

in der Lage sind, den ihnen in der Rezeptorschicht zur Verfügung stehenden Raum vollständig auszufüllen.

Mit der vorgestellten, neuartigen Spreader-bar-Technik ist es möglich, stabile Nanostrukturen auf einfachem Wege ohne chemische Polymerisation zu bilden. Es ist vorstellbar, daß dieses Prinzip für künstlichen Rezeptoren (bei Chemosensoren, in aktiven Phasen der Affinitätschromatographie, für stereoselektive Katalysen, in der Membranfiltration), in der molekularen Elektronik oder zur Herstellung anderer nanoorganisierter Strukturen verwendet wird.

Experimentelles

Die künstlichen Oberflächen wurden auf Goldoberflächen hergestellt, indem diese in einer heißen Lösung aus 3 mL H₂SO₄ (konz.) und 1 mL H₂O₂ (30proz.) gereinigt, mit Wasser gespült und getrocknet wurden. **Achtung!** Diese Lösung reagiert besonders heftig mit den meisten organischen Verbindungen; die Herstellung der Lösung hat unter äußerster Vorsicht zu erfolgen. Die Elektroden wurden durch Eintauchen in 10 µmol L⁻¹ Dodecanthiol und 10 mmol L⁻¹ Thiobarbitursäure in Methanol/Wasser (1/9, v/v) für 70 h bei 22 °C beschichtet. Anschließend wurde die Oberfläche mit Chloroform gespült und unter Stickstoff getrocknet. Die so vorbereiteten Elektroden wurden innerhalb der nächsten Tage vermessen. Die Lagerung hatte keinen systematischen Einfluß auf die Eigenschaften der Oberfläche. Die Beschichtung von Goldoberflächen mit anderen Substanzen erfolgte unter den gleichen Bedingungen und mit den gleichen Konzentrationen an Templat- und Matrixkomponente. Für die Herstellung eines Rezeptors nach der Methode des zweidimensionalen Imprinting wurde eine Mischung aus 10 µmol L⁻¹ Dodecanthiol und 14 mmol L⁻¹ Barbitursäure verwendet. Lösungsmittel und Beschichtungsbedingungen wurden nicht verändert.

Alle Adsorptionsmessungen wurden bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 5 mmol L⁻¹ Phosphat, 100 mmol L⁻¹ KCl bei pH 5.5 durchgeführt. Die Methode der kapazitiven Adsorptionsmessung einschließlich aller wichtigen experimenteller Details wurde in Lit. [12] beschrieben.

Eingegangen am 23. November 1998 [Z12693]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1108–1110

Schlagwörter: Molekulare Architekturen • Molekulare Erkennung • Monoschichten • Nanostrukturen • Sensoren

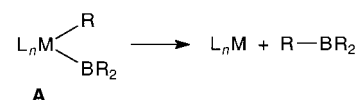
- [1] A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems. A Chemical Approach to Nanotechnology*, Wiley, New York, **1994**.
- [2] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York, **1991**.
- [3] G. Wulff, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1958–1979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1812–1832.
- [4] L. I. Andersson, R. Müller, G. Vlatakis, K. Mosbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, 4788–4792.
- [5] O. Ramström, L. Ye, K. Mosbach, *Chem. Biol.* **1996**, 3, 471–477.
- [6] S. A. Piletsky, E. V. Piletskaya, R. Levi, K. Yano, I. Karube, *Anal. Lett.* **1997**, 30, 445–455.
- [7] H. Y. Wang, T. Kobayashi, T. Fukaya, N. Fujii, *Langmuir* **1997**, 13, 5396–5400.
- [8] S. A. Piletsky, E. V. Piletskaya, A. Elgersma, K. Yano, I. Karube, Y. Parhometz, A. V. El'skaya, *Biosens. Bioelectron.* **1995**, 10, 959–964.
- [9] J. Sagiv, *Isr. J. Chem.* **1979**, 18, 346–353.
- [10] C. E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putvinski, A. M. Muijsce, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4301–4306.
- [11] O. Chailapakul, R. M. Crooks, *Langmuir* **1993**, 9, 884–888.
- [12] V. M. Mirsky, M. Riepl, O. S. Wolfbeis, *Biosens. Bioelectron.* **1997**, 12, 977–989.
- [13] Kapazitätsänderungen bei einer Analytkonzentration von 200 µM wurden wie folgt eingeteilt: hoch: Änderungen > 1.0 %, gering: 0.25–1.0 %; Änderungen < 0.25 % wurden nicht berücksichtigt.

Synthesen und Strukturen von *cis*- und *trans*-[Os(Bcat)(aryl)(CO)₂(PPh₃)₂]: bedeutende Verbindungen für metallkatalysierte Hydroborierungen und metallvermittelte Borylierungen von Arenen**

Clifton E. F. Rickard, Warren R. Roper,*
Alex Williamson und L. James Wright*

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Als letzter Schritt der metallkatalysierten Hydroborierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen^[1,2] wird bisweilen die reduktive Eliminierung eines Organoborans aus dem postulierten Intermediat **A** diskutiert, das sowohl einen Borylliganden als auch einen σ-gebundenen Kohlenstoffliganden aufweist (Schema 1). Die Ergebnisse theoretischer Untersuchungen dieser Reaktion stützen das Vorhandensein von



Schema 1. Reduktive Eliminierung von RBR₂ aus dem postulierten Alkylborylintermediat **A**.

Metallkomplexintermediaten wie **A**.^[3] Bei ähnlichen Untersuchungen wurde festgestellt, daß Arene und Alkene unter Photolysebedingungen mit den Metallkomplexen [CpFe(Bcat)(CO)₂], [Mn(Bcat)(CO)₅] und [Re(Bcat)(CO)₅] (H₂cat = Catechol, Brenzcatechin, 1,2-(HO)₂C₆H₄) boryliert werden können.^[4] Sogar Alkane lassen sich auf ähnliche Weise unter Verwendung von [(C₅M₅)M(Bcat')(CO)_n] (M = Fe, Ru (*n* = 2); M = W (*n* = 3); H₂cat' = 1,2-(HO)₂C₆H₃-3,5-Me₂) funktionalisieren.^[5] Obwohl der Mechanismus dieser Borylierungen nicht genau bekannt ist, ist ein Intermediat des Typs **A** plausibel.^[5] Trotz der offensichtlichen Bedeutung, die die Charakterisierung stabiler Metallborylkomplexe hat, die auch einen σ-gebundenen Kohlenstoffliganden aufweisen, sind nur zwei recht spezielle derartige Komplexe bekannt. Der eine ist ein Iridium(IV)-Komplex, bei dem sowohl die Boryl- als auch die Aryldonoratome Teil eines komplexen Chelatligandensystems sind.^[6] Bei dem anderen handelt es sich um [Ir(Bcat){C(CO₂CH₃)=CH(CO₂CH₃)}Cl(PMe₃)₃], bei dem die Vinylfunktion durch Insertion von Dimethylacetylendicarboxylat in eine Iridium-Wasserstoff-Bindung entsteht.^[7]

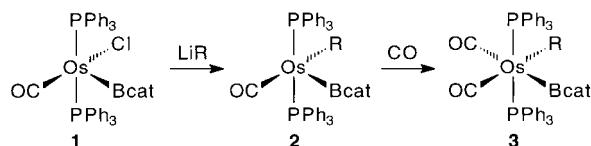
Wir beschreiben hier 1) die ersten stabilen koordinativ ungesättigten und gesättigten Metallkomplexe mit Boryl- und einfachen σ-gebundenen Arylliganden, 2) die Strukturen von *cis*- und *trans*-Isomeren der koordinativ gesättigten oktaedrisch koordinierten Verbindungen sowie die Besonderhei-

[*] Prof. W. R. Roper, Dr. L. J. Wright, Dr. C. E. F. Rickard, Dr. A. Williamson
Department of Chemistry
The University of Auckland
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)
Fax: (+64) 9-373-7422
E-mail: w.roper@auckland.ac.nz

[**] Diese Arbeit wurde vom Marsden Fund unterstützt.

ten der Bindungseigenschaften des Bcat-Liganden und 3) die leichte reduktive Eliminierung von Arylboran aus dem *cis*-Isomer unter nachfolgender Oxidation von HBcat.

Die Reaktion des koordinativ ungesättigten Komplexes **1**^[8] mit *o*-Tolylolithium in Benzol bei 5 °C führt zum koordinativ ungesättigten *o*-Tolylkomplex **2**, der in hohen Ausbeuten als an der Luft stabiler Feststoff entsteht (Schema 2). Bemerkenswert ist, daß der Borylligand bei dieser Reaktion nicht



Schema 2. Synthese von **2** und **3**. R = *o*-Tolyl.

angegriffen wird. Versuche, die Phenyl- und *p*-Tolylanaloga zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich, die sterische Abschirmung durch den sperrigeren *o*-Tolyliganden könnte zur Stabilisierung des koordinativ ungesättigten **2** wichtig sein. Die Reaktion des Rutheniumkomplexes [Ru(Bcat)Cl(CO)(PPh₃)₂]^[8] mit *o*-Tolylolithium ergab keine isolierbaren Produkte.

Die bei Raumtemperatur und bei –40 °C aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **2** enthalten zwei Signalsätze für die *o*-Tolyl-, Bcat- und Triphenylphosphanliganden im Verhältnis von ca. 7:2. Wir sehen dies als Hinweis auf das Vorhandensein von zwei Isomeren in Lösung an, was eine Folge der gehinderten Rotation um die Osmium-*o*-Tolyl-Bindung ist. Der Komplex **2** reagiert schnell mit Kohlenmonoxid in hohen Ausbeuten zum sechsfach koordinierten Komplex **3**. Gelöstes **3** ist bei Raumtemperatur instabil (siehe unten), es konnte aber eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall durchgeführt werden, der bei –20 °C aus Toluol/*n*-Hexan erhalten wurde.^[9] Das Osmiumzentrum ist demnach verzerrt oktaedrisch umgeben (Abbildung 1), wobei die *o*-Tolyl- und Borylliganden *cis* und die Phosphanliganden *trans*

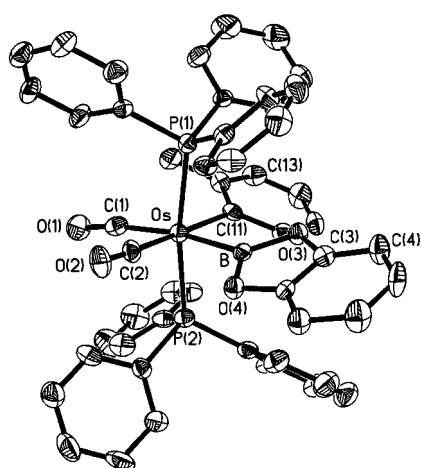
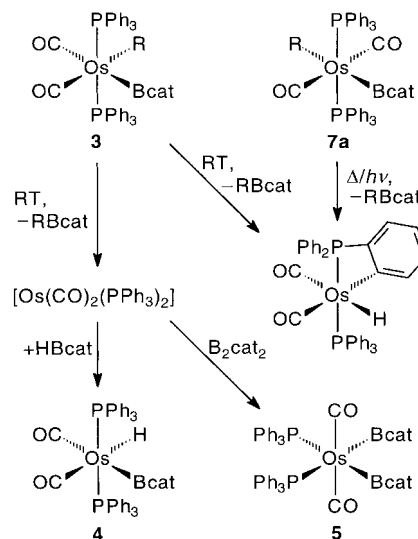


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Os–B 2.154(7), Os–C(1) 1.964(7), Os–C(2) 1.903(6), Os–C(11) 2.202(6), Os–P(1) 2.4060(17), Os–P(2) 2.4050(17); C(1)–Os–B 169.6(3), P(1)–Os–P(2) 171.50(6), C(1)–Os–C(2) 88.1(2), C(1)–Os–C(11) 95.1(2), C(2)–Os–B 82.9(2), C(11)–Os–B 94.0(2), C(2)–Os–C(11) 176.5(2).

zueinander stehen. Der sehr starke *trans*-Effekt des Borylliganden wird dadurch deutlich, daß die Os–CO-Bindung *trans* zum Borylliganden mit 1.964(7) Å länger ist als die zu der CO-Gruppe, die *trans* zum *o*-Tolyliganden steht (1.904(6) Å). Da die *o*-Tolylgruppe als stark σ -bindender Ligand angesehen wird, ist der größere *trans*-Effekt des Bcat-Liganden ein Hinweis darauf, daß Bcat in dieser Verbindung nicht nur gute σ -Donor-, sondern auch gute π -Acceptoreigenschaften hat. Eine Folge dieses Bindungsmodus ist die Aktivierbarkeit des *trans* zum Bcat-Liganden stehenden CO-Liganden für einen nucleophilen Angriff (siehe unten). Der Borylligand und der *o*-Tolyligand sind aus der durch die Zentren Os, C(1), C(2), C(11) und B aufgespannten besten Ebene um 22.87(13)° bzw. 24.96(10)° herausgedreht. Die Os–B-Bindung ist 2.155(7) Å lang und damit länger als andere derartige Bindungen in sechsfach koordinierten Os–Bcat-Komplexen.^[8b] Die Os–C(11)-Bindung gehört mit 2.202(6) Å zu den längeren Os–C_{Aryl}-Bindungen.

Bei Raumtemperatur wird aus Benzollösungen von **3** langsam *o*-TolylBcat eliminiert, wobei [Os(CO)₂(PPh₃)₂] entsteht, das nicht isoliert werden kann und in Abwesenheit weiterer Reaktanten in einer *ortho*-Metallierung zu [Os(C₆H₄PPh₂)H(CO)₂(PPh₃)] reagiert (Schema 3).^[10] Demzufolge ist **3** eine leicht erhältliche Vorstufe zur Herstellung von [Os(CO)₂(PPh₃)₂], das mit geeigneten Verbindungen in situ reagieren kann, bevor die *ortho*-Metallierung abläuft. Beispiele sind die oxidativen Additionen mit HBcat und B₂cat₂, die zu **4**^[11] bzw. zum Bis(Bcat)-Komplex **5** führen.

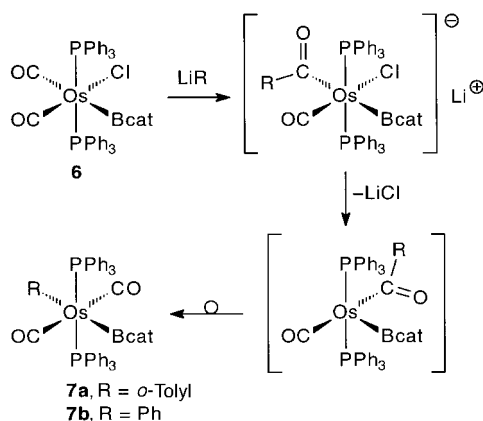


Schema 3. Reduktive Eliminierung von *o*-TolylBcat aus *o*-Tolylborylkomplexen. R = *o*-Tolyl.

Diese beiden Reaktionen – die reduktive Eliminierung von Arylboran und die oxidative Addition von HBcat – sind Modellreaktionen für zwei aufeinanderfolgende Schritte des Katalysezyklus, der häufig für Übergangsmetall-katalysierte Hydroborierungen postuliert wurde.^[2] Die Eliminierung von *o*-TolylBcat aus **3** in CDCl₃ bei 24 °C wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach etwa 100 min war **3** zur Hälfte umgesetzt, und es bildete sich durch Reaktion von [Os(CO)₂(PPh₃)₂] mit dem Solvens [OsCl₂(CO)₂(PPh₃)₂]. Die

reduktive Eliminierung von *o*-TolylBcat aus **3** läuft bei -20°C und tieferen Temperaturen nicht ab.

Ein geometrisches Isomer von **3**, in dem die *o*-Tolyl- und Bcat-Liganden *trans* zueinander angeordnet sind, kann wie in Schema 4 gezeigt ist, hergestellt werden. Die Carbonylierung von **1** liefert den *cis*-Komplex **6**,^[11] der mit *o*-Tolyllithium zu



Schema 4. Postulierter Mechanismus der Bildung des *trans*-Isomers **7**.

7a reagiert (Schema 4). Wir postulieren, daß die Reaktion durch den nucleophilen Angriff des *o*-Tolylanions am aktivierten Carbonylliganden *trans* zu Bcat eingeleitet wird. Die sich anschließende Abspaltung eines Chlorliganden führt zu einem neutralen Komplex, in dem der Acylligand entweder η^1 - oder η^2 -gebunden sein kann. Alternativ kann das Acylsauerstoffatom schwach mit dem Borzentrum wechselwirken und so die Struktur des Intermediats kontrollieren, d.h. die Selektivität der Produktbildung erhöhen. Die umgekehrte, inserierende Wanderung der *o*-Tolylgruppe in die *trans* zum Bcat-Liganden befindliche Position führt dann zum Isomer **7a** (Schema 4). Der Komplex **6** reagiert auf dieselbe Weise mit PhLi zu **7b**.

In Abbildung 2 ist die röntgenographisch bestimmte Struktur von **7a** im Kristall gezeigt. Das Osmiumzentrum ist

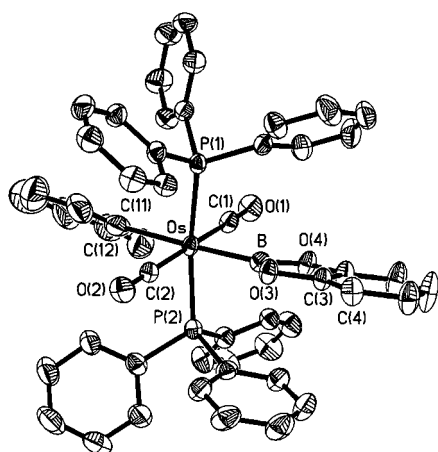


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **7a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Os-B 2.132(7), Os-P(1) 2.3791(17), Os-P(2) 2.3874(17), Os-C(1) 1.952(7), Os-C(2) 1.930(7), Os-C(11) 2.277(5); C(1)-Os-B 88.5(3), P(1)-Os-P(2) 169.76(5), C(1)-Os-C(2) 178.6(3), C(1)-Os-C(11) 94.2(3), C(2)-Os-B 91.8(3), C(11)-Os-B 175.5(3), C(2)-Os-C(11) 85.6(3).

verzerrt oktaedrisch umgeben, die beiden CO-Liganden sind *trans* zueinander angeordnet, und ebenso steht der Bcat-Ligand *trans* zum *o*-Tolylligand. Der Bcat- und der *o*-Tolylligand sind aus der besten, von den Zentren Os, C(1), C(2), C(11) und B aufgespannten Ebene um $16.72(41)^{\circ}$ bzw. $36.82(40)^{\circ}$ herausgedreht. Die Os-B-Bindung ist mit $2.132(7)$ Å ähnlich lang wie die in **3**. Allerdings ist die Os-C(11)-Bindung mit $2.277(5)$ Å signifikant länger als die in **3** ($2.202(6)$ Å), was ähnlich wie bei **3** auf den sehr starken *trans*-Effekt hinweist, den der Bcat-Ligand auf den Carbonylliganden ausübt.

Gegenüber der reduktiven Eliminierung von *o*-TolylBcat ist **7a** wesentlich stabiler als **3**, denn es läßt sich unverändert aus Benzollösungen zurückerhalten, die 2 h unter Rückfluß erhitzt wurden. Es bildet sich allerdings $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{H}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3))]^-$, wenn die siedende Lösung mit einer Wolfram-Halogen-Lampe (1000 W) bestrahlt wird (siehe Schema 3). Unter diesen Bedingungen lagert sich die Verbindung wahrscheinlich zum *cis*-Isomer **3** um, das sofort reduktiv *o*-TolylBcat eliminiert und in einer *ortho*-Metallierung abreagiert. Diese Ergebnisse belegen eindeutig, daß der Aryl- und der Bcat-Ligand zur leichten reduktiven Eliminierung einander benachbart sein müssen. Daher ist **3** eine nützliche Modellverbindung des Schlüsselintermediats, das für metallkatalysierte Hydroborierungen und Arylborylierungen postuliert wurde.

Experimentelles

2: Zu einer Suspension aus **1** (166 mg, 0.185 mmol) und Benzol, die sehr heftig gerührt wurde, gab man bei 5°C langsam eine Lösung von *o*-Tolyllithium in Diethylether (0.75 mL, 0.32 mL, 0.24 mmol). Man ließ die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührte dann noch 30 min. Dabei löste sich der Reaktant auf, und es entstand eine trübe orange-farbene Lösung. Die Lösung wurde im Vakuum auf 1 mL eingengt, und durch Zugabe von *n*-Hexan wurde **2** als gelber Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert und mit Ethanol und *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute: 162 mg (92 %); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , -40°C , TMS): Hauptisomer: $\delta = 0.31$ (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 5.23 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.10 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.45 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.58 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.88 (m, 4H, Bcat), 7.25–7.41 (m, 30H, PPh_3); Nebenisomer: $\delta = 0.15$ (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 5.72 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.53 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.66 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.79 (m, 2H, Bcat), 6.97 (m, 3H, Bcat mit $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.16–7.23 (m, PPh_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 , -40°C , TMS): Hauptisomer: $\delta = 24.65$ (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 110.17 (Bcat), 118.99 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 120.28 (s, Bcat), 121.80 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 127.54 (t , $^{12}\text{J}^{2,4}(\text{C,P}) = 9$ Hz, *o*- PPh_3), 129.59 (s, *p*- PPh_3), 131.13 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 132.06 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 132.66 (t' , $^{13}\text{J}(\text{C,P}) = 49$ Hz, *i*- PPh_3), 134.43 (t' , $^{3,5}\text{J}(\text{C,P}) = 10$ Hz, *m*- PPh_3), 148.89 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 150.20 (s, Bcat), 180.03 (t, $^2\text{J}(\text{C,P}) = 13$ Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 196.66 (t, $^2\text{J}(\text{C,P}) = 8$ Hz, CO); Nebenisomer: $\delta = 18.07$ (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 119.91 (s, Bcat), 121.11 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 127.42 (*o*- PPh_3), 128.81 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 129.19 (s, *p*- PPh_3), 133.68 (t' , $^{13}\text{J}(\text{C,P}) = 50$ Hz, *i*- PPh_3), 133.91 (t' , $^{3,5}\text{J}(\text{C,P}) = 10$ Hz, *m*- PPh_3), 140.56 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 149.88 (s, Bcat), 171.07 (t, $^2\text{J}(\text{C,P}) = 12$ Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); weitere Signale waren nicht vorhanden; IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1903$ cm^{-1} (vs, CO); Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{BO}_3\text{OsP}_2$: C 63.03, H 4.34; gef.: C 62.88, H 4.54.

3: Man löste **2** (150 mg, 0.157 mmol) in Benzol (10 mL) und erhielt eine gelbe Lösung, durch die man 5 s CO-Gas strömen ließ, wobei sie sich entfärbte. Man engte im Vakuum auf ca. 1 mL ein und gab *n*-Hexan zu, um **3** als weißen Feststoff auszufällen, der abfiltriert und mit Ethanol sowie *n*-Hexan gewaschen wurde. Ausbeute: 137 mg (89 %); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.96$ (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.17 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.46 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.63 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.79 (m, 4H, Bcat), 7.05–7.23

(m, 31H, PPh₃ und C₆H₄CH₃); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 33.13 (s, C₆H₄CH₃), 110.74 (s, Bcat), 119.87 (s, Bcat), 122.35 (s, C₆H₄CH₃), 122.60 (s, C₆H₄CH₃), 127.22 (t', ²J(C,P) = 9 Hz, o-PPh₃), 127.35 (s, C₆H₄CH₃), 129.41 (s, p-PPh₃), 133.47 (t', ¹J(C,P) = 54 Hz, i-PPh₃), 133.69 (t', ³J(C,P) = 10 Hz, m-PPh₃), 145.37 (t, ²J(C,P) = 11 Hz, i-C₆H₄CH₃), 147.84 (s, C₆H₄CH₃), 148.98 (s, C₆H₄CH₃), 149.64 (s, Bcat), 183.37 (t, ²J(C,P) = 7 Hz, CO), 186.09 (t, ²J(C,P) = 7 Hz, CO); IR (Nujol): ν̄ = 1997 (vs), 1937 cm⁻¹ (vs, CO); Elementaranalyse (%) ber. für C₅₁H₄₁BO₄OsP₂: C 62.45, H 4.21; gef.: C 62.15, H 4.23.

7a: Man löste **6** (0.415 g, 0.449 mmol) in Benzol (25 mL) und erhielt eine farblose Lösung, die auf 5 °C abgekühlt wurde. Unter sehr heftigem Rühren fügte man langsam eine Lösung aus o-Tolylolithium in Diethylether (0.75 mL, 0.78 mmol) zu, wobei die Lösung schwach gelb wurde und sich trübte. Man ließ die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührte noch 30 min. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, und der erhaltene Feststoff wurde in Dichlormethan (15 mL) gelöst. Man gab Ethanol (7 mL) zu und verdampfte das Dichlormethan im Vakuum, wobei ein weißer Feststoff ausfiel, der abfiltriert und mit Ethanol und n-Hexan gewaschen wurde. Der Feststoff wurde aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert, wobei reines **7a** erhalten wurde. Ausbeute: 0.324 g (74 %); ¹H-NMR (24 °C): δ = 1.74 (s, 3H, C₆H₄CH₃), 6.33 (t, J = 6.8 Hz, 1H, C₆H₄CH₃), 6.72 (m, 2H, Bcat), 6.80 (m, 3H, Bcat und C₆H₄CH₃), 6.85 (d, J = 6.8 Hz, 1H, C₆H₄CH₃), 7.08–7.25 (m, 30H, PPh₃); ¹³C{¹H}-NMR (24 °C): δ = 31.17 (s, C₆H₄CH₃), 110.27 (s, Bcat), 119.85 (s, Bcat), 122.55 (s, C₆H₄CH₃), 124.13 (s, C₆H₄CH₃), 127.47 (t', ²J(C,P) = 9 Hz, o-PPh₃), 127.98 (s, C₆H₄CH₃), 129.48 (s, p-PPh₃), 133.60 (t', ³J(C,P) = 9 Hz, m-PPh₃), 134.70 (t', ¹J(C,P) = 51 Hz, i-PPh₃), 146.47 (t, ²J(C,P) = 9 Hz, i-C₆H₄Me), 149.41 (s, C₆H₄CH₃), 149.84 (s, C₆H₄CH₃), 150.35 (s, Bcat), 189.75 (t, ²J(C,P) = 7 Hz, CO), 192.71 (t, ²J(C,P) = 7 Hz, CO); IR (Nujol): ν̄ = 1941 (vs), 2038 cm⁻¹ (w, CO); Elementaranalyse (%) ber. für C₅₁H₄₁BO₄OsP₂ · 1.2 CHCl₃: C 55.77, H 3.78; gef.: C 55.74, H 3.82.

5: Eine Mischung aus **3** (89 mg, 0.091 mmol) und B₂cat₂ (60 mg, 0.25 mmol) wurde in Benzol gelöst (10 mL) und bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Man verdampfte das Benzol aus der orangefarbenen Lösung und gab dann Dichlormethan (10 mL) zu. Die erhaltene Suspension wurde durch Celite filtriert, und zum Filtrat wurde Ethanol (5 mL) gegeben. Das Dichlormethan wurde im Vakuum verdampft, wobei **5** als weißer Feststoff erhalten wurde, den man abfiltrierte und mit Ethanol wusch. Ausbeute: 46 mg (50 %); ¹H-NMR: δ = 6.69 (m, 4H, Bcat), 6.82 (m, 4H, Bcat), 7.08–7.18 (m, 18H, PPh₃), 7.30 (m, 12H, PPh₃); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 110.71 (s, Bcat), 120.04 (s, Bcat), 127.86 (t', ²J(C,P) = 10 Hz, o-PPh₃), 129.49 (s, p-PPh₃), 133.20 (t', ³J(C,P) = 12 Hz, m-PPh₃), 136.40 (m, i-PPh₃), 150.17 (s, Bcat), 189.76 (t, ²J(C,P) = 8.5 Hz, CO); IR (Nujol): ν̄ = 1963 cm⁻¹ (vs, CO); Elementaranalyse (%) ber. für C₅₀H₃₈B₂O₆OsP₂: C 59.54, H 3.80; gef.: C 59.30, H 3.51.

Eingegangen am 26. Oktober 1998 [Z12573]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1110–1113

Stichwörter: B-Liganden • Bor • Hydroborierungen • Osmium

- [8] a) G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1997**, 16, 2291–2296; b) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **1998**, 17, 4869–4874.
- [9] Kristallstrukturanalysen: **3:** Kristalle wurden aus Chloroform/Toluol bei –20 °C erhalten, C₅₁H₄₁BO₄OsP₂ · C₇H₈ (M_r = 1072.92); Kristallabmessungen 0.15 × 0.08 × 0.05 mm³; triklin; Raumgruppe P1̄; a = 12.06320(10), b = 13.7859(2), c = 15.2392(2) Å, α = 73.9760(10), β = 86.6520(10), γ = 85.8510(10)°, Z = 2, V = 2427.51(5) Å³, ρ_{ber.} = 1.468 g cm⁻³; T = 203 K; 2θ_{max} = 50°; von insgesamt 22672 Reflexen waren 8466 unabhängige (R_{int} = 0.0703); Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer, MoKα-Strahlung (λ = 0.71073 Å), empirische Absorptionskorrektur (μ = 2.740 mm⁻¹, T_{min}/T_{max} = 0.6840/0.8752). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und durch Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F² mit allen Daten verfeinert. Die asymmetrische Elementarzelle enthält ein Molekül **3** sowie ein Toluolmolekül. R₁ = 0.0473 für 6469 beobachtete (I > 2σ(I)) und wR₂ = 0.0845 für alle Daten; GOF(F²) = 1.035. **7a:** Kristalle wurden aus Chloroform/n-Hexan erhalten, C₅₁H₄₁BO₄OsP₂ · CHCl₃ (M_r = 1100.16); Kristallabmessungen 0.42 × 0.27 × 0.09 mm³; triklin; Raumgruppe P1̄; a = 10.6356(5), b = 14.5521(7), c = 19.4083(9) Å, α = 68.9500(10), β = 76.4950(10), γ = 73.2160(10)°, Z = 2, V = 2655.5(2) Å³, ρ_{ber.} = 1.376 g cm⁻³; T = 203 K; 2θ_{max} = 55.02°; von insgesamt 22438 Reflexen waren 11362 unabhängig (R_{int} = 0.0366). Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer, MoKα-Strahlung (λ = 0.71073 Å), empirische Absorptionskorrektur (μ = 2.652 mm⁻¹, T_{min}/T_{max} = 0.4021/0.7963). Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F² mit allen Daten verfeinert. Die asymmetrische Elementarzelle enthält ein Molekül **7a** sowie ein Chloroformmolekül, das über zwei Lagen fehlgeordnet ist; R₁ = 0.0557 für 10128 beobachtete (I > 2σ(I)) und wR₂ = 0.1640 für alle Daten. Verwendete Programme: SHELXS-97 (Strukturlösung) und SHELXL-97 (Strukturverfeinerung). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-104125 und CCDC-104126 für **3** bzw. **7a** beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, 335–360.
- [11] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2685–2722.
- [12] t' ist eine Bezeichnung für die scheinbare Multiplizität; ^mJ(C,P) ist die Summe der beiden Kopplungskonstanten ^mJ(C,P) und ⁿJ(C,P), siehe hierzu: S. M. Maddock, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1996**, 15, 1793–1803.

- [1] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 878–879.
- [2] a) H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2547–2550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2441–2444; b) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1786–1801.
- [3] a) D. G. Musaev, A. M. Mebel, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10693–10702; b) A. E. Dorigo, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 108–110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 115–117.
- [4] K. M. Waltz, X. He, C. Muhoro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11357–11358.
- [5] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, 277, 211–213.
- [6] Z. Lu, C.-H. Jun, S. R. de Gala, M. Sigalas, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **1993**, 1877–1880.
- [7] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, 9, 3008–3010.