 ppm. Nach Trocknung im Hochvakuum wird **4** beziehungsweise **5** durch Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan wieder zurück erhalten.

4.2 Umsetzung von $\text{HB}(\text{3,5Me}_2\text{pz})_3(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CCl}$ **M = Mo 6, W 7** mit Cy_2BH **2** und Mes_2BH **3**

Zur Lösung von 1.0 mmol der Metallcarbinkomplexe **6** beziehungsweise **7** in 50 ml *n*-Hexan werden äquimolaren Mengen von **2** beziehungsweise **3** gegeben und die erhaltenen Suspensionen für 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Durch Extraktion mit *n*-Hexan wird **6** beziehungsweise **7** wieder zurück erhalten.

4.3 Umsetzung von $\text{HB}(\text{3,5Me}_2\text{pz})_3(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{CCl}$ **6** mit $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ **1**

Eine Lösung von 497 mg (1.0 mmol) **6** in 50 ml *n*-Hexan wird mit 76 mg (1.0 mmol) **1** versetzt. Nach zweistündigem Rühren erhält man eine orangegelbe Lösung. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt ein neues Signal bei $\delta = -0.1$ ppm. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum verbleibt **6** als gelber Rückstand. Erhöhung der Reaktionstemperatur sowie ein Überschuss **1** führen zur unspezifischen Zersetzung.

4.4 Umsetzung von $\text{HB}(3,5\text{Me}_2\text{pz})_3(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CH}$ **8** mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ **11** und $(\text{MeO})_2\text{BCl}$ **12**

Zu einer Lösung von 400 mg (0.72 mmol) **8** in 90 ml THF tropft man bei -78°C 1.4 ml (2.24 mmol) einer 1.6M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan und rührt bei gleicher Temperatur für weitere 30 Min. Die tieforangefarbene Reaktionslösung wird mit 2.5 mmol **11** beziehungsweise **12** versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Man erhält Produktgemische, die sich weder säulenchromatographisch noch durch fraktionierte Kristallisation unzersetzt auftrennen lassen. ^{11}B -NMR-Spektren zeigen neben dem Signal für **8** bei $\delta = -9$ ppm je drei neue Signale in den Bereichen zwischen $\delta = 18$ -21, 30-33 und 52-55 ppm.

4.5 Umsetzung der Metallkomplexe **5-7** mit den Diboranen(4) **13-15**

Jeweils 0.25 mmol der Metallkomplexe **5-7** werden mit je 0.25 mmol der Diborane(4) **13-15** in 25 ml eines Lösungsmittelgemisches für 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Als Lösungsmittelgemische werden für die Reaktionen von **5-7** mit **13** und **15** Dichlormethan und Benzol, für **5-7** und **14** *n*-Hexan oder DMF verwendet. ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen bei allen Versuchen, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Die eingesetzten Komponenten liegen unverändert oder teilweise zersetzt nebeneinander vor. Das Erwärmen der Reaktionslösungen für eine Stunde auf 60°C führt in einigen Fällen zur Zersetzung des eingesetzten Diborans(4).

4.6 Umsetzung der Olefinkomplexe **17-19** mit dem Boran-diylboriran **16**

Lösungen von 0.3 mmol der Olefinkomplexe **17-19** in Benzol werden bei -40°C mit 2-4 Äquivalenten **16** versetzt und langsam auf 20°C erwärmt. Nach kurzer Zeit erhält man rotbraune bis tiefbraune Lösungen, deren ^{11}B -NMR-Spektren neben dem Eduktsignal bei $\delta = 32.5$ ppm Signale bei $\delta = 44.6$, 54.5, 63.1 und 76.0 ppm aufweisen. Bei der Reaktion von **17** mit **16** scheidet sich ein Nickelspiegel ab. Bereits beim Entfernen des Lösungsmittels tritt weitere Zersetzung ein.

4.7 Umsetzung der Phosphinkomplexe **20** und **21** mit dem Boran-diylboriran **16**

Zu Lösungen von 0.4 mmol der Phosphinkomplexe **20** beziehungsweise **21** in 25 ml Dichlormethan wird jeweils eine Lösung von 0.4 mmol **16** in 2 ml Dichlormethan getropft und der Ansatz für 6 Std. bei Raumtemperatur gerührt. NMR-Spektren der Heterokerne dieser Reaktionslösungen zeigen neben den Eduktsignalen die Resonanzen für das Phosphorylid **22** und das Diboret **23**.^[50]

4.8 Umsetzung des stannylierten Phosphorylids **24** mit Borhalogeniden (BCl_3 , BBr_3 , **15** und **25-27**)

Umsetzung mit BCl_3 und BBr_3 :

Zur gut gerührten und gekühlten Lösung (-40°C) von 2.0 mmol **24** in 60 ml *n*-Hexan tropft man 4.0 ml einer 1M Borhalogenidlösung in *n*-Hexan. Es bildet sich augenblicklich ein farbloser Niederschlag, der sich nach Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum in keinem der üblichen aprotischen organischen Solventien löst und somit einer spektroskopischen Untersuchung entzieht.

Umsetzung mit **15** und **25-27**:

Auf -78°C gekühlte Lösungen von 2.5 mmol **24** in 75 ml *n*-Hexan oder Dichlormethan werden mit äquimolaren Mengen der Borhalogenide, gelöst in je 5 ml *n*-Hexan, versetzt. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 4 Std.. Die Heterokern-NMR-Spektren der Reaktionslösungen belegen hauptsächlich die Methylgruppenübertragung vom Zinn auf das Boratom und zeigen weitere unspezifische Zersetzungsprodukte an.

4.9 Umsetzung des stannylierten Diazomethans **28** mit den Borhalogeniden **26** und **27**

Zu der gekühlten Lösung (-78°C) von 1.0 mmol **28** in 25 ml *n*-Pentan tropft man die Lösung von 1.0 mmol **26** beziehungsweise **27** in 5 ml *n*-Pentan, rührt weitere 20 Min. und lässt dann langsam auftauen.

Bei der Umsetzung mit **26** tritt ab ca. -40°C eine heftige teils explosionsartige Reaktion unter Zersetzung der Ausgangskomponenten ein. Es bilden sich undefinierte Produkte von denen keine analytischen Daten erhalten werden konnten.

Bei der Umsetzung von **28** mit **27** wird auch nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet.

4.10 Umsetzung von Trimethylsilyldiazomethan **29** mit den Borhalogeniden **26** und **27**

Man kühlt zunächst 2.0 ml einer 1.7M Lösung von **29** in *n*-Hexan auf -78°C und versetzt diese unter Rühren mit 2.1 ml einer 1.6M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan. Nach einstündigem Rühren bei gleicher Temperatur verdünnt man die Lösung mit 20 ml *n*-Hexan und gibt anschließend Lösungen von 3.4 mmol **26** beziehungsweise **27** in 5 ml *n*-Hexan zu. Danach lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen.

Es werden vergleichbare Ergebnisse wie in Reaktion **4.9** erhalten.

4.11 Umsetzung des Diazaborols **30** mit den Metallkomplexen **31** und **32**

Nach 10-stündigem Erhitzen zum Rückfluss von Chloroformlösungen der Metallkomplexe **31** beziehungsweise **32** mit der äquivalenten Menge an **30** wird kein Umsatz festgestellt. Das Entfernen des Lösemittels im Vakuum und anschließendes kurzes Erhitzen auf über 120°C liefert nur unübersichtliche Zersetzung der eingesetzten Edukte.

4.12 Darstellung von 1,1-Bis[phenyl(dimethylamino)boryl]methan **38**

In einem 1-Literkolben werden unter Vakuum innerhalb von 24 Std. 4 g (166 mmol) Magnesiumspäne mit 400 g Quecksilber bei Raumtemperatur legiert. Anschließend wird die Legierung mit einem Gemisch aus je 300 ml Ether und Benzol und 10 ml (140 mmol) Dibrommethan überschichtet und kräftig gerührt. Nach ca. 20 min gibt man zur trüben Lösung 24.6 g (146 mmol) Phenyl(chlor)dimethylaminoboran **37** zu und rührt weitere 5 Std. bei Raumtemperatur. Dann gibt man nochmals 5 ml (70 mmol) Dibrommethan zu und rührt weitere 20 Std.. Danach wiederholt man diesen Vorgang. Nach insgesamt dreitägiger

Reaktionszeit wird die klare gelbliche Lösung von der Legierung und den Salzen abdekantiert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 400 ml *n*-Pentan suspendiert, unlösliche Komponenten abfiltriert und danach das Lösemittel im Vakuum wieder entfernt. Nach Fraktionierung bei 1 mbar erhält man 15.8g (57 mmol, 78%) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.21 [s, 2H, BCH₂B], 2.57 [s, 6H, NCH₃], 2.66 [s, 6H, NCH₃], 7.23-7.41 [m, 10H, Aryl-*H*] ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 18.8 [s, BCH₂B], 39.7, 41.1 [s, NCH₃], 126.3, 127.2, 130.7, 146.2 [s, Aryl-*C*] ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 43.2 [s] ppm.

MS (EI) *m/z* = 278.0 [100%, M⁺], 200.9 [100%, M⁺-Ph].

4.13 Darstellung von 1,1-Bis[(chloro)phenylboryl]methan **39**

Man löst 15.8 g (57.0 mmol) **38** in 400 ml Ether und leitet bei 0°C einen Überschuss trockenes HCl-Gas in die Lösung. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert, entfernt alle flüchtigen Bestandteile bei ca. 30 mbar und nimmt den Rückstand in 400 ml *n*-Pentan auf. Nach erneuter Filtration und Abdestillieren des Lösemittels wird der Rückstand bei 0.1 mbar fraktioniert. Man erhält so 11.6 g (47 mmol, 82%) eines farblosen Öls dessen analytische Daten der Literatur entsprechen.^[94]

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.20 [s, 2H, BCH₂B], 7.76-8.47 [m, 10H, Aryl-*H*] ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 31.5 [s, BCH₂B], 128.0 [s, o-Aryl-*C*], 134.0 [s, m-Aryl-*C*], 136.4 [s, p-Aryl-*C*] ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 65.4 [s] ppm.

4.14 Darstellung von 1,1-Bis[methyl(dimethylamino)boryl]methan 41

Analog zu der Darstellung von **38** erhält man aus 28.9 g (156 mmol) Methyl(brom)-dimethylaminoboran **40**, 450 g 1%igem Magnesiumamalgam und 18 ml Dibrommethan nach anschließender Destillation des Rohproduktes bei 7 mbar 8.5 g (55.2 mmol, 71%) eines farblosen Öls dessen analytische Daten der Literatur entsprechen.^[94]

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.24 [s, 6H, B-CH₃], 0.61 [s, 2H, BCH₂B], 2.73 [s, 6H, NCH₃], 2.79 [s, 6H, NCH₃] ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 5.2 [s, B-CH₃], 18.3 [s, BCH₂B], 39.4, 39.8 [s, NCH₃] ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 44.9 [s] ppm.

4.15 Darstellung von 1,1-Bis[(chloro)isopropylboryl]methan 45

Analog zu der Darstellung von **38** und **39** erhält man aus 20 g (150 mmol) Isopropyl(chlor)-dimethylaminoboran **43**, 400 g 1%igem Magnesiumamalgam und Dibrommethan mit anschließender Chlorwasserstoffbehandlung und Destillation bei 12 mbar 7 g (36 mmol, 48%) eines farblosen Öls dessen analytischen Daten der Literatur entsprechen.^[94]

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 [d, 12H, CH-CH₃], 1.61 [sept, 2H, BCHCH₃], 2.21 [s, 2H, BCH₂B] ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 5.2 [s, CH-CH₃], 18.3 [s, B-CH₂CH₃], 36.0 [s, B-C-B] ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 74.0 [s] ppm.

4.16 Darstellung von 1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiborolidin 47

Eine Lösung von 2.46 g (21.2 mmol) 1,1-Diisopropylhydrazin **46** und 2.48 g (42.4 mmol) Triethylamin in 75 ml *n*-Hexan wird langsam unter Rühren zu einer *n*-Hexan-Lösung von 5.22 g (21.2 mmol) 1,1-Bis(chlorphenylboryl)methan **39** getropft. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der weiße Niederschlag abfiltriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird aus *n*-Pentan

kristallisiert und anschließend im Hochvakuum bei 55-60°C sublimiert. Man erhält so 4.53 g (14.9 mmol, 71%) des Produktes als teilkristallinen Feststoff.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.12 [s, 2H, B-CH₂-B], 1.15 [d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 4.01 [sept, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, N-CH], 7.18 [m, 2H, *p*-Aryl-H], 7.21 [t, 4H, *m*-Aryl-H], 7.50 [d, 4H, *o*-Aryl-H] ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 20.5 [s, br, B-C-B], 23.5 [s, CH(CH₃)₂], 49.7 [s, CH(CH₃)₂], 127.7 [s, *p*-Aryl-C], 128.3 [s, *m*-Aryl-C], 132.4 [s, *o*-Aryl-C] ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 46.1 [s] ppm.

MS (EI) *m/z* = 304.2 [2%, M⁺], 159.1 [100%, M⁺-*i*PrNBPh].

Elementaranalyse:	ber.	74.94% C,	8.61% H,	9.21% N
	gef.	74.71% C,	8.57% H,	8.94% N

4.17 Darstellung von 1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diisopropyldiborolidin **49**

Eine Lösung von 1.75 g (15.0 mmol) 1,1-Diisopropylhydrazin **46** und 3.05 g (30.1 mmol) Triethylamin in 50 ml *n*-Hexan wird langsam unter Rühren zu einer *n*-Hexan-Lösung von 2.90 g (15.0 mmol) 1,1-Bis(chlorisopropylboryl)methan **45** getropft. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der weiße Niederschlag abfiltriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Man erhält so 3.23 g (13.7 mmol, 91%) des Produktes als farbloses Öl mit leichten Verunreinigungen.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.42 [s, 2H, B-CH₂-B], 1.10, 1.21 [d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 1.49 [sept, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, B-CH], 3.86 [sept, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, N-CH] ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 8.3 [s, br, B-CH], 16.8 [s, br, B-C-B], 21.5, 23.7 [s, CH(CH₃)₂], 47.9 [s, N-CH] ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 48.1 [s] ppm.

MS (EI) *m/z* = 236.0 [12%, M⁺], 192.9 [100%, M⁺-*i*Pr].

Elementaranalyse: Verlässliche Daten werden aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit und der leichten Verunreinigungen nicht erhalten.

4.18 Darstellung von (1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiboroly)kalium 51

Eine Lösung von 817 mg (4.1 mmol) Kalium-bis(trimethylsilyl)amid **50** in 15 ml THF wird unter zügigem Zutropfen mit einer Lösung von 1.24 g (4.1 mmol) **47** in 20 ml THF versetzt und für 12 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der gelbliche Feststoff zweimal mit je 30 ml *n*-Hexan gewaschen. So werden 1.1 g (3.2 mmol, 78%) als farbloses Pulver erhalten. Farblose Kristalle werden durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte THF/Dioxan Lösung des Salzes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 1.13$ [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 3.35 [s, 1H, B-CHK-B], 3.92 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, N-CH], 6.95 [t, 2H, *p*-Aryl-*H*], 7.05 [t, 4H, *m*-Aryl-*H*], 7.50 [d, 4H, *o*-Aryl-*H*] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): $\delta = 21.5$ [s, br, B-C-B], 23.8 [s, CH(CH₃)₂], 50.6 [s, CH(CH₃)₂], 124.8 [s, *p*-Aryl-C], 126.9 [s, *m*-Aryl-C], 134.5 [s, *o*-Aryl-C] ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): $\delta = 40.7$ [s] ppm.

Elementaranalyse: Verlässliche CHN-Analysen können aufgrund der starken Luft und Hydrolyseempfindlichkeit des Produktes nicht erhalten werden.

4.19 Darstellung des (1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiboroly)dimers 52

Eine Lösung von 520 mg (1.5 mmol) **51** in 15 ml THF wird tropfenweise mit einer Lösung von 282 mg (1.5 mmol) 1,2-Dibromethan in 3 ml THF versetzt und 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum und extrahiert den Rückstand dreimal mit je 25 ml *n*-Pentan. Nach Abdestillieren des Lösemittels und Trocknung bei 10^{-6} bar erhält man 410 mg (0.68 mmol, 90%) öliges Produkt. Farblose Kristalle erhält man aus konzentrierten Pentan-Lösungen bei -35°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = 0.96$ -1.06 [m, 24H, CH(CH₃)₂], 1.44 [s, 2H, B-CH-B], 3.85 [m, 4H, N-CH], 7.17-7.45 [m, 20H, Aryl-*H*] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆): $\delta = 23.8$, 24.2 [s, CH(CH₃)₂], 31.5 [s, br, B-C-B], 48.9, 49.1 [s, CH(CH₃)₂], 127.5, 127.6, 127.8, 127.9, 132.9, 133.2 [s, Aryl-C] 141.9 [s, *i*-Aryl-C] ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆): $\delta = 45.4$ [s] ppm.

MS (EI) $m/z = 606.1$ [7%, M^+], 562.9 [100%, $M^+ - iPr$].

Elementaranalyse:	ber.	75.31% C,	8.32% H,	9.24% N
	gef.	75.74% C,	8.99% H,	8.62% N

4.20 Umsetzung von **51** mit Iod

Variante A:

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 230 mg (0.67 mmol) **51** in 10 ml THF wird langsam eine Lösung von 85.5 mg (0.34 mmol) Iod in 20 ml THF zugetropft. Die braune Jodlösung entfärbt sich sofort und es entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach der Zugabe wird für 15 Std. bei Raumtemperatur gerührt, alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan extrahiert. Man erhält so 152 mg (0.25 mmol, 75%) des Dimer **52**.

Variante B:

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 658 mg (2.5 mmol) Iod in 25 ml THF wird langsam eine Lösung von 355 mg (1.0 mmol) **51** in 15 ml THF zugetropft. Die braune Lösung wird für 1.5 Std. gerührt und anschließend 2 Tropfen elementares Quecksilber zugegeben. Nach ca. 20 min hat sich die Lösung entfärbt und man dekantiert die überstehende Lösung ab. Nach Abdestillieren des Lösemittels, Extraktion des Rückstandes mit *n*-Pentan und erneutem Einengen des Lösemittels im Vakuum erhält man neben unspezifischen Zersetzungsprodukten auch einen Teil des Dimeren **52**. Auf die Isolierung von **52** wurde verzichtet.

4.21 Darstellung von (1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiborolyl)trimethylsilan **53**

74 mg (0.68 mmol) Trimethylchlorsilan werden zu einer Lösung von 140 mg (0.41 mmol) **51** in 10 ml THF gegeben und für 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der ölige Rückstand dreimal mit je 10 ml *n*-Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man 155 mg (0.40 mmol, 98%) des Rohproduktes **53** als Öl. Nadelförmige Kristalle der Substanz werden aus konzentrierten *n*-Pentanlösungen bei -30°C gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.11$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.14, 1.19 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.44 [s, 1H, B-CH-B], 4.14 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, N-CH], 7.18 [m, 2H, *p*-Aryl-H], 7.26 [t, 4H, *m*-Aryl-H], 7.47 [d, 4H, *o*-Aryl-H] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.5$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 23.7, 24.1 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 31.7 [s, br, B-C-B], 49.5 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 127.8, 128.0, 132.9, 143.5 [s, Aryl-C] ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 46.1$ [s] ppm.

MS (EI) $m/z = 376.2$ [100%, M^+], 333.1 [15%, $\text{M}^+ - i\text{Pr}$].

Elementaranalyse:	ber.	70.23% C,	9.11% H,	7.45% N
	gef.	70.45% C,	8.99% H,	7.19% N

4.22 Darstellung von Bis(1,2-diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiborolyl)quecksilber 54

Eine Lösung von 318 mg (0.92 mmol) **51** in 50 ml THF wird mit 126 mg (0.46 mmol) festem wasserfreiem Quecksilberdichlorid versetzt und 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich eine graue Suspension. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 25 ml *n*-Pentan extrahiert. Man erhält 360 mg **54** (0.45 mmol, 97%) als weißes Pulver. Farblose kandisartige Kristalle erhält man durch Kristallisation aus konzentrierten *n*-Pentanlösungen bei -35°C .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.19$, 1.20 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.54 [s, 2H, B-CH-B], 4.08 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, N-CH], 7.20 [m, 4H, *p*-Aryl-H], 7.26 [t, 8H, *m*-Aryl-H], 7.56 [d, 8H, *o*-Aryl-H] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.0$, 24.1 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 50.6 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 61.5 [s, br, B-C-B], 127.7, 128.3, 132.4 [s, Aryl-C] 142.3 [s, *i*-Aryl-C] ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 41.6$ [s] ppm.

MS (EI) $m/z = 806.6$ [2%, HgL_2^+], 503.6 [100%, HgL^+], 303.0 [82%, L^+].

Elementaranalyse: Eine CHN-Analyse wurde aufgrund des hohen Hg-Gehaltes nicht durchgeführt.

4.23 Umsetzung von **54** mit den Metallkomplexen **55** und **56**

Zu siedenden Lösungen von 0.15 mmol der Metallkomplexe **55** beziehungsweise **56** in 20 ml Toluol gibt man zügig eine Lösung von 164.8 mg (2.0 mmol) **54** in 5 ml Toluol. Es wird für weitere 3 Std. unter Rückfluss erhitzt und anschließend im Eisbad abgekühlt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der ölige, orangefarbene Rückstand dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan extrahiert. Als Rückstand erhält man den Komplex **55** beziehungsweise **56** als farbloses Pulver zurück. Nach Einengen und Trocknen der Waschlösung im Vakuum lässt sich **54** ohne nennenswerte Zersetzung zurückgewinnen.

4.24 Umsetzung von **51** mit den Metallhalogeniden **57-60**

Je 0.2 mmol der Metallhalogenide **57-60** werden in 15 ml THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu den gerührten Lösungen tropft man Lösungen von äquimolaren Mengen **51** in 5-10 ml THF. Nach 30 Min. lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 2 Std. bei dieser Temperatur. ¹¹B-NMR-Spektren dieser Reaktionslösungen zeigen eine Vielzahl von Signalen als Folge unspezifischer Zersetzung.

4.25 Umsetzung von **47** mit den Metallhydriden **61** und **62**

Man versetzt auf -40°C gekühlte Lösungen von 0.2 mmol der Metallhydride **61/62** in 20 ml Toluol mit Lösungen von 0.2 oder 0.4 mmol **47** in 5 ml Toluol und lässt anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmen.

Bei der Umsetzung von **61** mit **47** entsteht bereits bei unter 0°C ein rostbrauner Niederschlag als Folge unspezifischer Zersetzungsreaktionen.

Die Reaktion von **62** mit **47** liefert auch nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur und anschließendem Erhitzen zum Rückfluss keine Umsetzung. Eine ¹¹B-NMR-spektroskopische Analyse der Lösung zeigt, dass die eingesetzten Edukte unverändert nebeneinander vorliegen. Durch Extraktion mit *n*-Pentan lassen sich die Ausgangsverbindungen voneinander trennen.

4.26 Umsetzung von **47** mit Bis[dimethyl(μ -dimethylsulfid)platin(II)] und 1,3-Diketiminen

Bei Raumtemperatur werden 325 mg (0.77 mmol) 1,3-Diketimin und 185 mg (0.32 mmol) Bis[dimethyl(μ -dimethylsulfid)Platin(II)] in 10 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend tropft man 197 mg (0.65 mmol) **47** gelöst in 8 ml Dichlormethan zu und lässt für 20 Std. bei gleicher Temperatur rühren. Die Lösung wird allmählich intensiv gelb dann orange und schließlich grünbraun. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass das eingesetzte Diborolidin **47** unverändert vorliegt.

4.27 Umsetzung von (PhClB)₂CH₂ **39** mit LiCH₂P(*t*-Bu)₂ **63**

Zu einer Suspension von 1.50 g (9 mmol) **63** in 60 ml *n*-Hexan tropft man bei -78°C eine Lösung von 1.09 g (4.5 mmol) **39** in 40 ml Ether. Danach lässt man langsam auftauen und rührt weitere 24 Std. bei Raumtemperatur. Die NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen neben den Signalen für das gewünschte Produkt bei $\delta = 84.1$ ppm (¹¹B) und $\delta = 40.8$ ppm (³¹P) auch Zersetzungsprodukte, sowie freies Di-*tert*-butyl-methyl-phosphin ($\delta = 11.5$ ppm) an. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Hochvakuum erhält man einen farblosen Feststoff, der aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht weiter untersucht wurde.

4.28 Umsetzung vom P-CH₂-B-Pincermolekül **64** mit den Olefinkomplexen **19** und **65**

Man versetzt eine, wie in 4.27 beschrieben, frisch bereitete Lösung von **64** mit Benzollösungen äquimolare Mengen (2:1) der Olefinkomplexe **19** beziehungsweise **65**. Nach 20 Std. Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum bei ca. 60°C getrocknet. Man erhält so die Metallkomplexe **66** und **67** mit Ausbeuten zwischen 60 und 70% als gelbbraune Pulver. Kristalle werden durch Überschichten von konzentrierten Dichlormethanlösungen mit *n*-Pentan bei 0°C erhalten.

Verbindung **66**

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.55, 0.57$ [s, 3H, PCH_3], 1.24, 1.28 [s, 18H, C-CH_3], 1.47, 2.02 [m, 8H, CH_2], 2.88, 5.17 [m, 4H, $=\text{CH}$] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 26.3$ [s, PCH_3], 29.3 [s, $=\text{CHCH}_2$], 29.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.2 [s, $=\text{CHCH}_2$], 51.0 [s, $=\text{CH}$], 91.1 [d, $^2J_{\text{PC}} \text{ trans } 13.9$ Hz, $=\text{CH}$] ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 20.1$ [s] ppm.

MS (EI) $m/z = 496.0$ [16%, M^+], 161.1 [19%, $t\text{-Bu}_2\text{PMe}$].

Verbindung **67**

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.37, 0.38$ [s, 3H, PCH_3], 1.29, 1.31 [s, 18H, C-CH_3], 1.67, 2.10 [m, 8H, CH_2], 3.18, 5.61 [m, 4H, $=\text{CH}$] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): 26.1 [s, PCH_3], 28.8 [s, $=\text{CHCH}_2$], 29.8 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.5 [s, $=\text{CHCH}_2$], 68.2 [d, $^1J_{\text{CRh}} 13.9$ Hz, $=\text{CH}$], 103.2 [dd, $^1J_{\text{CRh}} 11.8$ Hz, $^2J_{\text{PC}} \text{ trans } 7.3$ Hz, $=\text{CH}$] ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 31.6$ [d, $^1J_{\text{PRh}} 147$ Hz] ppm.

MS (EI) $m/z = 406.0$ [0.1%, M^+], 161.1 [10%, $t\text{-Bu}_2\text{PMe}$].

4.29 Umsetzung von $[\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}]_2\text{CH}_2$ **38 mit Phosphanoxid **68****

2.0 g (4.2 mmol) **68** und 586 mg (2.1 mmol) **38** werden in 70 ml Ether gelöst. Anschließend kondensiert man 4.2 mmol Chlorwasserstoffgas in diese Lösung. Es bildet sich nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag. Nach dreistündigem Rühren werden alle festen Bestandteile abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 60 ml *n*-Pentan aufgenommen, erneut filtriert und wieder vom Lösungsmittel befreit. Nach Trocknung im Vakuum erhält man 1.8 g (1.6 mmol, 76%) einer 8:1 Mischung aus Produkt **70** und Edukt **68** die sich nicht weiter auftrennen lässt.

Analytische-Daten für **70**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.30$ [s, 2H, $\text{B-CH}_2\text{-B}$], 6.98-7.83 [m, 22H, Aryl-*H*] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 124.0, 124.2$ [s, br, CF_3], 129.2, 132.8, 133.0, 133.1, 133.3, 133.6, 135.3, 135.8, 136.0, 136.1, 143.3, 143.6 [s, Aryl-*C*] ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 50.2$ [s, br] ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 84.6$ [sept, $^4J_{\text{PF}} = 57$ Hz] ppm.

^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -57.10$ [d, $^4J_{\text{PF}} = 57.9$ Hz], -63.07 [s] ppm.

4.30 Umsetzung von $[\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}]_2\text{CH}_2$ **38** mit phosphiniger Säure **69**

Analog zu der Umsetzung von 4.29 werden 572 mg (2.0 mmol) **69**, 278 mg (1.0 mmol) **38** und 2.0 mmol Chlorwasserstoff in 15 ml Benzol zur Reaktion gebracht. Nach 30 Min. Rührzeit bei Raumtemperatur entstehen ölarartige Tropfen im Reaktionsgemisch. Aufarbeitungsversuche führen bereits beim Entfernen des Lösungsmittels zur Zersetzung und zum Verlust der Phosphorkomponente.

NMR-Daten der erhaltenen Reaktionslösung:

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.87$ [s, 2H, B- CH_2 -B], 2.12 [t, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 12H, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$], 7.24 [m, 4H, Aryl- H], 7.89 [m, 6H, Aryl- H], 8.33 [s, br, 4H, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 16.2$ [s, br, B-C-B], 34.8 [s, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$], 118.9 [m, CF_2], 121.5 [m, CF_3], 128.9, 132.0, 134.7, 138.2 [s, Aryl-C] ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 48.9$ [s, br] ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 90.3$ [m] ppm.

^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -81.3$ [m, CF_3], -123.3 [m, CF_2] ppm.

4.31 Umsetzung des P-O-B-Pincermoleküls **70** mit Platindichlorid

Man suspendiert 26.6 mg (0.1 mmol) Platindichlorid in 10 ml einer Lösung aus 227 mg **70** (Gemisch aus **70** und **68** (8:1) siehe 4.29) in Dichlormethan. Das Platindichlorid geht dabei allmählich in Lösung und nach 2-3 Tagen scheiden sich leicht grünliche Kristalle der Verbindung **72** ab.

Die analytischen und kristallographischen Daten entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten.^[137]

Die überstehende Lösung zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum nur noch Spuren von phosphorhaltigen Komponenten. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 2.2$ und 30.2 ppm

deren Herkunft nicht geklärt ist, da beim Entfernen des Lösungsmittels weitere Zersetzung stattfindet.

4.32 Umsetzung der P-O-B-Pincerlösung 71 mit Olefinkomplex 19

Zu 10 ml einer analog zu **4.30** dargestellten 0.1M Lösung (1.0 mmol) wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 336 mg (0.5 mmol) **19** in 10 ml Benzol zugetropft. Nach 3 Std. Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden vom Lösemittel befreit und erneut dreimal mit je 20 ml *n*-Pentan extrahiert. Als Rückstand verbleiben 420 mg der Verbindung **73** als farbloses Pulver. Nach dem Einengen der Pentanextrakte erhält man 165 mg der Verbindung **74** als gelber Feststoff. Beide Feststoffe enthalten jeweiliges Spuren des anderen Reaktionsprodukts. Kristalle von **73** können aus konzentrierten Etherlösungen durch Überschichtung mit *n*-Pentan erhalten werden.

Verbindung **73**:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = -13.88 [d, ¹J_{PH} = 10Hz, 1H, IrH], 1.66 [t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 6H, NH₂(CH₃)₂], 1.03, 1.49, 2.24, 3.10 [m, je 2H, =CHCH₂], 4.57, 4.86, 5.19, 5.36 [m, je 1H, =CH], 7.94 [s, br, 2H, NH₂(CH₃)₂] ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 27.2, 27.4, 30.3, 39.1 [s, =CHCH₂], 34.8 [s, NH₂(CH₃)₂], 69.5 [s, =CHCH₂], 77.6 [d, ²J_{PC} = 10.5 Hz, =CHCH₂], 103.7 [d, ²J_{PC} = 12.9 Hz, =CHCH₂], 105.8 [d, ²J_{PC} = 20.0 Hz, =CHCH₂], 128.0 [m, br, CF] ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 50.1 [s] ppm.

³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 57.2 [m] ppm.

¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ = -78.1 [m, CF₃], -117.4 [m, CF₂] ppm.

MS (ESI) (positive ions) m/z = 728.9.2 [M+Na]⁺, 672.9 [M-1/2COD+Na]⁺.
(negative ions) m/z = 620.6 [M-HCl]⁻.

Elementaranalyse:

4:1 Mischung aus **73:74**

ber. 30.54% C, 3.38% H, 1.74 % N

gef. 31.93% C, 3.39% H, 1.72 % N

Verbindung **74**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.08$ [s, 4H, B- CH_2 -B], 7.35-8.10 [m, 20H, Aryl-*H*] ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 30.6$ [s, br, B-C-B], 132.9, 133.1, 135.7, 136.8 [s, Aryl-C] ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 48.9$ [s, br] ppm

MS (EI) $m/z = 410.9$ [2%, M^+], 310.0 [47%, M^+ -BCH-Ph], 165.1 [100%, BPh_2^+]

Elementaranalyse: Verlässliche Werte werden wegen der Spuren von **73** nicht erhalten.

E. Zusammenfassung

Seit der Entdeckung von Übergangsmetall-Carbenkomplexe durch E. O. Fischer vor mehr als 40 Jahren wurden sowohl diese, als auch die teilweise stabilen N-heterocyclischen Carbene intensiv erforscht und ihre Einsatzmöglichkeiten in der organischen Synthese beschrieben.^[18, 38, 42-43]

Eine Vielzahl von stabilen und metastabilen Carbenen wurden die letzten Jahre in der Literatur publiziert. Allerdings folgen diese stets dem gleichen Substitutionsmuster.^[52] Dabei sind die benachbarten Atome der Carbenkohlenstoffe in den meisten Fällen Heteroatome mit π -Donor-Eigenschaften oder Kohlenstoffatome selbst. Dies gilt insbesondere für die Arduengo-Carbene.

Es existieren nur wenige Carbene, die in direkter Nachbarschaft π -Akzeptor-Substituenten tragen. Hier sind die von BERTRAND vorgestellten Phosphinosilylcarbene^[7] und Phosphinophosphoniocarbene^[8], die eine Kombination aus Akzeptor und Donor-Substituenten aufweisen, zu nennen (Abbildung E1).

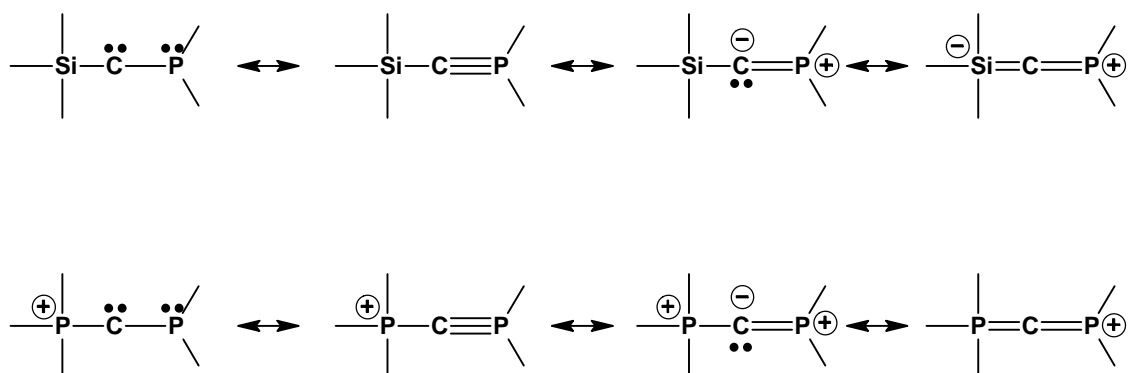


Abbildung E1: Bertrands Phosphinosilyl- und Phosphinophosphoniocarbenes und deren Resonanzstrukturen.

Carbene, die in Nachbarschaft nur π -Akzeptor-Substituenten tragen sind bislang nicht bekannt. Das Anbinden von Borylsubstituenten an Carbenzentren sollte daher einen vollkommen neuen Typ von Carbenen ergeben.

Den Inhalt dieser Arbeit bilden daher Untersuchungen zur Darstellung von borylierten Carbenen beziehungsweise Übergangsmetall-Carbenkomplexen, sowie die Darstellung von

Precursormolekülen, die in weiteren Folgereaktionen in borylierte Carbene umgewandelt werden können.

Zunächst wird versucht, bereits bestehende Metallkohlenstoff-Mehrfachbindungen mit borhaltigen Reagenzien so zu funktionalisieren, dass dabei borylierte Metall-Carbenkomplexe entstehen. Bei der Umsetzung der Carbin- beziehungsweise Carbidekomplexe **4-7** mit den Hydroborierungsreagenzien **1-3** wird allerdings keine Hydroborierung der Metallkohlenstoff-Dreifachbindung beobachtet (Abbildung E2). In einigen Fällen entstehen lediglich schwache Addukte, die durch das Entfernen einer Reaktionskomponente aus dem Gleichgewicht, wieder gespalten werden.

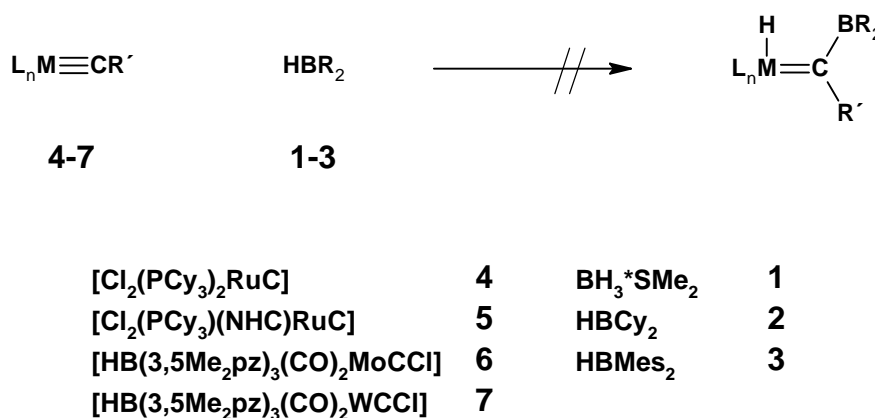


Abbildung E2: Umsetzung von Metallkohlenstoff-Dreifachbindungen mit Hydroborierungsreagenzien.

Auch durch die Umsetzung des deprotonierten Carbinkomplexes **8** mit den Halogenboranen **11-12** gelingt keine einheitliche Einführung eines Borylsubstituenten an die Metallkohlenstoff-Bindung. Es entsteht eine Vielzahl von Produkten, die eine Auftrennung des Gemisches verhindern.

Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung der Mehrfachbindung bietet die Umsetzung mit Diboranen(4). Dabei wäre eine 1,1- oder 1,2-Addition möglich. Bringt man die Metallcarbine beziehungsweise -carbide **4-7** mit den Diboranen(4) **13-15** zur Reaktion, wird weder eine 1,1- noch eine 1,2-Addition beobachtet (Abbildung E3). Die Edukte liegen in Lösung nebeneinander vor und können in den meisten Fällen wieder unzersetzt voneinander getrennt werden.

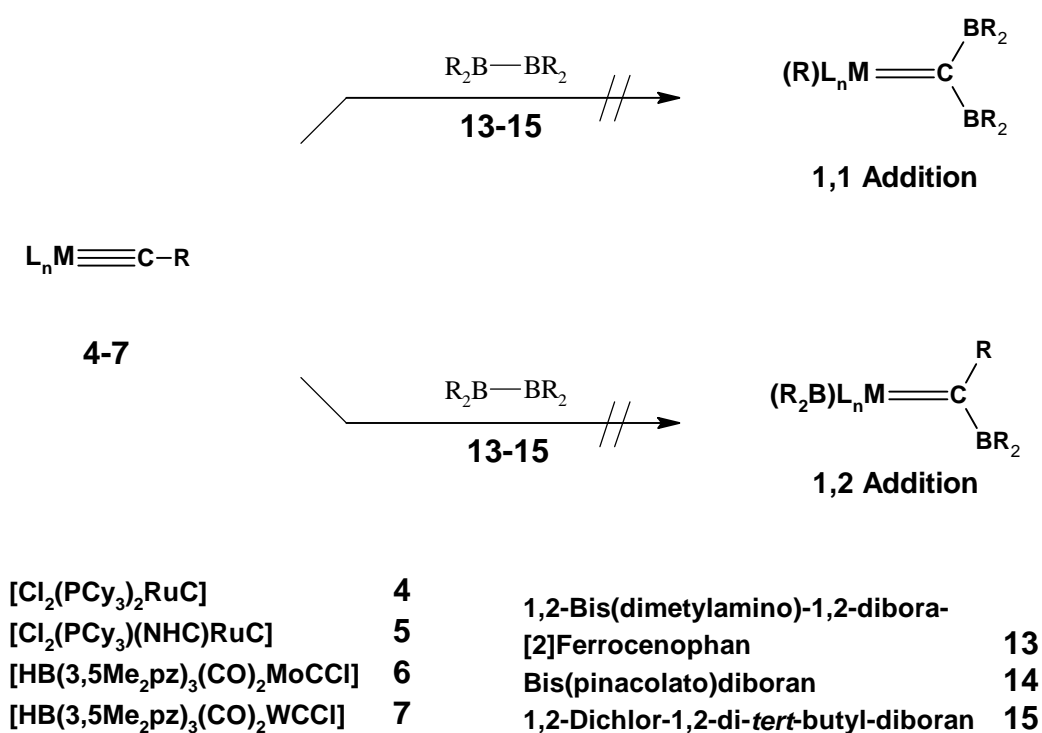


Abbildung E3: Umsetzung von Metallkohlenstoff-Dreifachbindungen mit Diboranen.

Betrachtet man die Ergebnisse dieser Umsetzungen so zeigt sich, dass es nicht ohne weiteres möglich ist, die größtenteils etablierten Reaktionen der organischen Synthese auf Metallkohlenstoff-Mehrfachbindungssysteme zu übertragen. Dies liegt möglicherweise an der sterischen Abschirmung der Metallkohlenstoff-Bindung. Für künftige Untersuchungen gilt es daher Systeme zu erproben, die weniger inert gegenüber den eingesetzten Boranen sind.

Eine weitere denkbare Darstellungsmethode von borylierten Carbenkomplexen besteht im Abfangen eines „maskierten bisborylierten Carbens“ mit Metallkomplexen. Dabei wird die von BERNDT *et al.* vorgestellte Verbindungsklasse der Boran-diyborirane **16**^[44], welche als maskierte cyclische Diborylcarbene angesehen werden können, mit verschiedenen Metallkomplexen zur Reaktion gebracht (Abbildung E4).

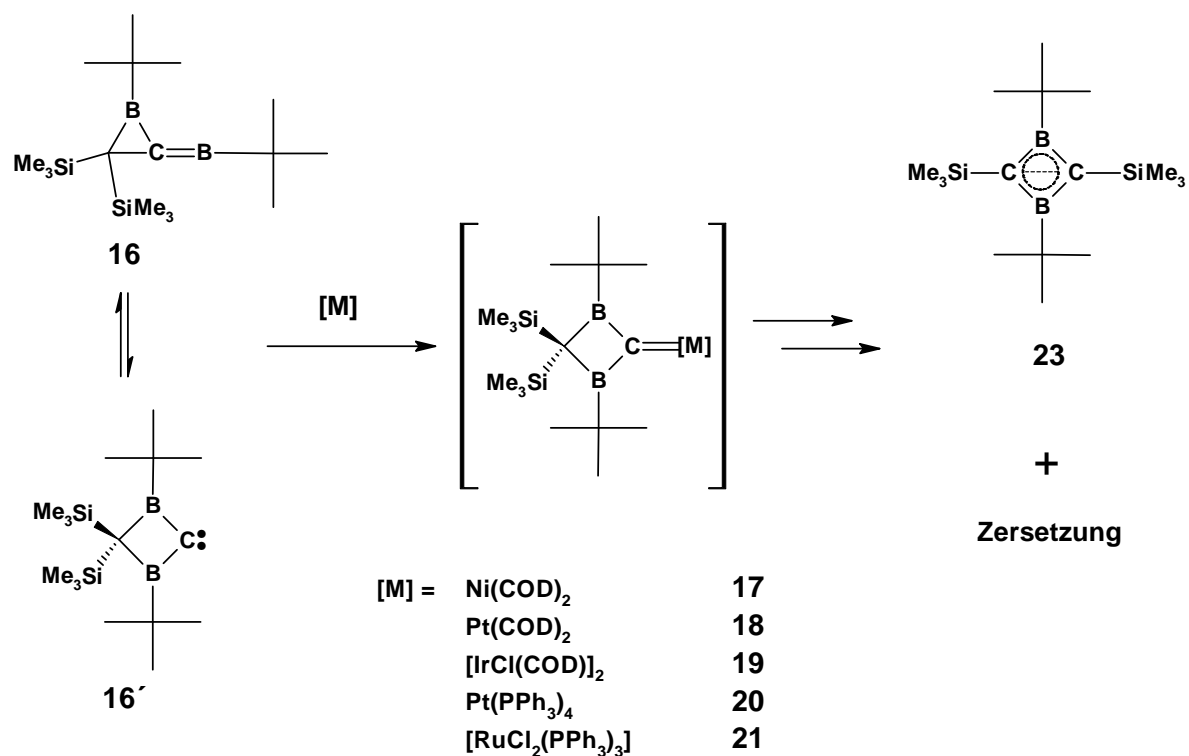


Abbildung E4: Umsetzung von **16** mit Metallkomplexen.

Wie in Abbildung E4 dargestellt erhält man bei allen Umsetzungen die teilweise Zersetzung des Borirans **16**. Neben den Zersetzungsreaktionen wird die Umlagerung zum Diboret **23** beobachtet, die entweder phosphinvermittelt (bei der Umsetzung mit **20** und **21**) oder durch Metallfragmente stattfindet. Ebenso werden Reaktionen mit dem COD-Liganden beobachtet. Die Beobachtungen zeigen, dass wahrscheinlich Diborylcarbenkomplexe gebildet werden, die allerdings auf diese Weise nicht abgefangen werden können.

Eine ebenfalls maskierte Form von Carbenen stellen die Phosphorylide dar. Deshalb liegt es nahe diese mit Borylsubstituenten zu funktionalisieren. Zur Einführung des Borylliganden an ein bestehendes Ylid wird eine Bor-Zinn-Austauschreaktion gewählt.

aufgrund der Bifunktionalität des Diazoalkans **28** nur bereits verbrückte bisborylierte Verbindungen zum Einsatz kommen, da ansonsten Borylnitrilimine gebildet werden.

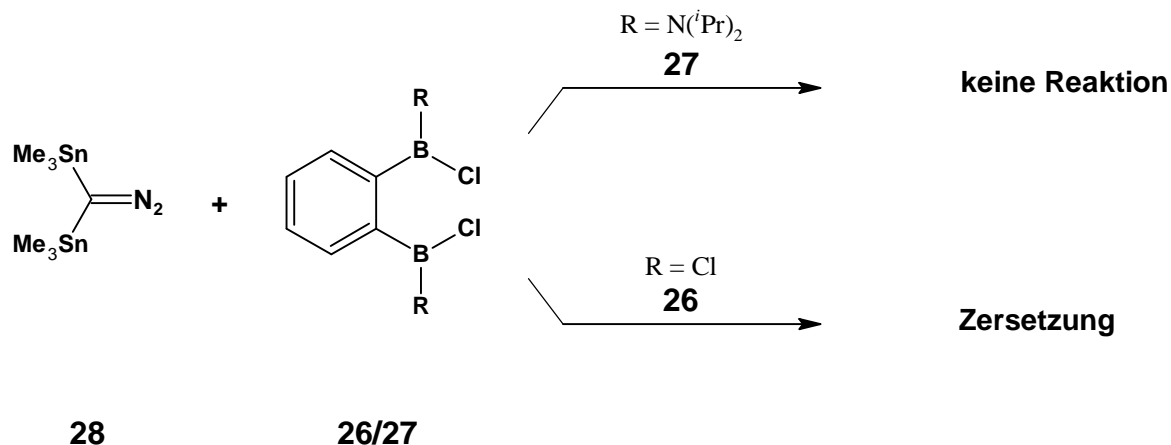


Abbildung E6: Bor-Zinnaustausch am stannylierten Diazomethan.

Auch bei diesen Umsetzungen gelingt die Einführung des Borylsubstituenten über einen Bor-Zinn-Austausch nicht. In einem Fall ist das Boratom sterisch zu stark abgeschirmt und zu wenig lewissauer (**27**) so dass keine Reaktion stattfindet. Dagegen ist die Verbindung **28** zu lewissauer, was zur spontanen Zersetzung der Diazoalkankomponente führt.

Die metallkatalysierte Spaltung eines bereits borsubstituierten Diazomethans, wie sie in Abbildung E7 gezeigt ist, führt ebenfalls nicht zu den gewünschten Zielmolekülen.

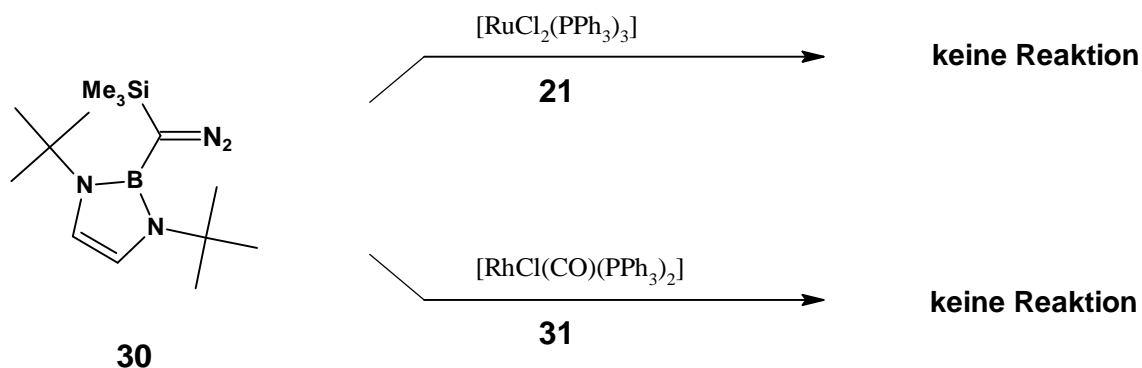


Abbildung E7: Umsetzung von **30** mit Metallkomplexen **21** und **31**.

Als weiteren möglichen Zugang zu borylierten Carbenen wird dann die Verbindungsklasse der Diborolidine untersucht. Die bereits bekannten, von RÖSSLER *et al.* vorgestellten Diborolidine^[87] sind allerdings aufgrund ihres Substitutionsmusters für diese Untersuchungen ungeeignet. Daher werden zunächst neue effiziente Synthesewege zur Darstellung von Bisborylmethanen, die als Ausgangsmaterialien für die Diborolidine benötigt werden, ausgearbeitet. Dies gelingt durch die Umsetzung von gemischt substituierten Halogenboranen mit Dibrommethan über Magnesiumamalgam mit größtenteils sehr guten Ausbeuten bis zu 75% (Abbildung E8).

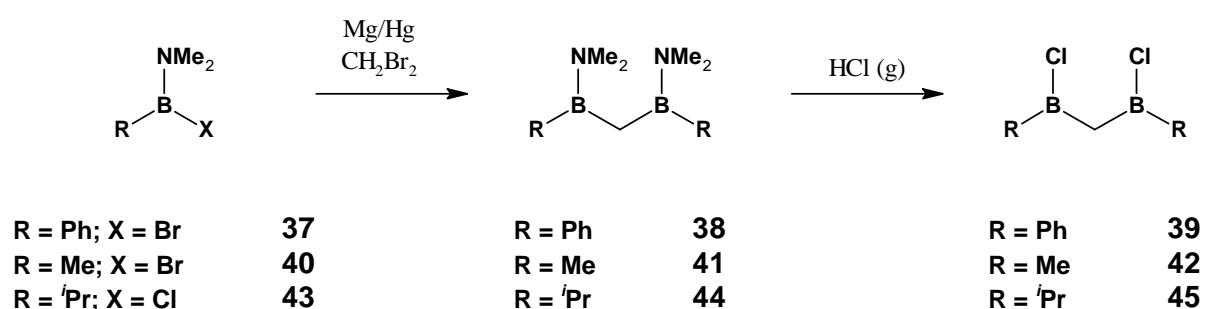


Abbildung E8: Darstellung der Biborylmethane.

Durch die Umsetzung mit Hydrazinderivaten erhält man dann die entsprechenden Diborolidine, wie in Abbildung E9 gezeigt.

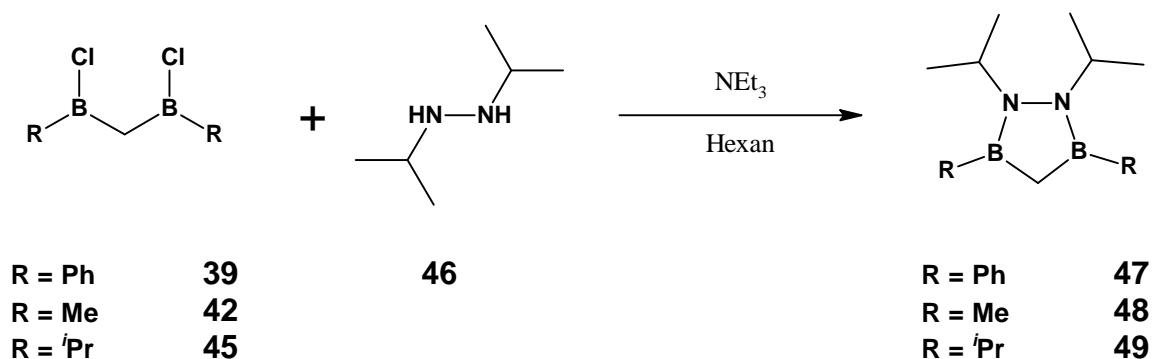


Abbildung E9: Synthese der 1,2-Diaza-3,5-diborolidine.

Durch die Deprotonierung **47** mit Kalium-bis-trimethylsilylamid erhält man das zum Cyclopentadienid-Anion analoge Diborolidinyl-Anion **51** in Ausbeuten über 85% (Abbildung E10).

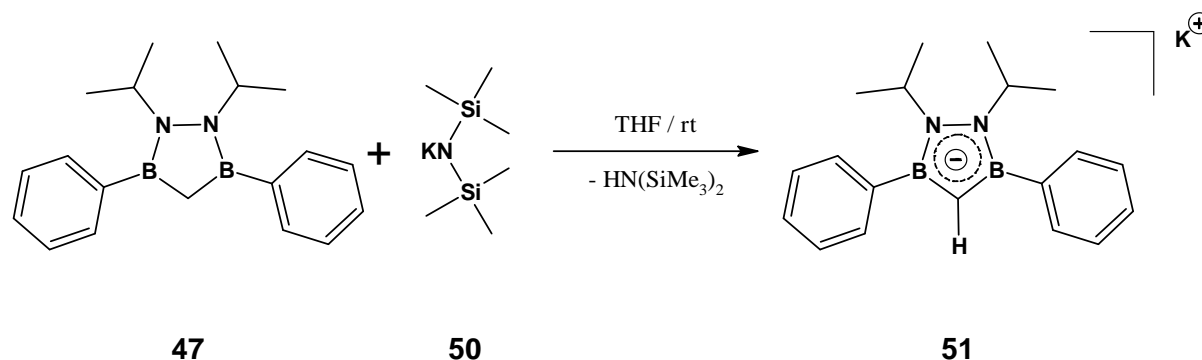


Abbildung E10: Darstellung von (1,2-Diisopropyl-1,2-diaza-3,5-diphenyldiboroly) Kalium.

Die Verbindungen **47** und **51** stellen nun die Grundgerüste für eine weitere Derivatisierung zu Diborylcarbenen dar. Zunächst werden Versuche durchgeführt, bei denen eine doppelte C-H-Aktivierung mithilfe von Übergangsmetallkomplexen aus **47** ein H_2 Molekül abspaltet und so die entsprechenden Carbenkomplexe generiert würden. Dies ist am Beispiel der Hydridokomplexe **61** und **62** in Abbildung E11 dargestellt.

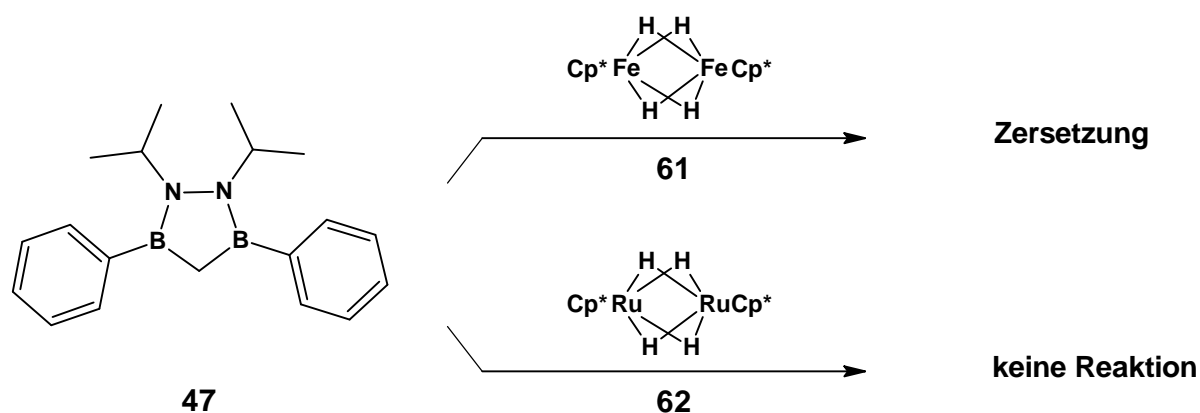


Abbildung E11: Umsetzung der Metallhydride **61** und **62** mit **47**.

Sämtliche durchgeführten Versuche führten entweder zur Zersetzung des Diborolidines oder zeigten keine Umsetzung. Diese ungünstige Ausgangssituation der H_2 -Abspaltung aus **47** kann durch die Derivatisierung von **51** verbessert werden. Umsetzungen von **51** mit Trimethylchlorsilan oder Quecksilberdichlorid führen glatt zu den Produkten **53** und **54** (Abbildung E12).

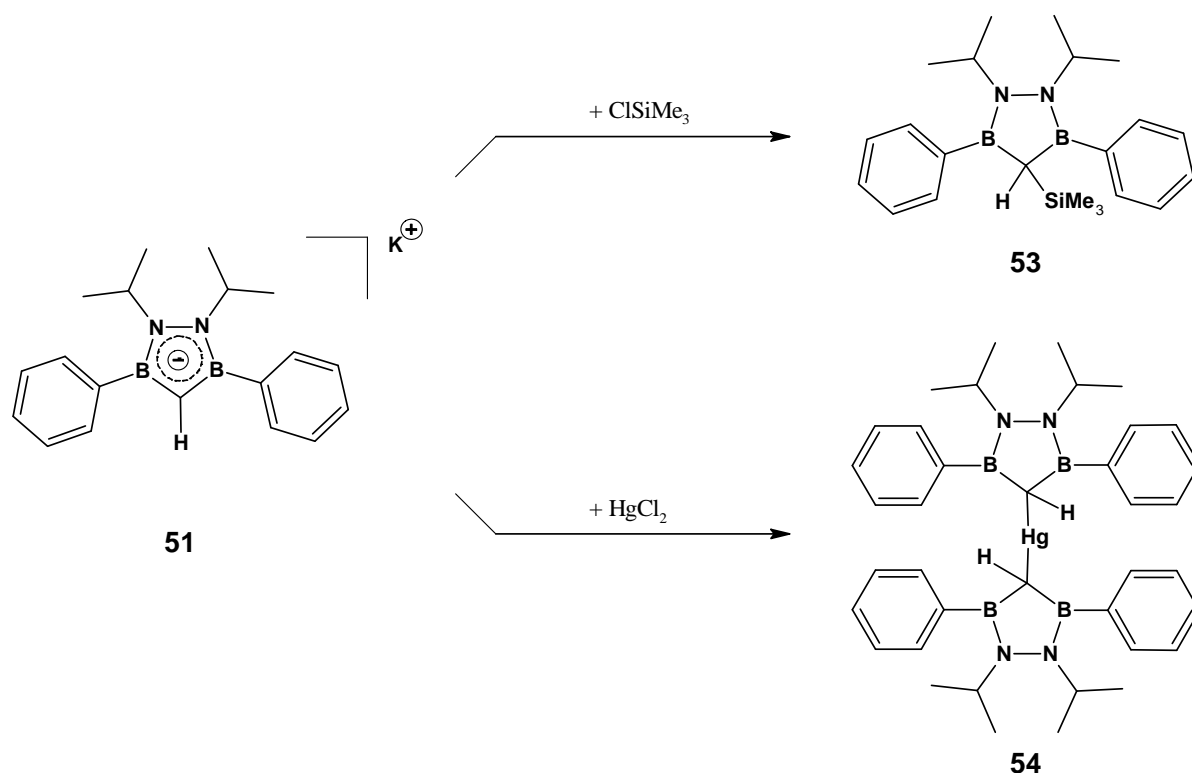
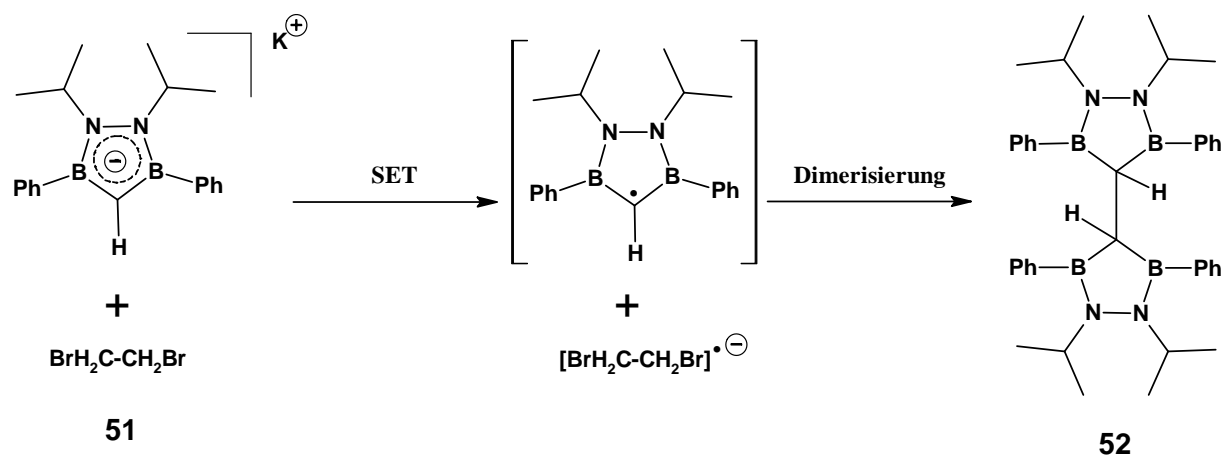


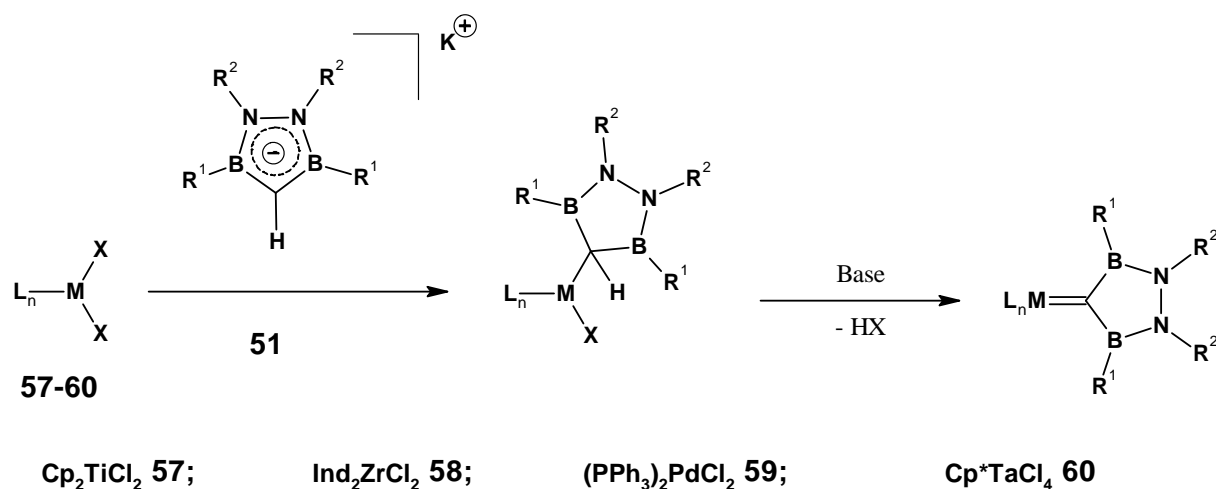
Abbildung E12: Darstellung von **53** und **54**.

Dagegen führen Halogenierungsversuche der Methylenbrücke, aus der man HX eliminieren könnte, nicht zu den erwarteten halogenierten Heterocyclen. Neben Zersetzungsreaktionen findet man immer die über Kohlenstoffatome verknüpfte Diborolidinringe **52** (Abbildung E13).

Abbildung E13: Umsetzung von **51** mit Dibromethan.

Betrachtet man diese Ergebnisse, kann man davon ausgehen, dass durch die sterische Abschirmung keine Reaktion nach einem S_{N} -Mechanismus stattfindet und somit auch kein halogener Heterocyclus als Zwischenstufe entsteht. Viel wahrscheinlicher ist ein Eielektronenübertragungsmechanismus (SET *single electron transfer*).

Gleiche Ergebnisse erhält man auch bei Umsetzungen von **51** mit den Metallhalogeniden **57-60**. In keinem Fall kann eine Reaktionssequenz wie sie in Abbildung E14 skizziert ist realisiert werden. Bereits im ersten Reaktionsschritt treten hauptsächlich unspezifische Zersetzungsprodukte in Erscheinung. Neben der Zersetzung wird auch hier die Bildung des Dimers **52** beobachtet.

Abbildung E14: Allgemeines Reaktionsschema zur Umsetzung von **51** mit Metallhalogeniden.

Die Zersetzung folgt keinem allgemeinen Muster und die Anzahl der Zersetzungsprodukte ist so mannigfaltig, dass eine genaue Aufklärung der Reaktionsverläufe nicht wiedergegeben werden kann. Allerdings deutet das Auftauchen des Dimers **52** ebenfalls auf Elektronenübertragungsmechanismen hin.

Auch Versuche, wie sie in Abbildung E15 dargestellt sind, bei denen das Quecksilberorganyl **54** als Übertragungsreagenz fungieren soll, führen nicht zu den gewünschten Zielverbindungen.

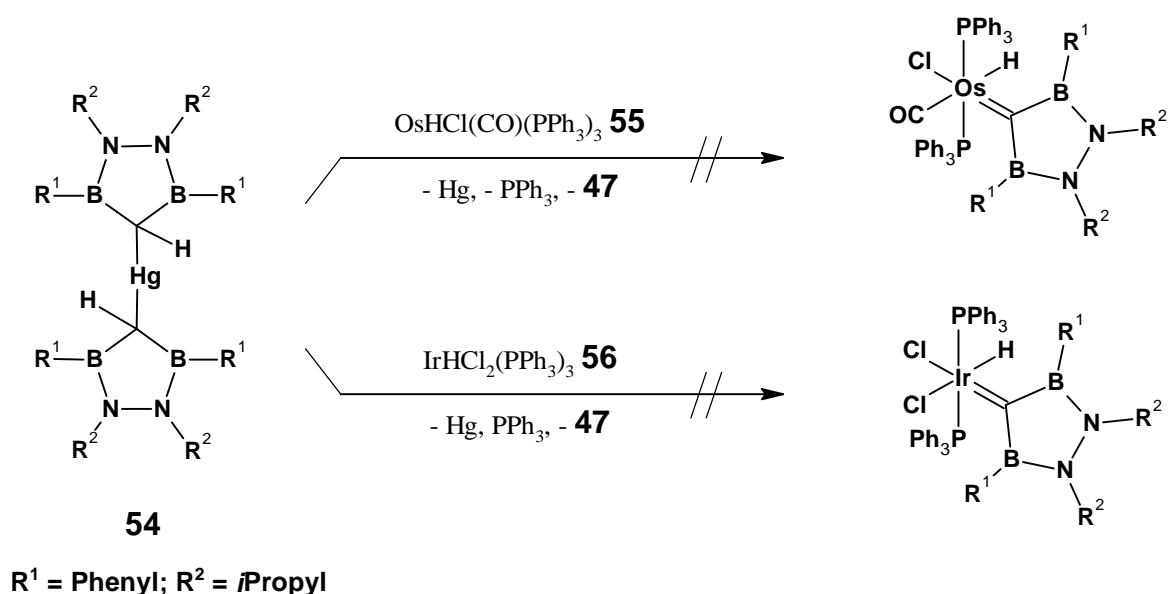


Abbildung E15: Umsetzung von **54** mit Osmium- und Iridiumkomplexen **55** und **56**.

Die Reaktionsträgheit von **54** kann daran liegen, dass die sterische Abschirmung des Borolidinliganden durch die nach vorne gerichteten Phenylreste zu groß ist und somit die gewünschte oxidative Addition Reaktion nicht stattfinden kann.

Einen weiteren potentiellen Zugang zu Carbenkomplexen bieten die sogenannten Pincer-Moleküle. In vielen Fällen werden durch Komplexieren solcher Liganden an ein Metallfragment und C,H-Aktivierung Carbenkomplexe gebildet.^[127-129] Durch das Generieren eines borhaltigen Pincer-Moleküls bietet sich somit die Möglichkeit zu einem Diborylcarbenkomplex zu gelangen. Dafür werden die Bisborylmethane **38** und **39** mit den phosphorhaltigen Precusoren **63**, **68** und **69** zur Reaktion gebracht (Abbildung E16).

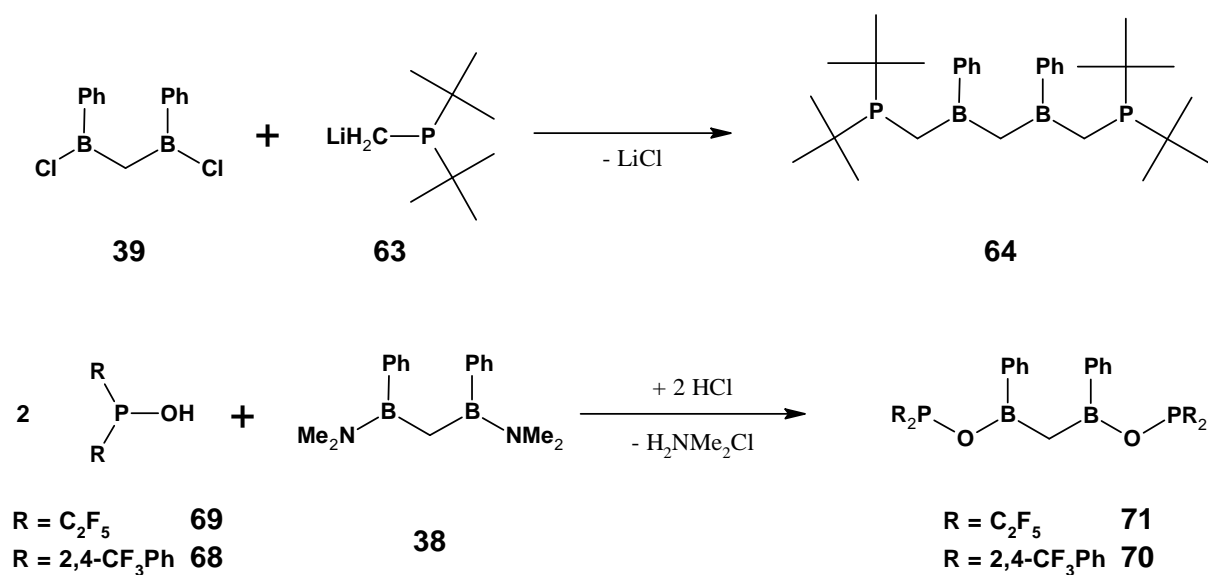
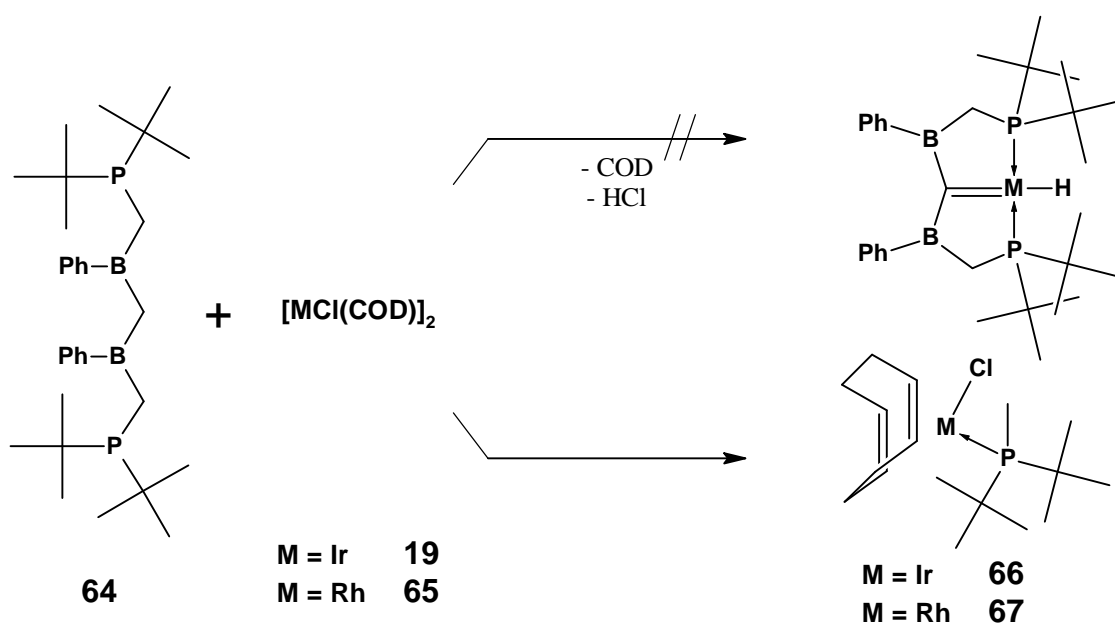


Abbildung E16: Darstellung von borhaltigen Pincer-Molekülen.

Die dabei entstehenden P-C-B-C-B-C-P-Ketten beziehungsweise P-O-B-C-B-O-P-Ketten können allerdings nicht rein isoliert werden. Bei der Aufarbeitung tritt entweder Zersetzung ein oder es bilden sich unlösliche Feststoffe. Bei der Reaktion von **38** mit **68** werden Produkt-Edukt-Gemische erhalten.

Generiert man die Pincer-Moleküle *in situ* und bringt diese anschließend mit Metallkomplexen zur Reaktion erhält man bei der Umsetzung von **64** mit **19** oder **65** ausschließlich die Phosphinkomplexe **66** und **67** und nicht die gewünschten Pincer-Komplexe (Abbildung E17).

Abbildung E17: Umsetzung von **64** mit **19** und **65**.

Analoge Ergebnisse erhält man bei der Umsetzung von **70** mit Platindichlorid (Abbildung E18).

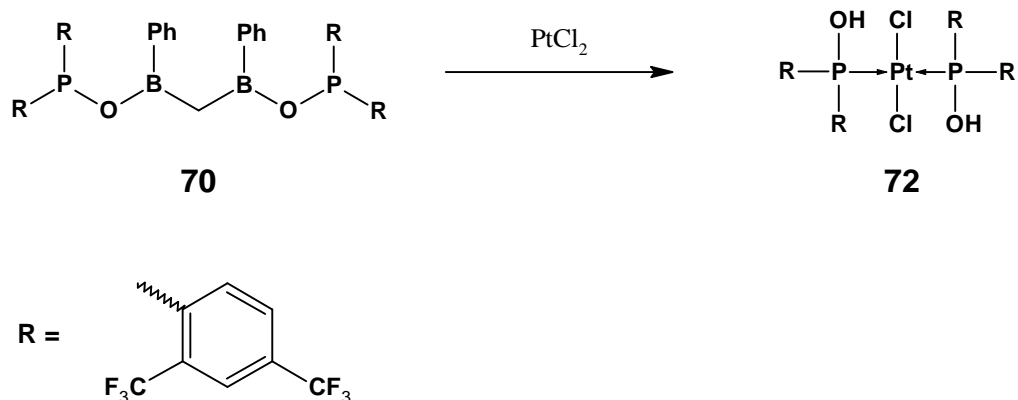
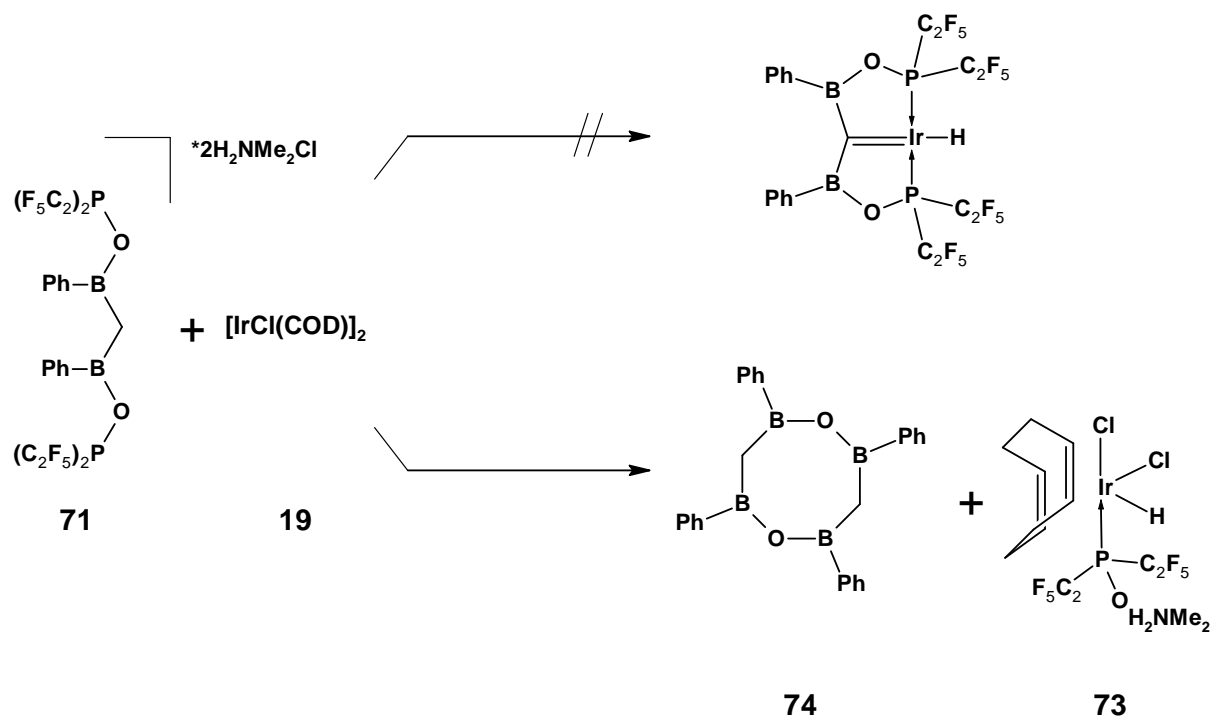


Abbildung E18: Umsetzung von **70** mit Platindichlorid.

Betrachtet man diese Ergebnisse, dann muss davon ausgegangen werden, dass bei der Komplexierung der Moleküle Bindungsbrüche innerhalb der Heteroatomkette stattgefunden haben. Die einheitlich verlaufenden Reaktionen legen dies nahe, ein eindeutiger Beweis bleibt jedoch durch die *in situ* Darstellung der Edukte aus. Es kann nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Pincer-Moleküle bereits vor der Reaktion mit den Metallen hydrolysieren oder die Nebenprodukte mit den Metallprecusoren abreagieren.

Bei der Umsetzung von **71** mit **19** erhält man ein durch die Anwesenheit der Ammoniumsalze, die bei den anderen Reaktionen nicht vorhanden sind, ein unterschiedliches Ergebnis. Es bilden sich ebenfalls keine Pincer-Komplexe, sondern die in Abbildung E19 dargestellten Verbindungen **73** und **74**.

Abbildung E19: Umsetzung von **71** mit **19**.

Eine mögliche Erklärung zum Entstehen dieser beiden Produkte wäre eine Disproportionierungsreaktion zweier Moleküle **71** in den Bor-Sauerstoff-Heterocyclus **74** und zwei Moleküle des Diphosphoxans **75**. Das stark hydrolyseempfindliche Diphosphoxan könnte dann mit den Ammoniumsalzen weiter reagieren, wobei zum einen das für die Bildung des Iridium-Komplexes **73** benötigte Ammoniumphosphinit **76** und Chlorwasserstoff gebildet wird. Der zweite Teil des Diphosphoxans müsste dann entweder zum Chlorphosphan **77a** oder Aminophosphan **77b** mit Amin- respektive Chlorwasserstoffanlagerung abreagieren und würde möglicherweise als Lewis-Säure-Base-Paare ausfallen.

Zusammenfassend ist also festzuhalten, dass die in dieser Arbeit aufgezeigten unterschiedlichsten Synthesewege als grundlegende Untersuchung zur Bildung von komplexen von borylierten Carbenen zu werten sind. Auch wenn dabei keiner der gewünschten Carbenkomplexe isoliert oder erhalten werden konnte, bieten einige der Ansätze eine gute Grundlage für künftige Arbeiten auf diesem Gebiet. Es ist durchaus denkbar, dass durch Veränderung der Reaktionspartner oder der Reaktionsbedingungen solche Diborylcarbene beziehungsweise Diborylcarbenkomplexe gebildet und stabilisiert werden können. Die Rahmenbedingungen der Bildung und Stabilisierung werden sich allerdings in sehr engen Grenzen bewegen.

F. Literatur

- [1] G. B. Schuster, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, 22, 311.
- [2] a) J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4112; b) C. W. Bauschlicher, Jr., H. F. Schaefer III, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7106; c) J. F. Harrison, R. C. Liedtke, J. F. Liebmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7162; d) D. Feller, W. T. Borden, E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 71, 22.
- [3] N. C. Baird, K. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1333.
- [4] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York, **1976**.
- [5] a) H. E. Zimmermann, D. H. Paskovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2149; b) W. Sander, G. Bucher, S. Wierlacher, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1583; c) H. Tomioka, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 315; d) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2117.
- [6] a) W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 124; b) L. Pauling, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 688.
- [7] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463.
- [8] M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10959.
- [9] a) R. A. Moss, M. Wlostowski, S. Shen, K. Krogh-Jespersen, A. Matro, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4443; b) X. M. Du, H. Fan, J. L. Goodman, M. A. Kesselmayr, K. Krogh-Jespersen, J. A. LaVilla, R. A. Moss, S. Shen, R. S. Scheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1920.
- [10] a) R. A. Mitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 758; b) R. A. Moss, C. B. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 344; c) S. Koda, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 55, 353.
- [11] a) H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494; b) H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 493; c) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, 75.
- [12] a) D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2518; b) H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2055.
- [13] H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 731, 176.
- [14] a) H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154; *Angew. Chem. Int.*

- Ed.* **1968**, 7, 141; b) H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1037.
- [15] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, 32, 6.
- [16] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [17] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 541.
- [18] D. Bourissou, O. Guerret, F. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
- [19] a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 580; b) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651.
- [20] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2005**, 5. Auflage, 308.
- [21] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6577.
- [22] K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1032.
- [23] W. E. Buhro, A. Wong, J. H. Merrifield, G.-Y. Lin, A. C. Constable, J. A. Gladysz, *Organometallics*. **1983**, 2, 1852.
- [24] A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5939.
- [25] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun.* **1971**, 400.
- [26] E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, G. A. Sim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1322.
- [27] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953.
- [28] G. Hutter, B. Krieg, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 67.
- [29] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2162.
- [30] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5833.
- [31] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611.
- [32] K. H. Dötz, *Naturwissenschaften* **1975**, 62, 365.
- [33] K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1356.
- [34] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 644.
- [35] K. H. Dötz, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1689.
- [36] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2371.
- [37] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics*. **2000**, 19, 741.
- [38] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.

- [39] a) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875; b) J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185; c) J. Feldman, J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **1989**, *8*, 2260.
- [40] a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974; b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858; c) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039; d) Z. Wu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503; e) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- [41] J.-L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.
- [42] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012.
- [43] H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6786.
- [44] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 877.
- [45] C. Wieczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 398.
- [46] a) G. Frenking, H. F. Schäfer III, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 521; b) P. H. M. Buzelaar, P. v. R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 825.
- [47] P. H. M. Buzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773.
- [48] M. Menzel, H. J. Winckler, T. Ablelom, D. Steiner, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1476; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1340.
- [49] S. Fau, G. Frenking, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1995**, *338*, 117.
- [50] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 810; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *29*, 826.
- [51] F. Lavigne, E. Maerten, G. Alcaraz, N. Saffon-Merceron, C. Acosta-Silva, V. Branchadell, A. Barceiredo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8864.
- [52] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
- [53] G. A. Molander, N. M. Ellis, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6841.

- [54] P. E. Romero, W. E. Piers, R. McDonald, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 6161.
- [55] J. B. Greco, J. C. Peters, T. A. Baker, W. M. Davis, C. C. Cummins, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5003.
- [56] C. Cummins, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 862.
- [57] A. E. Enriquez, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4992.
- [58] F. J. Lalor, T. J. Desmond, G. M. Cotter, C. A. Shanahan, G. Ferguson, M. Parvez, B. Ruhl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1709.
- [59] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Vol. 101, de Gruyter **1995**.
- [60] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch. Teil B* **1989**, *44(1)*, 1179.
- [61] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713.
- [62] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4992.
- [63] G. Lesley, P. Nguyen, N. T. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137.
- [64] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab, *Organometallics* **2010**, *29*, 934.
- [65] J. Teichmann, H. Stock, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 459.
- [66] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 900.
- [67] H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1042.
- [68] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048.
- [69] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945.
- [70] C. D. Cook, G. S. Jauhal, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 301; R. Ugo, F. Cariati, G. L. Monica, *Chem. Commun.* **1966**, 868.
- [71] A. W. Johnson, *Ylid Chemistry* (Organic Chemistry, A Series of Monographs) Vol. 7, Academic Press, London **1966**.
- [72] P. R. Sharp, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 43; J. Schwartz, K. I. Gell, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, C1.
- [73] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 505.
- [74] A. J. Speziale, G. J. Marco, K. W. Ratts, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1260.
- [75] D. S. Matteson, D. Majumda, *Organometallics* **1983**, *2*, 230.
- [76] H. J. Bestmann, T. Arenz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**,

- 25, 559.
- [77] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 853.
- [78] R. Köster, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) 1. Aufl., Bd. 13/3a, S. 432ff., Thieme, Stuttgart **1982**.
- [79] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Erg.-Werk zur 8. Aufl., Bd. 34, Borverbindungen Teil 9, Springer Verlag, Heidelberg **1976**.
- [80] H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *322*, 297.
- [81] Beyer-Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1998**.
- [82] T. Dominh, O. P. Strausz, H. E. Gunning, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5237.
- [83] U. Schoellkopf, B. Banhidai, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *761*, 137.
- [84] U. Schoellkopf, B. Banhidai, H. Fransinelli, R. Meyer, H. Beckhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, *11*, 1767.
- [85] a) M. P. Arthur, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5856; b) M. P. Arthur, H. P. Goodwin, A. Baceiredo, K. B. Dillon, G. Bertrand, *Organometallics* **1991**, *10*, 3205; M. Granier, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1350.
- [86] L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **2001**, *20*, 5248.
- [87] H. V. Ly, T. D. Forster, D. Maley, M. Parvez, R. Roesler, *Chem. Commun.* **2005**, 4468.
- [88] P. Krohmer, J. Goubean, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1347.
- [89] D. S. Matteson, T. C. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 100.
- [90] D. S. Matteson, P. K. Mattschei, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2472.
- [91] W. Siebert, U. Ender, R. Schütz, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 996.
- [92] T. Deforth, M. Kaschke, H. Stock, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 823.
- [93] U. Ender, B. Gangnus, R. Hettrich, Z. Magos-Martin, M. Stephan, H. Pritzkow, W. Siebert, U. Zenneck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2197.
- [94] B. Ederer, N. Metzler, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2003.
- [95] NMR Grundlagen und Fortschritte, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Band 14, Springer-Verlag, Berlin **1998**.
- [96] H. V. Ly, J. Konu, M. Parvez, R. Roesler, *Dalton Trans.* **2008**, 3454.
- [97] K. Kohata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 602.

- [98] a) R. Boese, A. H. Maulitz, P. Stellberg, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1887; b) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424; c) T. Jäschke, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 239.
- [99] a) J. Schulze, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 61; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 54; b) J. Schulze, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2348; c) G. Schmid *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 17; d) S.-Y. Liu, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 174.
- [100] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, *Struct. Chem.* **1992**, *3*, 399.
- [101] H. Braunschweig, C. von Koblinski, M. Neugebauer, U. Englert, X. Zheng, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 305.
- [102] a) G. Schmid, D. Zaika, J. Lehr, N. Augart, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1873; b) E. P. Mayer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1551; c) G. Schmid, S. Haske, D. Zaika, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 73; d) G. Schmid, J. Reschke, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1891.
- [103] M. U. Kramer, D. Robert, Y. Nakajima, U. Englert, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 665.
- [104] a) J. F. Blount, P. Finocchiaro, D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7019; b) M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235.
- [105] F. Zettler, H. D. Hausen, H. Hess, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, 157.
- [106] a) L. D. Field, T. W. Hambley, C. M. Lindall, A. F. Masters, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2366; b) T. Haumann, J. Benet-Buchholz, R. Boese, *J. Mol. Struct.* **1996**, *374*, 299; c) H. Schumann, K. Sühling, R. Weimann, M. Hummert, *Z. Naturforsch. Teil B* **2005**, *60*, 527.
- [107] H. V. Ly, T. D. Forster, A. M. Corrente, D. J. Eisler, J. Konu, M. Parvez, R. Roesler, *Organometallics* **2007**, *26*, 1750.
- [108] a) S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 17; **2000**, *199*, 331; b) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969; c) P. Jutzi, G. Reumann, *Dalton Trans.* **2000**, 2237.
- [109] a) V. Jordan, U. Behrens, F. Olbrich, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 81; b) H. H. Karsch, V. W. Graf, M. Reisky, *Chem. Commun.* **1999**, 1695; c) W. J. Evans, J. C. Brady, C. H. Fujimoto, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 252; d) W. J. Evans, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 200; e) W.-P. Leung, F.-Q. Song, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4307; f) G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J.*

- Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11; g) R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855.
- [110] a) P. Müller, S. Huck, H. Köppel, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50B*, 1476; b) D. A. Hoic, M. DiMare, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7155; c) X. Zheng, G. E. Herberich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2175.
- [111] S. Cradock, C. Purves, D. W. H. Rankin, *J. Mol. Struct.* **1990**, *220*, 193.
- [112] H. V. Ly, T. D. Forster, M. Parvez, R. McDonald, R. Roesler, *Organometallics* **2007**, *26*, 3516.
- [113] H. Gilman, A. H. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1515.
- [114] H. Gilman, F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 447.
- [115] a) G. Thaler, W. Fimml, K. Wurst, F. Sladky, *Inorg. Chimi. Acta.* **2003**, *349*, 45; b) A. H. Cowley, E. A. V. Ebsworth, S. K. Mehrotra, D. W. H. Rankin, M. D. Walkinshaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1099.
- [116] B. Fischer, G. P. M. van Mier, J. Boersma, G. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 259.
- [117] J. Lorberth, T. F. Berlitz, W. Massa, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 611.
- [118] H. Sitzmann, G. Wollmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 109.
- [119] a) H. M. Colquhoun, T. J. Greenhough, M. G. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 619; b) Z. G. Lewis, A. J. Welch, *Acta Crystallogr.* **1993**, *C49*, 715; c) F. Teixidor, A. J. Ayllon, C. Vinas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, J. Casabo, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 153.
- [120] a) G. C. Fu, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 101. b) A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, X. Fang, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *581*, 92.
- [121] G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1206.
- [122] G. R. Clark, W. R. Roper, A. H. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, C7-C10.
- [123] Y. Ohki, H. Suzuki, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3120.
- [124] N. M. West, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12372.
- [125] H. Suzuki, *Organometallics* **1994**, *13*, 1129.
- [126] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681.
- [127] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.
- [128] G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*

- 1978, 250.
- [129] H. Rimml, L. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, C6-C7.
- [130] D. Benito-Garagorri, E. Becker, J. Wiedermann, W. Lackner, M. Pollak, K. Mereiter, J. Kisala, K. Kirchner, *Organometallics* **2006**, 25, 1900.
- [131] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750.
- [132] J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, 59, 1837.
- [133] M. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759.
- [134] B. Hoge, J. Bader, H. Beckers, Y. S. Kim, R. Eujen, H. Willner, N. Ignatiev, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3567.
- [135] B. Hoge, B. Kurscheid, *Angew. Chem.*, **2008**, 120 6920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 6814.
- [136] B. Hoge, B. Kurscheid, S. Peuker, W. Tyrra, H. T. M. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633 1679.
- [137] B. Kurscheid, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln **2007**
- [138] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, 9, 3008.
- [139] A. B. Burg, J. S. Basi, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1937.
- [140] J. E. Griffiths, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 84, 3442.
- [141] D. F. Shriver, M. E. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd Edition, Wiley Interscience, New York, **1986**.
- [142] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**.
- [143] A. Abiko, *Organic Syntheses* **2004**, Coll. Vol. 10, 273.
- [144] A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Boron Reagents*, London, **1988**, 428.
- [145] A. Pelter, S. Singaram, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1433.
- [146] M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 74.
- [147] Y. Mutoh, N. Kozono, M. Araki, N. Tsuchida, K. Takano, Y. Ishii, *Organometallics* **2010**, 29, 519.
- [148] T. L. Gilchrist, C. W. Rees, *J. Chem. Soc.(C)* **1968**, 769.
- [149] M. S. Viciu, O. Navarro, R. F. Germaneau, R. A. Kelly III, W. Sommer, N. Marion, E. D. Stevens, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, 23, 1629.
- [150] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953.
- [151] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 588.

- [152] A. Roe, *Org. React.* **1949**, 5, 193.
- [153] T. Ishiyama, M. Murata, T. Ahiko, N. Miyaura, *Organic Syntheses* **2004**, Coll. Vol. 10, 115.
- [154] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 401.
- [155] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 530, 117.
- [156] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 63; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 56.
- [157] H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 801.
- [158] Praktikumsvorschrift Uni-Bielefeld
- [159] G. E. Herberich, B. Heßner, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 638.
- [160] J. Choudhury, S. Podder, S. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6162.
- [161] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, Part I, 1944.
- [162] M. R. Churchill, F. J. Rotella, E. W. Abel, S. A. Mucklejohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5820.
- [163] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 1.
- [164] T. Kitamura, M. Todaka, Y. Fujiwar, *Organic Syntheses* **2004**, Coll. Vol. 10, 653.
- [165] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 901.
- [166] D. Kaufmann, R. Boese, A. Scheer, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2349.
- [167] M. F. Lappert, L. Lorberth, J. S. Poland, *J. Chem. Soc.* **1970**, Part A, 2954.
- [168] P. Serp, M. Hernandez, B. Richards, P. Kalck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2327.
- [169] H. Lehmkuhl, R. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2325.
- [170] R. H. Cragg, T. J. Miller, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 201.
- [171] R. Köster, M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 719, 169.
- [172] H. Feuer, G. Silverman, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2081.
- [173] L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1943.
- [174] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4989.
- [175] K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch., Teil B* **1995**, 50, 394.
- [176] T. D. Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1984**, 3, 274.
- [177] C. N. Iverson, R. J. Lachicotte, C. Müller, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, 21, 5320.
- [178] D. A. Axelson, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 218.



G. Anhang

Kristallographische Daten

Zuordnung der Verbindungsnummern zu den Bezeichnungen der Molekülstrukturen:

Verbindung **47** jaf012

Verbindung **51** jaf015

Verbindung **52** jaf014

Verbindung **53** jaf013

Verbindung **54** jaf016

Table 1. Crystal data and structure refinement for jafol2.

Identification code	jafol2	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C19 H26 B2 N2	
Formula weight	304.04	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 20.4859(4) Å	alpha = 90 deg.
	b = 6.1864(2) Å	beta =
107.9832(14) deg.	c = 14.6350(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	1764.14(8) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.145 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.065 mm ⁻¹	
F(000)	656	
Crystal size, colour and habit fragment	0.31 x 0.24 x 0.20 mm ³ , colourless	
Theta range for data collection	2.93 to 30.00 deg.	
Index ranges	-28<=h<=27, -8<=k<=0, 0<=l<=20	
Reflections collected / unique	37118 / 5138 [R(int) = 0.054]	
Completeness to theta = 30.00	99.8%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9871 and 0.9801	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5138 / 0 / 212	
Goodness-of-fit on F ²	1.046	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1228 [4038]	
R indices (all data)	R1 = 0.0641, wR2 = 0.1332	
Largest diff. peak and hole	0.326 and -0.254 e.Å ⁻³	
remarks		

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol2. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	2185(1)	5420(2)	4010(1)	19(1)
N(2)	2775(1)	3955(2)	4309(1)	19(1)
B(1)	1894(1)	5414(2)	3004(1)	19(1)
B(2)	2875(1)	2956(2)	3496(1)	19(1)
C(1)	2286(1)	3717(2)	2573(1)	20(1)
C(2)	1813(1)	6025(2)	4691(1)	20(1)
C(3)	2119(1)	7936(2)	5347(1)	27(1)
C(4)	1640(1)	4082(2)	5213(1)	27(1)
C(5)	3252(1)	4307(2)	5291(1)	21(1)
C(6)	3762(1)	6120(2)	5306(1)	26(1)
C(7)	3608(1)	2225(2)	5731(1)	25(1)
C(8)	1260(1)	6844(2)	2444(1)	20(1)
C(9)	800(1)	6085(2)	1578(1)	23(1)
C(10)	251(1)	7333(2)	1041(1)	27(1)
C(11)	147(1)	9385(2)	1350(1)	28(1)
C(12)	592(1)	10192(2)	2202(1)	27(1)
C(13)	1142(1)	8934(2)	2736(1)	23(1)
C(14)	3455(1)	1333(2)	3437(1)	20(1)
C(15)	4161(1)	1774(2)	3720(1)	25(1)
C(16)	4631(1)	285(2)	3583(1)	27(1)
C(17)	4410(1)	-1704(2)	3159(1)	26(1)
C(18)	3714(1)	-2173(2)	2861(1)	25(1)
C(19)	3245(1)	-668(2)	2987(1)	22(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jafol2.

N(1)-B(1)	1.4079(14)
N(1)-N(2)	1.4654(12)
N(1)-C(2)	1.4771(14)
N(2)-B(2)	1.4103(15)
N(2)-C(5)	1.4830(13)
B(1)-C(1)	1.5672(16)
B(1)-C(8)	1.5770(16)
B(2)-C(14)	1.5787(16)
B(2)-C(1)	1.5804(15)
C(2)-C(4)	1.5238(16)
C(2)-C(3)	1.5302(16)
C(5)-C(7)	1.5219(16)
C(5)-C(6)	1.5278(16)
C(8)-C(9)	1.4055(15)
C(8)-C(13)	1.4057(16)
C(9)-C(10)	1.3910(16)
C(10)-C(11)	1.3865(19)
C(11)-C(12)	1.3895(18)
C(12)-C(13)	1.3938(16)
C(14)-C(15)	1.4021(15)
C(14)-C(19)	1.4062(16)
C(15)-C(16)	1.3916(17)
C(16)-C(17)	1.3892(18)
C(17)-C(18)	1.3883(16)
C(18)-C(19)	1.3900(16)
B(1)-N(1)-N(2)	110.74(8)
B(1)-N(1)-C(2)	124.45(9)
N(2)-N(1)-C(2)	120.38(8)
B(2)-N(2)-N(1)	109.90(8)
B(2)-N(2)-C(5)	131.15(9)
N(1)-N(2)-C(5)	115.73(8)
N(1)-B(1)-C(1)	108.60(9)
N(1)-B(1)-C(8)	123.86(10)
C(1)-B(1)-C(8)	127.49(9)
N(2)-B(2)-C(14)	129.24(10)
N(2)-B(2)-C(1)	108.62(9)
C(14)-B(2)-C(1)	122.14(9)
B(1)-C(1)-B(2)	101.89(9)
N(1)-C(2)-C(4)	112.73(9)
N(1)-C(2)-C(3)	114.99(9)
C(4)-C(2)-C(3)	114.09(9)
N(2)-C(5)-C(7)	111.85(9)
N(2)-C(5)-C(6)	111.36(9)
C(7)-C(5)-C(6)	112.27(9)
C(9)-C(8)-C(13)	116.83(10)
C(9)-C(8)-B(1)	119.75(10)
C(13)-C(8)-B(1)	123.33(10)
C(10)-C(9)-C(8)	121.60(11)
C(11)-C(10)-C(9)	120.18(11)
C(10)-C(11)-C(12)	119.82(11)
C(11)-C(12)-C(13)	119.70(11)
C(12)-C(13)-C(8)	121.87(11)
C(15)-C(14)-C(19)	116.63(10)
C(15)-C(14)-B(2)	125.81(10)
C(19)-C(14)-B(2)	117.32(9)
C(16)-C(15)-C(14)	121.70(11)
C(17)-C(16)-C(15)	120.38(11)
C(18)-C(17)-C(16)	119.17(11)

C(17)-C(18)-C(19)	120.21(11)
C(18)-C(19)-C(14)	121.86(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	16(1)	20(1)	17(1)	1(1)	3(1)	4(1)
N(2)	15(1)	22(1)	17(1)	1(1)	0(1)	3(1)
B(1)	17(1)	20(1)	18(1)	1(1)	3(1)	0(1)
B(2)	17(1)	19(1)	18(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(1)	18(1)	23(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(2)	18(1)	24(1)	18(1)	0(1)	5(1)	2(1)
C(3)	27(1)	29(1)	23(1)	-5(1)	5(1)	4(1)
C(4)	23(1)	34(1)	25(1)	8(1)	9(1)	3(1)
C(5)	18(1)	26(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(6)	26(1)	28(1)	22(1)	-4(1)	2(1)	-5(1)
C(7)	22(1)	28(1)	21(1)	4(1)	-1(1)	3(1)
C(8)	18(1)	24(1)	18(1)	3(1)	5(1)	1(1)
C(9)	20(1)	28(1)	19(1)	2(1)	3(1)	2(1)
C(10)	19(1)	37(1)	22(1)	4(1)	1(1)	3(1)
C(11)	20(1)	34(1)	29(1)	11(1)	6(1)	7(1)
C(12)	28(1)	26(1)	29(1)	6(1)	12(1)	8(1)
C(13)	23(1)	25(1)	20(1)	3(1)	5(1)	2(1)
C(14)	18(1)	24(1)	16(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(15)	19(1)	25(1)	27(1)	-4(1)	2(1)	0(1)
C(16)	17(1)	32(1)	30(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
C(17)	23(1)	29(1)	26(1)	1(1)	7(1)	7(1)
C(18)	26(1)	23(1)	24(1)	-3(1)	6(1)	1(1)
C(19)	19(1)	25(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	0(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol2.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2476	4388	2096	23
H(1B)	1983	2498	2268	23
H(2)	1358	6561	4274	24
H(3A)	2528	7459	5857	40
H(3B)	1779	8492	5634	40
H(3C)	2245	9081	4971	40
H(4A)	1410	2978	4743	41
H(4B)	1335	4535	5578	41
H(4C)	2063	3482	5653	41
H(5)	2968	4791	5699	25
H(6A)	4085	5639	4975	40
H(6B)	4014	6489	5973	40
H(6C)	3512	7395	4980	40
H(7A)	3263	1106	5699	38
H(7B)	3875	2482	6403	38
H(7C)	3915	1746	5374	38
H(9)	866	4685	1355	27
H(10)	-54	6778	459	33
H(11)	-228	10237	982	34
H(12)	521	11594	2418	32
H(13)	1446	9505	3314	28
H(15)	4322	3124	4012	29
H(16)	5106	631	3780	33
H(17)	4732	-2730	3075	31
H(18)	3557	-3528	2569	30
H(19)	2769	-1001	2762	26

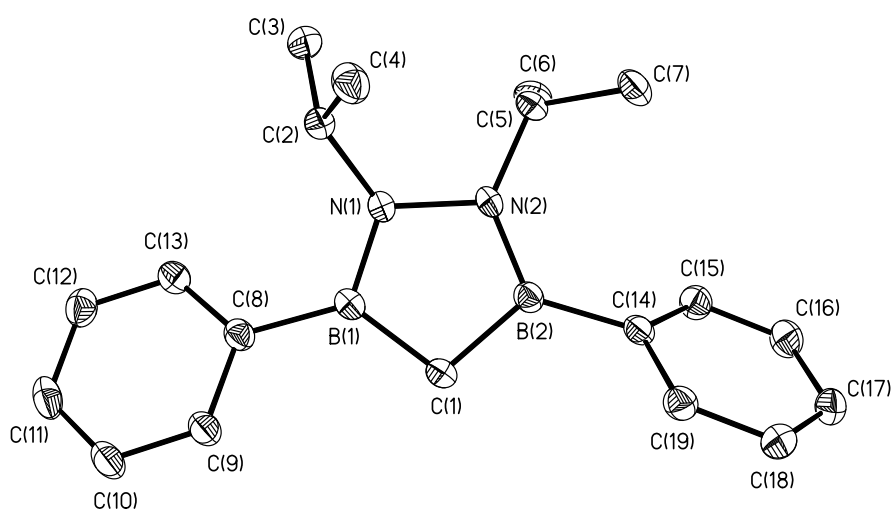


Table 1. Crystal data and structure refinement for jaf015.

Identification code	jaf015
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₇ B ₂ K N ₂ O ₂
Formula weight	458.29
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 12.0006(2) Å alpha = 90 deg. b = 5.99880(10) Å beta = 96.0050(12) deg. c = 35.2206(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	2521.59(7) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.207 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.234 mm ⁻¹
F(000)	984
Crystal size, colour and habit fragment	0.30 x 0.11 x 0.10 mm ³ , Colourless
Theta range for data collection	3.21 to 27.49 deg.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -7 ≤ k ≤ 7, -45 ≤ l ≤ 45
Reflections collected / unique	43731 / 5769 [R(int) = 0.048]
Completeness to theta = 27.49	99.6%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9769 and 0.9330
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5769 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F ²	1.066
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.1019, wR ₂ = 0.2648 [3901]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1399, wR ₂ = 0.2953
Extinction coefficient	0.011(3)
Largest diff. peak and hole	0.851 and -1.304 e.Å ⁻³
remarks	NOT FOR PUBLICATION!

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol5. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
K(1)	9729(1)	-4404(2)	6176(1)	80(1)
O(1)	11808(4)	-4439(5)	5965(1)	69(1)
O(2)	9663(5)	-4796(10)	5334(2)	111(2)
N(1)	7963(3)	550(7)	6491(1)	51(1)
N(2)	8913(3)	28(7)	6767(1)	47(1)
B(1)	8358(4)	779(7)	6120(1)	36(1)
B(2)	9927(3)	242(7)	6574(1)	33(1)
C(1)	9604(3)	631(6)	6161(1)	34(1)
C(2)	6887(4)	-446(10)	6575(2)	69(2)
C(3)	6813(6)	-2688(10)	6544(4)	150(5)
C(4)	5993(4)	1036(9)	6575(2)	90(2)
C(5)	8776(4)	883(8)	7153(1)	55(1)
C(6)	8882(5)	3361(8)	7176(1)	65(1)
C(7)	9395(5)	-353(9)	7465(1)	64(1)
C(8)	7522(3)	1137(6)	5743(1)	35(1)
C(9)	7443(5)	-397(8)	5452(2)	73(2)
C(10)	6787(5)	-44(10)	5108(2)	77(2)
C(11)	6200(3)	1873(8)	5042(1)	51(1)
C(12)	6248(5)	3421(10)	5328(1)	69(2)
C(13)	6893(4)	3028(9)	5672(1)	61(1)
C(14)	11154(3)	-59(6)	6786(1)	31(1)
C(15)	11973(3)	1590(6)	6766(1)	35(1)
C(16)	13076(3)	1294(7)	6922(1)	37(1)
C(17)	13404(3)	-687(7)	7099(1)	36(1)
C(18)	12620(3)	-2356(7)	7126(1)	37(1)
C(19)	11522(3)	-2031(6)	6974(1)	35(1)
C(20)	12627(10)	-2715(11)	6005(2)	131(4)
C(21)	13732(10)	-3903(17)	6092(2)	135(4)
C(22)	13542(5)	-6164(12)	5907(2)	85(2)
C(23)	12324(4)	-6247(9)	5791(2)	66(2)
C(24)	10014(8)	-3137(9)	5133(1)	101(3)
C(25)	10681(6)	-3705(18)	4876(2)	109(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jaf015.

K(1)-O(1)	2.675(5)
K(1)-O(2)	2.965(6)
K(1)-C(1)#1	2.983(4)
K(1)-C(1)	3.024(4)
K(1)-B(2)	3.118(4)
K(1)-B(1)#1	3.321(4)
K(1)-B(2)#1	3.503(4)
K(1)-B(1)	3.514(4)
O(1)-C(23)	1.420(6)
O(1)-C(20)	1.423(9)
O(2)-C(25)#2	1.210(10)
O(2)-C(24)	1.317(7)
N(1)-B(1)	1.441(6)
N(1)-N(2)	1.454(5)
N(1)-C(2)	1.481(6)
N(2)-B(2)	1.461(5)
N(2)-C(5)	1.475(5)
B(1)-C(1)	1.490(5)
B(1)-C(8)	1.593(6)
B(1)-K(1)#3	3.321(4)
B(2)-C(1)	1.484(6)
B(2)-C(14)	1.589(5)
B(2)-K(1)#3	3.503(4)
C(1)-K(1)#3	2.983(4)
C(1)-H(1)	1.13(6)
C(2)-C(3)	1.351(8)
C(2)-C(4)	1.393(7)
C(5)-C(7)	1.463(7)
C(5)-C(6)	1.493(7)
C(8)-C(13)	1.371(6)
C(8)-C(9)	1.374(6)
C(9)-C(10)	1.391(7)
C(10)-C(11)	1.356(7)
C(11)-C(12)	1.367(7)
C(12)-C(13)	1.389(7)
C(14)-C(15)	1.402(5)
C(14)-C(19)	1.404(5)
C(15)-C(16)	1.390(5)
C(16)-C(17)	1.381(5)
C(17)-C(18)	1.384(6)
C(18)-C(19)	1.384(5)
C(20)-C(21)	1.508(14)
C(21)-C(22)	1.511(11)
C(22)-C(23)	1.478(8)
C(24)-C(25)	1.314(11)
C(25)-O(2)#2	1.210(10)
O(1)-K(1)-O(2)	69.58(15)
O(1)-K(1)-C(1)#1	91.95(11)
O(2)-K(1)-C(1)#1	84.69(14)
O(1)-K(1)-C(1)	92.82(11)
O(2)-K(1)-C(1)	93.79(14)
C(1)#1-K(1)-C(1)	174.14(14)
O(1)-K(1)-B(2)	95.87(11)
O(2)-K(1)-B(2)	120.89(15)
C(1)#1-K(1)-B(2)	154.39(12)
C(1)-K(1)-B(2)	27.91(10)
O(1)-K(1)-B(1)#1	116.58(11)
O(2)-K(1)-B(1)#1	84.90(15)

C(1)#1-K(1)-B(1)#1	26.66(10)
C(1)-K(1)-B(1)#1	147.63(11)
B(2)-K(1)-B(1)#1	144.89(13)
O(1)-K(1)-B(2)#1	94.45(10)
O(2)-K(1)-B(2)#1	108.73(13)
C(1)#1-K(1)-B(2)#1	24.83(10)
C(1)-K(1)-B(2)#1	157.47(11)
B(2)-K(1)-B(2)#1	129.83(14)
B(1)#1-K(1)-B(2)#1	40.37(10)
O(1)-K(1)-B(1)	115.87(11)
O(2)-K(1)-B(1)	92.94(13)
C(1)#1-K(1)-B(1)	149.36(11)
C(1)-K(1)-B(1)	24.93(9)
B(2)-K(1)-B(1)	41.16(10)
B(1)#1-K(1)-B(1)	122.72(13)
B(2)#1-K(1)-B(1)	147.70(11)
C(23)-O(1)-C(20)	105.6(5)
C(23)-O(1)-K(1)	126.0(3)
C(20)-O(1)-K(1)	128.4(4)
C(25)#2-O(2)-C(24)	109.9(6)
C(25)#2-O(2)-K(1)	130.0(5)
C(24)-O(2)-K(1)	120.1(5)
B(1)-N(1)-N(2)	108.5(3)
B(1)-N(1)-C(2)	126.6(4)
N(2)-N(1)-C(2)	114.7(4)
N(1)-N(2)-B(2)	107.6(3)
N(1)-N(2)-C(5)	112.7(3)
B(2)-N(2)-C(5)	125.2(4)
N(1)-B(1)-C(1)	109.2(3)
N(1)-B(1)-C(8)	122.0(3)
C(1)-B(1)-C(8)	128.8(4)
N(1)-B(1)-K(1)#3	103.8(3)
C(1)-B(1)-K(1)#3	63.9(2)
C(8)-B(1)-K(1)#3	101.3(2)
N(1)-B(1)-K(1)	93.5(3)
C(1)-B(1)-K(1)	58.8(2)
C(8)-B(1)-K(1)	114.6(2)
K(1)#3-B(1)-K(1)	122.72(13)
N(2)-B(2)-C(1)	109.0(3)
N(2)-B(2)-C(14)	123.1(3)
C(1)-B(2)-C(14)	127.7(3)
N(2)-B(2)-K(1)	95.9(2)
C(1)-B(2)-K(1)	72.5(2)
C(14)-B(2)-K(1)	97.6(2)
N(2)-B(2)-K(1)#3	104.0(2)
C(1)-B(2)-K(1)#3	57.56(19)
C(14)-B(2)-K(1)#3	108.2(2)
K(1)-B(2)-K(1)#3	129.83(14)
B(2)-C(1)-B(1)	105.1(3)
B(2)-C(1)-K(1)#3	97.6(2)
B(1)-C(1)-K(1)#3	89.4(2)
B(2)-C(1)-K(1)	79.6(2)
B(1)-C(1)-K(1)	96.3(2)
K(1)#3-C(1)-K(1)	174.15(14)
B(2)-C(1)-H(1)	127(3)
B(1)-C(1)-H(1)	128(3)
K(1)#3-C(1)-H(1)	89(3)
K(1)-C(1)-H(1)	89(3)
C(3)-C(2)-C(4)	126.2(5)
C(3)-C(2)-N(1)	115.9(5)
C(4)-C(2)-N(1)	115.5(5)
C(7)-C(5)-N(2)	114.8(4)
C(7)-C(5)-C(6)	115.4(5)

N(2)-C(5)-C(6)	112.3(4)
C(13)-C(8)-C(9)	115.1(4)
C(13)-C(8)-B(1)	123.4(4)
C(9)-C(8)-B(1)	121.4(4)
C(8)-C(9)-C(10)	122.5(4)
C(11)-C(10)-C(9)	121.0(5)
C(10)-C(11)-C(12)	118.0(4)
C(11)-C(12)-C(13)	120.3(5)
C(8)-C(13)-C(12)	123.1(5)
C(15)-C(14)-C(19)	115.5(3)
C(15)-C(14)-B(2)	121.1(3)
C(19)-C(14)-B(2)	123.2(3)
C(16)-C(15)-C(14)	122.2(3)
C(17)-C(16)-C(15)	120.2(4)
C(16)-C(17)-C(18)	119.3(3)
C(17)-C(18)-C(19)	119.9(4)
C(18)-C(19)-C(14)	122.8(4)
O(1)-C(20)-C(21)	105.1(6)
C(20)-C(21)-C(22)	104.3(6)
C(23)-C(22)-C(21)	104.5(7)
O(1)-C(23)-C(22)	108.5(5)
C(25)-C(24)-O(2)	115.3(7)
O(2)#2-C(25)-C(24)	114.9(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,y-1,z #2 -x+2,-y-1,-z+1 #3 x,y+1,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol5. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	77(1)	23(1)	125(1)	-6(1)	-53(1)	5(1)
O(1)	122(3)	38(2)	48(2)	-5(1)	17(2)	15(2)
O(2)	126(5)	91(4)	125(4)	24(3)	58(4)	22(3)
N(1)	33(2)	72(3)	49(2)	0(2)	5(1)	-2(2)
N(2)	41(2)	64(2)	37(2)	-8(2)	6(1)	0(2)
B(1)	36(2)	24(2)	48(2)	-1(2)	0(2)	-1(2)
B(2)	38(2)	21(2)	40(2)	-5(2)	-1(2)	1(2)
C(1)	33(2)	22(2)	44(2)	2(2)	-2(2)	2(1)
C(2)	39(2)	74(4)	98(4)	9(3)	22(2)	-4(2)
C(3)	80(5)	38(3)	347(15)	22(6)	98(7)	4(3)
C(4)	44(3)	46(3)	185(7)	4(4)	44(4)	5(2)
C(5)	71(3)	51(3)	45(2)	1(2)	17(2)	5(2)
C(6)	98(4)	47(3)	46(2)	0(2)	-2(2)	-4(3)
C(7)	99(4)	50(3)	46(2)	-2(2)	14(2)	2(3)
C(8)	26(2)	34(2)	47(2)	4(2)	6(1)	-3(2)
C(9)	80(3)	44(3)	83(3)	-23(3)	-46(3)	22(3)
C(10)	88(4)	60(3)	73(3)	-24(3)	-42(3)	16(3)
C(11)	37(2)	65(3)	48(2)	12(2)	-2(2)	5(2)
C(12)	79(3)	83(4)	46(2)	11(3)	9(2)	51(3)
C(13)	78(3)	67(3)	39(2)	6(2)	13(2)	39(3)
C(14)	39(2)	28(2)	27(2)	-4(1)	6(1)	2(2)
C(15)	44(2)	26(2)	34(2)	-1(1)	-3(2)	2(2)

C(16)	38(2)	35(2)	36(2)	-2(2)	-1(1)	-2(2)
C(17)	34(2)	41(2)	32(2)	0(2)	3(1)	7(2)
C(18)	43(2)	35(2)	34(2)	6(2)	7(2)	9(2)
C(19)	40(2)	29(2)	38(2)	3(2)	8(2)	1(2)
C(20)	278(13)	40(3)	96(5)	-24(3)	114(7)	-44(5)
C(21)	209(10)	140(8)	62(4)	-42(5)	43(5)	-119(8)
C(22)	68(4)	97(5)	90(4)	-15(4)	8(3)	-23(3)
C(23)	75(3)	48(3)	69(3)	-21(2)	-19(3)	21(2)
C(24)	229(9)	42(3)	32(2)	6(2)	6(4)	-47(4)
C(25)	87(5)	160(9)	75(5)	53(5)	-19(4)	-51(5)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol5.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	10180(5)	630(10)	5928(16)	79(17)
H(2)	7074	-440	6858	83
H(3A)	6323	-3257	6728	225
H(3B)	7560	-3345	6598	225
H(3C)	6501	-3088	6285	225
H(4A)	6207	2276	6748	134
H(4B)	5345	261	6660	134
H(4C)	5799	1613	6316	134
H(5)	7972	590	7185	66
H(6A)	9661	3790	7155	97
H(6B)	8660	3876	7421	97
H(6C)	8394	4042	6967	97
H(7A)	9267	-1954	7427	96
H(7B)	9136	102	7708	96
H(7C)	10197	-33	7469	96
H(9)	7853	-1749	5487	87
H(10)	6748	-1164	4916	93
H(11)	5769	2133	4804	61
H(12)	5839	4772	5291	83
H(13)	6898	4120	5868	73
H(15)	11768	2957	6641	42
H(16)	13605	2459	6906	44
H(17)	14160	-901	7202	43
H(18)	12835	-3721	7249	45
H(19)	10994	-3192	6997	42

H(20A)	12487	-1695	6216	157
H(20B)	12617	-1841	5766	157
H(21A)	13929	-4049	6371	162
H(21B)	14340	-3091	5981	162
H(22A)	13970	-6312	5683	102
H(22B)	13771	-7370	6091	102
H(23A)	12178	-6134	5509	79
H(23B)	12012	-7677	5872	79
H(24A)	9352	-2369	5002	122
H(24B)	10413	-2053	5310	122
H(25A)	10809	-2379	4719	131
H(25B)	11414	-4152	5009	131

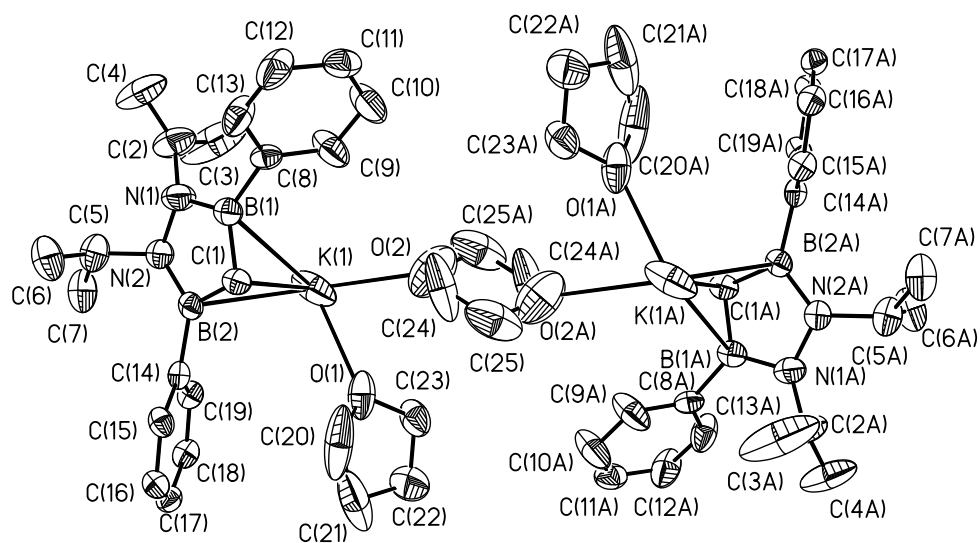


Table 1. Crystal data and structure refinement for jafol4.

Identification code	jafol4	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C38 H50 B4 N4	
Formula weight	606.06	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 11.3896(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 19.1092(4) Å	beta =
107.1420(13) deg.	c = 17.5460(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	3649.18(12) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.103 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.063 mm ⁻¹	
F(000)	1304	
Crystal size, colour and habit fragment	0.27 x 0.27 x 0.20 mm ³ , Colourless	
Theta range for data collection	3.23 to 27.49 deg.	
Index ranges	-14<=h<=14, -24<=k<=24, -22<=l<=22	
Reflections collected / unique	64465 / 8350 [R(int) = 0.070]	
Completeness to theta = 27.49	99.8%	
Absorption correction	multi-scan	
Max. and min. transmission	0.9875 and 0.9832	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8350 / 45 / 468	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0551, wR2 = 0.1266 [5517]	
R indices (all data)	R1 = 0.0934, wR2 = 0.1449	
Largest diff. peak and hole	0.265 and -0.287 e.Å ⁻³	
remarks	Disorder of C(21) to C(26) on two positions (57:43). C(2) to C(4), C(21) to C(23), and C(24) to C(26) were restrained to be same.	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol4. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	6606(1)	2782(1)	2756(1)	30(1)
N(2)	7340(1)	3193(1)	2359(1)	29(1)
N(3)	10122(1)	946(1)	1695(1)	37(1)
N(4)	10486(1)	988(1)	2566(1)	36(1)
B(1)	6695(2)	2067(1)	2593(1)	28(1)
B(2)	7927(2)	2754(1)	1946(1)	27(1)
B(3)	8911(2)	1179(1)	1381(1)	31(1)
B(4)	9538(2)	1275(1)	2823(1)	30(1)
C(1)	7482(1)	1982(1)	1999(1)	25(1)
C(2)	5688(2)	3149(1)	3057(1)	33(1)
C(3)	5747(2)	2902(1)	3886(1)	48(1)
C(4)	4404(2)	3076(1)	2481(1)	41(1)
C(5)	7639(2)	3935(1)	2546(1)	36(1)
C(6)	8157(2)	4088(1)	3431(1)	45(1)
C(7)	6656(2)	4449(1)	2104(1)	50(1)
C(8)	6060(1)	1421(1)	2867(1)	30(1)
C(9)	5256(2)	1003(1)	2284(1)	34(1)
C(10)	4798(2)	375(1)	2474(1)	40(1)
C(11)	5149(2)	136(1)	3252(1)	42(1)
C(12)	5949(2)	534(1)	3839(1)	42(1)
C(13)	6385(2)	1167(1)	3649(1)	35(1)
C(14)	8857(2)	3021(1)	1499(1)	29(1)
C(15)	8495(2)	3443(1)	818(1)	36(1)
C(16)	9318(2)	3633(1)	406(1)	43(1)
C(17)	10525(2)	3410(1)	665(1)	43(1)
C(18)	10903(2)	2994(1)	1335(1)	41(1)
C(19)	10079(2)	2798(1)	1740(1)	33(1)
C(20)	8372(1)	1363(1)	2079(1)	25(1)
C(21A)	10736(5)	582(3)	1149(4)	35(1)
C(22A)	11778(5)	987(3)	1011(3)	44(1)
C(23A)	10878(9)	-186(4)	1300(3)	49(2)
C(21B)	11064(7)	539(4)	1461(4)	31(2)
C(22B)	11161(9)	909(4)	691(5)	60(2)
C(23B)	10546(15)	-189(5)	1250(8)	88(5)
C(24A)	11811(5)	818(3)	2913(3)	32(1)
C(25A)	12512(8)	1487(5)	3137(5)	79(2)
C(26A)	11908(7)	355(4)	3632(5)	79(2)
C(24B)	11736(6)	917(4)	3184(5)	37(2)
C(25B)	12642(8)	1452(4)	3125(4)	35(2)
C(26B)	12091(9)	195(4)	3460(6)	54(2)
C(27)	8144(2)	1185(1)	474(1)	32(1)
C(28)	8286(2)	1685(1)	-74(1)	36(1)
C(29)	7518(2)	1696(1)	-852(1)	41(1)
C(30)	6589(2)	1209(1)	-1108(1)	41(1)
C(31)	6427(2)	711(1)	-578(1)	40(1)
C(32)	7187(2)	703(1)	201(1)	37(1)
C(33)	9658(2)	1487(1)	3711(1)	33(1)
C(34)	9533(2)	1021(1)	4291(1)	43(1)
C(35)	9600(2)	1240(1)	5056(1)	48(1)
C(36)	9832(2)	1926(1)	5269(1)	51(1)
C(37)	9985(3)	2396(1)	4709(1)	68(1)
C(38)	9876(2)	2176(1)	3940(1)	57(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jafol4.

N(1)-B(1)	1.406(2)
N(1)-N(2)	1.4644(18)
N(1)-C(2)	1.4790(19)
N(2)-B(2)	1.400(2)
N(2)-C(5)	1.473(2)
N(3)-B(3)	1.399(2)
N(3)-N(4)	1.462(2)
N(3)-C(21B)	1.478(7)
N(3)-C(21A)	1.511(5)
N(4)-B(4)	1.400(2)
N(4)-C(24A)	1.487(6)
N(4)-C(24B)	1.520(7)
B(1)-C(1)	1.570(2)
B(1)-C(8)	1.575(2)
B(2)-C(1)	1.571(2)
B(2)-C(14)	1.577(2)
B(3)-C(20)	1.562(2)
B(3)-C(27)	1.574(3)
B(4)-C(20)	1.573(2)
B(4)-C(33)	1.576(3)
C(1)-C(20)	1.539(2)
C(2)-C(3)	1.513(2)
C(2)-C(4)	1.519(2)
C(5)-C(6)	1.518(2)
C(5)-C(7)	1.519(3)
C(8)-C(13)	1.399(2)
C(8)-C(9)	1.404(2)
C(9)-C(10)	1.387(2)
C(10)-C(11)	1.382(3)
C(11)-C(12)	1.384(3)
C(12)-C(13)	1.385(3)
C(14)-C(19)	1.397(2)
C(14)-C(15)	1.400(2)
C(15)-C(16)	1.389(3)
C(16)-C(17)	1.381(3)
C(17)-C(18)	1.379(3)
C(18)-C(19)	1.385(2)
C(21A)-C(23A)	1.491(7)
C(21A)-C(22A)	1.495(7)
C(21B)-C(23B)	1.514(11)
C(21B)-C(22B)	1.558(9)
C(24A)-C(25A)	1.497(8)
C(24A)-C(26A)	1.518(8)
C(24B)-C(25B)	1.477(9)
C(24B)-C(26B)	1.479(9)
C(27)-C(28)	1.398(2)
C(27)-C(32)	1.399(2)
C(28)-C(29)	1.387(2)
C(29)-C(30)	1.381(3)
C(30)-C(31)	1.380(3)
C(31)-C(32)	1.386(3)
C(33)-C(38)	1.378(3)
C(33)-C(34)	1.391(2)
C(34)-C(35)	1.386(3)
C(35)-C(36)	1.368(3)
C(36)-C(37)	1.379(3)
C(37)-C(38)	1.383(3)
B(1)-N(1)-N(2)	109.82(12)

B(1)-N(1)-C(2)	129.33(14)
N(2)-N(1)-C(2)	118.60(13)
B(2)-N(2)-N(1)	110.59(13)
B(2)-N(2)-C(5)	125.30(14)
N(1)-N(2)-C(5)	122.46(12)
B(3)-N(3)-N(4)	109.74(13)
B(3)-N(3)-C(21B)	140.3(3)
N(4)-N(3)-C(21B)	108.2(3)
B(3)-N(3)-C(21A)	118.9(3)
N(4)-N(3)-C(21A)	130.2(3)
C(21B)-N(3)-C(21A)	22.0(2)
B(4)-N(4)-N(3)	110.50(13)
B(4)-N(4)-C(24A)	137.7(2)
N(3)-N(4)-C(24A)	110.9(2)
B(4)-N(4)-C(24B)	117.0(4)
N(3)-N(4)-C(24B)	131.1(3)
C(24A)-N(4)-C(24B)	20.7(3)
N(1)-B(1)-C(1)	108.91(14)
N(1)-B(1)-C(8)	129.23(15)
C(1)-B(1)-C(8)	121.69(14)
N(2)-B(2)-C(1)	108.67(14)
N(2)-B(2)-C(14)	123.83(15)
C(1)-B(2)-C(14)	127.49(14)
N(3)-B(3)-C(20)	109.38(14)
N(3)-B(3)-C(27)	126.16(15)
C(20)-B(3)-C(27)	124.18(15)
N(4)-B(4)-C(20)	108.44(14)
N(4)-B(4)-C(33)	124.70(15)
C(20)-B(4)-C(33)	126.83(15)
C(20)-C(1)-B(1)	120.61(13)
C(20)-C(1)-B(2)	120.81(13)
B(1)-C(1)-B(2)	101.54(13)
N(1)-C(2)-C(3)	111.12(14)
N(1)-C(2)-C(4)	111.21(13)
C(3)-C(2)-C(4)	111.88(15)
N(2)-C(5)-C(6)	114.10(15)
N(2)-C(5)-C(7)	114.84(14)
C(6)-C(5)-C(7)	113.86(15)
C(13)-C(8)-C(9)	116.33(16)
C(13)-C(8)-B(1)	124.03(15)
C(9)-C(8)-B(1)	118.86(14)
C(10)-C(9)-C(8)	121.90(17)
C(11)-C(10)-C(9)	120.19(17)
C(10)-C(11)-C(12)	119.25(17)
C(11)-C(12)-C(13)	120.35(17)
C(12)-C(13)-C(8)	121.95(17)
C(19)-C(14)-C(15)	116.75(15)
C(19)-C(14)-B(2)	120.46(14)
C(15)-C(14)-B(2)	122.63(15)
C(16)-C(15)-C(14)	121.36(17)
C(17)-C(16)-C(15)	120.48(17)
C(18)-C(17)-C(16)	119.25(17)
C(17)-C(18)-C(19)	120.27(17)
C(18)-C(19)-C(14)	121.88(16)
C(1)-C(20)-B(3)	120.19(13)
C(1)-C(20)-B(4)	121.99(13)
B(3)-C(20)-B(4)	101.34(13)
C(23A)-C(21A)-C(22A)	119.2(6)
C(23A)-C(21A)-N(3)	112.7(5)
C(22A)-C(21A)-N(3)	113.8(4)
N(3)-C(21B)-C(23B)	106.8(8)
N(3)-C(21B)-C(22B)	104.1(5)
C(23B)-C(21B)-C(22B)	109.1(8)

N(4)-C(24A)-C(25A)	108.6(5)
N(4)-C(24A)-C(26A)	106.5(5)
C(25A)-C(24A)-C(26A)	112.1(6)
C(25B)-C(24B)-C(26B)	122.6(8)
C(25B)-C(24B)-N(4)	114.6(6)
C(26B)-C(24B)-N(4)	115.1(7)
C(28)-C(27)-C(32)	116.79(16)
C(28)-C(27)-B(3)	123.98(15)
C(32)-C(27)-B(3)	119.00(14)
C(29)-C(28)-C(27)	121.35(17)
C(30)-C(29)-C(28)	120.67(17)
C(31)-C(30)-C(29)	119.13(17)
C(30)-C(31)-C(32)	120.27(17)
C(31)-C(32)-C(27)	121.79(16)
C(38)-C(33)-C(34)	116.54(16)
C(38)-C(33)-B(4)	119.36(15)
C(34)-C(33)-B(4)	124.09(16)
C(35)-C(34)-C(33)	121.86(18)
C(36)-C(35)-C(34)	120.23(18)
C(35)-C(36)-C(37)	119.03(18)
C(36)-C(37)-C(38)	120.2(2)
C(33)-C(38)-C(37)	122.08(18)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for jafol4. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	30(1)	28(1)	35(1)	-6(1)	15(1)	0(1)
N(2)	32(1)	24(1)	34(1)	-4(1)	12(1)	-2(1)
N(3)	40(1)	29(1)	50(1)	1(1)	27(1)	4(1)
N(4)	27(1)	30(1)	50(1)	5(1)	8(1)	1(1)
B(1)	26(1)	31(1)	29(1)	-5(1)	8(1)	1(1)
B(2)	29(1)	25(1)	25(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
B(3)	41(1)	21(1)	36(1)	-1(1)	21(1)	-1(1)
B(4)	33(1)	22(1)	33(1)	4(1)	9(1)	-5(1)
C(1)	28(1)	24(1)	23(1)	-3(1)	8(1)	1(1)
C(2)	32(1)	31(1)	39(1)	-9(1)	16(1)	2(1)
C(3)	53(1)	57(1)	40(1)	-5(1)	23(1)	16(1)
C(4)	35(1)	45(1)	46(1)	-7(1)	15(1)	4(1)
C(5)	40(1)	25(1)	45(1)	-10(1)	16(1)	-3(1)
C(6)	43(1)	42(1)	53(1)	-20(1)	19(1)	-10(1)
C(7)	56(1)	29(1)	67(1)	0(1)	19(1)	4(1)
C(8)	28(1)	29(1)	35(1)	-5(1)	15(1)	3(1)
C(9)	37(1)	32(1)	37(1)	-3(1)	15(1)	-1(1)
C(10)	40(1)	32(1)	51(1)	-7(1)	17(1)	-5(1)
C(11)	45(1)	31(1)	59(1)	5(1)	26(1)	2(1)
C(12)	48(1)	40(1)	42(1)	8(1)	19(1)	6(1)
C(13)	37(1)	37(1)	35(1)	-3(1)	14(1)	1(1)
C(14)	39(1)	22(1)	26(1)	-5(1)	12(1)	-2(1)
C(15)	46(1)	30(1)	33(1)	1(1)	12(1)	1(1)
C(16)	68(1)	34(1)	30(1)	3(1)	19(1)	-5(1)
C(17)	57(1)	40(1)	41(1)	-5(1)	28(1)	-11(1)
C(18)	39(1)	42(1)	44(1)	-3(1)	18(1)	-5(1)
C(19)	37(1)	32(1)	30(1)	2(1)	11(1)	-3(1)
C(20)	28(1)	22(1)	28(1)	0(1)	11(1)	-1(1)
C(21A)	31(3)	33(2)	46(3)	-6(2)	19(2)	6(2)
C(22A)	46(3)	50(2)	43(2)	7(2)	22(2)	6(2)
C(23A)	76(4)	37(3)	35(2)	-4(2)	20(2)	-1(2)
C(21B)	24(3)	34(3)	35(3)	5(3)	8(3)	6(2)
C(22B)	73(5)	49(4)	83(6)	13(4)	64(4)	21(4)
C(23B)	123(10)	27(4)	156(11)	-29(5)	104(8)	-3(4)
C(24A)	28(2)	31(2)	40(3)	-5(2)	15(2)	2(2)
C(25A)	24(2)	57(3)	131(5)	35(3)	-15(3)	0(2)
C(26A)	24(2)	57(3)	131(5)	35(3)	-15(3)	0(2)
C(24B)	20(2)	43(4)	47(4)	9(3)	11(3)	9(2)
C(25B)	49(4)	25(3)	29(3)	-10(2)	7(3)	-15(3)
C(26B)	61(5)	40(4)	57(4)	25(3)	10(3)	7(3)
C(27)	44(1)	26(1)	33(1)	-3(1)	23(1)	5(1)
C(28)	48(1)	27(1)	37(1)	-3(1)	21(1)	0(1)
C(29)	59(1)	31(1)	37(1)	5(1)	22(1)	6(1)
C(30)	50(1)	38(1)	35(1)	0(1)	13(1)	6(1)
C(31)	45(1)	36(1)	42(1)	-4(1)	17(1)	-2(1)
C(32)	50(1)	30(1)	36(1)	2(1)	22(1)	0(1)
C(33)	30(1)	35(1)	31(1)	5(1)	3(1)	-4(1)
C(34)	53(1)	37(1)	37(1)	4(1)	11(1)	-7(1)
C(35)	51(1)	55(1)	35(1)	13(1)	10(1)	-10(1)
C(36)	65(1)	58(1)	27(1)	-1(1)	9(1)	-7(1)
C(37)	123(2)	42(1)	32(1)	-5(1)	12(1)	-16(1)
C(38)	99(2)	37(1)	29(1)	3(1)	12(1)	-15(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol4.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	6856	1904	1471	30
H(2)	5901	3658	3094	40
H(3A)	5439	2421	3860	72
H(3B)	5241	3208	4109	72
H(3C)	6600	2917	4228	72
H(4A)	4388	3274	1962	61
H(4B)	3817	3327	2692	61
H(4C)	4179	2580	2416	61
H(5)	8343	4028	2328	43
H(6A)	7490	4084	3679	67
H(6B)	8552	4549	3505	67
H(6C)	8765	3730	3681	67
H(7A)	6321	4300	1547	76
H(7B)	7017	4917	2122	76
H(7C)	5995	4462	2357	76
H(9)	5019	1155	1745	41
H(10)	4242	109	2067	48
H(11)	4844	-297	3382	51
H(12)	6200	371	4374	51
H(13)	6921	1436	4063	42
H(15)	7670	3604	633	43
H(16)	9049	3917	-57	52
H(17)	11087	3542	385	52
H(18)	11733	2841	1520	49
H(19)	10352	2503	2194	40
H(20)	7857	946	2109	30
H(21A)	10095	606	619	42
H(22A)	11525	1474	884	67
H(22B)	12008	779	564	67
H(22C)	12483	972	1492	67
H(23A)	10118	-376	1371	73
H(23B)	11560	-271	1783	73
H(23C)	11050	-415	845	73
H(21B)	11868	532	1891	38
H(22D)	11524	1374	828	89
H(22E)	10339	956	312	89
H(22F)	11681	630	451	89
H(23D)	10477	-424	1732	132
H(23E)	11094	-459	1023	132
H(23F)	9732	-157	859	132
H(24A)	12115	559	2513	39
H(25A)	12417	1772	2659	118
H(25B)	13384	1382	3383	118
H(25C)	12194	1745	3517	118
H(26A)	11390	-60	3465	118
H(26B)	11632	616	4028	118
H(26C)	12764	210	3867	118
H(24B)	11526	1100	3661	44
H(25D)	12225	1901	2972	53
H(25E)	13035	1309	2723	53
H(25F)	13268	1500	3643	53
H(26D)	11357	-70	3465	81
H(26E)	12666	208	3999	81
H(26F)	12486	-32	3098	81

H(28)	8921	2024	89	43
H(29)	7633	2042	-1212	49
H(30)	6069	1217	-1642	49
H(31)	5792	373	-748	48
H(32)	7055	360	560	44
H(34)	9397	540	4159	52
H(35)	9485	911	5435	57
H(36)	9888	2077	5794	61
H(37)	10165	2872	4852	81
H(38)	9954	2511	3558	68

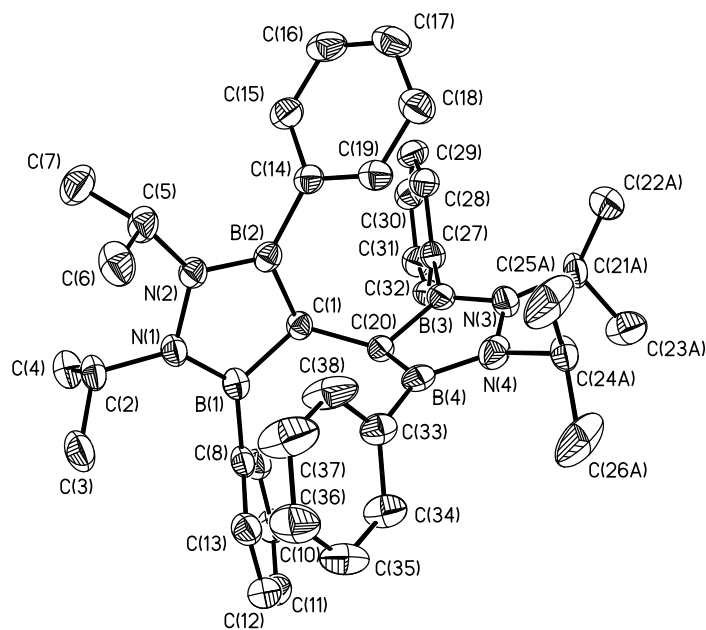
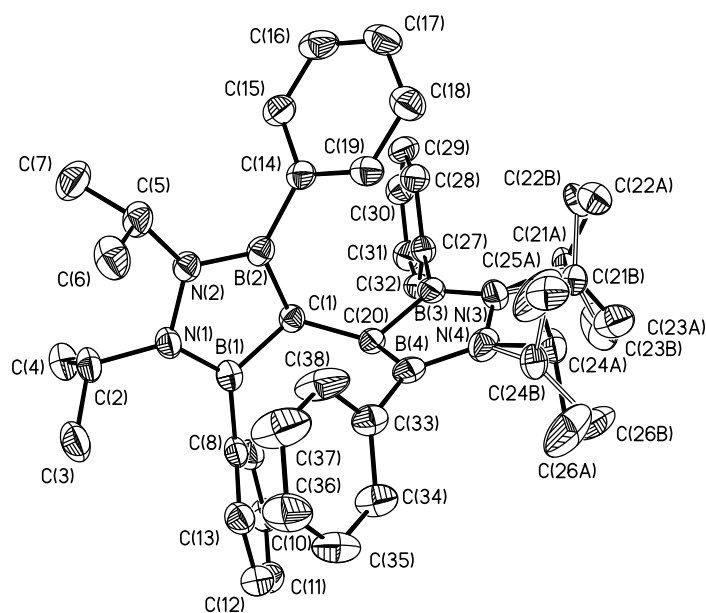


Table 1. Crystal data and structure refinement for jafol3.

Identification code	jafol3
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C22 H34 B2 N2 Si
Formula weight	376.22
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n
Unit cell dimensions	a = 6.34510(10) Å alpha = 90 deg. b = 24.6181(4) Å beta = 91.2732(11) deg.
Volume	c = 14.4095(2) Å gamma = 90 deg. 2250.27(6) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.111 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.113 mm ⁻¹
F(000)	816
Crystal size, colour and habit fragment	0.30 x 0.30 x 0.25 mm ³ , Colourless
Theta range for data collection	2.95 to 27.49 deg.
Index ranges	-8<=h<=8, -31<=k<=31, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	33336 / 5142 [R(int) = 0.033]
Completeness to theta = 27.49	99.5%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9723 and 0.9668
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5142 / 0 / 251
Goodness-of-fit on F ²	1.044
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0917 [4438]
R indices (all data)	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0958
Largest diff. peak and hole	0.314 and -0.241 e.Å ⁻³
remarks	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol3. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	1333(1)	371(1)	3196(1)	17(1)
N(1)	1035(2)	1927(1)	3521(1)	18(1)
N(2)	1018(2)	1890(1)	2511(1)	16(1)
B(1)	1980(2)	1460(1)	3914(1)	17(1)
B(2)	1923(2)	1395(1)	2232(1)	17(1)
C(1)	2619(2)	1059(1)	3120(1)	17(1)
C(2)	939(2)	2462(1)	3991(1)	21(1)
C(3)	-1261(2)	2708(1)	4077(1)	27(1)
C(4)	2566(2)	2866(1)	3636(1)	27(1)
C(5)	-307(2)	2289(1)	2007(1)	20(1)
C(6)	-2609(2)	2110(1)	1947(1)	29(1)
C(7)	592(2)	2421(1)	1065(1)	26(1)
C(8)	2274(2)	1384(1)	4993(1)	20(1)
C(9)	4171(2)	1187(1)	5379(1)	25(1)
C(10)	4452(3)	1114(1)	6331(1)	33(1)
C(11)	2818(3)	1224(1)	6921(1)	36(1)
C(12)	909(3)	1408(1)	6561(1)	33(1)
C(13)	641(2)	1489(1)	5611(1)	25(1)
C(14)	2146(2)	1165(1)	1213(1)	18(1)
C(15)	456(2)	1076(1)	590(1)	22(1)
C(16)	724(2)	813(1)	-254(1)	27(1)
C(17)	2697(2)	634(1)	-505(1)	27(1)
C(18)	4406(2)	715(1)	96(1)	25(1)
C(19)	4117(2)	972(1)	943(1)	21(1)
C(20)	-1595(2)	458(1)	3179(1)	31(1)
C(21)	2064(2)	-82(1)	2210(1)	27(1)
C(22)	2244(2)	20(1)	4281(1)	21(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jaf013.

Si(1)-C(22)	1.8669(12)
Si(1)-C(20)	1.8698(14)
Si(1)-C(21)	1.8734(13)
Si(1)-C(1)	1.8831(12)
N(1)-B(1)	1.4102(16)
N(1)-N(2)	1.4574(13)
N(1)-C(2)	1.4824(15)
N(2)-B(2)	1.4098(16)
N(2)-C(5)	1.4742(15)
B(1)-C(1)	1.5709(17)
B(1)-C(8)	1.5732(17)
B(2)-C(1)	1.5781(17)
B(2)-C(14)	1.5835(17)
C(2)-C(3)	1.5291(18)
C(2)-C(4)	1.5299(18)
C(5)-C(7)	1.5186(17)
C(5)-C(6)	1.5261(18)
C(8)-C(9)	1.4014(18)
C(8)-C(13)	1.4044(18)
C(9)-C(10)	1.3914(18)
C(10)-C(11)	1.382(2)
C(11)-C(12)	1.383(2)
C(12)-C(13)	1.3908(18)
C(14)-C(15)	1.4003(17)
C(14)-C(19)	1.4011(17)
C(15)-C(16)	1.3906(17)
C(16)-C(17)	1.383(2)
C(17)-C(18)	1.3877(19)
C(18)-C(19)	1.3891(17)
C(22)-Si(1)-C(20)	110.68(6)
C(22)-Si(1)-C(21)	106.41(6)
C(20)-Si(1)-C(21)	108.68(7)
C(22)-Si(1)-C(1)	109.80(5)
C(20)-Si(1)-C(1)	109.18(6)
C(21)-Si(1)-C(1)	112.07(6)
B(1)-N(1)-N(2)	110.11(9)
B(1)-N(1)-C(2)	124.23(10)
N(2)-N(1)-C(2)	120.79(9)
B(2)-N(2)-N(1)	110.16(9)
B(2)-N(2)-C(5)	131.82(10)
N(1)-N(2)-C(5)	116.25(9)
N(1)-B(1)-C(1)	109.51(10)
N(1)-B(1)-C(8)	122.21(11)
C(1)-B(1)-C(8)	128.28(11)
N(2)-B(2)-C(1)	109.29(10)
N(2)-B(2)-C(14)	128.22(11)
C(1)-B(2)-C(14)	122.40(10)
B(1)-C(1)-B(2)	100.91(9)
B(1)-C(1)-Si(1)	113.74(8)
B(2)-C(1)-Si(1)	113.87(8)
N(1)-C(2)-C(3)	115.83(10)
N(1)-C(2)-C(4)	112.91(10)
C(3)-C(2)-C(4)	113.17(11)
N(2)-C(5)-C(7)	111.21(10)
N(2)-C(5)-C(6)	111.71(10)
C(7)-C(5)-C(6)	112.91(11)
C(9)-C(8)-C(13)	116.87(11)
C(9)-C(8)-B(1)	120.96(11)

C(13)-C(8)-B(1)	122.12(11)
C(10)-C(9)-C(8)	121.70(13)
C(11)-C(10)-C(9)	119.99(14)
C(10)-C(11)-C(12)	119.79(12)
C(11)-C(12)-C(13)	120.18(14)
C(12)-C(13)-C(8)	121.44(13)
C(15)-C(14)-C(19)	116.38(11)
C(15)-C(14)-B(2)	124.60(11)
C(19)-C(14)-B(2)	118.51(10)
C(16)-C(15)-C(14)	121.79(12)
C(17)-C(16)-C(15)	120.38(12)
C(16)-C(17)-C(18)	119.34(12)
C(17)-C(18)-C(19)	119.83(12)
C(18)-C(19)-C(14)	122.27(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol3. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	20(1)	16(1)	16(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
N(1)	23(1)	17(1)	13(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
N(2)	20(1)	18(1)	12(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
B(1)	18(1)	16(1)	17(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
B(2)	17(1)	17(1)	16(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(1)	17(1)	17(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
C(2)	28(1)	16(1)	18(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(3)	34(1)	24(1)	25(1)	-1(1)	6(1)	7(1)
C(4)	32(1)	23(1)	27(1)	-1(1)	-3(1)	-5(1)
C(5)	25(1)	16(1)	19(1)	1(1)	-4(1)	3(1)
C(6)	24(1)	26(1)	37(1)	-4(1)	-6(1)	5(1)
C(7)	40(1)	21(1)	19(1)	4(1)	-2(1)	2(1)
C(8)	29(1)	13(1)	17(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)
C(9)	34(1)	19(1)	21(1)	-2(1)	-6(1)	3(1)
C(10)	52(1)	20(1)	25(1)	-1(1)	-16(1)	4(1)
C(11)	73(1)	19(1)	15(1)	1(1)	-5(1)	-1(1)
C(12)	57(1)	21(1)	21(1)	-2(1)	11(1)	-3(1)
C(13)	35(1)	18(1)	22(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(14)	23(1)	14(1)	16(1)	2(1)	1(1)	0(1)
C(15)	24(1)	23(1)	20(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
C(16)	35(1)	27(1)	19(1)	-4(1)	-6(1)	2(1)
C(17)	43(1)	22(1)	17(1)	-4(1)	5(1)	3(1)
C(18)	28(1)	22(1)	26(1)	0(1)	9(1)	2(1)
C(19)	23(1)	19(1)	21(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(20)	22(1)	37(1)	35(1)	9(1)	-4(1)	-2(1)
C(21)	43(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
C(22)	26(1)	18(1)	20(1)	2(1)	-1(1)	1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol3.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4186	1014	3131	20
H(2)	1406	2385	4646	25
H(3A)	-1722	2858	3476	41
H(3B)	-1219	2998	4542	41
H(3C)	-2250	2425	4267	41
H(4A)	3947	2688	3611	41
H(4B)	2655	3178	4056	41
H(4C)	2140	2989	3013	41
H(5)	-262	2632	2378	24
H(6A)	-2757	1808	1507	43
H(6B)	-3487	2415	1735	43
H(6C)	-3060	1991	2561	43
H(7A)	2083	2519	1141	40
H(7B)	-187	2726	787	40
H(7C)	459	2103	659	40
H(9)	5294	1100	4979	30
H(10)	5766	988	6576	39
H(11)	3005	1173	7571	43
H(12)	-222	1479	6965	40
H(13)	-675	1618	5374	30
H(15)	-910	1198	747	27
H(16)	-456	756	-660	32
H(17)	2880	457	-1083	33
H(18)	5770	596	-70	30
H(19)	5297	1019	1352	26
H(20A)	-2270	103	3254	47
H(20B)	-2054	618	2585	47
H(20C)	-1997	698	3688	47
H(21A)	3603	-112	2188	41
H(21B)	1522	73	1625	41
H(21C)	1451	-443	2300	41
H(22A)	1591	-340	4312	32
H(22B)	1839	235	4821	32
H(22C)	3781	-19	4280	32

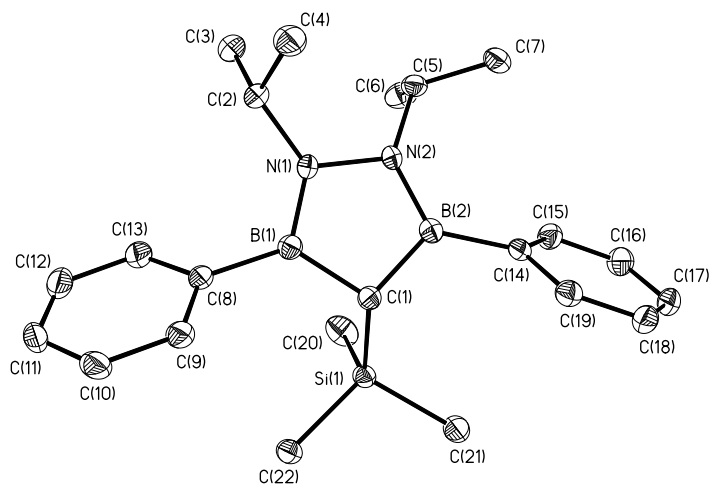


Table 1. Crystal data and structure refinement for jafol6.

Identification code	jafol6
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C38 H50 B4 Hg N4
Formula weight	806.65
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n
Unit cell dimensions	a = 14.0307(18) Å alpha = 90 deg. b = 10.0558(13) Å beta = 112.082(10) deg.
Volume	1896.5(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.413 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.089 mm ⁻¹
F(000)	812
Crystal size, colour and habit fragment	0.30 x 0.28 x 0.19 mm ³ , Colourless
Theta range for data collection	3.03 to 29.99 deg.
Index ranges	-19<=h<=19, -14<=k<=14, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	49363 / 5287 [R(int) = 0.0306]
Completeness to theta = 29.99	95.6%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.5105 and 0.3734
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5287 / 0 / 218
Goodness-of-fit on F ²	1.200
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0156, wR2 = 0.0299 [3614]
R indices (all data)	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0374
Largest diff. peak and hole	0.937 and -0.477 e.Å ⁻³
remarks	H(1) was refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol6. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Hg(1)	0	5000	0	13(1)
N(1)	1018(1)	6315(2)	2446(1)	16(1)
N(2)	1941(1)	6127(2)	2238(1)	16(1)
B(1)	206(2)	6806(2)	1582(2)	16(1)
B(2)	1759(2)	6486(2)	1236(2)	16(1)
C(1)	601(2)	6845(2)	717(2)	16(1)
C(2)	907(2)	5394(2)	3197(2)	21(1)
C(3)	302(2)	6019(3)	3763(2)	33(1)
C(4)	451(2)	4073(2)	2716(2)	30(1)
C(5)	2944(2)	6261(2)	3083(2)	18(1)
C(6)	2917(2)	7316(2)	3826(2)	25(1)
C(7)	3411(1)	4956(3)	3587(2)	24(1)
C(8)	-888(2)	7214(2)	1573(2)	19(1)
C(9)	-1010(2)	8462(3)	1940(2)	30(1)
C(10)	-1963(2)	8883(3)	1933(2)	40(1)
C(11)	-2809(2)	8068(3)	1550(2)	40(1)
C(12)	-2715(2)	6832(3)	1170(2)	31(1)
C(13)	-1765(2)	6418(2)	1174(2)	23(1)
C(14)	2613(2)	6530(2)	781(2)	18(1)
C(15)	3500(2)	5742(2)	1113(2)	22(1)
C(16)	4240(2)	5829(3)	689(2)	30(1)
C(17)	4099(2)	6704(3)	-89(2)	36(1)
C(18)	3219(2)	7471(3)	-455(2)	35(1)
C(19)	2484(2)	7386(2)	-28(2)	25(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jaf016.

Hg(1)-C(1)#1	2.139(2)
Hg(1)-C(1)	2.139(2)
N(1)-B(1)	1.427(3)
N(1)-N(2)	1.447(2)
N(1)-C(2)	1.482(3)
N(2)-B(2)	1.425(3)
N(2)-C(5)	1.484(3)
B(1)-C(1)	1.552(3)
B(1)-C(8)	1.584(3)
B(2)-C(1)	1.555(3)
B(2)-C(14)	1.570(3)
C(1)-H(1)	0.96(3)
C(2)-C(3)	1.521(3)
C(2)-C(4)	1.525(3)
C(5)-C(6)	1.523(3)
C(5)-C(7)	1.525(4)
C(8)-C(13)	1.397(3)
C(8)-C(9)	1.399(3)
C(9)-C(10)	1.398(3)
C(10)-C(11)	1.377(4)
C(11)-C(12)	1.386(4)
C(12)-C(13)	1.395(3)
C(14)-C(15)	1.400(3)
C(14)-C(19)	1.411(3)
C(15)-C(16)	1.393(3)
C(16)-C(17)	1.385(4)
C(17)-C(18)	1.382(4)
C(18)-C(19)	1.392(3)
C(1)#1-Hg(1)-C(1)	180.0
B(1)-N(1)-N(2)	110.12(16)
B(1)-N(1)-C(2)	126.23(17)
N(2)-N(1)-C(2)	114.86(16)
B(2)-N(2)-N(1)	110.38(16)
B(2)-N(2)-C(5)	124.67(17)
N(1)-N(2)-C(5)	117.46(16)
N(1)-B(1)-C(1)	107.98(18)
N(1)-B(1)-C(8)	123.26(19)
C(1)-B(1)-C(8)	128.76(19)
N(2)-B(2)-C(1)	107.84(17)
N(2)-B(2)-C(14)	124.34(19)
C(1)-B(2)-C(14)	127.81(19)
B(1)-C(1)-B(2)	103.19(17)
B(1)-C(1)-Hg(1)	100.11(13)
B(2)-C(1)-Hg(1)	100.57(13)
B(1)-C(1)-H(1)	126.7(18)
B(2)-C(1)-H(1)	119.2(17)
Hg(1)-C(1)-H(1)	102.1(18)
N(1)-C(2)-C(3)	111.88(19)
N(1)-C(2)-C(4)	110.55(18)
C(3)-C(2)-C(4)	112.6(2)
N(2)-C(5)-C(6)	112.32(17)
N(2)-C(5)-C(7)	114.88(18)
C(6)-C(5)-C(7)	112.32(19)
C(13)-C(8)-C(9)	117.2(2)
C(13)-C(8)-B(1)	123.7(2)
C(9)-C(8)-B(1)	119.1(2)
C(10)-C(9)-C(8)	121.5(2)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0(3)

C(10)-C(11)-C(12)	119.9(2)
C(11)-C(12)-C(13)	120.0(2)
C(12)-C(13)-C(8)	121.5(2)
C(15)-C(14)-C(19)	116.8(2)
C(15)-C(14)-B(2)	124.1(2)
C(19)-C(14)-B(2)	119.13(19)
C(16)-C(15)-C(14)	121.8(2)
C(17)-C(16)-C(15)	119.8(2)
C(18)-C(17)-C(16)	120.1(2)
C(17)-C(18)-C(19)	119.9(2)
C(18)-C(19)-C(14)	121.5(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x,-y+1,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for jafol6. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Hg(1)	10(1)	15(1)	12(1)	-2(1)	3(1)	0(1)
N(1)	13(1)	20(1)	18(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
N(2)	11(1)	20(1)	17(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
B(1)	15(1)	16(1)	17(1)	-5(1)	5(1)	-2(1)
B(2)	16(1)	14(1)	18(1)	-3(1)	7(1)	-2(1)
C(1)	16(1)	16(1)	16(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(2)	18(1)	30(1)	18(1)	6(1)	8(1)	3(1)
C(3)	31(1)	49(2)	24(1)	2(1)	18(1)	5(1)
C(4)	30(1)	24(1)	39(1)	8(1)	16(1)	2(1)
C(5)	12(1)	20(1)	20(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(6)	20(1)	29(1)	20(1)	-6(1)	2(1)	-2(1)
C(7)	18(1)	24(1)	27(1)	6(2)	5(1)	4(1)
C(8)	15(1)	24(1)	16(1)	1(1)	5(1)	3(1)
C(9)	24(1)	29(1)	36(1)	-8(1)	10(1)	4(1)
C(10)	34(1)	41(2)	46(2)	-8(1)	16(1)	18(1)
C(11)	23(1)	60(2)	38(1)	4(1)	14(1)	17(1)
C(12)	16(1)	49(2)	29(1)	4(1)	9(1)	0(1)
C(13)	17(1)	30(1)	21(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
C(14)	18(1)	19(1)	20(1)	-3(1)	10(1)	-3(1)
C(15)	22(1)	22(1)	28(1)	-2(1)	14(1)	-2(1)
C(16)	26(1)	27(1)	45(2)	-3(1)	24(1)	2(1)
C(17)	42(2)	32(1)	51(2)	-1(1)	37(1)	0(1)
C(18)	47(2)	32(1)	40(2)	6(1)	32(1)	2(1)
C(19)	28(1)	26(1)	26(1)	1(1)	16(1)	1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jafol6.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	390(2)	7450(3)	170(2)	33(8)
H(2)	1614	5204	3691	26
H(3A)	598	6889	4021	39
H(3B)	336	5441	4318	39
H(3C)	-417	6132	3314	39
H(4A)	-256	4216	2246	36
H(4B)	448	3444	3232	36
H(4C)	865	3710	2362	36
H(5)	3432	6608	2785	22
H(6A)	2701	8167	3482	30
H(6B)	3605	7410	4346	30
H(6C)	2429	7049	4129	30
H(7A)	3101	4708	4066	29
H(7B)	4155	5067	3936	29
H(7C)	3279	4256	3084	29
H(9)	-433	9037	2199	36
H(10)	-2025	9730	2195	48
H(11)	-3456	8352	1547	48
H(12)	-3298	6268	905	37
H(13)	-1712	5577	899	27
H(15)	3600	5131	1641	27
H(16)	4839	5290	934	36
H(17)	4608	6776	-371	43
H(18)	3117	8057	-998	42
H(19)	1881	7917	-286	30

