

**Diboran(4)-Derivative als Ausgangsverbindungen für verschiedene Übergangsmetallkomplexe des Bors: Bisboryl- und Trisborylkomplexe (links oben und unten), Diboran(4)-1-yl- und verbrückte Borylenkomplexe (rechts oben und unten).**

# Übergangsmetallkomplexe des Bors

Holger Braunschweig\*

Boran-, Boryl- und Borylenkomplexe weisen Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen zwischen Metall- und Boratomen auf, wodurch sie sich von anderen Bor-Übergangsmetall-Verbindungen wie den Boriden oder den Metallaboranen unterscheiden. Obwohl erste Berichte über solche Übergangsmetallkomplexe des Bors aus der Zeit zwischen 1963 und 1970 stammen, konnte deren Existenz erst knapp dreißig Jahre später bewiesen werden. Das zeigt, welche Schwierigkeiten mit der Synthese und Charakterisierung dieser Verbindungen verbunden sind. In den

letzten sechs Jahren hat sich dieses Forschungsgebiet jedoch rasant entwickelt, was auch auf die interessanten Anwendungsmöglichkeiten der Borylkomplexe zurückzuführen ist. Hier sind vor allem die Funktionalisierung organischer Verbindungen durch C-H-Aktivierung sowie die übergangsmetallkatalysierte Hydroborierung zu nennen. Der vorliegende Beitrag beschreibt, welche Synthesemethoden sich zur Herstellung von Boryl- und Borylenkomplexen bewährt haben und welchen Einfluß die Wahl der Bor-gebundenen Substituenten dabei

haben kann. Eine genauere Diskussion über die Natur der Metall-Bor-Bindung kann jetzt auf der Basis zahlreicher gesicherter spektroskopischer Befunde geführt werden. Erste theoretische Untersuchungen auf diesem Gebiet tragen wesentlich zum Verständnis der Bindungsverhältnisse in Borylkomplexen sowie zur Aufklärung des Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Hydroborierung bei.

**Stichwörter:** B-Liganden • Bor • Hydroborierungen • Übergangsmetallkomplexe

## 1. Einleitung

Bor, das einzige Nichtmetall der 13. Gruppe des Periodensystems, bildet eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen mit Übergangsmetallen, die eine bemerkenswerte Strukturvielfalt aufweisen. Beschränkt man sich auf solche Verbindungen, in denen Bor unmittelbar an ein oder mehrere Metallzentren gebunden ist, so lagen bis 1990 gesicherte Erkenntnisse über Boride, Metallaborane und Metallaheteroborane sowie Übergangsmetallkomplexe mit  $\pi$ -gebundenen borhaltigen Liganden vor.

Am längsten bekannt ist die Klasse der Übergangsmetallboride, von denen bis jetzt über 130 Strukturtypen für mehrere hundert binäre und ternäre Verbindungen beschrieben worden sind.<sup>[1–3]</sup> Die Zusammensetzung der Boride reicht von borarmen Phasen wie  $\text{Y}_2\text{Co}_{14}\text{B}^{[4]}$  mit isolierten Boratomen bis zu borreichen Verbindungen wie  $\text{YB}_{66}$ ,<sup>[5]</sup> die dreidimensionale Netze von verknüpften Borclustern aufweisen. Die Übergangsmetallboride haben häufig interessantere physikalische Eigenschaften (elektrische Leitfähigkeit oder Magnetismus) als die reinen Elemente. Erwartungsgemäß lassen sich die Bindungsverhältnisse in Boriden nicht mit

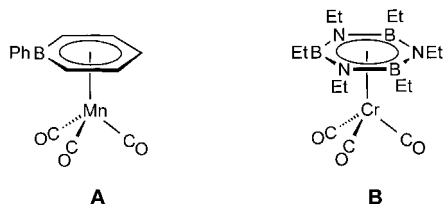
einer einzigen Bindungsart beschreiben. Vielmehr muß die Gesamtheit aus ionischen, kovalenten und metallischen Bindungsanteilen berücksichtigt werden, deren einzelne Beiträge sowohl vom jeweiligen Metall als auch von der Zusammensetzung des Borids abhängig sind.

Neben den Übergangsmetallboriden bilden die Metallaborane<sup>[6–8]</sup> und Metallacarbaborane<sup>[9–11]</sup> eine weitere Klasse von Bor-Übergangsmetall-Verbindungen, von denen seit Mitte der sechziger Jahre ebenfalls mehrere hundert charakterisiert werden konnten. Wie bei den Boranen selber handelt es sich auch hier um Elektronenmangelverbindungen, deren zentrales Atomgerüst durch Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen stabilisiert wird und die in den meisten Fällen auch nach den Wade-Regeln<sup>[12, 13]</sup> als *closo*-, *nido*-, *arachno*-, *hypho*-, *commo*- oder *conjuncto*-Borane beschrieben werden können.

Weniger zahlreich als die Verbindungen der oben genannten Klassen, aber auch schon seit Jahrzehnten bekannt, sind Übergangsmetallkomplexe mit  $\pi$ -gebundenen borhaltigen Liganden. Es handelt sich dabei meist um Heterocyclen, die neben Bor und Kohlenstoff auch Stickstoff oder Schwefel als Ringatome aufweisen können.<sup>[14]</sup> Hierzu zählen unter anderem Borol,<sup>[15, 16]</sup> Diborolen,<sup>[17]</sup> Borabenzol<sup>[18, 19]</sup> und Borazin.<sup>[20, 21]</sup> Die Strukturen dieser Verbindungen sind denen entsprechender Komplexe mit  $\eta^5$ - oder  $\eta^6$ -koordinierten carbocyclischen Liganden sehr ähnlich, wobei die vorhandenen Unterschiede auf die jeweils eingebauten Heteroatome

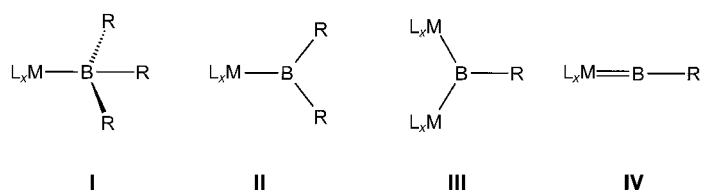
[\*] Dr. H. Braunschweig  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Templergraben 55, D-52056 Aachen  
Fax: (+49) 241-8888-288  
E-mail: holger.braunschweig@ac.rwth-aachen.de

zurückzuführen sind. So ist im Borabenzolkomplex **A** der  $\pi$ -gebundene Ligand seitlich so verschoben, daß dem vom Boratom am weitesten entfernten Ringkohlenstoffatom C4 der kürzeste Mn-C-Abstand zukommt.<sup>[22]</sup> Der  $\pi$ -gebundene



Sechsring im  $\eta^6$ -Borazinkomplex **B** ist im Unterschied zum isoelektronischen Benzolkomplex leicht gewellt, was auf die unterschiedlichen Kovalenzradien von Bor und Stickstoff zurückgeführt wird.<sup>[21]</sup>

In den neunziger Jahren konnte durch Arbeiten mehrerer Gruppen eine neue Klasse von Bor-Übergangsmetall-Verbindungen etabliert werden. Dabei handelt es sich um Übergangsmetallkomplexe, in denen das Boratom über Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen an das Metallatom koordiniert ist. Solche Verbindungen lassen sich systematisch in Boran-, Boryl- sowie verbrückende und terminale Borylenkomplexe unterteilen. Boran-Übergangsmetall-Komplexe **I** können als Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukte zwi-



schen basischen Metallzentren und aciden Boranen  $BR_3$  beschrieben werden. Das Boratom ist in diesen Verbindungen vierfach koordiniert. Boryl-Übergangsmetallkomplexe **II** hingegen weisen eine terminale,  $\sigma$ -gebundene Borylgruppe  $BR_2$  auf, die Koordinationszahl des Boratoms verringert sich hier auf drei. Für den Borylenliganden  $BR$  sind zwei Koordinationsmöglichkeiten gegeben: entweder verbrückend zwischen zwei Metallzentren mit ebenfalls dreifach koordiniertem

Boratom (**III**) oder aber terminal unter Bildung einer Metall-Bor-Doppelbindung mit der Koordinationszahl zwei für das Boratom (**IV**).

Lange bekannt sind Übergangsmetallkomplexe mit Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen zwischen dem Metall und einem Hauptgruppenelement der Gruppen 14 bis 17. So bildet Silicium, das aufgrund der Schrägbeziehung im Periodensystem Parallelen zur Chemie des Bors aufweist, zahlreiche Silyl-<sup>[23, 24]</sup> und Silylenkomplexe.<sup>[25, 26]</sup> Bis 1990 gab es jedoch keine gesicherten Erkenntnisse über entsprechende Verbindungen des Bors, obwohl dieses Forschungsgebiet in der Zeit zwischen 1963 und 1970 eingehend bearbeitet worden war. Im Zuge dieser frühen Arbeiten wurden zwar zahlreiche Verbindungen – überwiegend Borylkomplexe der Metalle Mo, W, Mn, Re, Fe und Co – beschrieben, ohne daß jedoch deren Strukturaufklärung gelang.<sup>[27]</sup> Einige Befunde aus jener Zeit konnten durch neuere Untersuchungen bereits widerlegt werden.

Heute, rund dreißig Jahre später, werden diese Komplexe wieder intensiv bearbeitet. Das ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß gerade die Borylkomplexe eine wichtige Rolle bei der Funktionalisierung organischer Verbindungen spielen. Sie treten beispielsweise als Zwischenprodukte bei der übergangsmetallkatalysierten Hydroborierung auf, deren Anwendung und Mechanismus in jüngster Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war. Darüber hinaus hat die Verwendung eines bestimmten Bor-gebundenen Substituenten, der Phenylen-1,2-dioxy- oder Catecholgruppe, die Synthese zahlreicher stabiler und kristalliner Borylkomplexe verschiedener Übergangsmetalle innerhalb kurzer Zeit ermöglicht.

## 2. Borankomplexe

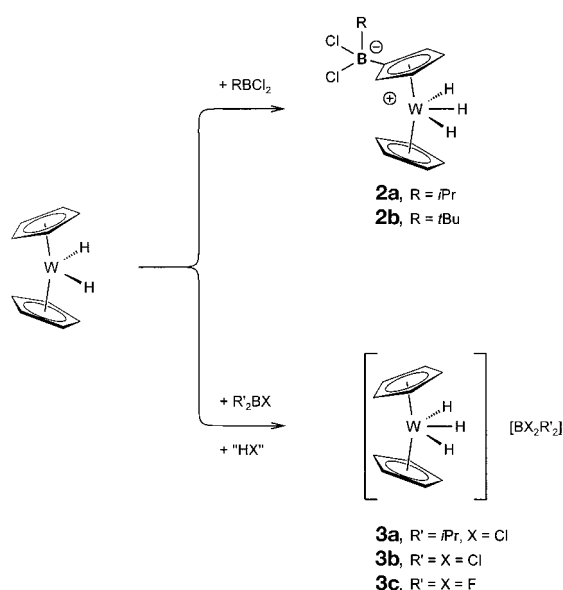
Die Chemie borhaltiger Verbindungen wird dadurch geprägt, daß dem Bor lediglich drei Valenzelektronen, aber vier Valenzorbitale für seine Bindungen zur Verfügung stehen, woraus sich die Tendenz vieler Borane zur Bildung von Mehrzentrenbindungen einerseits und von Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukten andererseits ergibt. Somit könnte auch die Reaktion eines geeigneten Borans mit einem basischen Übergangsmetallkomplex unter Bildung einer Metall-Bor-Bindung zu einem entsprechenden Addukt führen. Schon zu



*Holger Braunschweig wurde 1961 in Aachen geboren. Dem Chemiestudium an der RWTH Aachen in der Zeit von 1983 bis 1988 folgte 1990 die Promotion bei P. Paetzold über Reaktionen von Iminoboranen mit Carbenkomplexen des Tantal. Während eines einjährigen Forschungsaufenthaltes an der University of Sussex, Brighton, in der Arbeitsgruppe von M. F. Lappert beschäftigte er sich mit der Synthese und Charakterisierung heteroleptischer Germylene und Stannylene. Seit 1992 ist er an der RWTH Aachen als wissenschaftlicher Assistent tätig. Seine Forschungsinteressen konzentrieren sich auf Synthesen von Übergangsmetallkomplexen des Bors und Untersuchungen zu deren Reaktivität, borverbrückte Ferrocenophane sowie den Einsatz von Borylorganyl-Phosphanen als Komplexliganden.*

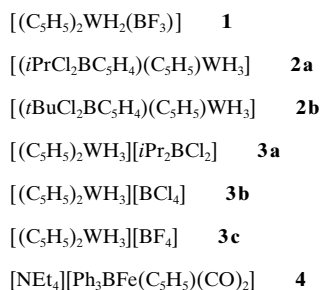
Beginn der sechziger Jahre wurden die Reaktionen von Bis(cyclopentadienyl)hydridkomplexen wie  $[(C_5H_5)_2MoH_2]$ ,  $[(C_5H_5)_2WH_2]$  und  $[(C_5H_5)_2ReH]$ , die alle ein basisches, protonierbares Metallzentrum aufweisen, mit Boranen untersucht.<sup>[28, 29]</sup> Aufgrund der IR-spektroskopischen Befunde wurde das Vorliegen des Boranwolframkomplexes **1** postuliert,<sup>[29]</sup> der in dieser Form auch Eingang in Lehrbücher gefunden hat.

Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß bei den Umsetzungen von  $[(C_5H_5)_2WH_2]$  mit Boranen keine Verbindungen mit W-B-Bindung entstehen. Statt dessen werden mit Alkyldichlorboranen wie  $tBuBCl_2$  oder  $iPrBCl_2$  unter Substitution eines Wasserstoffatoms an einem Cyclopentadienylliganden durch das neutrale Boran und Addition eines Protons an das Wolframzentrum die zwitterionischen Komplexe **2a, b** gebildet<sup>[30]</sup> (Schema 1), während



Schema 1. Reaktion von  $[(C_5H_5)_2WH_2]$  mit Boranen.

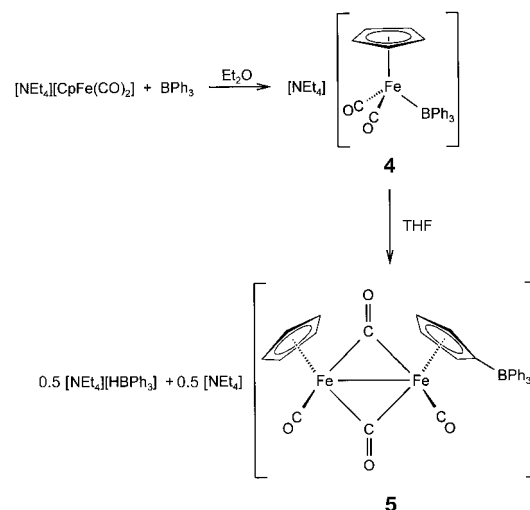
die Reaktionen mit Trihalogenboranen wie  $BCl_3$  oder  $BF_3$  sowie mit  $iPr_2BCl$  die salzartigen Verbindungen **3a–c** liefern.<sup>[31]</sup>



Bei der zweiten Reaktion wird pro Formelumsatz ein Äquivalent HCl oder HF zur Bildung der Produkte benötigt. Als Halogenidquelle kommen hier nur die eingesetzten Borane in Frage. Die Umsetzungen in deuterierten Lösungsmitteln<sup>[31]</sup> sowie mit  $[(C_5Me_5)_2WH_2]$ <sup>[32]</sup> haben ergeben, daß die

benötigten Protonen von der  $WH_2$ -Einheit geliefert werden. Die Komplexe **2** und **3** konnten sowohl spektroskopisch in Lösung als auch über Röntgenstrukturanalysen der kristallinen Formen eindeutig charakterisiert werden, womit die ursprüngliche Beschreibung solcher Verbindungen als Boranwolframkomplexe widerlegt wird.

Neben den neutralen basischen Übergangsmetallverbindungen sollten auch entsprechende anionische Komplexe prinzipiell Addukte mit Boranen bilden können. So wurde die Bildung des Komplexes **4** beschrieben<sup>[33]</sup> (Schema 2). Diese



Schema 2. Synthese von Verbindung **4** und deren Weiterreaktion zu **5**.

Verbindung fällt zwar als amorpher Feststoff bei der Synthese in Diethylether an, bildet jedoch beim Lösen in Tetrahydrofuran spontan unter Wanderung des Borans zu einem Cyclopentadienylliganden  $[NEt_4][HBPh_3]$  sowie den Komplex **5**, dessen Kristallstruktur bestimmt werden konnte.<sup>[34]</sup> Die Konstitution von **4** in Lösung ergibt sich aus dem für Verbindungen mit vierfach koordiniertem Bor typischen, bei hohem Feld gelegenen  $^{11}B$ -NMR-Signal ( $\delta = -28.8$ ) sowie der Lage der CO-Banden im IR-Spektrum, die der des analogen, strukturell im Kristall charakterisierten Alankomplexes entspricht.

Seit 1963 wurden noch mehrere Boran-Übergangsmetallkomplexe wie  $Na[H_3BRe(CO)_4]$ ,  $Na[H_3BMn(CO)_3PPh_3]$ ,  $Na[H_3BCo(CO)_4]$ ,<sup>[35]</sup>  $[X_3BRh(PPh_3)_2(CO)X]$  ( $X = Cl, Br$ )<sup>[36]</sup> oder  $[(Me_2PC_2Me_2BMe_2)_2Rh(CO)Cl]$ <sup>[37]</sup> beschrieben. Aufgrund der meist unvollständigen spektroskopischen Untersuchungen sowie der fehlenden strukturellen Charakterisierung kann das Vorliegen von Metall-Bor-Bindungen in diesen Produkten jedoch nicht als gesichert gelten.

### 3. Borylkomplexe

#### 3.1. Phenylen-1,2-dioxyborylkomplexe

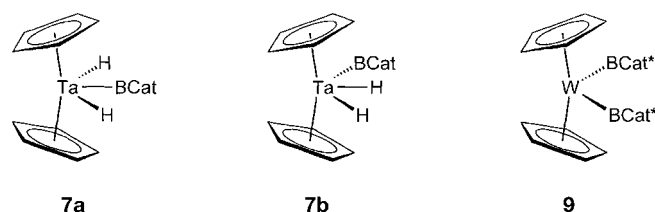
Bei der Erforschung der Boryl-Übergangsmetallkomplexe ist dem Phenylen-1,2-dioxy- oder Catecholsubstituenten (Cat = 1,2- $O_2C_6H_4$ ) als Bor-gebundener Gruppe eine Schlüs-

Tabelle 1. Synthesen, Metall-Bor-Bindungslängen und chemische Verschiebungen ( $^{11}\text{B}$ -NMR) von Borylkomplexen.

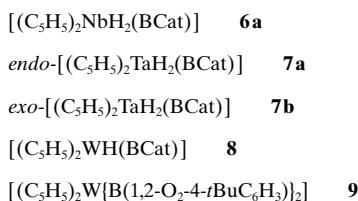
Komplex	Synthese <sup>[a]</sup>	$d(\text{M}-\text{B})$ [pm]	$\delta(^{11}\text{B})$	Lit.
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_2(\text{BCat})]$ <b>6a</b>	B	229.2(5)	59.0	[39]
<i>endo</i> - $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_2(\text{BCat})]$ <b>7a</b>	A	226.3(6)	70.0	[40]
<i>exo</i> - $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_2(\text{BCat})]$ <b>7b</b>	A	229.6(11)	64.7	[40]
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}(\text{BCat})]$ <b>8</b>	A	219.0(7)	57.2	[39, 41]
$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}\{\text{B}(1,2\text{-O}_2\text{-4-}t\text{BuC}_6\text{H}_3)_2\}]$ <b>9</b>	C	219(1), 223(1)	59.3	[41, 42]
$[(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{BCat})]$ <b>10a</b>	A	210.8(6)	49.0	[44]
$[(\text{CO})_5\text{Re}(\text{BCat})]$ <b>10b</b>	A	— <sup>[b]</sup>	44.0	[44]
$[(\text{CO})_4\text{Fe}\{\text{B}(1,2\text{-O}_2\text{-4-}t\text{BuC}_6\text{H}_3)_2\}]$ <b>11a</b>	A, C	202.8(7)	45.0	[45]
$[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{BCat})]$ <b>12</b>	A	195.9(6)	51.8	[46]
$[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{BCat})_2]$ <b>13</b>	C	194.5(11), 197.0(11)	— <sup>[c]</sup>	[47]
$[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{Rh}(\text{BCat})]$ <b>14</b>	C	204.7(2)	49.0	[48]
$[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{RhCl}(\text{H})(\text{BCat})]$ <b>15</b>	B	196.1(1)	37.7	[49]
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}(\text{BCat})_2]$ <b>16</b>	B	195.6(8), 200.8(7)	35.9	[50]
$[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{RhCl}(\text{H})(\text{BCat})]$ <b>17</b>	B	196.7(9)	42.5	[51]
$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{RhCl}(\text{H})(\text{BCat})]$ <b>18</b>	B	196.5(5)	37.0	[51]
$[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{BCat})_3]$ <b>19</b>	C	205.3(4), 205.5(4), 206.1(4)	46.8	[48]
<i>cis</i> - $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BCat})_2]$ <b>20a</b>	C	204.9(6)	47.0	[52, 53]
<i>cis</i> - $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BPin})_2]$ <b>20b</b>	C	207.6(6), 207.8(7)	46.3	[53, 59, 60]
<i>cis</i> - $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\text{Pt}(\text{BCat})_2]$ <b>21a</b>	C	204.8(8), 205.8(8)	48.9	[53]
$[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{IrCl}(\text{H})(\text{BCat})]$ <b>22</b>	B	202.3(10)	32.8	[54]
$[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{IrCl}(\text{H})(\text{BCat})]$ <b>23</b>	B	200.0(7)	— <sup>[d]</sup>	[51]
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Ir}(\text{BCat})_3]$ <b>24a</b>	B	201.8(5), 202.4(5), 203.6(4)	37.7	[55]
$[(1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{Ir}(\text{BCat})_3]$ <b>24b</b>	B	201.6(3)	37.8	[55]
$[\text{HB}(1,2\text{-N}_2\text{-3,5-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)(\text{CO})_2\text{W}\{\text{BEt}(\text{CH}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_4)\}]$ <b>25</b>	D	207(1)	78	[57]
$[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{BPh}_2)]$ <b>26</b>	A	203.4(3)	121.0	[46]
<i>fac</i> - $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{IrH}_2(\text{BC}_6\text{H}_{14})]$ <b>27</b>	A	209.3(7)	106.2	[58]
$[(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2\text{Pd}(\text{SnMe}_3)\{\text{B}(\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe})\})]$ <b>28</b>	D	207.7(6)	46.9	[61]
$[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{B}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}(\text{NMe}_2)]]$ <b>29a</b>	A	209.0(3)	69.5	[62]
$[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\text{B}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}(\text{NMe}_2)]]$ <b>29b</b>	A	237.0(8)	62.7	[62]
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Cl}_2\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$ <b>30a</b>	A	— <sup>[b]</sup>	59.0	[63]
$[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{ClB}_3\text{N}_3\text{H}_3$ <b>30b</b>	A	204.5(1)	53.1	[63]
$[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$ <b>30c</b>	A	— <sup>[b]</sup>	49.7	[63]
$[(\text{CO})_4\text{Co}[\text{BH}_2(\text{OC}_4\text{H}_8)]]$ <b>31</b>	D	— <sup>[b]</sup>	7.9	[64]
$[(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\text{CO})_2\text{Co}(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\text{BH}_2)]$ <b>32</b>	D	222.7(6)	– 25.9	[65]

[a] A = Salzeliminierung, B = oxidative Addition einer B-H-Einheit, C = oxidative Addition einer B-B-Einheit, D = andere Methode. [b] Keine Angaben zur Struktur im Kristall. [c] Paramagnetisch. [d] Keine Angaben zu  $\delta(^{11}\text{B})$ .

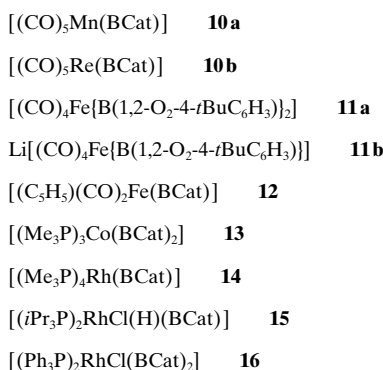
selbste zu gekommen. Von den knapp 30 vollständig charakterisierten Verbindungen dieser Art entfallen 20 auf Phenyl-1,2-dioxyborylkomplexe von Metallen der Gruppen 5 bis 10 (Tabelle 1).<sup>[38]</sup> Von den frühen Übergangsmetallen sind ausschließlich Metallocenhydride des Niobs, Tantal und Wolframs wie **6a**,<sup>[39]</sup> **7a**, **b**,<sup>[40]</sup> **8**<sup>[39, 41]</sup> und **9**<sup>[41, 42]</sup> bekannt. Im Fall der Tantalverbindung **7** entstehen im Laufe der Reaktion zunächst das *endo*-Isomere **7a** sowie das *exo*-Isomere **7b**, wobei die kinetisch bevorzugte *exo*-Verbindung **7b** leicht überwiegt. Durch Erwärmen kann sie aber in die thermodynamisch günstigere *endo*-Form **7a** überführt werden. Obwohl

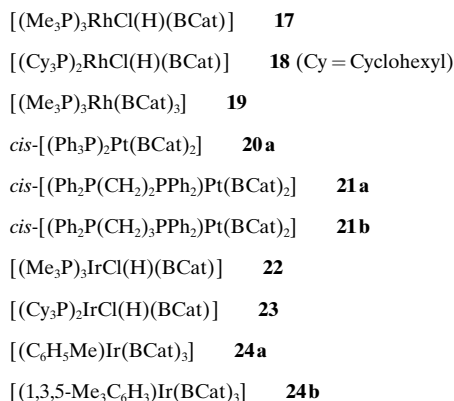


diese Art von Regioisomerie bei den entsprechenden Metallocenderivaten von Niob und Tantal schon länger bekannt war,<sup>[43]</sup> ist es hier erstmals gelungen, beide Isomere zu trennen und ihre Kristallstrukturen zu bestimmen.

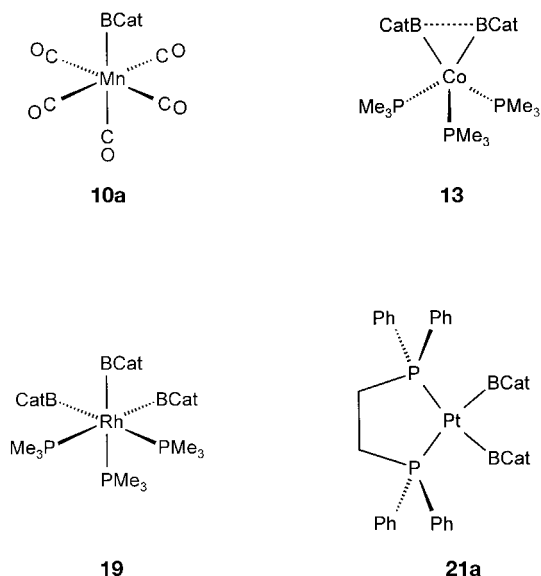


Die Elemente der Gruppen 7 und 8 bilden sowohl carbonylhaltige als auch carbonylfreie Phenyl-1,2-dioxyborylkomplexe. Zur ersten Gruppe zählen die Manganverbindung **10a**,<sup>[44]</sup> die beiden Eisenkomplexe **11a**<sup>[45]</sup> und **12**<sup>[46]</sup> sowie der zu **10a** analoge Rheniumkomplex **10b**,<sup>[44]</sup> dessen Kristallstruktur jedoch nicht bekannt ist. Übergangsmetalle der





Gruppen 9 und 10 bilden Phosphankomplexe wie die paramagnetische Cobaltverbindung **13**,<sup>[47]</sup> die als besonderes Strukturmerkmal einen kleinen Bor-Bor-Abstand im Kristall



aufweist, die Rhodiumkomplexe **14**,<sup>[48]</sup> **15**,<sup>[49]</sup> **16**,<sup>[50]</sup> **17**,<sup>[51]</sup> **18**<sup>[51]</sup> und **19**<sup>[48]</sup> sowie die Platinverbindungen **20a**<sup>[52, 53]</sup> und **21a, b**.<sup>[53]</sup> Mit den Verbindungen **15**, **16**, **18** und **19** konnten erstmals auch elektronisch ungesättigte Borylkomplexe mit 16 Valenzelektronen charakterisiert werden. Von Iridium sind neben den Phosphankomplexen **22**<sup>[54]</sup> und **23**<sup>[51]</sup> auch zwei Arenkomplexe **24a, b**<sup>[55]</sup> bekannt.

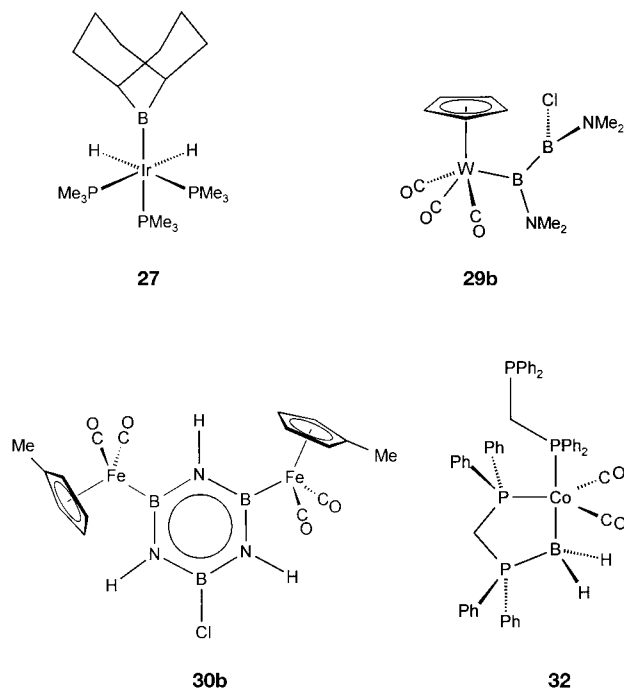
Bei den genannten Phenylen-1,2-dioxyborylkomplexen handelt es sich um kristalline, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen, deren thermische Stabilität sehr unterschiedlich sein kann und von der Natur des Metallfragments abhängt. So ist der Wolframkomplex **8** in siedendem Toluol über Tage hinweg beständig, während die Eisenverbindung **11a** sich selbst im kristallinen Zustand schon bei Raumtemperatur zersetzt.

### 3.2. Borylkomplexe mit anderen Bor-gebundenen Substituenten

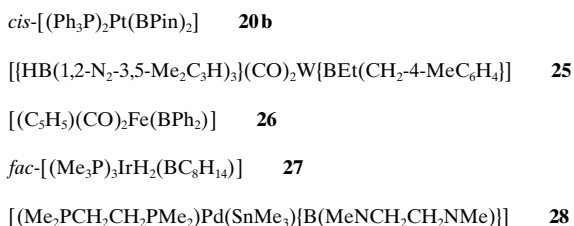
Im Unterschied zu den Phenylen-1,2-dioxyborylkomplexen sind entsprechende Verbindungen mit anderen Substituenten

am Bor eher selten. Die Kenntnis über solche Verbindungen, die aufgrund der vollständigen spektroskopischen Daten als gesichert angesehen werden können, beschränkt sich auf wenige Komplexe der Elemente Wolfram, Eisen, Rhodium, Palladium und Platin. Auch wenn noch keine vergleichenden Daten über die Stärke von Metall-Bor-Bindungen in Abhängigkeit von den Bor-gebundenen Substituenten vorliegen, kann man davon ausgehen, daß die Phenylen-1,2-dioxygruppe in einer besonderen Weise stabilisierend wirkt. Bis jetzt ist kein weiterer Ligand bekannt, dem eine vergleichbar breite Anwendbarkeit zukommt, und so handelt es sich bei den übrigen Borylkomplexen oft um Einzelfälle.

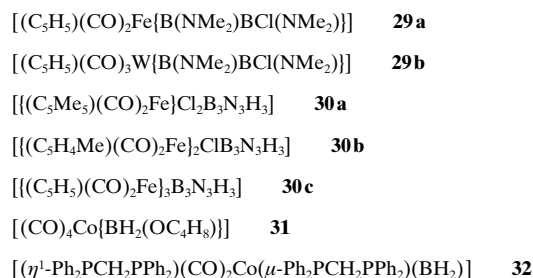
Lediglich von drei Borylkomplexen mit Alkyl- oder Arylgruppen am Boratom sind die Kristallstrukturen beschrieben.<sup>[56]</sup> Dabei handelt es sich um den Wolframkomplex **25**,<sup>[57]</sup> der als Besonderheit eine agostische Wechselwirkung einer C-H-Einheit der Bor-gebundenen Methylengruppe aufweist, sowie um den Eisenkomplex **26**<sup>[46]</sup> und den Iridiumkomplex **27**,<sup>[58]</sup> für den die erste Röntgenstrukturanalyse eines Boryl-Übergangsmetallkomplexes gelang. Die Tetramethyl-



ethylen-1,2-dioxy- oder Pinakolgruppe (Pin =  $\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}$ ) weist zwar eine gewisse Verwandtschaft mit dem Phenylen-1,2-dioxyborylkomplex **20b**<sup>[53, 59, 60]</sup> bekannt. Der Palladiumkomplex **28** ist das einzige strukturell gesicherte Beispiel für eine Verbindung mit einem vergleichbaren stickstoffhaltigen Substituenten am Boratom.<sup>[61]</sup>



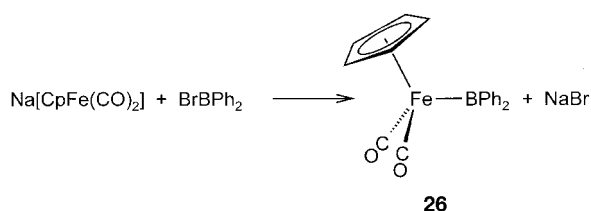
In letzter Zeit ist die Synthese von Borylkomplexen gelungen, die Liganden mit mehr als einem Boratom aufweisen. Dazu zählen die Verbindungen **29a, b**, bei denen keiner der bisher genannten Borylliganden, sondern ein Diboran(4)-1-yl-Ligand an das Metallatom gebunden ist.<sup>[62]</sup> Eine neue Koordinationsmöglichkeit für den in der metallorganischen Chemie schon lange bekannten Borazinliganden ist in den Komplexen **30a–c**<sup>[63]</sup> verwirklicht. Im Unterschied zur oben genannten Verbindungen **B**<sup>[20, 21]</sup> weisen **30a–c**  $\eta^1$ -koordinierte Borazinliganden mit  $\sigma$ -Bindungen zwischen einem Metall- und jeweils einem Boratom auf.



1990 wurden die beiden Cobaltverbindungen **31**<sup>[64]</sup> und **32**<sup>[65]</sup> spektroskopisch und im letzteren Fall auch strukturell im Kristall charakterisiert. Bei diesen Verbindungen, die Bor in der Koordinationszahl vier aufweisen, handelt es sich um die einzigen Basenaddukte von Borylkomplexen.<sup>[66]</sup>

### 3.3. Synthese von Borylkomplexen

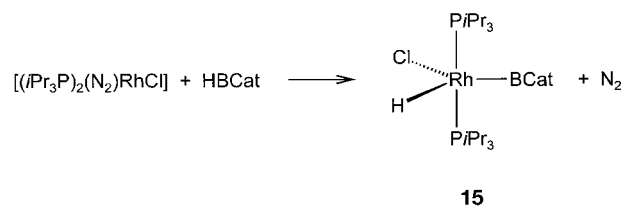
Bei der Herstellung der in den Abschnitten 3.1 und 3.2 genannten Borylkomplexe haben sich im wesentlichen zwei Methoden bewährt. So kann ausgehend von einem anionischen Übergangsmetallkomplex und einem Halogenboran die Metall-Bor-Bindung unter nucleophiler Substitution des Halogenids und Salzeliminierung geknüpft werden. Diese Reaktion wurde zum ersten Mal erfolgreich bei der Synthese der Boryleisenkomplexe **12**<sup>[46]</sup> und **26**<sup>[46]</sup> angewendet (Schema 3).



Schema 3. Synthese von **26**.

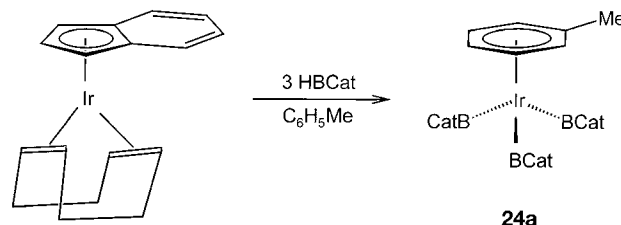
Auch von den Metallen der Gruppen 5 bis 7 steht eine Vielzahl anionischer Komplexe als Ausgangsverbindungen zur Verfügung, die sich von Metallocen- oder Carbonylverbindungen ableiten und in analoger Weise zu den entsprechenden Borylkomplexen (Tabelle 1) umgesetzt werden können. Die Herstellung des Bisborylkomplexes **11a**<sup>[45]</sup> aus  $Na_2[Fe(CO)_4]$  und  $BCl(1,2\text{-}O_2\text{-}4\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_3)$  zeigt, daß diese Methode nicht auf den Einsatz monoanionischer Komplexe beschränkt ist.

Seit über vierzig Jahren ist bekannt, daß Bor-Wasserstoff- und Bor-Bor-Bindungen von Boranen bzw. Diboranen(4) oxidativ an ungesättigte Verbindungen wie Alkene addiert werden können.<sup>[67–69]</sup> Die vergleichbare Addition von Borylgruppen an Übergangsmetalle wurde auch zur Herstellung zahlreicher Borylkomplexe genutzt. Die Synthese entsprechender Komplexe mit späten Übergangsmetallen ausgehend von Boranen verläuft meist unter Abspaltung von Neutralliganden wie  $N_2$  oder Phosphanen, z. B. bei der Bildung der Komplexe **15**<sup>[49]</sup> (Schema 4), **16**<sup>[50]</sup> und **27**<sup>[58]</sup>. Bei der Herstellung der Iridiumverbindungen **22**<sup>[54]</sup> und **24a, b**<sup>[55]</sup> kommt es



Schema 4. Synthese von **15**.

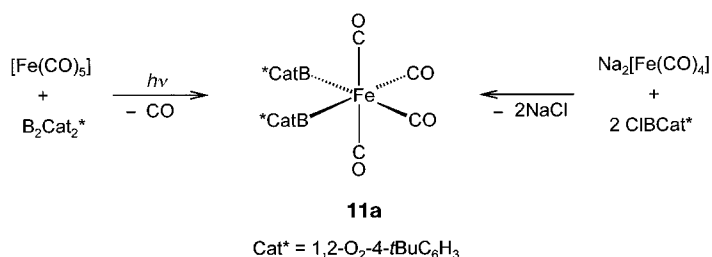
dagegen zur Verdrängung von Alkenen aus den eingesetzten Komplexverbindungen. Dabei kann es in Abhängigkeit von der Stöchiometrie zur Addition einer oder mehrerer Borylgruppen kommen, wie die Umsetzungen von  $[(Ph_3P)_3RhCl]$  mit HBCat ergeben.<sup>[70, 71]</sup> Besonders interessant ist die Synthese der Trisborylkomplexe **24a, b** aus  $[(C_9H_7)Ir(C_8H_{12})]$  ( $C_9H_7$  = Indenyl,  $C_8H_{12}$  = Cyclooctadien) und überschüssigem HBCat in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Mesitylen (Schema 5). Dabei kommt es unter Abspaltung



Schema 5. Synthese von **24a**.

beider Metall-gebundener Liganden zur Oxidation des Iridiums und außerdem zur  $\eta^6$ -Koordinierung eines Lösungsmittelmoleküls. Die Synthese der Rhodium- und Iridiumkomplexe **18** bzw. **23** gelingt durch Umsetzung der hochreaktiven, elektronisch ungesättigten Komplexe  $[(Cy_3P)_2MCl]$  ( $M = Rh, Ir$ ) mit HBCat, wobei keine Abspaltung von Phosphanliganden eintritt.<sup>[51]</sup> Die Bildung des Niobkomplexes **6a**<sup>[39]</sup> aus  $[(C_5H_5)_2NbH_3]$  und HBCat erfolgt nicht unter Verdrängung von Neutralliganden, sondern unter Abspaltung von  $H_2$ . Theoretische Untersuchungen der Reaktion von  $[(C_5H_5)_2NbH_3]$  mit  $BH_3$  ergeben, daß hier zunächst die Bildung eines Adduktes mit Nb-H-B-Brücke wahrscheinlich ist, das dann unter Eliminierung von  $H_2$  und anschließender oxidativer Addition der B-H-Bindung an das Metallzentrum weiterreagiert. Für  $BH_3$  ist dabei die Addition an ein zentrales Proton gegenüber der an ein laterales energetisch begünstigt.<sup>[72]</sup>

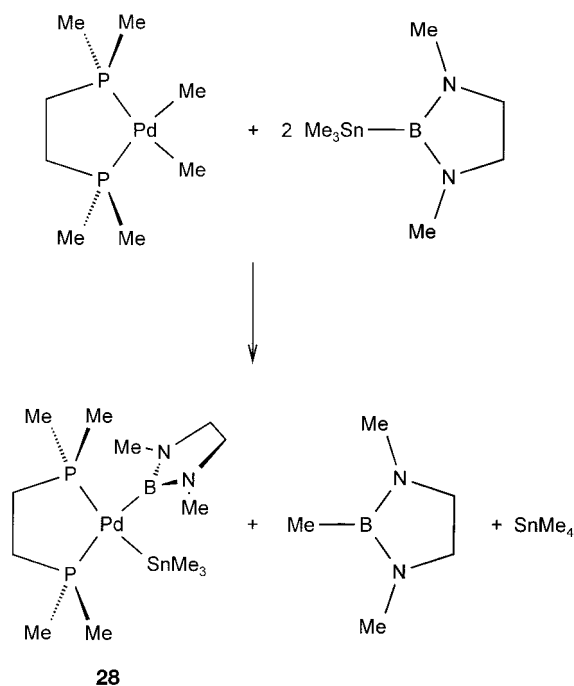
Die oxidativen Additionen von Diboranen(4) an Metalle verlaufen einheitlicher, da hier in der Regel Bisborylkomplexe gebildet werden. Zur Synthese des Wolframkomplexes **9**<sup>[41, 42]</sup> dient das durch Belichtung aus  $[(C_5H_5)_2WH_2]$  gebildete Intermediat  $[(C_5H_5)_2W]$ , und für die Eisenverbindung **11a** ist neben der oben genannten Salzeliminierung ebenfalls eine photochemische Alternative ausgehend von  $[Fe(CO)_5]$  bekannt<sup>[45]</sup> (Schema 6). Dagegen sind die Bisborylkomplexe von



Schema 6. Alternative Synthese von **11a**.

Cobalt und Platin durch thermische Abspaltung von  $PMe_3$  oder Alkenen und Alkinen zugänglich. Lediglich bei der Reaktion von  $[(Me_3P)_4RhMe]$  mit  $B_2Cat_2$  kommt es nicht zur Bildung eines Bisborylkomplexes. Mit einem Äquivalent  $B_2Cat_2$  entsteht zunächst unter Abspaltung von  $MeBCat$  der Borylkomplex **14**, der unter oxidativer Addition eines weiteren Moleküls  $B_2Cat_2$  zum Trisborylkomplex **19**<sup>[48]</sup> weiterreagiert.

Eine Sonderstellung nimmt die Synthese des Palladiumkomplexes **28**<sup>[61]</sup> ein (Schema 7), da es hier zum ersten Mal gelungen ist, einen Borylkomplex durch Addition einer anderen Bor-Element-Bindung zu erhalten. Wie anhand der weiteren Reaktionsprodukte  $SnMe_4$  und  $MeB(MeNCH_2CH_2NMe)$  ersichtlich ist, verläuft die Bildung von **28** jedoch nicht über eine oxidative Addition, sondern über  $\sigma$ -Bindungs-Metathese.



Schema 7. Synthese von **28**.

Bei der Salzeliminierung und der oxidativen Addition handelt es sich um direkte Synthesemethoden mit breiter Anwendbarkeit. Dagegen verlaufen die Reaktionen zur Bildung des Wolframkomplexes **25**<sup>[57]</sup> und des Cobaltkomplexes **32**<sup>[65]</sup> auf bisher noch ungeklärte Weise und sind auf die jeweils genannten Beispiele beschränkt.<sup>[56]</sup>

### 3.4. Strukturen von Borylkomplexen

Bor weist in den Borylkomplexen aufgrund der  $sp^2$ -Hybridisierung eine trigonal-planare Koordination auf. Zur Absättigung des Elektronenbedarfs ist die Bildung einer  $\pi$ -Rückbindung vom Metall- zum Boratom unter der Voraussetzung möglich, daß besetzte d-Orbitale geeigneter Symmetrie mit dem leeren  $p_z$ -Orbital am Bor wechselwirken können. Eine vergleichbare Situation ist von den isoelektronischen kationischen Carbenkomplexen bekannt.<sup>[73, 74]</sup>

Frühere Arbeiten auf diesem Gebiet, die 1970 zusammengefaßt wurden,<sup>[27]</sup> mußten sich zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Borylkomplexen auf IR- und NMR-spektroskopische Daten beschränken, da keines der Produkte durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. So wurden für Diphenylborylkomplexe verschiedener Metalle  $^{11}B$ -NMR-Verschiebungen zwischen  $\delta = -23$  und  $45$  angegeben, die im Vergleich zum Wert von  $\delta \approx 60$  für  $BPh_3$ <sup>[75]</sup> stark zu hohem Feld verschoben sind. Solche Ergebnisse dienten zusammen mit IR-spektroskopischen Daten als Beleg für ausgeprägte Metall-Bor-Rückbindungsanteile. Bemerkenswert ist jedoch, daß diese Befunde nicht mit aktuellen spektroskopischen Eigenschaften von Verbindungen mit gesicherter Struktur übereinstimmen. So steht eine  $^{11}B$ -NMR-Verschiebung von  $\delta = 37$  für die 1963 erstmals beschriebene Eisenverbindung **12**<sup>[76, 77]</sup> einem tatsächlichen Wert von  $\delta = 121$  für das dreißig Jahre später vollständig charakterisierte Produkt gegenüber.<sup>[46]</sup> Die zahlreichen durch Strukturuntersuchungen und Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse aus jüngerer Zeit sowie erste Ab-initio-Rechnungen auf diesem Gebiet erlauben jetzt eine genauere Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Borylkomplexen. Die Auswertung dieser Daten ergibt jedoch kein einheitliches Bild, das auf alle Verbindungen zutreffen würde, so daß eine detaillierte Diskussion für die einzelnen Verbindungstypen erforderlich ist.

In den Tantal- und Wolframkomplexen **7a, b**,<sup>[40]</sup> **8**<sup>[39, 41]</sup> und **9**<sup>[41, 42]</sup> sind die Phenylen-1,2-dioxyborylliganden im kristallinen Zustand so ausgerichtet, daß die Bor-gebundenen Sauerstoffatome in Richtung der Cyclopentadienylringe weisen. Diese Anordnung ist zwar sterisch ungünstig, erlaubt jedoch die Bildung einer  $\pi$ -Rückbindung vom Metall- zum Boratom. Komplexe vom Typ  $[Cp_2ML_n]$  weisen ein metallähnliches HOMO mit  $a_1$ -Symmetrie auf. Dieses nichtbindende Orbital wechselwirkt bei geeigneter Anordnung des Borylliganden mit dem freien  $p$ -Orbital, das senkrecht zur Bindungsebene um das Bor steht<sup>[78]</sup> (C, Abb. 1).

Eine entsprechende Geometrie ist auch für die zu **8** und **9** isoelektronischen Tantal-Alkylidenkomplexe gefunden worden.<sup>[79, 80]</sup> Für die Wolframkomplexe **8** und **9** geht diese Anordnung mit einer leichten Verkürzung der W-B-Bin-



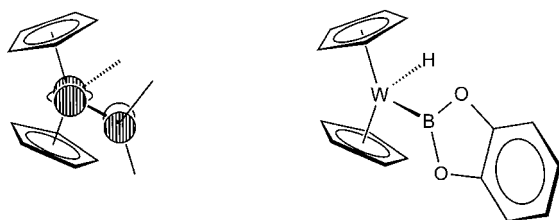
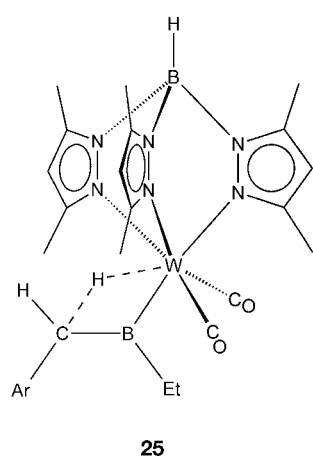


Abb. 1. Ausrichtung der Orbitale in Komplexen vom Typ  $[(C_5H_5)_2MX_2]$  mit  $\pi$ -Rückbindungsanteilen (C); schematische Darstellung der Struktur von  $[(C_5H_5)_2WH(BCat)]$  **8** im Kristall.

lungslängen (Tabelle 1) im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien einher. Für keinen der oben genannten Borylkomplexe konnte jedoch in Lösung eine gehinderte Rotation um die Metall-Bor-Bindung (oberhalb von  $-80^\circ C$ ) NMR-



spektroskopisch gefunden werden, was darauf hindeutet, daß die beschriebenen  $\pi$ -Rückbindungen schwach ausgeprägt sind. Hinweise auf eine stärkere Wolfram-Bor-Rückbindung gibt der Wolfram-Borylkomplex **25**<sup>[57]</sup> ( $Ar = CH_2-4-MeC_6H_4$ ). Diese Verbindung zeichnet sich durch die kürzeste bisher beschriebene W-B-Bindung von 207(1) pm Länge aus, was ca. 5% unter der Summe der Kovalenzradien von Wolfram und Bor liegt. Außerdem ist

das  $^{11}B$ -NMR-Signal für das Wolfram-gebundene Boratom bei  $\delta = 77$  im Vergleich zu den Signallagen anderer, durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierter Diaryl- oder Dialkylborylkomplexe deutlich zu hohem Feld verschoben.

Die beiden einzigen Derivate von reinen Metallocarbonylkomplexen mit bekannter Kristallstruktur, **10a**<sup>[44]</sup> und **11a**<sup>[45]</sup> weisen zwar größere Metall-Bor-Abstände als gemischtsubstituierte Verbindungen wie der Eisenkomplex **12**<sup>[46]</sup> auf, jedoch gibt es auch hier Hinweise auf  $\pi$ -Bindungsanteile. Carbonylgruppen, die *trans*-ständig zu reinen  $\sigma$ -Donoren wie Hydrid- oder Alkyl-Liganden angeordnet sind, führen wegen der größeren Elektronendichte am Metall zu einer signifikanten Verkürzung der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung im Vergleich zu zwei zueinander *trans*-ständigen Carbonylliganden.<sup>[81, 82]</sup> Aufgrund der  $\pi$ -Acceptoreigenschaft der Borylgruppe tritt diese Bindungsverkürzung in **10a** und **11a** nicht auf. Auch die Ergebnisse IR-spektroskopischer Untersuchungen der beiden Borylkomplexe weisen auf Bor-Metall-Mehrfachbindungsanteile hin, da die CO-Banden im Vergleich zu Verbindungen wie  $[(CO)_5MnMe]$ <sup>[83]</sup> oder *cis*- $[(CO)_4Fe\{GaR[(CH_2)_3NMe_2]\}_2]$  ( $R = tBu, Ph$ )<sup>[84]</sup> für die  $\pi$ -Rückbindungen vom Metall zum Kohlenstoff bzw. Gallium ausgeschlossen werden können,<sup>[85]</sup> deutlich zu höheren Wellenzahlen hin verschoben sind.

Besonders interessant sind die Borylkomplexe vom Typ  $[(C_5H_5)(CO)_2Fe(BRR')]$ , weil es hier möglich ist, die Strukturen und spektroskopischen Eigenschaften eines Phenyl-1,2-dioxyborylkomplexes denen entsprechender Verbindungen mit anderen Substituenten am Bor gegenüberzustellen. Dabei weist der Catecholborylkomplex **12**<sup>[46]</sup> Merkmale auf, die weiter oben schon ausführlicher besprochen wurden: 1) Im Kristall ist die Bindungsebene um das Bor nahezu coplanar zur Symmetrieebene des  $[(C_5H_5)(CO)_2Fe]$ -Fragments angeordnet, die durch die Atome B und Fe sowie den Mittelpunkt des Cyclopentadienylliganden definiert wird (Diederwinkel =  $7.9^\circ$ ). Die Bildung einer  $\pi$ -Rückbindung vom Eisen- zum Boratom wird bei dieser Anordnung des Borylliganden durch die Wechselwirkung des metallähnlichen  $a''$ -symmetrischen HOMOs mit dem freien p-Orbital am Boratom ermöglicht<sup>[86]</sup> (**D**, Abb. 2). 2) In Lösung sind die

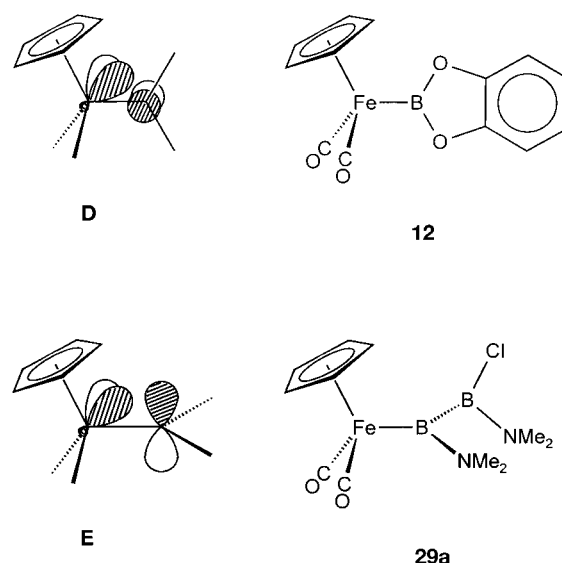
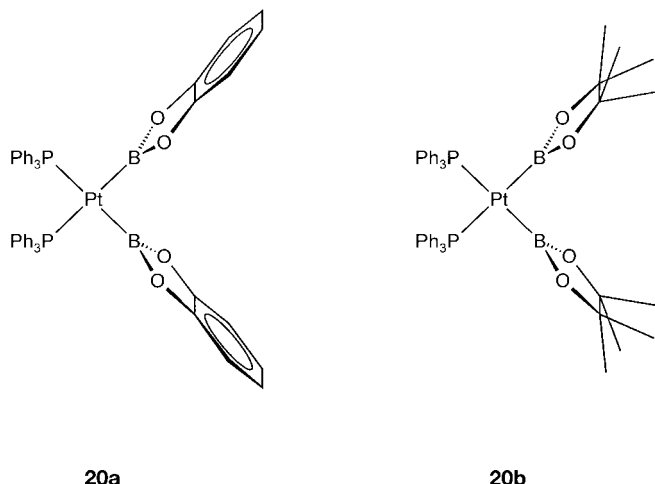


Abb. 2. Anordnung der Orbitale in Komplexen vom Typ  $[(C_5H_5)M(CO)_2X]$  mit (**D**) und ohne (**E**)  $\pi$ -Rückbindung; schematische Darstellung der Strukturen von  $[(C_5H_5)(CO)_2Fe(BCat)]$  **12** und  $[(C_5H_5)(CO)_2Fe[B(NMe_2)_2Cl(NMe_2)]]$  **29a** im Kristall.

Banden der Carbonylgruppen im IR-Spektrum im Vergleich mit  $[(C_5H_5)(CO)_2FeMe]$ <sup>[87]</sup> zu höheren Wellenzahlen verschoben. Im Unterschied dazu weisen die Eisenkomplexe **26**,<sup>[46]</sup> **29a** und **30b**<sup>[63]</sup> im Kristall mit entsprechenden Diederwinkeln von  $75-90^\circ$  eine Geometrie auf, die die Bildung von  $\pi$ -Rückbindungen nicht zuläßt (**E**, Abb. 2). Das kommt in den deutlich größeren Fe-B-Abständen dieser Verbindungen im Vergleich zu dem von **12** zum Ausdruck. Auch die Lage der CO-Banden bei kleineren Wellenzahlen deutet auf Fe-B-Bindungen mit überwiegendem  $\sigma$ -Charakter hin.

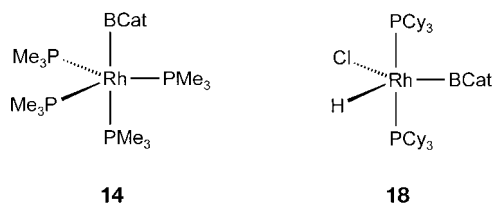
Die strukturell charakterisierten Platin-Bisborylkomplexe *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt(BCat)_2]$  **20a**<sup>[52, 53]</sup>, *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt(BPin)_2]$  **20b**<sup>[53, 59, 60]</sup> und *cis*- $[(Ph_2P(CH_2)_nPPH_2)Pt(BCat)_2]$  **21a** ( $n = 2$ ), **b** ( $n = 3$ )<sup>[53]</sup> weisen Pt-B-Bindungslängen auf, die unter Berücksichtigung des Unterschieds im Kovalenzradius zwischen dem jeweils  $sp^2$ -hybridisierten Bor- und Kohlenstoffatom deutlich kürzer sind als die Pt-C-Abstände entsprechender Arylkomplexe.<sup>[88]</sup> Außerdem liegen die in Lösung

gemessenen Kopplungskonstanten  $|^1J_{\text{Pt,P}}|$  der Borylkomplexe mit Werten zwischen 1500 und 1600 Hz um ca. 200 Hz unter denen der Platin-Arylkomplexe, was auf einen größeren *trans*-Effekt der Borylliganden zurückzuführen ist.<sup>[89]</sup> Beide Befunde weisen hier auf  $\pi$ -Rückbindungsanteile vom Platin zum Boratom hin.



Der Vergleich zwischen den Phenyl-1,2-dioxy- und Pinakolborylkomplexen **20a** und **20b** bezüglich der Substituenteneinflüsse liefert kein einheitliches Bild wie bei den oben genannten Eisenverbindungen vom Typ  $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{BRR}')]$ . Zwar weisen **20a** und **21a,b** kürzere Platin-Bor-Abstände als **20b** auf, was auf eine besondere Stabilisierung durch den Phenyl-1,2-dioxy-substituenten hindeuten könnte, in Lösung sind die Verhältnisse jedoch umgekehrt. Hier hat **20b** mit  $|^1J_{\text{Pt,P}}| = 1504$  Hz die kleinste Kopplungskonstante und damit den größten *trans*-Effekt dieser Verbindungen.

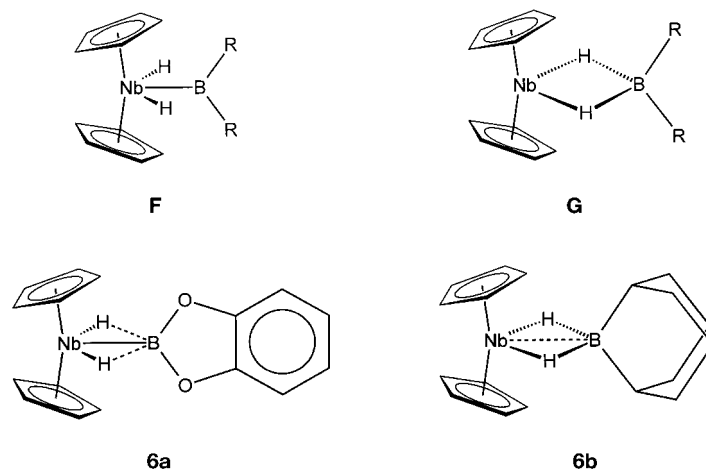
Im Unterschied zu den bisher genannten Phenyl-1,2-dioxyborylkomplexen ergeben sich für die entsprechenden Iridium- und Rhodiumverbindungen bis auf zwei Ausnahmen weder im gelösten noch im kristallinen Zustand signifikante Hinweise auf Metall-Bor-Rückbindungsanteile. So sind die Ir-B-Bindungslängen in den Komplexen **22**<sup>[54]</sup> und **24a,b**<sup>[55]</sup> vergleichbar mit der Länge der Ir-B-Bindung in *cis,trans*- $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrBr}_2(\sigma\text{-2-B}_3\text{H}_8)]$ , die überwiegend  $\sigma$ -Charakter hat,<sup>[90]</sup> und weisen keine Verkürzung im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien beider Elemente auf. Entsprechende Ergebnisse in Bezug auf die Metall-Bor-Bindungslänge wurden auch für die Rhodiumkomplexe **14**, **15**,<sup>[49]</sup> **16**<sup>[50]</sup> und **19**<sup>[48]</sup> erhalten.



Im Fall von Verbindung **14** nimmt der Borylligand im kristallinen Zustand sogar eine axiale Position ein, die bei solchen trigonal-bipyramidalen Rhodiumkomplexen üblicherweise von Liganden bevorzugt wird, die starke  $\sigma$ -Donor-

und nur schwache  $\pi$ -Acceptor-eigenschaften haben. Um eine Rückbindung vom Rhodium- zum Boratom zu ermöglichen, müßte der Borylligand äquatorial angeordnet sein.<sup>[91]</sup> In Lösung weist **14** bei Raumtemperatur ein fluktuierendes Verhalten auf, bei  $-80^\circ\text{C}$  belegen die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren jedoch auch die im Kristall vorliegende axiale Anordnung des Borylliganden. Die beiden Rhodium- und Iridiumkomplexe **18** bzw. **23** weisen dagegen eine äquatoriale Anordnung des Borylliganden im Kristall sowie eine Verkürzung der Metall-Bor-Bindungslängen im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien auf.<sup>[51]</sup> So ist in **18** der Rh-B-Abstand ca. 8 pm kleiner als im Rhodiumkomplex **14**. Dies deutet in beiden Fällen auf das Vorliegen von  $\pi$ -Rückbindungsanteilen hin.

Aufgrund ihrer interessanten Strukturmerkmale sollen zwei Komplexe gesondert behandelt werden. Bei Verbindungen vom Typ  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_2(\text{BRR}')]$  konnte durch Variation der Bor-gebundenen Substituenten ein Übergang zwischen zwei extrem verschiedenen Strukturtypen, einem Borylkomplex **F** einerseits und einem Dihydroboratokomplex **G** andererseits, erhalten werden. Der Phenyl-1,2-dioxyborylkomplex **6a**<sup>[39]</sup> weist B-H-Abstände von 169(4) und 162(5) pm



sowie einen H-Nb-H-Winkel von  $92(2)^\circ$  auf, womit diese Verbindung im Grenzbereich zwischen **F** und **G** liegt. Aufgrund der großen B-H-Abstände, des großen Bindungswinkels am Niob und des kleinen B-Nb-Abstands von 229.2(5) pm kann diese Verbindung jedoch eher als Borylkomplex beschrieben werden. Die zu **6a** verwandten Metallocenhydridderivate **7a**, **b**<sup>[40]</sup> und **8**<sup>[39, 41]</sup> lassen keinerlei Wechselwirkung zwischen dem Boratom und den Metall-gebundenen Wasserstoffatomen erkennen. Setzt man  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_3]$  nicht mit HBCat, sondern mit  $\text{HBC}_8\text{H}_{14}$  um, so gelangt man in analoger Weise zum Niobkomplex **6b**.<sup>[39]</sup> Im Kristall findet man für den Komplex **6b** einen großen Nb-B-Abstand von 240(1) pm, einen H-Nb-H-Winkel von  $70(3)^\circ$  sowie kleine B-H-Abstände von 138(7) und 139(6) pm. Wegen der guten Übereinstimmung dieser Werte mit denen anderer Verbindungen vom Typ  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{BH}_4)]$ <sup>[92-94]</sup> kann auch diese Verbindung als Dihydridoboratokomplex beschrieben werden. Dabei entsprechen die genannten Strukturdaten von **6b** im wesentlichen den Ergebnissen der Ab-initio-Rechnungen für  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{BH}_4)]$ .<sup>[72]</sup>

Auf die Diskussion von anhand  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie erhaltener Daten wurde bis jetzt weitgehend verzichtet, da sie zur genauen Beschreibung der Struktur von Borylkomplexen in Lösung wenig geeignet sind. Die gemessenen chemischen Verschiebungen für diese Verbindungen liegen in einem weiten Bereich ( $\delta = 35 - 121$ , Tabelle 1) und sind im Vergleich zu den Werten der eingesetzten Boran- und Diboran(4)-Derivate zu tiefem Feld verschoben, was auf geringe oder fehlende  $\pi$ -Elektronendichte am Bor hinweist. Die oben ausführlich diskutierten Ergebnisse aus spektroskopischen Untersuchungen und struktureller Charakterisierung zeigen jedoch, daß eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse nur auf der Grundlage  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischer Daten nicht sinnvoll ist.

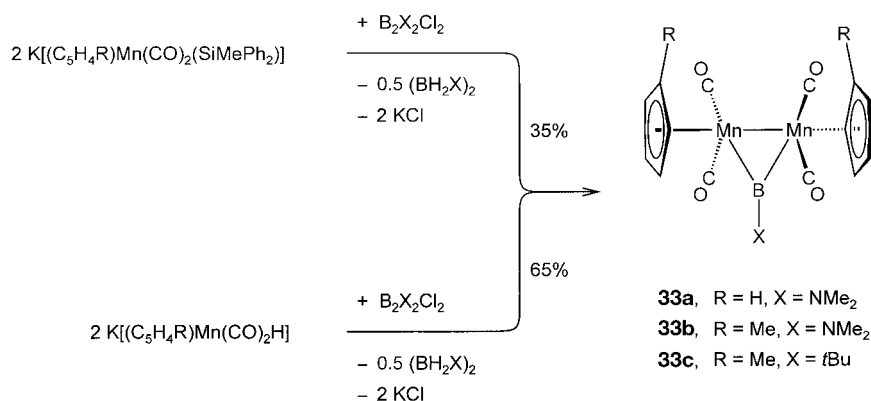
Ein erster Schätzwert für die Stärke der Ir-B-Bindung in  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\text{BCat})]$  konnte durch die Messung der Reaktionsenthalpie für die Umsetzung von *trans*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}]$  mit HBCat erhalten werden. Unter Berücksichtigung der mit Ab-initio-Methoden berechneten B-X-Bindungsdissoziationsenergien von XBCat ( $\text{X} = \text{H}, \text{Me}$ ) ergibt sich ein Wert von  $66 \text{ kcal mol}^{-1}$  für die Energie der Ir-B-Bindung, der damit deutlich über den Werten für Ir-H- und Ir-C-Bindungen in vergleichbaren Komplexen liegt.<sup>[95]</sup> Neben den zahlreichen experimentellen Befunden können auch erste theoretische Untersuchungen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Borylkomplexen herangezogen werden. Ab-initio-Rechnungen an Komplexen vom Typ *cis*- $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{M}(\text{BX}_2)_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{X} = \text{H}, \text{OH}$ ) liefern Werte für die Energie der Metall-Bor-Bindungen von  $51.0$  ( $\text{M} = \text{Pd}$ ;  $\text{X} = \text{OH}$ ),  $64.8$  ( $\text{M} = \text{Pt}$ ;  $\text{X} = \text{H}$ ) und  $62.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\text{M} = \text{Pt}$ ;  $\text{X} = \text{OH}$ ).<sup>[96]</sup> Auch diese Ergebnisse liegen um bis zu  $25 \text{ kcal mol}^{-1}$  über den entsprechenden Bindungsenergien für M-C-Bindungen, was durch eine zusätzliche Stabilisierung der M-B-Bindungen durch  $\pi$ -Wechselwirkungen erklärt werden kann. Darauf deutet ebenfalls die gute Übereinstimmung der berechneten Pt-B-Bindungslängen von  $206.9$  ( $\text{X} = \text{H}$ ) und  $205.6 \text{ pm}$  ( $\text{X} = \text{OH}$ ) mit den Daten für strukturell charakterisierte Platin-Bisborylkomplexe hin, für die auch aufgrund spektroskopischer Daten  $\pi$ -Bindungsanteile angenommen werden.

Die detailliertere Diskussion experimenteller und theoretischer Befunde zeigt, daß die Frage nach der Natur der Metall-Bor-Bindung in Boryl-Übergangsmetallkomplexen nicht einheitlich beantwortet werden kann. Eine Tendenz zur Bildung von  $\pi$ -Rückbindungen ist offensichtlich sowohl von den Bor-gebundenen Substituenten als auch vom Metall abhängig. Auffällig ist, daß die Phenylen-1,2-dioxyborylgruppe bei Komplexen vom Typ  $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{BRR}')] im Unterschied zu den anderen Bor-gebundenen Gruppen eine Rückbindung vom Eisen- zum Boratom ermöglicht. Diese zusätzliche Stabilisierung könnte der Grund für die breite Verwendbarkeit von Phenylen-1,2-dioxyboranen bei der Synthese von Borylkomplexen sein.$

## 4. Borylenkomplexe

Im Unterschied zu den zahlreichen Borylkomplexen von Metallen der Gruppen 5 bis 8 beschränkt sich die Kenntnis über Borylenkomplexe auf wenige Beispiele mit gesicherter Struktur. Dabei handelt es sich um zweikernige Mangan- und Eisenkomplexe mit jeweils einem verbrückenden Borylenliganden.

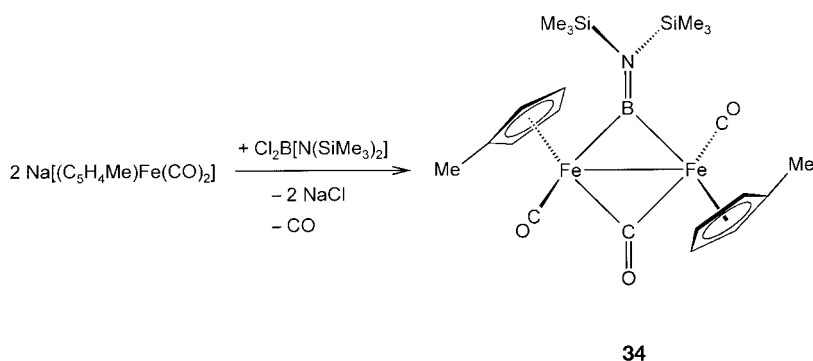
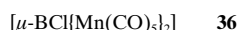
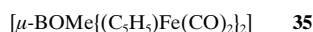
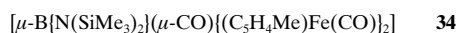
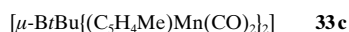
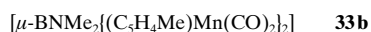
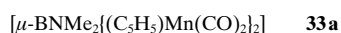
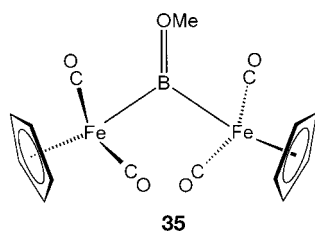
Die Umsetzung von  $\text{K}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiMePh}_2)]$  mit den Diboranen(4)  $\text{B}_2\text{X}_2\text{Cl}_2$  liefert in einer überraschenden und mit unklaren stöchiometrischen Verhältnissen verlaufenden Reaktion neben den Diboranen(6)  $(\text{XBH}_2)_2$  die Borylenkomplexe **33a–c** in ca. 35% Ausbeute (Schema 8), wobei die Herkunft der Bor-gebundenen Protonen sowie der Verbleib der Silylgruppe noch ungeklärt



Schema 8. Synthese von Borylenmangankomplexen.

sind.<sup>[97]</sup> Eine deutliche Verbesserung der Synthese kann durch die Verwendung von  $\text{K}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$  anstelle des oben genannten Silylkomplexes erzielt werden. Hierbei entstehen die Borylenkomplexe als Produkte stöchiometrisch verlaufender Reaktionen in wesentlich höheren Ausbeuten von ca. 65% (Schema 8).<sup>[98]</sup> Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß die unerwartete Bildung der Verbindungen **33a–c** von der Verwendung der Diborane(4) abhängig ist, da beim Einsatz von Aminodichlorboranen keine Produkte mit Mn-B-Bindungen gebildet werden.<sup>[98]</sup>

Ein direkterer Zugang zu verbrückten Borylenkomplexen ist die Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{B}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  mit  $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})_2]$  zur Eisenverbindung **34**<sup>[99]</sup> (Schema 9). Wie bei den unter Abschnitt 3.3 aufgeführten Salzeliminierungen werden hier die Fe-B-Bindungen unter nucleophiler Substitution der Chloridliganden geknüpft, und zusätzlich kommt es zur Abspaltung einer Carbonylgruppe. Neueste Ergebnisse zeigen, daß diese Synthesemethode breiter anwendbar ist. So konnten ausgehend von  $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})_2]$  und  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  die Komplexe **35** und **36** mit verbrückenden Borylenliganden erhalten werden.<sup>[100]</sup> Interessanterweise entsteht der Eisenkomplex **35** dabei ohne Abspaltung eines Carbonylliganden, so daß dieses Produkt im Unterschied zum verwandten Komplex **34** vier terminale CO-Gruppen aufweist.

Schema 9. Synthese von **34**.

Die Strukturen der Borylenkomplexe **33** und **34** in Lösung und im Kristall sind eng mit denen der isoelektronischen Dimangan-<sup>[101]</sup> und Dieisenvinyliden-Verbindungen<sup>[102]</sup> verwandt. Sowohl die Lage der IR-Banden für die Carbonylgruppen als auch die Längen der Metall-Bor-Bindungen (Tabelle 2) weisen auf  $\sigma$ -gebundene Borylenliganden hin. Die Metall-Bor-Abstände in den Komplexen **35** und **36** geben ebenfalls keine Hinweise auf das Vorliegen von  $\pi$ -Bindungsanteilen. Beim Vergleich der <sup>11</sup>B-NMR-Daten der Borylenkomplexe (Tabelle 2) mit denen der Borylkomplexe fällt auf, daß die Bildung einer zweiten Metall-Bor-Bindung zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung der Signale führt. Während beispielsweise alkylsubstituierte Borylkomplexe Signale im

Bereich um  $\delta = 107$  zeigen, erhält man für die Verbindung **33c** einen Wert von  $\delta = 170$ .

Obwohl die Komplexe **33a–c** und **34** eine sehr ähnliche Struktur haben, weisen sie große Unterschiede in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften auf. Die Verbindungen **33c** und **34** sind mit den oben genannten Borylkomplexen vergleichbar, die Aminoborylenkomplexe **33a,b** zeichnen sich jedoch durch ihre bemerkenswerte Inertheit gegenüber Luft und Wasser aus.<sup>[103]</sup>

## 5. Reaktionen

### 5.1. Die übergangsmetallkatalysierte Hydroborierung und verwandte Reaktionen

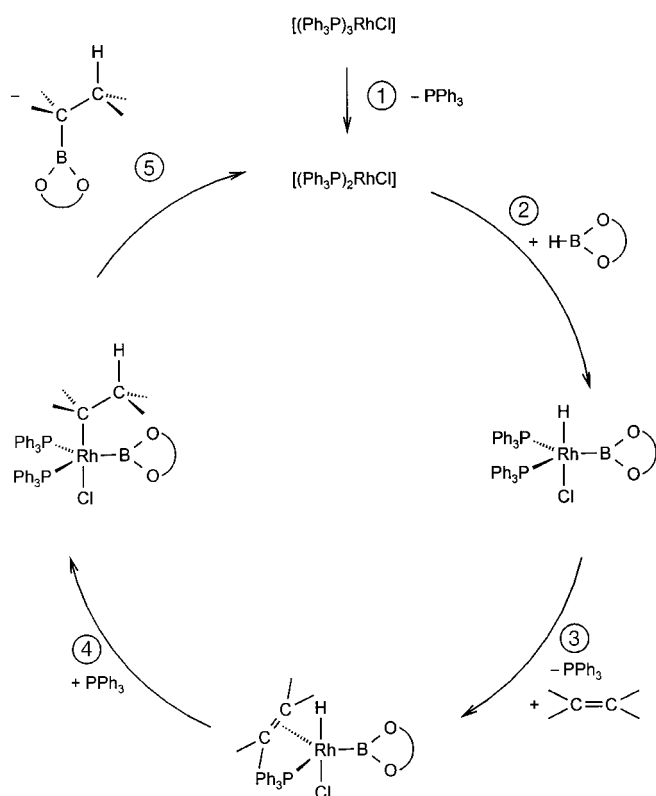
Seit ihrer Entdeckung vor ca. 40 Jahren<sup>[67]</sup> hat sich die Hydroborierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu einer der nützlichsten Methoden für die Funktionalisierung organischer Verbindungen entwickelt.<sup>[104–106]</sup> In den letzten Jahren wurde neben der übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung<sup>[107–109]</sup> auch der Einfluß geeigneter Komplexverbindungen auf die Hydroborierung untersucht,<sup>[110]</sup> ein großer Teil dieser Ergebnisse ist bereits in Form eines Übersichtsartikels veröffentlicht worden.<sup>[111]</sup>

Das gegenwärtige Interesse an den Borylkomplexen ist vor allem darauf zurückzuführen, daß diese Verbindungen eine entscheidende Rolle bei der katalysierten Hydroborierung spielen. Zahlreiche Arbeiten haben sich mit der Aufklärung des Mechanismus beschäftigt, wobei die seit 1990 synthetisierten Borylkomplexe oft als Modellsubstanzen dienen. Am längsten bekannt und auch am besten untersucht ist die katalytische Wirksamkeit von Rhodiumverbindungen wie dem Wilkinson-Katalysator  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ . Bereits 1985<sup>[110]</sup> wurde in Analogie zur Rh-katalysierten Hydroborierung von Acrylsäureestern mit Carbaboranen<sup>[112]</sup> ein Mechanismus für diese Reaktion vorgeschlagen, der ausgehend von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$  folgende Schritte beinhaltet (Schema 10): 1) Abspaltung von  $\text{PPh}_3$ , 2) oxidative Addition unter Spal-

Tabelle 2. Synthesen, Metall-Bor-Bindungslängen und chemische Verschiebungen (<sup>11</sup>B-NMR) von Borylenkomplexen.

Komplex	Synthese <sup>[a]</sup>	<i>d</i> (M–B) [pm]	$\delta(^{11}\text{B})$	Lit.
$[\mu\text{-BNMe}_2\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2] \quad \mathbf{33a}$	C	203(1)	103.0	[97, 98]
$[\mu\text{-BrBu}\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2] \quad \mathbf{33c}$	C	— <sup>[b]</sup>	170.0	[97, 98]
$[\mu\text{-BCl}\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2] \quad \mathbf{33d}$	B	— <sup>[b]</sup>	133.5	[102]
$[\mu\text{-B}(\text{NH}t\text{Bu})\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2] \quad \mathbf{33e}$	B	— <sup>[b]</sup>	102.4	[102]
$[\mu\text{-B}(\text{NHPh})\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2] \quad \mathbf{33f}$	B	— <sup>[b]</sup>	107.6	[102]
$[\mu\text{-BOMe}\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2] \quad \mathbf{33g}$	B	— <sup>[b]</sup>	98.9	[102]
$[\mu\text{-BOEt}\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2] \quad \mathbf{33h}$	B	198.8(2), 202.1(2)	97.6	[102]
$[\mu\text{-BOH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2] \quad \mathbf{33i}$	B	— <sup>[b]</sup>	101.6	[102]
$[\mu\text{-B}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\mu\text{-CO})\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2] \quad \mathbf{34}$	A	200.7(3), 200.2(3)	119.1	[99]
$[\mu\text{-BOMe}\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2] \quad \mathbf{35}$	A	206.8(9), 208.9(9)	96.7	[100]
$[\mu\text{-BCl}\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_2] \quad \mathbf{36}$	A	216.9(3), 217.0(3)	163.0	[100]

[a] A = Salzeliminierung, B = Substitution am Bor, C = andere Methode. [b] Keine Angaben zur Struktur im Kristall.



Schema 10. Mechanismus der Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Alkenen.

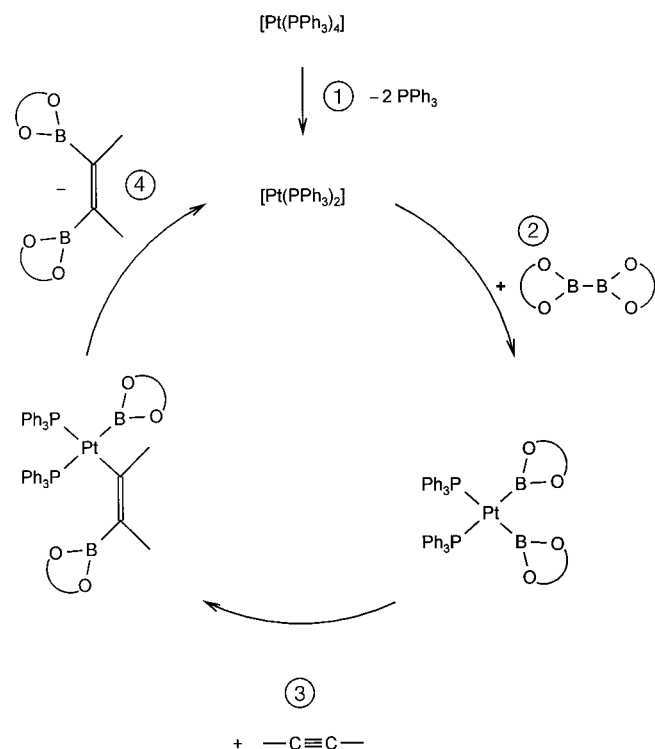
tung der B-H-Bindung, 3) Abspaltung von  $\text{PPh}_3$  und „side-on“-Koordination des Alkens, 4) Addition von  $\text{PPh}_3$  und Insertion des Alkens in die Rh-H-Bindung, 5) reduktive Eliminierung des Alkylborans. Dieser Mechanismus ist im Einklang mit einer aktuellen theoretischen<sup>[113]</sup> sowie zahlreichen experimentellen Untersuchungen.<sup>[54, 111, 114]</sup> Wie bereits in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde, verläuft die Umsetzung von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$  mit HBCat jedoch nicht so einheitlich, wie dies in Schema 10 dargestellt ist. So kann es zu Nebenreaktionen wie der Isomerisierung des eingesetzten Alkens oder dem katalysierten Abbau des Phenylen-1,2-dioxyborans zu  $\text{BH}_3$  kommen.<sup>[70, 71, 115]</sup> Außerdem wird als Alternative zur Insertion des Alkens in die Rh-H-Bindung (Schritt 4) ein entsprechender Einschub in die Rh-B-Bindung vorgeschlagen.<sup>[50, 70, 116]</sup>

Der Einsatz geeigneter Übergangsmetallkomplexe bietet einige Vorteile im Vergleich zur nichtkatalysierten Hydroborierung.<sup>[70, 110, 111, 117–120]</sup> So können auch wenig reaktive sowie thermisch empfindliche Borane unter schonenden Bedingungen zur Reaktion gebracht werden, außerdem kommt es in vielen Fällen zu einer Umkehrung der Chemo-, Regio- und Stereoselektivität, was die Anwendbarkeit dieser Reaktion stark erweitert. So gelingt die Hydroborierung von C-C-Doppelbindungen auch in Gegenwart von Ketofunktionen oder die Funktionalisierung von Cyclohexenonen in der 3-Position, während nichtkatalysierte Umsetzungen hier zum Angriff des Bors in der 2-Position führen. Die Verwendung chiraler Komplexe ermöglicht stereoselektive Reaktionen auch mit achiralen Boranen, wobei der Einsatz optisch aktiver Verbindungen auf die relativ geringe Menge an benötigtem Katalysator beschränkt werden kann.

Neben Rhodiumverbindungen wurden auch Komplexe anderer Übergangsmetalle – wenn auch weniger intensiv – auf ihre katalytische Wirksamkeit untersucht. Für Umsetzungen mit Komplexen des Iridiums,<sup>[54]</sup> Palladiums<sup>[121]</sup> oder Nickels<sup>[122]</sup> in niedrigen Oxidationsstufen wird ein ähnlicher Mechanismus vorgeschlagen, wie er für die Rh-katalysierte Reaktion postuliert wurde. Allerdings ist nur im Fall von Iridium die vollständige Charakterisierung des intermediär gebildeten Borylkompleses gelungen.

Alternativ zu den genannten Reaktionen kann die Übergangsmetallkatalysierte Hydroborierung auch auf anderem Weg ohne Bildung von Metall-Bor-Bindungen verlaufen. Als geeignete Katalysatoren haben sich dabei Komplexe des Lanthans,<sup>[123]</sup> Titans<sup>[124–126]</sup> und Zirkoniums<sup>[127, 128]</sup> erwiesen. Im Unterschied zum oben genannten Mechanismus kommt es hier zunächst zur Reaktion eines Alkens oder Alkins mit dem Katalysator. In einem zweiten Schritt greift das Boran an diesem metallkoordinierten Liganden an. Für die Hydroborierung von Iminen in Gegenwart von Kupfer-, Silber- oder Goldkomplexen werden beide Mechanismen diskutiert. Eine endgültige Klärung steht in diesem Fall noch aus.<sup>[129]</sup>

Eng verwandt mit der Übergangsmetallkatalysierten Hydroborierung sind die entsprechende Additionen von Verbindungen mit B-B-, B-Si-, B-Sn- sowie B-S-Bindungen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Aufgrund zahlreicher experimenteller Befunde kann für die Pt-katalysierte Boroborierung von Alkenen<sup>[130]</sup> und Alkinen<sup>[53, 59]</sup> mit  $\text{B}_2\text{Cat}_2$  und  $\text{B}_2\text{Pin}_2$  auch ein vergleichbarer Mechanismus (Schema 11) angenom-



Schema 11. Mechanismus der Platin-katalysierten Boroborierung von Alkinen.

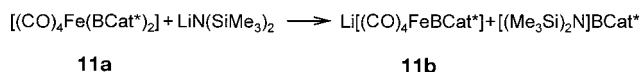
men werden. Wie in Abschnitt 3.3 bereits beschrieben wurde, erfolgt die Addition des Diborans(4) an das Platinzentrum

zunächst unter Bildung eines Bisborylkomplexes (Schritt 2), der unter Einschub der C-C-Einheit in eine Metall-Bor-Bindung (Schritt 3) und anschließend unter reduktiver Eliminierung des zweifach borylierten Produktes (Schritt 4) weiterreagiert. Ein entsprechender Mechanismus wird für die Boroborierung von Vinylarenen mit  $B_2Cat_2$  in Gegenwart von Rhodium- oder Goldkomplexen vorgeschlagen. Dabei hat sich  $[(Et_3P)AuCl]$  mit zwei Äquivalenten  $(C_6H_{11})_2PCH_2CH_2P(C_6H_{11})_2$  als wirksamstes Katalysatorsystem zur Herstellung der difunktionalisierten Produkte erwiesen, da bei der Verwendung verschiedener Rhodiumkomplexe als Konkurrenzreaktion eine  $\beta$ -H-Eliminierung auftritt, die zu monoborierten Alkanen oder Alkenen führt.<sup>[131]</sup> Während nichtkatalysierte Boroborierungen zur Synthese difunktionalisierter organischer Verbindungen auf die Verwendung hochreaktiver Tetrahalogendiborane(4) beschränkt sind,<sup>[67, 68]</sup> ermöglichen die genannten Katalysatoren den Einsatz der unreaktiveren und daher leicht handhabbaren Tetraalkoxy- oder Tetraaryloxydiborane(4). Eine vergleichbare Aktivierung der Bor-Element-Bindung in Silyl-,<sup>[132]</sup> Stannyl-,<sup>[133]</sup> oder Sulfanylboranen<sup>[134]</sup> in Bezug auf die oxidative Addition an Alkine kann durch Palladium- oder Platinkomplexe erreicht werden.

## 5.2. Weitere Reaktionen von Borylkomplexen

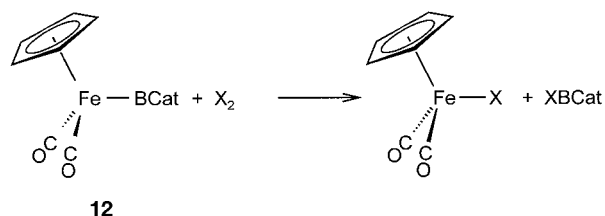
Wie bereits in Abschnitt 3.4 ausgeführt wurde, sind bestimmte Bor-Metall-Bindungen stärker als die entsprechenden Kohlenstoff-Metall-Bindungen.<sup>[95, 96]</sup> Die katalysierte Hydroborierung und verwandte Reaktionen beruhen jedoch auf der leichten Spaltbarkeit der Metall-Bor-Bindung, was auf die kinetische Labilität der Borylkomplexe hinweist.<sup>[45]</sup> Während die Umsetzungen mit ungesättigten Verbindungen ausführlich untersucht wurden, ist über das weitere Reaktionsverhalten dieser Komplexe relativ wenig bekannt. Beispielsweise gelingt bei der Reaktion des Wolframkomplexes **8** mit  $NH_2Et_2$  zu  $[(C_5H_5)_2WH_2]$  und  $Et_2NBCat$ <sup>[41]</sup> die Spaltung von Metall-Bor-Bindungen durch die Einwirkung protischer Verbindungen wie Alkoholen oder Aminen unter Bildung der entsprechenden Metallhydridkomplexe.<sup>[41, 42, 45, 46]</sup>

Interessant ist die Synthese des anionischen Borylkomplexes **11b** aus **11a** und  $LiN(SiMe_3)_2$ , bei der ebenfalls ein Amino(phenylen-1,2-dioxy)bora gebildet wird<sup>[45]</sup> (Schema 12). Metall-Bor-Bindungen können auch durch unpolare



Schema 12. Synthese von **11b**.

Reagentien gespalten werden, wie die Reaktionen des Eisen-Borylkomplexes **12** mit  $Br_2$  oder  $H_2$  zeigen<sup>[46]</sup> (Schema 13). Die entsprechende Addition der B-B-Bindung eines Diborans(4) an eine Metall-Bor-Bindung führt unter  $\sigma$ -Bindungs-Metathese zu einem Austausch der Borylliganden, der auch im Fall des Rhodiumkomplexes **16**<sup>[134]</sup> und der Platinverbindung **20a**<sup>[53]</sup> erfolgt.

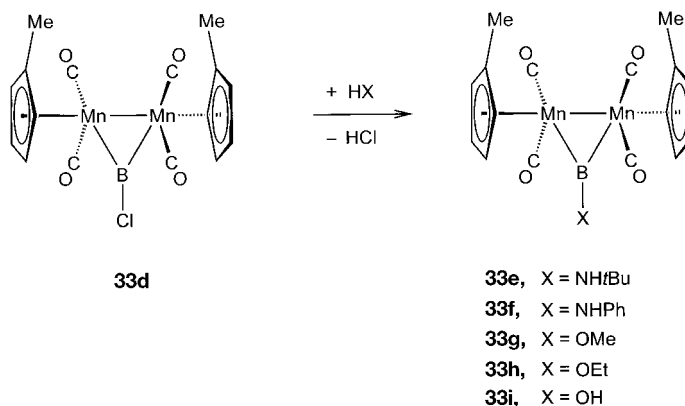


Schema 13. Reaktion von **12** mit  $X_2$  ( $X = H, Br$ ).

Eine interessante Möglichkeit zur Funktionalisierung organischer Verbindungen bietet die Photolyse von Borylkomplexen wie **10a**, **10b** oder **12** in Gegenwart von Arenen oder Alkenen.<sup>[44]</sup> Dabei werden unter Aktivierung von C-H-Bindungen Aryl- bzw. Vinylborane in hohen Ausbeuten gebildet. Zur Zeit sind nur wenige Komplexverbindungen bekannt, die unreaktive Kohlenwasserstoffe gleichzeitig aktivieren und funktionalisieren.<sup>[135, 136]</sup> Besondere Beachtung verdient die kürzlich vorgestellte Funktionalisierung von Alkanen. Bei der Photolyse von Phenylen-1,2-dioxyborylkomplexen in aliphatischen Lösungsmitteln kommt es zur Bildung von Alkylboronsäureestern durch selektive Addition der Phenylen-1,2-dioxyborylgruppe an endständige Kohlenstoffatome. Dabei konnten die funktionalisierten Alkane in hohen Ausbeuten von bis zu 85 % isoliert werden.<sup>[137]</sup>

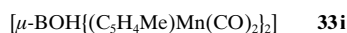
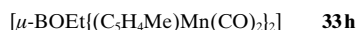
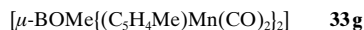
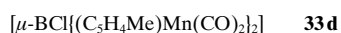
## 5.3. Reaktionen unter Erhaltung der Metall-Bor-Bindung

Alle bisher genannten Umsetzungen der Borylkomplexe verlaufen unter Spaltung der Metall-Bor-Bindungen. Dagegen sind Substitutionen am metallkoordinierten Borylliganden nicht bekannt. Ein grundlegend anderes Reaktionsverhalten ergibt sich für den Aminoborylenkomplex **33a**.<sup>[103]</sup> Hier führt die Reaktion mit  $HCl$  zur Substitution der Aminogruppe unter Bildung des Chlorborylenkomplexes **33d**; die Spaltung der Mn-B-Bindung tritt nicht ein. In Übereinstimmung mit den bekannten Eigenschaften von Amino- und Chlorboranen erweist sich **33d** im Vergleich zum luft- und wasserstabilen Aminoderivat **33a** als wesentlich reaktionsfreudiger und dient als Edukt für weitere Substitutionsreaktionen am Borzentrum. Mit protischen Verbindungen wie primären Aminen, Alkoholen oder Wasser können die entsprechend substituierten Borylenkomplexe **33e–i** unter Abspaltung von  $HCl$  in hohen Ausbeuten erhalten werden (Schema 14). Die



Schema 14. Reaktion von **33d** mit protischen Verbindungen.

spektroskopischen Eigenschaften und Strukturmerkmale dieser Verbindungen (Tabelle 2) weisen keine Besonderheiten im Vergleich zu denen der Verbindungen **33a–c**<sup>[97]</sup> auf.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die grundlegenden Schwierigkeiten bei der Synthese kristalliner Übergangsmetallkomplexe des Bors überwunden werden konnten. Mit der Salzeliminierung und der oxidativen Addition von Verbindungen mit Bor-Element-Bindungen an Übergangsmetallkomplexe stehen zwei Methoden für die Synthese von Borylkomplexen zur Verfügung, wobei sich der Einsatz von Phenyl-1,2-dioxyboranen als äußerst nützlich erwiesen hat. Hier würden Kenntnisse über die Stabilität der Komplexe in Abhängigkeit von den Bor-gebundenen Substituenten die Suche nach weiteren Boranen mit einer ähnlich breiten Verwendbarkeit erleichtern.

Während die Borylkomplexe auch wegen ihrer interessanten Anwendungsmöglichkeiten bei der Funktionalisierung organischer Verbindungen eingehend untersucht wurden, gibt es nur wenige gesicherte Informationen über Boran- und Borylenkomplexe. Im Fall der Borankomplexe ist bis jetzt lediglich die spektroskopische Charakterisierung einer Verbindung in Lösung gelungen. Der Zugang zu Komplexen mit verbrückenden Borylenliganden war zunächst auf eine sehr spezielle und unerwartete Reaktion beschränkt, die neuesten Ergebnisse zeigen jedoch, daß auch hier der Salzeliminierung eine breitere Anwendbarkeit zukommen könnte. Komplexe mit terminalen Borylenliganden, bei denen eine Metall-Bor-Doppelbindung vorliegt, sind noch nicht bekannt; die Synthese einer solchen Verbindung gehört sicherlich zu den größten Herausforderungen auf diesem Gebiet.

Die übergangsmetallkatalysierte Hydroborierung hat sich bereits seit längerem als wertvolle Methode zur Funktionalisierung organischer Verbindungen bewährt. In jüngster Zeit haben sich weitere sehr interessante Anwendungsmöglichkeiten für Borylkomplexe in der organischen Synthese ergeben. Dazu zählt die Herstellung difunktionalisierter Kohlenwasserstoffe ausgehend von Silyl-, Stannyl- und Sulfanylboranen sowie Diboranen(4) und vor allem die gezielte Synthese terminaler Alkylboronsäureester durch die photochemisch induzierte C-H-Aktivierung von Alkanen.

Eingegangen am 3. September 1997 [A251]

- [1] B. Post in *Rare Earth Research II* (Hrsg.: K. S. Korres) Gordon and Breach, New York, **1964**, S. 107–116.
- [2] R. Thompson in *Progress in Boron Chemistry* (Hrsg.: R. J. Brotherton, H. Steinberg), Pergamon, Oxford, **1970**, S. 173–230.

- [3] T. Lundström in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**, S. 328–338.
- [4] N. M. Hong, J. J. M. Franse, N. P. Thuy, *J. Less-Common Met.* **1989**, *155*, 151–159.
- [5] T. Tanaka, S. Otani, Y. Ishizawa, *J. Less-Common Met.* **1986**, *117*, 293–295.
- [6] C. E. Housecroft, T. P. Fehlner in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 21 (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West), **1981**, Academic Press, New York, S. 57–112.
- [7] C. E. Housecroft, *Boranes and Metalloboranes*, Wiley, New York, **1990**.
- [8] T. P. Fehlner in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, **1991**, S. 287–307.
- [9] R. N. Grimes, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 251–268.
- [10] M. F. Hawthorne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 97–110.
- [11] C. E. Housecroft in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**, S. 375–401.
- [12] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [13] K. Wade in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, **1991**, S. 95–111.
- [14] G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 381–410.
- [15] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259.
- [16] G. E. Herberich, B. Hessner, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 9–27.
- [17] W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 924–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 943–958.
- [18] A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann, J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6865–6866.
- [19] G. E. Herberich, C. Engelke, W. Pahlmann, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 607–624.
- [20] H. Werner, R. Prinz, E. Deckelmann, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 95–103.
- [21] G. Huttner, B. Krieg, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 541–542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 499–500.
- [22] G. Huttner, W. Gartzke, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3786–3799.
- [23] U. Schubert, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 136–144.
- [24] T. D. Tilley in *Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 1415–1477.
- [25] C. Zybail, H. Handwerker, H. Friedrich in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 36 (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West), **1994**, Academic Press, New York, S. 229–281.
- [26] P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 271–279.
- [27] G. Schmid, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 920–930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 819–828.
- [28] D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3509–3510.
- [29] M. P. Johnson, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 301–304.
- [30] H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613–1614.
- [31] H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1618–1620.
- [32] H. Braunschweig, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702–1709.
- [34] Für eine vergleichbare Wanderung vom Metallzentrum zum Cyclopentadienylliganden gibt es im Fall der Komplexe **2** auch bei tiefen Temperaturen keine spektroskopischen Anhaltspunkte; siehe Lit. [30].
- [35] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 361–364.
- [36] P. Powell, H. Nöth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 637–638.
- [37] J. Grobe, R. Martin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 146–152.
- [38] Die Titanverbindung  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{HBO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$  weist auch Ti-Bindungsanteile auf, es handelt sich jedoch hierbei nicht um einen Borylkomplex, sondern um eine  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Einheit, an die zwei neutrale Borane koordiniert sind: J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, X. He, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936–10937.
- [39] J. F. Hartwig, S. R. De Gala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661–3662.
- [40] D. R. Lantero, D. H. Motry, D. L. Ward, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10811–10812.

- [41] J. F. Hartwig, X. He, *Organometallics* **1996**, *15*, 5350–5358.
- [42] J. F. Hartwig, X. He, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 315–317.
- [43] D. H. Berry, Q. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6210–6212.
- [44] K. M. Waltz, X. He, C. Muhoro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11357–11358.
- [45] X. He, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1996**, *15*, 400–407.
- [46] J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4908–4909.
- [47] C. Dai, G. Stringer, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. C. Norman, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 273–275.
- [48] C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 272–273.
- [49] S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, R. T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 304–305.
- [50] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, P. Nguyen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4367–4368.
- [51] C. Einertshofer, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1992**.
- [52] C. N. Iverson, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.
- [53] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [54] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3010.
- [55] P. Nguyen, H. P. Blom, S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9329–9330.
- [56] Der zu **25** analoge Molybdänkomplex  $[(\text{HB}(1,2\text{-N}_2\text{-3,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}(\text{CO})_2\text{Mo}\{\text{BEt}(\text{CH}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_4)\})]$  **25a** sowie *fac*- $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{IrH}_2\{\text{BH}(\text{C}_2\text{Me}_2\text{CHMe}_2)\}]$  **24a** wurden spektroskopisch in Lösung charakterisiert.<sup>[57]</sup>
- [57] H. Wade, U. Arnold, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1009–1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 974–976.
- [58] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399–9400.
- [59] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaoura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [60] C. N. Iverson, M. R. Smith III, *Organometallics* **1996**, *15*, 5155–5165.
- [61] S. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, *15*, 5450–5452.
- [62] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099–1101.
- [63] H. Braunschweig, C. Kollann, M. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 291–293.
- [64] J. D. Basil, A. A. Aradi, N. K. Bhattacharyya, N. P. Rath, C. Eigenbrot, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1260–1270.
- [65] D. J. Elliot, C. J. Levy, R. J. Puddephatt, D. G. Holah, A. N. Hughes, V. R. Magnuson, I. M. Moser, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5014–5015.
- [66] Für ausgewählte spektroskopische und Strukturdaten zu einer weiteren Verbindung dieser Art,  $[(\text{C}_6\text{Me}_5)(\text{CO})_5\text{W}\{\text{BH}_2(\text{PMe}_3)\}]$ , siehe: Y. Kawano, M. Shimo, in *Advances in Boron Chemistry* (Hrsg.: W. Siebert), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**, S. 393–396.
- [67] H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2582–2588.
- [68] G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5299–5301.
- [69] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6368–6371.
- [70] K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350–9359.
- [71] Als Produkt der Reaktion von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$  und einem Äquivalent HBCat wurde  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}(\text{H})(\text{BCat})]$  beschrieben, dessen Kristallstruktur jedoch noch unbekannt ist; siehe: H. Kono, K. Ito, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1975**, 1095–1096; D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878–879. Dieser Borylkomplex reagiert mit HBCat im Überschuss unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung zum Bisborylkomplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}(\text{BCat})_2]$  **16**. Genauere Untersuchungen zur komplexen Reaktion von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$  mit HBCat finden sich in Lit. [70].
- [72] S. Camanyes, F. Maseras, M. Moreno, A. Lledós, J. M. Lluch, J. Bertrán, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 259–261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *26*, 265–266.
- [73] S. G. Feng, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8192–8193.
- [74] S. G. Feng, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2951–2960.
- [75] K. M. Harmon, F. E. Cummings, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1751.
- [76] H. Nöth, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 861–862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 623–624.
- [77] H. Nöth, B. Wrackmeyer in *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 14 (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, New York, **1989**, S. 271–272.
- [78] J. W. Lauher, R. H. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742.
- [79] M. R. Churchill, F. J. Hollander, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 647–648.
- [80] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104.
- [81] G.-H. Lee, S.-M. Peng, G.-M. Yang, S.-F. Lush, R.-S. Liu, *Organometallics* **1989**, *8*, 1106–1111.
- [82] E. Lindner, M. Pabel, R. Fawzi, H. A. Mayer, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 109–121.
- [83] R. D. Closson, J. Kozikowski, T. H. Coffield, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 598.
- [84] R. A. Fischer, M. M. Schulte, T. Priermeier, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 139b–142.
- [85] In  $[(\text{CO})_4\text{Fe}\{\text{Ga}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}_3]$  ist das Galliumatom aufgrund intramolekularer Wechselwirkungen mit den Aminoliganden vierfach koordiniert und elektronisch abgesättigt.
- [86] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585–591.
- [87] P. Eilbracht, P. Dahler, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 542–554.
- [88] T. Debaerdemaeker, K. Berhalter, C. Weisemann, H. A. Brune, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1253–1255.
- [89] R. K. Harris, I. J. McNaught, P. Reams, K. J. Packer, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 60–72.
- [90] M. R. Churchill, J. J. Hackbarth, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2047–2051.
- [91] R. Hoffmann, A. R. Rossi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365–374.
- [92] K. M. Melmed, D. Coucouvanis, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 232–236.
- [93] W. K. Kot, N. M. Edelstein, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1339–1341.
- [94] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 206–207.
- [95] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4121–4122.
- [96] S. Sakaki, T. Kikuno, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 226–229.
- [97] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826.
- [98] H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 163–167.
- [99] H. Braunschweig, U. Englert, C. Kollann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [100] H. Nöth, persönliche Mitteilung.
- [101] K. Folting, J. C. Huffman, L. N. Lewis, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3483–3486.
- [102] M. Akita, S. Kato, M. Terada, Y. Masaki, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1997**, *16*, 2392–2412.
- [103] H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298.
- [104] H. C. Brown, *Hydroboration*, Wiley, New York, **1962**.
- [105] H. C. Brown, G. W. Kramer, A. B. Levy, M. M. Midland, *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley, New York, **1975**.
- [106] H. C. Brown, A. Pelter, K. Smith, *Borane Reagents*, Academic Press, New York, **1988**.
- [107] C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 297–330.
- [108] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407–447.
- [109] J. P. Collman, L. S. Hege, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.
- [110] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878–879.
- [111] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [112] J. D. Hewes, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5757–5759.



- [113] A. E. Dorigo, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 108–110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 115–117.
- [114] D. A. Evans, G. C. Fu, B. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6679–6685.
- [115] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2175–2182.
- [116] D. G. Musaev, A. M. Mebel, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10693–10702.
- [117] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5178–5179.
- [118] D. A. Evans, G. C. Fu, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6917–6918.
- [119] T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3426–3428.
- [120] K. Burgess, J. Cassidy, M. J. Ohlmeyer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1020–1027.
- [121] M. Sato, Y. Nomoto, N. Miyaoura, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3789–3792.
- [122] I. D. Gridnev, N. Miyaoura, A. Suzuki, *Organometallics* **1993**, *12*, 589–592.
- [123] K. N. Harrison, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9220–9221.
- [124] D. H. Motry, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6615–6616.
- [125] X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1696–1702.
- [126] D. H. Motry, A. G. Brazil, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2743–2744.
- [127] S. Pereira, M. Srebnik, *Organometallics* **1995**, *14*, 3127–3128.
- [128] S. Pereira, M. Srebnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 909–910.
- [129] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 109–117.
- [130] T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaoura, *Chem. Commun.* **1997**, 689–690.
- [131] R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1451–1452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1336–1337.
- [132] M. Sugimoto, H. Nakamura, Y. Ito, *Chem. Commun.* **1996**, 2777–2778.
- [133] T. Ishiyama, K. Nishijima, N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7219–7225.
- [134] T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, *Chem. Commun.* **1997**, 53–54.
- [135] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 245–269.
- [136] J. A. Maguire, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6706–6708.
- [137] J. F. Hartwig, K. M. Waltz, *Science* **1997**, *277*, 211–213.

## Hinterlegen von Daten aus Röntgenstrukturanalysen

Um Autoren und Gutachtern das Leben zu erleichtern, haben das Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) und das Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) ihre Vorgehensweise für das Hinterlegen von Daten zu Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vereinheitlicht:

**Autoren werden gebeten, Ihre Daten vor dem Einreichen Ihres Beitrags elektronisch** bei der jeweils richtigen Datenbank zu hinterlegen, d.h. beim CCDC für organische und metallorganische Verbindungen und beim FIZ für organische Verbindungen. Beide Datenbanken geben hier gerne Hilfestellung (siehe unsere *Hinweise für Autoren* im ersten Heft dieses Jahres). In der Regel wird dem Autor von der Datenbank innerhalb von zwei Arbeitstagen eine Hinterlegungsnummer mitgeteilt, die mit dem jeweiligen Standardtext (siehe *Hinweise für Autoren*) in das Manuskript aufzunehmen ist. Dies ermöglicht es Gutachtern, sich schnell und einfach die Strukturdaten zu besorgen, wenn sie ihnen für die Urteilsfindung wichtig scheinen.

Dieses Verfahren wird einheitlich von den Redaktionen der Zeitschriften *Advanced Materials*, *Angewandte Chemie*, *Chemistry–A European Journal*, *European Journal of Inorganic Chemistry* und *European Journal of Organic Chemistry* angewendet.