

## Borylenkomplexe

DOI: 10.1002/ange.200601237

Struktur und Clusterbildung eines *tert*-Butylborylenkomplexes\*\*Holger Braunschweig,\* Christian Burschka,  
Michael Burzler, Stephanie Metz und Krzysztof Radacki

1995 berichteten wir über die ersten spektroskopisch charakterisierten Borylenkomplexe  $[\mu\text{-BX}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  ( $\text{X} = \text{NMe}_2$ ,  $\text{R} = \text{H}$ , **1**;  $\text{X} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ , **2**)<sup>[1]</sup> und die Molekülstruktur von **1**. Während der folgenden 10 Jahre wurden Borylenkomplexe intensiv untersucht<sup>[2]</sup> und zahlreiche Koordinationsmodi für Liganden des Typs B–R beschrieben; gefunden wurden terminale,<sup>[3]</sup> heterodinucleare<sup>[4]</sup> oder halbverbrückte<sup>[5]</sup> Borylenkomplexe, womit auch experimentell die enge Verwandtschaft zwischen B–R und CO nachgewiesen werden konnte.<sup>[6,7]</sup> Neuere Untersuchungen zur Reaktivität dieser Verbindungen zeigten einige interessante Eigenschaften, darunter 1) die Möglichkeit der Übertragung terminal gebundener Borylene auf metallische<sup>[8]</sup> und nichtmetallische Substrate,<sup>[9]</sup> 2) die ausgeprägte Tendenz mancher terminaler Borylene, Metall-Basen des Typs  $[\text{M}(\text{PR}_3)_n]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ) zu addieren<sup>[5,10]</sup> und 3) die außergewöhnliche Stabilität der zentralen  $\text{Mn}_2\text{B}$ -Einheit von **1**.<sup>[7]</sup> Diese Stabilität ermöglichte erstmals Substitutionsreaktionen an einem Borylenzentrum unter Erhaltung des Metall-Bor-Gerüsts.<sup>[11]</sup> Angesichts der hohen thermodynamischen Sta-

[\*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, Dr. K. Radacki  
Institut für Anorganische Chemie  
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-4623  
E-mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken der BASF AG für eine Chemikalienspende. H.B. dankt Prof. T. P. Fehlner (Notre Dame) für hilfreiche Diskussionen.



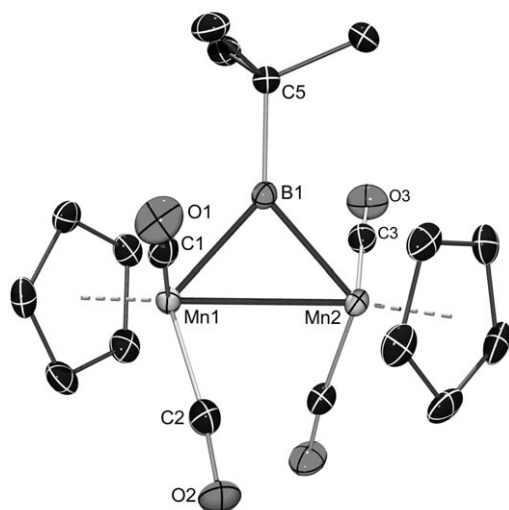
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

bilität dieser Komplexe in Bezug auf eine M-B-Dissoziation<sup>[6,7]</sup> mag dieser Befund überraschend wirken; DFT-Rechnungen belegen allerdings den Aufbau einer positiven Partialladung am Borzentrum, was zur kinetischen Labilität und leichten nucleophilen Spaltbarkeit der M-B-Bindung führt.<sup>[7]</sup>

Trotz erheblicher Fortschritte in diesem Bereich ist die Auswahl an Substituenten, die das Metall-gebundene Borylenzentrum ausreichend stabilisieren, im Wesentlichen auf Heteroatome mit  $\pi$ -Donoreigenschaften wie N oder O beschränkt. Ansonsten wurde nur über wenige Substituenten berichtet, die geringe oder keine  $\pi$ -stabilisierenden Eigenschaften aufweisen, z. B. sterisch sehr anspruchsvolle Aryl-<sup>[3b]</sup> oder Hypersilylgruppen.<sup>[3c]</sup> Der *tert*-Butylborylenkomplex **2** ist in gewisser Hinsicht eine Ausnahme, da er immer noch der einzige Alkylborylenkomplex ist und somit auch großes Interesse geweckt hat.<sup>[12]</sup> Wegen des ungesättigten Charakters seines Borzentrums sollte sich **2** in seiner Reaktivität deutlich von seinem Amino-stabilisierten Gegenstück **1** unterscheiden. Hier berichten wir über die Synthese und die Struktur im Kristall von  $[\mu\text{-}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**3**) sowie über die Reaktion des Methylderivats  $[\mu\text{-}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**2**) mit  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (Cy = Cyclohexyl), die zur Bildung eines neuartigen heterometallischen Borclusters führt.

Da alle Versuche zum Erhalt röntgentauglicher Einkristalle von **2** fehlschlagen, synthetisierten wir den unsubstituierten Komplex  $[\mu\text{-}t\text{Bu}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  (**3**) in Anlehnung an bekannte Vorschriften<sup>[13]</sup> durch Umsetzung von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]\text{H}$  mit  $\text{B}_2(t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  und kristallisierten ihn aus Hexan bei  $-35^\circ\text{C}$  um.

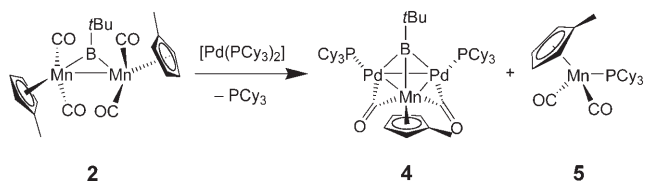
Komplex **3** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  und weist den erwarteten zentralen  $\text{Mn}_2\text{B}$ -Dreiring mit einem exocyclischen B1-C5-Abstand von  $1.610(2) \text{ \AA}$  auf,<sup>[14]</sup> der in den üblichen Bereich von *tert*-Butylboranen fällt (Abbildung 1).<sup>[15]</sup> Trotz der fehlenden  $\pi$ -Stabilisierung durch den Bor-gebundenen Substituenten entspricht die Geometrie der zentralen  $\text{Mn}_2\text{B}$ -Einheit mit zwei nahezu identischen B-Mn-



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **3** (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: B1–Mn1  $2.0288(16)$ , B1–Mn2  $2.0309(16)$ , Mn1–Mn2  $2.7952(5)$ , B1–C5  $1.610(2)$ ; Mn1–B1–Mn2  $87.03(7)$ , B1–Mn2–Mn1  $46.45(5)$ .

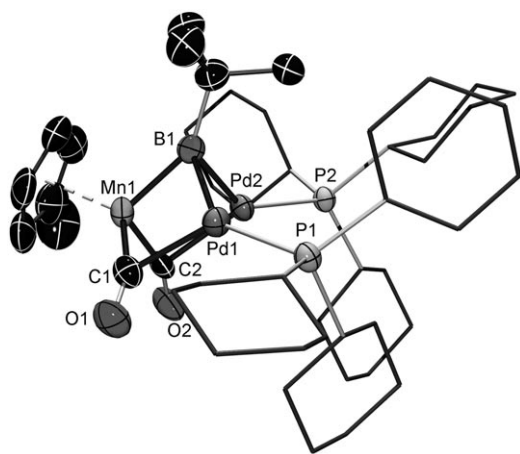
Abständen von B1–Mn1 =  $2.0288(16) \text{ \AA}$  bzw. B1–Mn2 =  $2.0309(16) \text{ \AA}$  sowie einer Mn–Mn-Bindungslänge von  $2.7952(5) \text{ \AA}$  derjenigen entsprechender Amino-<sup>[1]</sup> oder Chlorborylenkomplexe.<sup>[16]</sup>

Ungeachtet ihrer engen strukturellen Verwandtschaft unterscheiden sich **1** und **3** deutlich in ihrer Reaktivität. Dies kommt bereits in der besonders hohen Empfindlichkeit von **3** zum Ausdruck, die sich deutlich von der Stabilität von **1** (sogar gegenüber Luft und Wasser) abhebt. Als ebenso unreaktiv erwies sich die Aminoborylenverbindung gegenüber  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ , wohingegen **2** in einer glatten, jedoch langsamen Reaktion, den neuartigen trimetallischen Komplex  $[(\mu_3\text{-}t\text{Bu})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2\}_2]$  (**4**) lieferte.



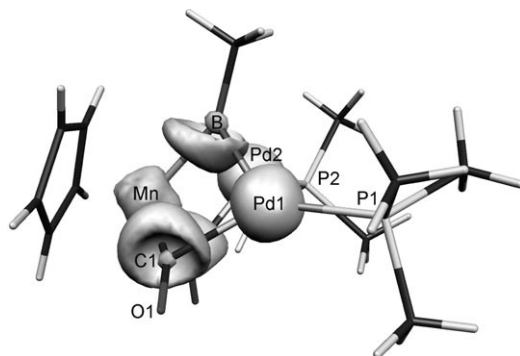
Der Reaktionsverlauf eines 1:2-Gemischs von **2** und  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde bei Raumtemperatur mit Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei war nach einigen Stunden ein neues, langsam zunehmendes  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 150 \text{ ppm}$  zu beobachten, das um  $20 \text{ ppm}$  zu höherem Feld in Bezug auf das entsprechende Signal von **3** verschoben war und die Bildung von **4** anzeigte. Zusätzlich zu dem Signal von  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  bei  $\delta = 39 \text{ ppm}$  zeigte das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neue Signale bei  $\delta = 10$  ( $\text{PCy}_3$ ),  $92$  ( $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PCy}_3]$ <sup>[17]</sup> (**5**)) und  $27 \text{ ppm}$  (**4**). Nach drei Wochen war die Umsetzung vollständig, ohne dass zusätzliche Signale, die auf die Entstehung weiterer Neben- oder Zersetzungsprodukte hinweisen würden, beobachtet wurden. Die neue Verbindung wurde in Form roter Kristalle in 25% Ausbeute nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan erhalten. Die Bildung von **4** erfordert die Abspaltung (und nachfolgende Reaktion mit  $\text{PCy}_3$ ) eines  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}$ -Fragments von **2**, was formal zum terminalen Borylenkomplex „ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{B}-t\text{Bu}]$ “<sup>[18]</sup> führt, der nachfolgend durch zwei  $\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}$ -Einheiten stabilisiert wird. Weder für den kontrollierten Abbau der thermodynamisch sehr stabilen  $\text{Mn}_2\text{B}$ -Einheit unter thermischen Bedingungen noch für die Mehrfachaddition von Metall-Basen an ein Boryl- oder Borylenzentrum gab es bis dahin Beispiele in der Chemie der Übergangsmetall-Bor-Komplexe; beide Beobachtungen können auf die Gegenwart des Bor-gebundenen Alkylsubstituenten zurückgeführt werden. **4** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und weist ein gleichschenkliges  $\text{MnPd}_2$ -Dreieck (Mn1–Pd1 =  $2.6426(10) \text{ \AA}$ , Mn1–Pd2 =  $2.6458(10) \text{ \AA}$ , Pd1–Pd2 =  $2.8423(7) \text{ \AA}$ ) auf, das  $\mu_3$ -artig von der *tert*-Butylboryleneinheit überdacht wird (Abbildung 2).<sup>[14]</sup> Der B1–Mn1-Abstand von  $1.987(7) \text{ \AA}$  entspricht dem in **1**, während die B–Pd-Abstände (B1–Pd1 =  $2.144(7) \text{ \AA}$ , B1–Pd2 =  $2.128(8) \text{ \AA}$ ) vergleichbar zu denen in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-BCl}_2)\text{Pd}(\text{PCy}_3)]$  ( $2.062(4) \text{ \AA}$ )<sup>[19]</sup> sind und demnach M-B-Einfachbindungen anzeigen.

Somit kann **4** als erstes Beispiel für einen heterometallischen  $\mu_3$ -Borylenkomplex angesehen werden. Die Verbin-



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **4** (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn1–Pd1 2.6426(10), Mn1–Pd2 2.6458(10), Pd1–Pd2 2.8423(7), B1–Mn1 1.987(7), B1–Pd1 2.144(7), B1–Pd2 2.128(8); O1–C1–Mn1 158.9(5), O2–C2–Mn1 160.1(5).

dukungsklasse der  $\mu_3$ -Borylenkomplexe war bisher auf wenige Beispiele mit ausschließlich homometallischen Gerüsten von Co<sup>[20]</sup> oder häufiger Ru beschränkt.<sup>[21]</sup> Der Formalismus des Elektronenzählens (jedes der Fragmente  $\{t\text{BuB}\}$ ,  $\{\text{Cy}_3\text{PPd}\}$ <sup>[22]</sup> und  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}$  trägt zwei Elektronen zum Clustergerüst bei) ist in Übereinstimmung mit einem Metallaboran, das zwei Elektronen weniger aufweist als eine *closo*-Verbindung (d.h. *hypercloso*). DFT-Rechnungen lassen allerdings auf eine stärker lokalisierte Beschreibung der Bindungsverhältnisse schließen.<sup>[23]</sup> NBO-Rechnungen weisen auf eine relativ starke kovalente Mn–B-Bindung (WBI = 0.8) und etwas schwächere Pd–B-Wechselwirkungen hin (WBI = 0.42 und 0.48). Eine Pd–Pd-Bindung (WBI = 0.05) ist jedoch fast nicht existent. Diese Beschreibung wird auch durch ELF-Rechnungen gestützt (Abbildung 3), die zwei verschmolzene Bassins zwischen dem Bor- und dem Manganzentrum anzeigen, die ebenfalls beide Palladiumatome beeinflussen und somit zwei (3c-2e-)Mn–B–Pd-Bindungen entsprechen. Weiterhin wurden keine Bassins oberhalb der Dreiecksflächen der zentralen  $\{\text{BMnPd}_2\}$ -Einheit gefunden, wie sie für einen typischen Metallaborancluster zu erwarten wären.



**Abbildung 3.** ELF=0.6-Graph der Modellschubstanz **4**. Die ELF-Beiträge der Ligandatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Diese Beschreibung erinnert an die Bindungssituation in Metall-Base-stabilisierten Amino-<sup>[5]</sup> und Metalloborylenkomplexen.<sup>[10]</sup> Im Unterschied zu diesen  $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}$ - bzw.  $\{(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ -substituierten Borylenen ermöglicht die Gegenwart der nicht- $\pi$ -stabilisierenden *tert*-Butylgruppe in **4** jedoch erstmals die Addition von zwei Metall-Basen an das Borzentrum.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer trockenen Argonatmosphäre unter Verwendung von Schlenk-Gefäßen oder in einem Handschuhkasten durchgeführt.

**4**:  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  (0.200 g, 0.300 mmol) wurde zu einer Lösung von **2** (0.060 g, 0.134 mmol) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.8 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Der Fortschritt der Reaktion wurde über Multikern-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach drei Wochen war die Umsetzung beendet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. **4** wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Hexan bei  $-35^\circ\text{C}$  in Form roter Kristalle isoliert (0.035 g, Ausbeute 25 %).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta$  = 4.59 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 4.54 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 3H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 1.65 (s, 9H, *t*Bu), 2.15–1.15 ppm (m, 66H, Cy); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 98.3 (*ipso*-C,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 83.4, 79.4 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), 35.2 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 10.5 Hz, Cy), 32.1, 31.8 (br. s, Cy), 30.7 (s, *t*Bu), 28.6, 28.5, 27.3 (s, Cy), 12.7 ppm (s,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), das Signal für die halbverbrückende CO-Gruppe wurde nicht detektiert; <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 150 ppm (br. s); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 27.1 ppm. IR (Benzol):  $\tilde{\nu}$  = 1811, 1770  $\text{cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 29. März 2006

Online veröffentlicht am 1. Juni 2006

**Stichwörter:** Bor · Borylenkomplexe · Clusterverbindungen · Mangan · Palladium

- [1] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826.
- [2] a) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571; b) S. Aldridge, D. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559; c) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192; d) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; e) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; f) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403; g) H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*, 18–26.
- [3] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1661; b) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357; c) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200; d) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [4] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [5] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [6] C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249–276, zit. Lit.

- [7] A. W. Ehlers, E. V. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221.
- [8] a) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H.-G. Stammer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300; b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [9] a) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463; b) D. L. Kays, J. K. Day, L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7623–7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460.
- [10] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [11] H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298.
- [12] a) H. Braunschweig in *Inorganic Chemical Highlights* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 213–218; b) C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, 4. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2002**.
- [13] H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 163–167.
- [14] Die Kristallstrukturdaten für **3** und **4** wurden auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer mit Image Plate unter Verwendung Graphit-monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst, mit Fourier-Techniken erweitert und mit SHELX (G. M. Sheldrick, SHELX-97 Universität Göttingen, **1997**) verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen in die Strukturfaktorberechnungen einbezogen. CCDC 602961 (**3**) und CCDC 602990 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. Kristalldaten für **3**:  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{BMn}_2\text{O}_4$ ,  $M_r = 420.02$ , dunkelrote Polyeder,  $0.5 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.5604(9)$ ,  $b = 13.3225(10)$ ,  $c = 15.7316(17) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.861(13)^\circ$ ,  $V = 1784.7(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.563 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.433 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 856$ ,  $T = 173(2) \text{ K}$ ,  $R_{\text{alle Daten}}: R_1 = 0.0267$ ,  $wR_2 = 0.0641$ ,  $2.60^\circ < \theta < 28.01^\circ$ , 20339/4062 Reflexe detektiert/unabhängig,  $[R_{\text{int}} = 0.0340]$ , 229 Parameter. Kristalldaten für **4**:  $\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{BMnO}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ ,  $M_r = 1031.63$ , rote Prismen,  $0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.7449(9)$ ,  $b = 21.7062(16)$ ,  $c = 33.376(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 72.686(9)$ ,  $\beta = 82.471(10)$ ,  $\gamma = 77.668(9)^\circ$ ,  $V = 7241.2(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.419 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.097 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 3228$ ,  $T = 173(2) \text{ K}$ ,  $R_{F > 2\sigma(F)}: R_1 = 0.0535$ ,  $wR_2 = 0.1218$ ,  $2.48^\circ < \theta < 26.55^\circ$ , 58283/27614 Reflexe detektiert/unabhängig,  $[R_{\text{int}} = 0.0741]$ , 1536 Parameter. Drei Moleküle, die sich lediglich durch Rotation der  $\text{PCy}_3$ -Gruppen unterscheiden, wurden im unabhängigen Teil der Zelle gefunden; alle Abstände und Winkel im Text beziehen sich auf dasselbe Molekül.
- [15] R. Littger, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1571–1579.
- [16] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1359–1361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1415–1417.
- [17] A. G. Ginzburg, L. A. Fedorov, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 77–84.
- [18] Der entsprechende Chlorborylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{(OC)}_2\text{Mn}=\text{B}-\text{Cl}]$  wird als Zwischenstufe bei der photochemisch induzierten Bildung des Clusters  $[\text{B}_2\text{Cl}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  angenommen.<sup>[16]</sup>
- [19] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1217–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194.
- [20] J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 400–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 424–426.
- [21] R. Okamura, K. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772–4774.
- [22] Pd- und Pt-Komplexe sind oft mit 16 Elektronen stabil, und entsprechende Fragmente tragen zwei zusätzliche Elektronen zu den bindenden Cluster-MOs bei; siehe z. B. C. E. Housecroft, *Boranes and Metallaboranes*, 2. Aufl., Ellis Horwood, New York, **1994**, S. 120.
- [23] Die Berechnungen der elektronischen Strukturen wurden mit Gaussian 03 Rev. B.04 (M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**) durchgeführt. Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) wurde mit dem Programmpaket TopMoD (S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, TopMoD, Université Pierre et Marie Curie, **1997**) berechnet. Die Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse wurde mit NBO 5.0G (E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Institute, University of Wisconsin, Madison, **2001**) durchgeführt. Siehe Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten.