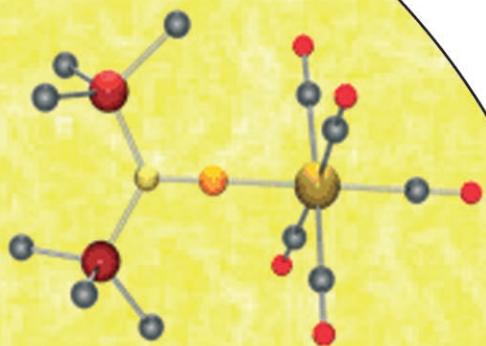
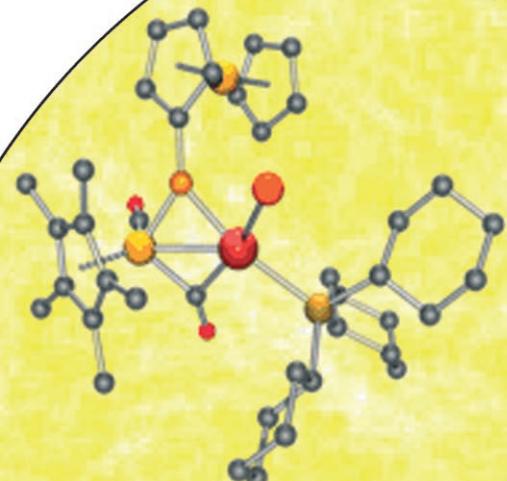


Übergangsmetallkomplexe des Bors – Neue Erkenntnisse und neuartige Koordinationstypen

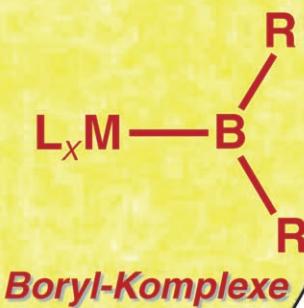
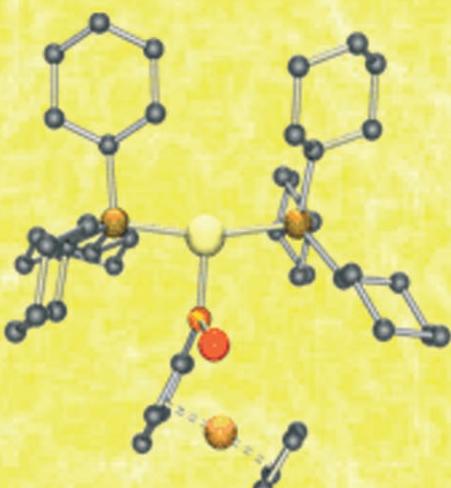
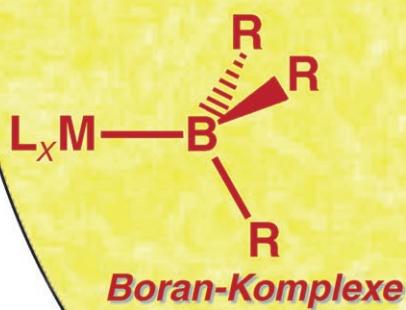
Holger Braunschweig,* Carsten Kollann und Daniela Rais

Stichwörter:

Bor · Borane · Borylenkomplexe · Borylkomplexe · Koordinationschemie



Übergangsmetall-Bor-Bindungen



Seit der Veröffentlichung des letzten Aufsatzes im Jahre 1998 haben Übergangsmetallkomplexe des Bors anhaltendes Interesse ausgelöst. Borylkomplexe, die zahlenmäßig größte Klasse, wurden weiterhin intensiv erforscht, besonders in Hinblick auf die metallkatalysierte Funktionalisierung von organischen Substraten. Zusätzlich konnten neue Verbindungsarten wie Boran- und terminale Borylenkomplexe charakterisiert werden. Diese Studien erweiterten den Umfang der bekannten Koordinationstypen für borhaltige Liganden beträchtlich. Durch strukturanalytische und theoretische Untersuchungen konnten grundlegende elektronische Eigenschaften der Übergangsmetall-Bor-Bindung aufgeklärt werden, sodass sich Anwendungsmöglichkeiten für diese Komplexe abzeichnen. Hier werden die besten Methoden zur Bildung von Übergangsmetall-Bor-Bindungen vorgestellt, die zu neuen, faszinierenden Verbindungen geführt haben.

1. Einleitung

1990 berichteten die Arbeitsgruppen von Baker und Marder^[1] sowie Merola^[2] über verschiedene vollständig charakterisierte Iridiumkomplexe mit einem metallgebundenen BR_2 -Liganden und lieferten somit den ersten Strukturaufschluss für eine Übergangsmetallborylverbindung. Diese Veröffentlichungen bereiteten den Weg für intensive, bis heute andauernde Untersuchungen zu Übergangsmetallkomplexen des Bors, die weltweit immer mehr Forscher beschäftigen. Für das große Interesse, das diese Klasse metallorganischer Verbindungen in den vergangenen 15 Jahren ausgelöst hat, gibt es vielfältige Gründe: Übergangsmetallkomplexe des Bors zeichnen sich durch elektronenpräzise Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen aus. Diese klassische Bindungssituation ist für die Übergangsmetallkomplexe verwandter Hauptgruppenelemente, wie Kohlenstoff^[3] und Silicium^[4] oder die schwereren Elemente der Gruppe 13^[5] schon lange etabliert. Im Fall des Bors gelang der Nachweis entsprechender Verbindungen erst relativ spät, da die Bindung an Übergangsmetallatome wesentlich öfter zu Elektronenmangelverbindungen (mit nichtklassischen Bindungen) führt, wie sie in Metallboranen^[6] und Übergangsmetallboriden^[7] vorliegen.

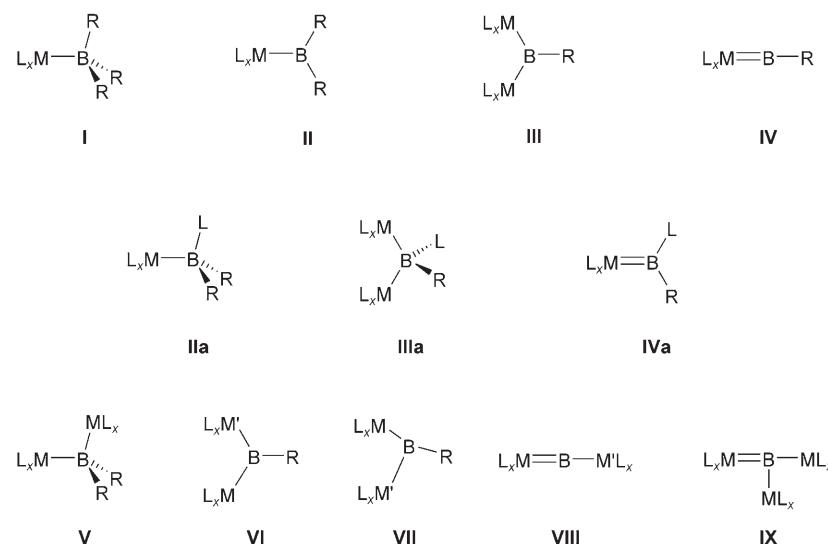
Weiterhin kommt Borylkomplexen eine Schlüsselfunktion bei der metallkatalysierten Borylierung von ungesättigten organischen Verbindungen^[8] und von C-H-Bindungen zu,^[9] weshalb sie in der organischen Synthese zunehmend an Bedeutung gewinnen. Zusätzlich zu dieser Anwendung, die auf der Abspaltbarkeit der Borylgruppe beruht, dienen Organoborane neuerdings als Bausteine in π -konjugierten borhaltigen Materialien mit potenzieller Bedeutung für die Optoelektronik oder als Sensormaterialien.^[10,11] Zudem stabilisiert die Koordination an Übergangsmetallfragmenten labile und auf anderem Weg nicht zugängliche Borspezies, was die genaue Un-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5381
2. Borankomplexe	5382
3. Borylkomplexe	5384
4. Borylenkomplexe	5392
5. Zusammenfassung und Ausblick	5398

tersuchung ihrer Eigenschaften und Reaktivität ermöglicht. Die Übergangsmetallborylenkomplexe genießen hier wegen ihrer Verwandtschaft zu wichtigen metallorganischen Verbindungen wie den Carbonyl- oder Carbenkomplexen besondere Aufmerksamkeit.^[12]

Ende der 90er Jahre stellten wir eine Einteilung der Übergangsmetallkomplexe des Bors vor, die auf der Koordinationszahl des Boratoms und der Zahl der Metall-Bor-Bindungen beruht. Dabei wurde zwischen Boran- (**I**), Boryl- (**II**), verbrückten (**III**) sowie terminalen Borylenkomplexen (**IV**)^[13] unterschieden (Schema 1). Zu dieser Zeit waren zunächst nur die Verbindungen **II** und **III** experimentell nachgewiesen worden, wobei vom Typ **III** auch nur vereinzelte Beispiele dokumentiert waren. In den letzten Jahren wurden



Schema 1. Koordinationsmodi in Übergangsmetallkomplexen des Bors.

[*] Prof. H. Braunschweig, Dr. C. Kollann, Dr. D. Rais
Institut für Anorganische Chemie
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg
Fax: (+49) 931-888-4623
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

nicht nur die Anwendungsmöglichkeiten von Borylkomplexen in der organischen Synthese erweitert, sondern es wurden auch neue Koordinationstypen borzentrierter Liganden entdeckt. So wurden verschiedenen Boran- (**I**) und terminale Borylenkomplexe (**IV**) beschrieben, und es konnten, abhängig von der Lewis-Acidität des Borzentrums, Lewis-Basen-Addukte von Borylkomplexen (**IIa**) sowie Komplexe mit verbrückenden (**IIIa**) und terminalen (**IVa**) Borylenliganden bestätigt werden. Weiterhin wurden ungewöhnliche Koordinationstypen für borhaltige Liganden in verbrückten Borylkomplexen (**V**), in Heterozweikern- (**VI**) und halbverbrückten (**VII**) Borylenkomplexen bestätigt, und es wurden Verbindungen beschrieben, in denen ein „nacktes“ Boratom (ohne Hauptgruppenelement-Substituenten) an zwei (**VIII**) oder drei Übergangsmetallatome (**IX**) koordiniert ist.

Hier beschäftigen wir uns vor allem mit diesen jüngsten Entwicklungen, geben eine zusammenfassende Darstellung neuer Synthesestrategien für Übergangsmetallkomplexe des Bors und stellen Verbindungen mit borhaltigen Liganden in neuartigen Koordinationstypen vor. Umfassende Übersichten zu Boryl-^[13,14a,b,d,g] und Borylenkomplexen^[13,14c-h] sind bereits vorhanden.

2. Borankomplexe

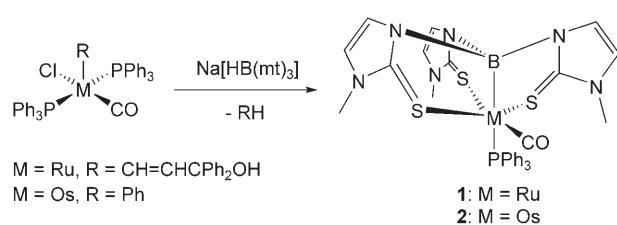
Borankomplexe (**I** in Schema 1) lassen sich als Lewis-Säure-Base-Addukte von sauren Boranen BR_3 und basischen Übergangsmetallkomplexen beschreiben, in denen das Boratom vierfach koordiniert ist. Bereits in den 60er Jahren wurde über erste dative Metall-Bor-Bindungen berichtet,^[15] ihre Existenz wurde aber 30 Jahre später infrage gestellt.^[16]

2.1. Metallaboratane

Die Untersuchung der Koordinationschemie von Poly(azolyl)boratliganden führte mit den Metallaboratanderivaten $[\text{M}(\text{B}(\text{mt})_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (**1**: $\text{M} = \text{Ru}$, **2**: $\text{M} = \text{Os}$; mt = 2-Sulfanyl-1-methylimidazol) zu den ersten strukturanalytisch bestätigten Borankomplexen. Diese Verbindungen wurden in hohen Ausbeuten durch die Reaktion von $[\text{M}(\text{R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ru}$, $\text{R} = \text{CH}=\text{CHCPh}_2\text{OH}$; $\text{M} = \text{Os}$, $\text{R} = \text{Ph}$) mit $\text{Na}[\text{HB}(\text{mt})_3]$ erhalten (Schema 2).^[17a,b]



Holger Braunschweig, 1961 in Aachen geboren, promovierte und habilitierte unter Anleitung von Prof. P. Paetzold an der RWTH Aachen und wechselte dann als Postdoktorand in die Arbeitsgruppe von M. F. Lappert, FRS, an die University of Sussex, Brighton. Nach zwei Jahren als Senior Lecturer und Reader am Imperial College, London, wurde er 2002 auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität in Würzburg berufen. Seine Forschungsschwerpunkte sind die metallorganische Synthese und Katalyse mit Borverbindungen, insbesondere Borametallocenophane und Übergangsmetallkomplexe des Bors.



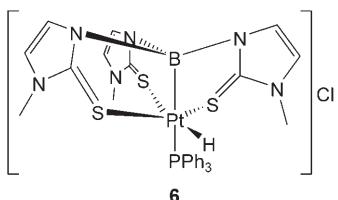
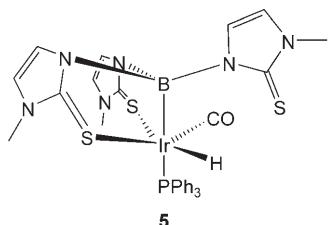
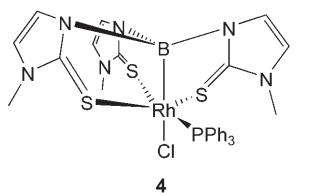
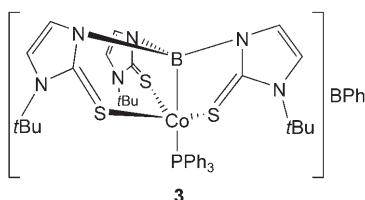
Schema 2. Synthese nullwertiger Metallaboratane.

Die ^{11}B -NMR-Signale beider Verbindungen liegen im für vierfach koordiniertes Bor erwarteten Bereich (**1**: $\delta = 17$ ppm; **2**: $\delta = 12$ ppm). Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigten eine tetraedrische Anordnung am Boratom und eine verzerrt-oktaedrische Koordination am Übergangsmetallatom. Der Ruthenium-Bor-Abstand in **1** ($2.161(5)$ Å)^[17a] ist demjenigen des Rutheniumdiboran(4)yl-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2\text{B}(\text{NMe}_2)\text{BBr}(\text{NMe}_2)]$ ($2.173(3)$ Å) ähnlich,^[18] der Osmium-Bor-Abstand in **2** ($2.171(8)$ Å)^[17b] dagegen ist fast so groß wie derjenige im Osmiumborylkomplex $[\text{Os}(\text{BO}_2\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($2.179(7)$ Å), in dem sich die Borylgruppe in *trans*-Stellung zum Carbonylliganden befindet.^[17c]

Die Bildung von Metallaboratranen ist nicht auf Komplexe mit formal nullwertigem Übergangsmetallzentrum beschränkt. Vergleichbare Synthesewege wie in Schema 2 wurden bereits für Cobalt(I)- (**3**),^[19a] Rhodium(I)- (**4**),^[19c] Iridium(I)- (**5**),^[19d] und Platin(II)-Komplexe (**6**)^[19b] beschrieben (Schema 3). Die Metallaboratranstruktur mit dатiver Übergangsmetall-Bor-Bindung scheint bei Metallzentren mit einer d^8 - oder d^{10} -Elektronenkonfiguration ein wiederkehrendes Motiv zu sein, wobei die Stärke der Wechselwirkung auch von geometrischen Faktoren sowie der σ -Basizität des Metallzentrums abhängt. Im Iridaboratran **5**,^[19d] das durch die Umsetzung von Vaska-Komplex mit $\text{Na}[\text{HB}(\text{mt})_3]$ entsteht, weist der Tris(methimazolyl)boran-Ligand $\text{B}(\text{mt})_3$ eine ungewöhnliche Koordination auf: Die Ir-B-Bindung wird von nur zwei Methimazolyl-Einheiten unterstützt, während der dritte Schwefeldonor frei bleibt. Dieser Komplex belegt die inhärente Stabilität der dатiven Metall-Bor-Bindung, die sogar ohne den geometrischen Zwang einer Tricyclo[3.3.0.0]Käfigstruktur auftritt.



Daniela Rais, 1973 in Cagliari, Italien, geboren, studierte Chemie an der Universität Sassari, Italien. Sie promovierte am Imperial College, London, unter der Anleitung von Prof. D. M. P. Mingos, FRS, und Dr. R. Vilar und wechselte anschließend als Postdoktorandin an die University of California, Berkeley, in die Arbeitsgruppe von Prof. R. G. Bergman. Seit 2003 arbeitet sie als Alexander von Humboldt-Stipendiatin in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Braunschweig an Übergangsmetallborylkomplexen und -borylenkomplexen.

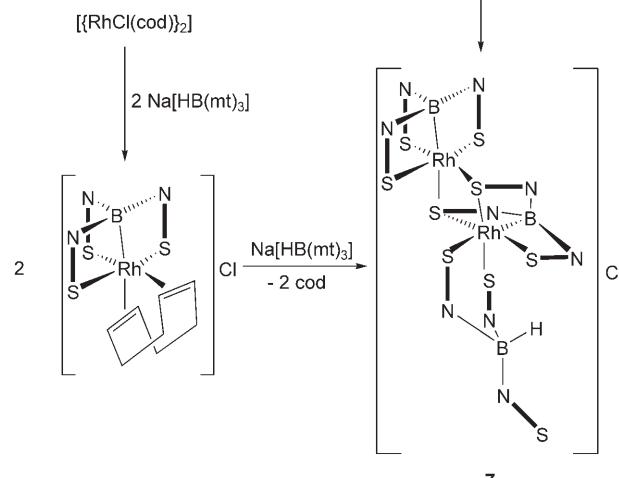


Schema 3. Beispiele für Metallaboratrane mit Metallzentren in positiven Oxidationsstufen.

Erst vor kurzem wurde über die Zweikernverbindung $[\text{Rh}_2\{\text{B}(\text{mt})_3\}_2\{\kappa^2\text{-S,S'-HB}(\text{mt})_3\}]\text{Cl}$ (**7**) berichtet.^[19e] Die Rhodiumzentren sind hier ausschließlich von Poly(methimazolyl)boran-Liganden umgeben und über zwei Schwefelatome eines $\{\text{B}(\text{mt})_3\}$ -Liganden verbrückt. Verbindung **7** entstand, als eine CDCl_3 -Lösung des Einkernkomplexes **4** mehrere Tage der Luft ausgesetzt wurde. Nachfolgend wurde eine systematische Synthese für **7** durch stufenweise Umsetzung von $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) mit $\text{Na}[\text{HB}(\text{mt})_3]$ entwickelt (Schema 4).



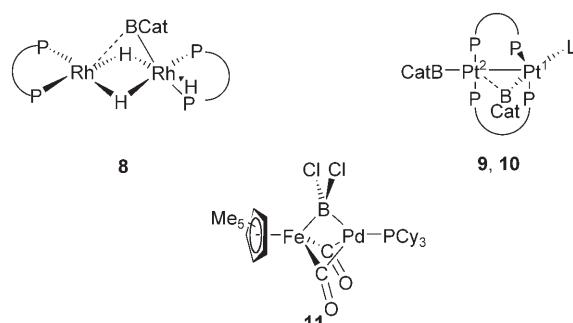
Carsten Kollann, 1968 in Marl geboren, promovierte 1999 unter Anleitung von Prof. P. Paetzold an der RWTH Aachen. Nach einem Postdoktorat bei Prof. Dr. J. Caro am Institut für Angewandte Chemie, Berlin-Adlershof, (2000–2001) wechselte er in die Arbeitsgruppe von Prof. M. Döring am Forschungszentrum Karlsruhe (2001–2003). Seit August 2003 ist er an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg Akademischer Rat in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Braunschweig.



Schema 4. Synthese des zweikernigen Metallaboratrans **7**.

2.2. Ein Sonderfall der Borankomplexe: verbrückte Borylverbindungen

Die große Menge an Strukturdaten zu Übergangsmetallborylkomplexen weist auf die bevorzugte terminale oder nahezu terminale Koordination des Borylliganden BR_2 hin (siehe Abschnitt 3).^[13,14a] Tatsächlich sind bis heute nur vier Komplexe mit einem verbrückenden Borylliganden bekannt (Schema 5). Die verbrückende Koordination beruht



Schema 5. Komplexe mit verbrückenden Borylliganden.

bei diesen Komplexen auf dativen Wechselwirkungen zwischen einem Übergangsmetallatom und einem bereits an ein anderes Übergangsmetallzentrum gebundenen Borylliganden nach dem Muster $\text{L}_1\text{M} \rightarrow \text{BR}_2(\text{ML}_1)$. Aufgrund dieser dativen Wechselwirkung können die im folgenden beschriebenen Verbindungen als Sonderfälle der Borankomplexe betrachtet werden.

Das Dimer $[(\mu\text{-BCat})(\mu\text{-H})_2\{\text{Rh}(\text{dippe})\}\{\text{Rh}(\text{dippe})(\text{H})\}]$ (**8**; Cat = 1,2-Dioxophenyl, dippe = 1,2-Bis(diisopropyl-

phosphanyl)ethan) mit Rhodiumzentren in unterschiedlichen Oxidationsstufen wird durch die Umsetzung von $[\{\text{Rh}(\mu\text{-H})\text{-dippe}\}]_2$ mit zwei Äquivalenten HBCat^[20] hergestellt. Die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung zeigt ein Rhodium(I)-Zentrum, das quadratisch-planar von einem dippe-Liganden und zwei verbrückenden Hydridliganden umgeben ist, und ein oktaedrisch koordiniertes Rhodium(III)-Zentrum, an das zwei verbrückende und ein terminales Hydrid, ein chelatisierendes dippe-Phosphan sowie ein σ -gebundener BCat-Ligand koordiniert sind. Zusätzlich führt eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Boratom und der apicalen Position am Rhodium(I)-Zentrum zu einer langen Rh^I-B-Bindung (2.444(9) Å; vgl. Rh^{III}-B: 2.057(8) Å).

Die Reaktion von *cis*-[Pt(BCat)₂(PPh₃)₂] mit 1.1 Äquivalenten 1,1-Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) führt zu einer Verbindung, die auf der Grundlage der spektroskopischen Daten als *cis*-[Pt(BCat)₂(dppm)] oder aber als *cis,cis*-[Pt₂(μ -dppm)₂(BCat)₄]^[21] beschrieben werden kann. Kristallisierungsversuche führten zur Isolierung geringer Mengen der Platindimere [Pt₂(PPh₃)₂(μ -dppm)₂(BCat)(μ -BCat)] (**9**) und [Pt₂(κ^1 -dppm)₂(μ -dppm)₂(BCat)(μ -BCat)] (**10**, Schema 5). Die durch Röntgenbeugung ermittelten Molekülstrukturen zeigen für **9** und **10** eine ähnliche Verknüpfung der Atome sowie die Gegenwart einer unsymmetrisch verbrückenden BCat-Gruppe zwischen den Platinzentren (**9**: Pt^I-B 2.12(2), Pt²-B 2.49(2) Å und **10**: Pt^I-B 2.14(2), Pt²-B 2.51(2) Å).

Die Bindungsverhältnisse in den M-(μ -B)-M-Systemen wurden durch DFT-Rechnungen analysiert,^[20] denen zufolge die Rh^I(μ -B)-Wechselwirkung in **8** durch Abgabe von σ -Elektronendichte aus dem besetzten d_{z²}-Orbital des Rhodium(I)-Zentrums in das leere p-Orbital des halbverbrückenden borhaltigen Liganden zustandekommt. Bei den beiden Platindimeren **9** und **10** überträgt das d_{xz}-Orbital von Pt² σ -Elektronendichte in das leere p-Orbital des Boratoms. Welches d-Orbital jeweils an der dativen M-B-Wechselwirkung beteiligt ist, hängt vom M-M-Abstand der Verbindung ab. Bei dem kleinen Rh-Rh-Abstand ist das d_{z²}-Orbital, bei langen Pt-Pt-Bindungen das d_{xz}-Orbital bevorzugt.

Erst seit kurzem ist der Monoboryl-Zweikernkomplex $[(\mu\text{-BCl}_2)(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}]\{\text{Pd}(\text{PCy}_3)\}$ (**11**, Schema 5) mit einem symmetrisch verbrückenden BR₂-Liganden bekannt.^[22] Die Umsetzung von Dichlorborylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$ (**25**, Abschnitt 3.1) mit [Pd(PCy₃)₂] führt unter Freisetzung von Tricyclohexylphosphan zu **11**. Dieser verbrückte Dichlorborylkomplex weist eine stark abgeschirmte ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta = 72$ ppm auf, die im Vergleich zum Signal für **25** ($\delta = 95$ ppm) nur leicht hochfeldverschoben ist. Für vierfach koordiniertes Bor ist eine solche Resonanz bei tiefem Feld sehr ungewöhnlich, wenn man sie mit dem Signal für das 4-Methylpyridin-Addukt **71** des Dichlorborylkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$ (**24**) vergleicht ($\delta = 19$ ppm, Abschnitt 3.3).^[31]

Im festen Zustand ist das Borzentrum verzerrt-tetraedrisch umgeben; die Fe-B- (**11a**: 2.095(4) Å und **11b**: 2.078(4) Å – in der Elementarzelle sind zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vorhanden) und die Pd-B-Abstände sind jeweils klein (**11a**: 2.062(4) Å und **11b**: 2.090(4) Å). Die hervorgehobenen Strukturparameter sind im Einklang mit einer nahezu symmetrischen Brückenstel-

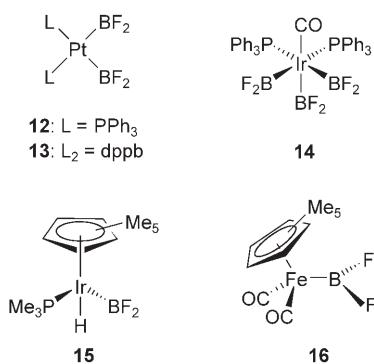
lung des Borylliganden in **11**. Der Unterschied zwischen diesem Komplex und den halbverbrückten Catecholboryl-Verbindungen^[20,21] liegt wahrscheinlich in der höheren Lewis-Acidität der Dichlorboryl- gegenüber der Catecholboryl-Gruppe begründet. Aus den Bindungsverhältnissen in verwandten Carbonylsystemen^[23] und den erwähnten Platin- und Rhodiumkomplexen^[20] sowie anhand von Rechnungen konnte eine qualitative Beschreibung der Bindung in **11** hergeleitet werden. So ist der Komplex formal das Ergebnis einer dativen Bindung vom gesättigten Borylkomplex **25** zum {Pd(PCy₃)₂}-Fragment und einer Rückbindung von diesem sowohl in die gegenphasige Kombination der CO- π^* -Orbitale, als auch in das leere π -Orbital des Bors.

3. Borylkomplexe

Unter den Übergangsmetallkomplexen, die Liganden mit nur einem Boratom enthalten, stellen die Borylverbindungen (**II** in Schema 1) mit mehr als hundert, meist strukturanalytisch charakterisierten^[14] Verbindungen, die zahlenmäßig größte Gruppe. Häufig werden diese Komplexe durch die oxidative Addition von B-H-, B-B- oder B-E-Bindungen (E = Hauptgruppenelement) an Übergangsmetallzentren in niedrigen Oxidationsstufen synthetisiert, und dieser Weg hat zu einer Vielzahl von Mono-, Bis- und Tris(boryl)komplexen geführt. Die Molekülstrukturen von katalytisch interessanten Rhodium(hydrido)borylkomplexen wurden vor kurzem erstmals durch Neutronenbeugungsexperimente genau bestimmt.^[24] Salzeliminierungsreaktionen zwischen anionischen Übergangsmetallkomplexen und Halogenboranen oder Halogenidboranen(4) stellen einen wichtigen alternativen Syntheseweg dar. Wegen der verbreiteten Anwendung von HBCat in metallkatalysierten Hydroborierungen spielt die 1,2-Dioxophenylen- oder Catecholgruppe eine zentrale Rolle für diese Verbindungsklasse. Erst später wurde die Eignung anderer Alkoxo- oder Aminoborane als Ausgangsverbindungen bestätigt, wohingegen Komplexe anderer BR₂-Liganden (R = Alkyl, Aryl, Halogenid) vergleichsweise selten sind.

3.1. Dihalogenborylkomplexe

Bisher sind nur wenige Dihalogenborylkomplexe strukturanalytisch bestätigt worden. Eine Schlüsselstellung bei der Bildung der Platin(difluorboranyl)komplexe **12** und **13** nimmt die oxidative Addition der B-B-Bindung von B₂F₄ an Platin(0)-Zentren ein (Schema 6). Der Mechanismus der Umsetzung von Vaska-Komplex, *trans*-[Ir(Cl)CO(PPh₃)₂], mit B₂F₄ zur Iridiumtris(boryl)verbindung [Ir(CO)(PPh₃)₂(BF₂)₃] (**14**) ist wesentlich komplexer. Die Autoren vermuteten eine oxidative Addition der B-B-Bindung von B₂F₄ mit anschließender Metathese zwischen der B-B-Bindung eines zweiten B₂F₄-Moleküls und der Ir-Cl-Bindung des entstehenden Bis(boryl)komplexes (oder diese Reaktionen in umgekehrter Reihenfolge).^[26] Nur ein einziger Difluorboranylkomplex konnte durch eine Salzeliminierung synthetisiert werden: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})(\text{BF}_2)]$ (**15**) resultierte aus

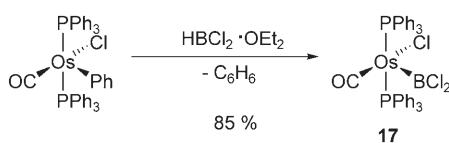


Schema 6. Mono-, Bis- und Tris(difluorboryl)komplexe. dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan.

der Umsetzung von $\text{Li}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)\text{H}]$ mit $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$.^[27] Erst vor kurzem wurde unerwartet der Eisenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BF}_2)]$ (**16**) als eines der Produkte der Reaktion zwischen dem Mesityloxy(chlor)borylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Cl})\text{OMes}\}]$ und $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) isoliert. Der Mechanismus dieser Reaktion ist allerdings noch unklar (Abschnitt 4.1.1.2).^[28]

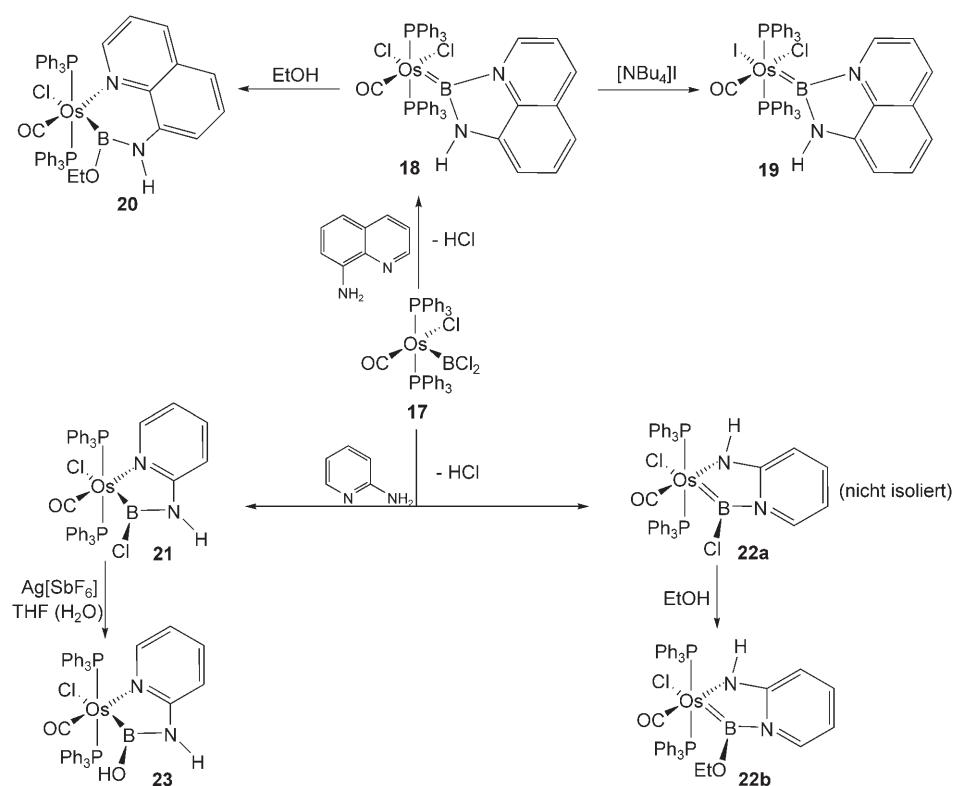
Aufgrund der großen thermodynamischen Stabilität der B-F-Bindung und der geringen Neigung zum Austausch des Fluoridions gegen andere Liganden sind bisher keine Substitutionen am Boratom von Fluorborylkomplexen beobachtet worden. Dagegen ist der Osmiumdichlorborylkomplex $[\text{Os}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\{\text{BCl}_2\}]$ (**17**) eine geeignete Ausgangsverbindung für eine Reihe von Derivaten, die durch Substitution des borgebundenen Chlorids entstehen. Der Komplex **17** wird in guten Ausbeuten durch die Umsetzung von $[\text{Os}(\text{Ph})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{HBCl}_2\cdot\text{OEt}_2$ erhalten (Schema 7).^[29a]

Obwohl die Struktur von **17** im festen Zustand noch nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde, konnte die Konstitution von **17** auf der Grundlage der spektroskopischen Daten und der Produkte der Umsetzungen mit 8-Aminochinolin^[29a] und 2-Aminopyridin^[29b] abgeleitet werden (Schema 8).



Schema 7. Synthese des Dichlorborylkomplexes **17**.

Die Reaktion von **17** mit 8-Aminochinolin führte zur Isolierung des ersten basenstabilisierten Borylenkomplexes **18**. Die Umsetzung der kaum löslichen Verbindung **18** mit Tetrabutylammoniumiodid ergab durch den selektiven Austausch des Chloroliganden in *trans*-Stellung zum Boratom den entsprechenden Osmiumiodokomplex. Dies ist gleichzeitig auch ein Nachweis für den starken *trans*-Einfluss des Borylenliganden. Durch die bessere Löslichkeit von **19** wurde eine vollständige Charakterisierung der Verbindung in Lösung und im festen Zustand möglich. Die Os-B-Bindung (2.055(8) Å) ist kürzer als in gewöhnlichen sechsfach koordinierten Osmiumborylkomplexen, aber länger als eine Os-B-Doppelbindung, die für ein zweifach koordiniertes Boratom zu erwarten wäre. Diese Bindungsverlängerung wird mit der Koordination zu dem Chinolin-Stickstoffdonor begründet,



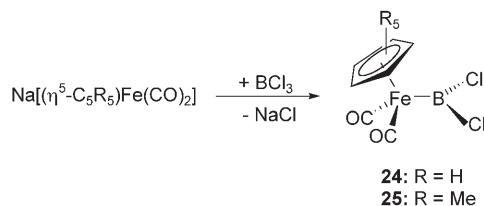
Schema 8. Reaktionen von $[\text{Os}(\text{BCl}_2)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**17**).

die Resonanzstrukturen mit Os-B-Einfachbindungen ermöglicht. Ähnliche Argumente wurden herangezogen, um die beobachteten Bindungsverlängerungen in basenstabilisierten Silylenkomplexen zu erklären, deren M-Si-Abstände eher einer Einfachbindung als einer Doppelbindung entsprechen.^[4] Das ^{11}B -NMR-Signal für den Komplex **19** bei $\delta = 52$ ppm ist im Vergleich zu terminalen Borylenkomplexen ohne Donor hochfeldverschoben.^[14]

Trotz der Koordination an zwei Stickstoffatome behält das Borzentrum in **18** seinen in theoretischen Studien für terminale Boylenkomplexe vorhergesagten elektrophilen Charakter.^[12] Durch die Umsetzung mit Ethanol entsteht das Ethoxyborylderivat **20**, bei dem der Stickstoffdonor des

Chinolins in *trans*-Position zum Carbonylliganden an das Osmiumzentrum koordiniert. Die Umsetzung von **17** mit 2-Aminopyridin führt zu einem Gemisch der Produkte **21** und **22a**. Wird diese Mischung mit Ethanol aufbereitet, so lässt sich der unlösliche Amino(chlor)boryl-Komplex **21** von dem löslichen basenstabilisierten Ethoxyborylenderivat **22b** abtrennen. Der Borylkomplex **21** ist dabei auffallend widerstandsfähig gegen nucleophile Angriffe und reagiert auch nicht in siedendem Ethanol. Allerdings konnte **21** mit $\text{Ag}^{+}[\text{SbF}_6]^{-}$ in wasserhaltigem THF in den Hydroxyborylkomplex **23** umgewandelt werden, der isoliert und kristallographisch charakterisiert wurde.^[29b] Ein direkter Vergleich der Strukturdaten des basenstabilisierten Ethoxyborylenkomplexes **22b** mit dem Hydroxyborylkomplex **23** ist hier sehr lehrreich, da die Verbindungen am Bor- und Osmiumatom den gleichen Satz von Donoratomen aufweisen (**22b**: Os-B 2.066(5) Å, Os-B-O 140.2(4)°; **23**: Os-B 2.085(3) Å, Os-B-O 136.5(2)°). Die erstaunlich geringen Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln deuten darauf hin, dass die Unterscheidung zwischen einem Boryl- und einem basenstabilisierten Borylenkomplex eher formal ist. Der Dichlorborylkomplex **17** reagiert mit anderen protischen Nucleophilen wie Wasser, Alkoholen und Aminen unter Bildung der Dihydroxo-, Di-alkoxo- bzw. Diaminoderivate.^[29c]

Die Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$ ($\text{R} = \text{H}$, **24**; $\text{R} = \text{Me}$, **25**) konnten durch die in Schema 9 beschriebene Salz-eliminierungsreaktion hergestellt werden.^[30a,31] **24** ist bislang der einzige strukturanalytisch charakterisierte Dichlorboryl-



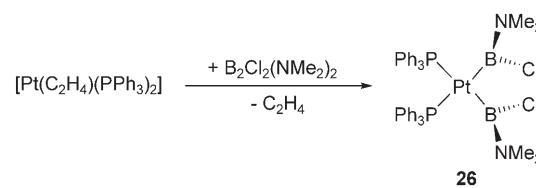
Schema 9. Synthese der Borylkomplexe **24** und **25**.

komplex.^[31] Der Eisen-Bor-Abstand (1.942(3) Å) ist vergleichbar mit demjenigen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCat})]$ (1.959(6) Å) und einer der kleinsten, die jemals für einen Halbsandwichkomplex des Eisens gemessen wurden.^[32] Bei der zuletzt genannten Verbindung wurde die extrem kurze Bindung hauptsächlich auf die Fe-B-π-Rückbindung zurückgeführt, die aus der nahezu coplanaren Anordnung der Ebenen C_5H_5 (Ringmittelpunkt)-Fe-B und O-B-O folgt (Schnittwinkel: 7.9°). Diese Anordnung ermöglicht eine π-Überlappung des HOMO des Übergangsmetallkomplexfragments mit dem freien p-Orbital des Boratoms. Obwohl aufgrund der relativen Ausrichtung von Komplexfragment und Borylligand in **24** eine analoge Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann (Schnittwinkel: 77.7°), ist auch hier eine π-Überlappung möglich, jedoch mit dem HOMO-2. Eine vor kurzem veröffentlichte DFT-Studie an der Modellverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BO}_2\text{C}_2\text{H}_2)]$ ^[30b] weist darauf hin, dass bei beiden Anordnungen der π-Beitrag ähnlich ist, sodass zwischen den beiden Konformeren nur ein geringer Energieunterschied besteht (0.025 kcal mol⁻¹).

3.2. *Unsymmetrische Halogenborylkomplexe*

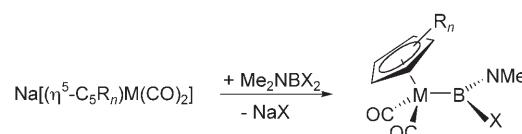
3.2.1. *Amino(halogen)borylkomplexe*

Salzeliminierungsreaktionen sind die bevorzugte Synthesemethode für diese Gruppe von Borylkomplexen. Zu den wenigen Ausnahmen zählen der bereits erwähnte Osmiumkomplex **21** (Abschnitt 3.1) und der Bis(boryl)komplex *cis*- $[\text{Pt}(\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**26**), der durch oxidative Addition der B-B-Bindung von Bis(dimethylamino)dichloridboran(4) an $[\text{Pt}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ unter Freisetzung eines Ethylenmoleküls erhalten wird (Schema 10).



Schema 10. Synthese des Bis(boryl)komplexes **26**.

Die Umsetzung von anionischen Cyclopentadienyleisen- oder Rutheniumvorstufen mit Dimethylamino(dihalogen)boranen geht mit der selektiven Substitution nur eines Halogenidliganden unter Bildung der Amino(halogen)borylkomplexe **27–32** einher (Schema 11).^[33a,b]

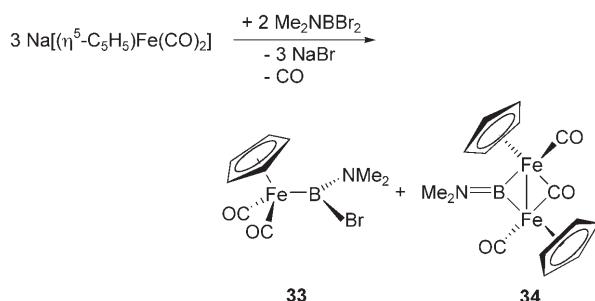


- 27: M = Fe, X = Cl, R_n = H₅
- 28: M = Fe, X = Cl, R_n = H₄Me
- 29: M = Fe, X = Cl, R_n = Me₅
- 30: M = Fe, X = Br, R_n = Me₅
- 31: M = Ru, X = Cl, R_n = H₅
- 32: M = Ru, X = Br, R_n = H₅

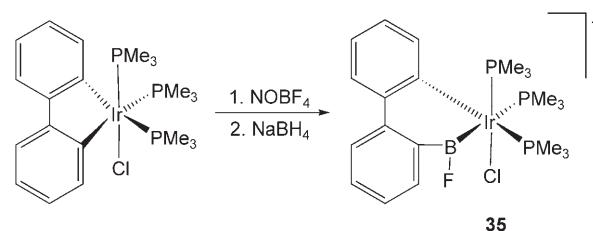
Schema 11. Synthese von Amino(halogen)borylkomplexen.

Die Molekülstruktur von **29** konnte röntgendiffraktometrisch bestimmt werden.^[33a] Die niedrigen ν -Werte für die Carbonylstreckschwingungen (1988, 1928 cm⁻¹) und der große Fe-B-Abstand (2.027(5) Å) weisen auf eine schwache π-Wechselwirkung zwischen Eisen und Bor hin. Das starke Nucleophil $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ reagierte mit Me_2NBBR_2 zu einem 1:1-Gemisch aus dem Borylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Br})\text{NMe}_2\}]$ (**33**) und dem verbrückten Borylenkomplex $[(\mu\text{-BNMe}_2)(\mu\text{-CO})((\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2)]$ (**34**), Schema 12.^[33b]

Durch die Abgabe von π-Elektronen der Dimethylamino-Gruppe an das Borzentrum werden bei den Verbindungen **27–32** nucleophile Substitutionen am Bor verhindert.^[33c]



Schema 12. Reaktion von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit Me_2NBBR_2 .



Schema 13. Synthese der paramagnetischen Iridium(IV)-Borylverbindung 35.

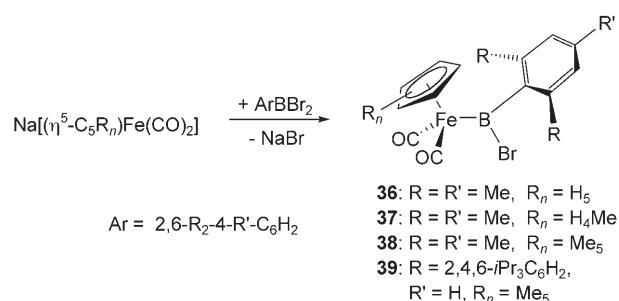
3.2.2. Aryl(halogen)borylkomplexe

1993 wurden Aryl(halogen)borylkomplexe zum ersten Mal in der Literatur erwähnt. Durch die Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}(\text{C}_{12}\text{H}_8)]$ mit NOBF_4 konnte unter formaler Einschiebung von „BF“ in eine Ir-C-Bindung die paramagnetische kationische Iridium(IV)-Borylverbindung $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BF})][\text{BPh}_4]$ (35) synthetisiert werden (Schema 13).^[34]

Einen allgemeineren Zugang zu dieser Verbindungsklasse bieten Salzeliminierungsreaktionen, wie am Beispiel der Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_n)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}(\text{Br})\text{Mes}]$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) durch die Umsetzung äquimolarer Mengen von MesBBr_2 und $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_n)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ($\text{R}_n = \text{H}_5, \text{H}_4\text{Me}, \text{Me}_5$) gezeigt wurde (Schema 14).^[35b] Eine ähnliche Umsetzung von PhBCl_2 mit dem sperrigen Nucleophil $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ^[35c] lieferte den Phenyl(chlor)boryleisenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}(\text{Cl})\text{Ph}]$ (40).

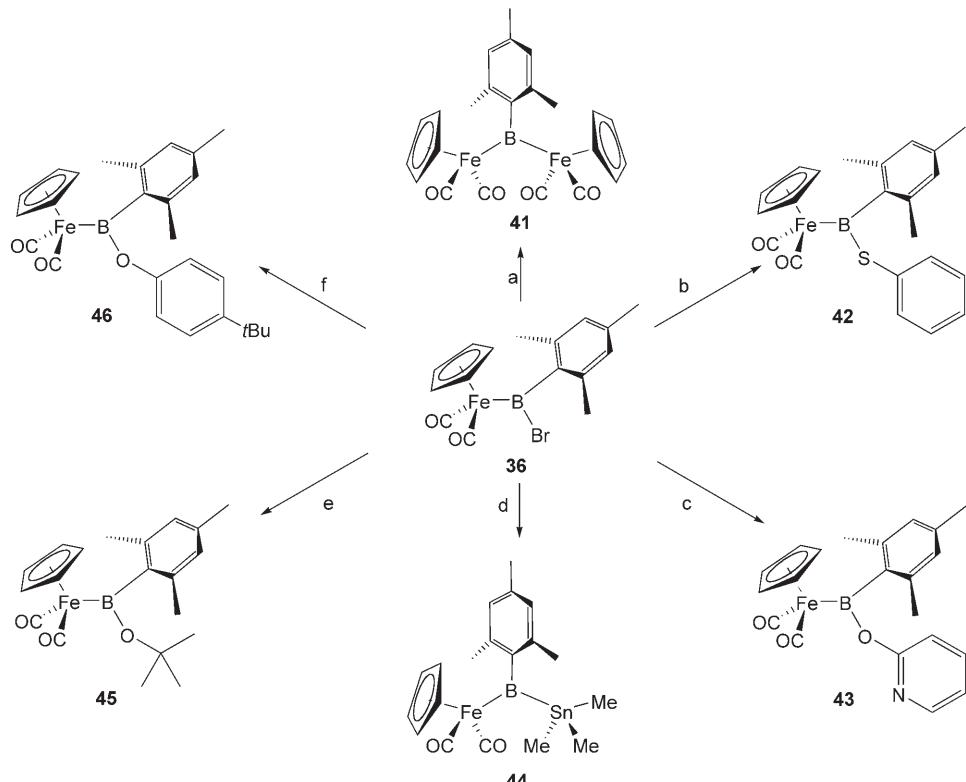
Es konnte gezeigt werden, dass alle Mesyl(brom)borylkomplexe, mit Ausnahme der sterisch befrachteten Verbindung 39,^[35d] nachfolgende Substitutionen am Bor durchlaufen.^[35] Die Mesylgruppe schirmt das Borzentrum in den Komplexen 36–38 zwar effizient ab, sie bietet aber keine ausreichende elektronische Stabilisierung, sodass das Boratom in 36 stark Lewis-sauer reagiert und nucleophilen Angriffen zugänglich ist. Einige charakteristische Reaktionen sind in Schema 15 gezeigt. Die Verwendung von 36 zur Synthese des verbrückten Borylenkomplexes 41^[35a] und die Rolle der analogen Pentamethylcyclopentadienylverbindung 38 als Vorstufe für terminale Borylenkomplexe werden in den Abschnitten 4.2.1 bzw. 4.1.1.2 diskutiert.

Die Strukturen der Komplexe 36, 41, 45 und 46 konnten durch Röntgendiffraktometrie bestätigt werden. Die Vergrößerung der Fe-B-Abstände in 45 (2.056(2) Å)^[35d] und 46 (2.040(2) Å)^[35b] gegenüber ihrer Vorstufe 36 (1.964(5) Å)^[35b] lässt sich ein-



Schema 14. Synthese der Aryl(brom)borylkomplexe 36–39.

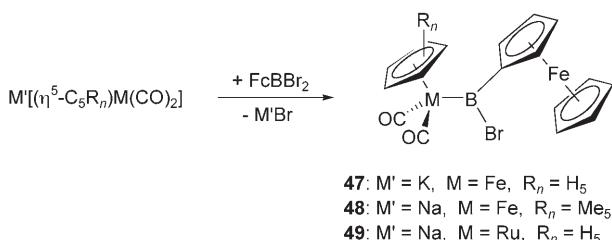
deutig auf den Austausch des schwachen π -Donors Bromid gegen die stärkeren π -Donoren Alkoxo bzw. Aryloxo zurückzuführen. In Übereinstimmung damit werden niedrigere Frequenzen für die Carbonylstreckschwingungen beobachtet



Schema 15. Substitutionsreaktionen des Mesyl(brom)borylkomplexes 36: a) Überschuss an $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$; b) NaSPh ; c) LiOpy-2 ; d) Überschuss an LiSnMe_3 ; e) KOtBu ; f) $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{tBu}-4$.

(45: 1987, 1918 cm^{-1} ; 46: 1997, 1933 cm^{-1}) als für die Vorstufe 36 (2016, 1926 cm^{-1}).

Erst kürzlich wurde über Verbindungen berichtet, die den Ferrocenyl(brom)borylliganden $\text{B}(\text{Br})\text{Fc}$ enthalten. Ausgehend von FcBBr_2 führen Salzeliminierungsreaktionen mit $\text{M}'[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_n)\text{M}(\text{CO})_2]$ (Schema 16) sowie die oxidative Addition^[36b,c] der B-Br-Bindung an $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ zur Bildung der gewünschten Borylverbindungen.^[36a]



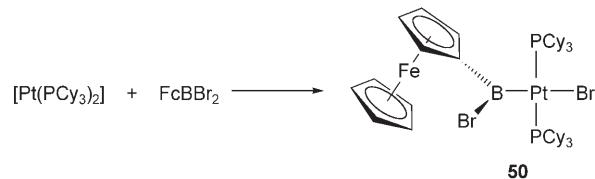
Schema 16. Synthese von Ferrocenyl(brom)borylkomplexen durch Salzeliminierung.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe 47 und 48 sind denen der Mesityl(brom)borylkomplexe 36–38 ähnlich. So weisen die Verbindungen mit $\delta = 99$ bzw. 103 ppm vergleichbare ^{11}B -NMR-Verschiebungen auf wie 36 ($\delta = 111$ ppm). Wie für 36–38 werden in den IR-Spektren die Carbonylstreckschwingungsbanden bei relativ hohen Wellenzahlen beobachtet (47: 2015, 1955 cm^{-1} ; 48: 2021, 1958 cm^{-1}). Die Eisenverbindungen 47 und 48 wurden im festen Zustand durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen charakterisiert. Sie weisen geringfügig längere Eisen-Bor-Abstände auf (47: 1.997(2) Å; 48a: 1.972(3) Å, 48b: 1.985(3) Å, in der asymmetrischen Einheit von 48 liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor) als der entsprechende Mesityl(brom)borylkomplex 36 (1.964(5) Å).

Strukturen und elektronische Eigenschaften der Ferrocenylborane waren Thema zahlreicher Strukturuntersuchungen und Rechnungen.^[37] Eine charakteristische Strureigenschaft der Ferrocenyl(dibrom)borane und der isoelektronischen Ferrocenylmethyliumkationen ist die Abwinkelung der BBr_2 - bzw. der exocyclischen CR_2 -Einheit hin zum Ferrocenyleisenzentrum,^[37a] die durch den Kippwinkel α^* beschrieben wird ($\alpha^* = 180^\circ - \alpha$; α ist der Winkel zwischen dem Mittelpunkt des Cyclopentadienylrings, dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Rings und dem Boratom). Diese Beobachtung wurde mit delokalisierten Orbitalwechselwirkungen erklärt, die das formal leere p-Orbital am Bor, das borgebundene *ipso*-Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylrings, Eisen-d-Orbitale und eine ausgeprägte Wechselwirkung durch den Raum mit dem verbleibenden Cyclopentadienylring einschließen, die durch elektrostatische Wechselwirkungen unterstützt wird.^[37] FcBBr_2 weist Kippwinkel von 17.7° und 18.9° auf (für die kristallographisch unabhängigen Moleküle I bzw. II in der asymmetrischen Einheit),^[37a] wohingegen für 47 und 48 deutlich kleinere α^* -Werte gemessen wurden (47: 4.2°; 48: 8.0°, 7.6°).^[36a] Aufgrund der Koordination der $\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}$ -Einheit an das $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Komplexfragment wird erwartet, dass die π -Anteile der Fe-B-Bindung den Elektro-

nenmangel am Boratom ausgleichen, und die α^* -Werte von 47 und 48 scheinen eine schwache $\text{Fe} \rightarrow \text{B}-\pi$ -Rückbindung zu bestätigen.

Die Synthese von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}]$ (50) gelang durch oxidative Addition einer B-Br-Bindung von FcBBr_2 an $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (Schema 17).^[36a] Eine Röntgenstruktur-



Schema 17. Synthese von 50 durch oxidative Addition einer B-Br-Bindung.

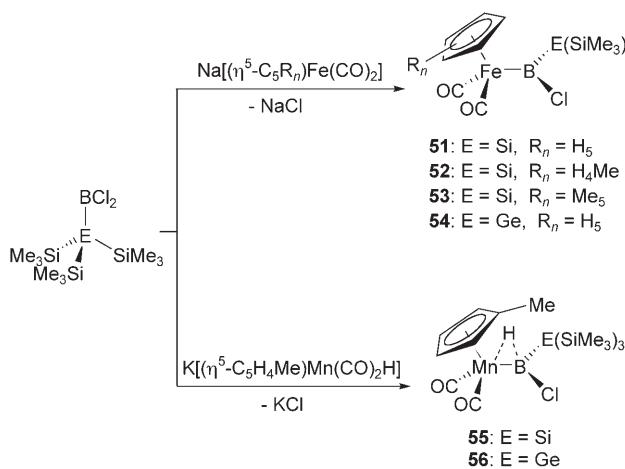
turuntersuchung von 50 belegt die erwartete quadratisch-planare Koordination am Platinzentrum mit Boryl- und Bromidliganden in *trans*-Stellung zueinander. Die Borylgruppe ist nahezu orthogonal zur Koordinationsebene am Platin angeordnet, sodass eine maximale Überlappung zwischen dem besetzten Platin-d_{xy}-Orbital und dem freien p-Orbital am Bor möglich wird.^[14a] Der Pt-B-Abstand (1.9963(34) Å) ist hier deutlich kleiner als in *trans*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\{\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2\}]$ (2.075(10) Å),^[21] was auf eine geringere Lewis-Acidität des Borzentrums hinweist. Außerdem wird in 50 keine Annäherung des Boratoms an das Eisenzentrum beobachtet. Diese beiden Ergebnisse sprechen für einen ausgeprägten π -Beitrag zur Pt-B-Bindung in 50.

3.2.3. Silyl- und Germyl(halogen)borylkomplexe

Die Umsetzungen der extrem sperrigen, stark Lewis-sauren Borane $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{EBCl}_2$ ($\text{E} = \text{Si, Ge}$) mit den anionischen Eisen- und Mangankomplexen $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_n)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ und $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ führte zu den entsprechenden Silyl- und Germyl(chlor)borylkomplexen 51–56 (Schema 18).^[38]

Eine charakteristische spektroskopische Eigenschaft dieser Verbindungen ist die im Vergleich zum Diphenylborylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BPh}_2)]$ ($\Delta\delta = 20$ ppm) und den Aminoborylkomplexen 27–30 ($\Delta\delta = 80$ ppm) stark abgeschirmte ^{11}B -NMR-Resonanz (51–54: $\delta = 139$ –141 ppm; 55: $\delta = 105$ ppm; 56: $\delta = 106$ ppm).^[33] Überraschenderweise liegen die Carbonylstreckschwingungen der Eisenkomplexe 51–54 (2008–2009 cm^{-1} und 1956–1957 cm^{-1}) an vergleichbarer Stelle wie die Banden entsprechender Alkyleisenkomplexe;^[39] somit liefern die IR-Spektren keine Hinweise auf eine Eisen-Bor- π -Rückbindung. Die Molekülstrukturen von 51, 54 und 55 wurden durch Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Komplexe 51 und 54 sind isostrukturell und weisen kleinere Eisen-Bor-Abstände auf (51: 1.964(8) Å; 54: 1.985(11) Å) als der Aminoborylkomplex 29 (2.027(5) Å).^[33a]

Nicht einmal die sehr große Hypersilylgruppe $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ vermag Reaktionen am Borzentrum zu verhindern. Die Umsetzung von 51 mit TiF in CH_2Cl_2 ergab in 46 % Ausbeute den entsprechenden Fluorboronylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_n)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}(\text{F})]$.

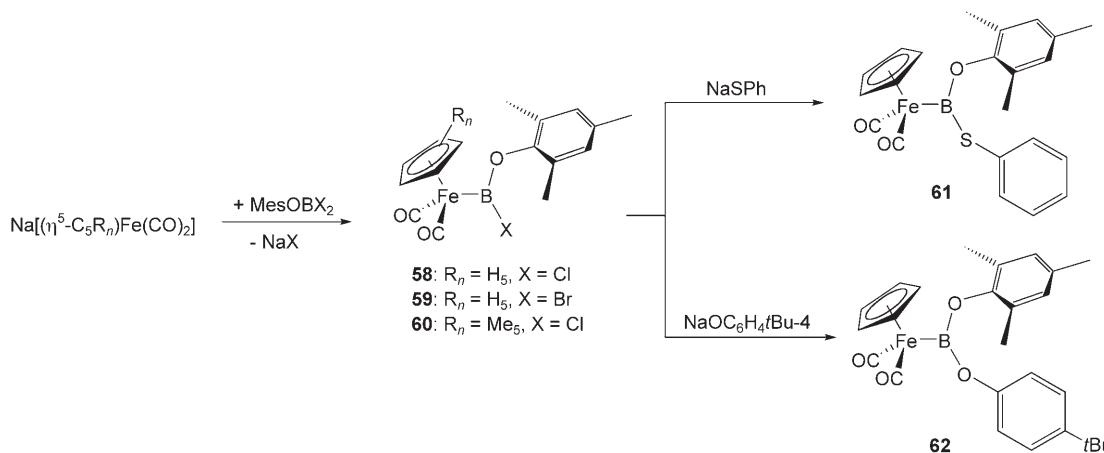


Schema 18. Synthese von Silyl- und Germyl(chlor)borylkomplexen durch Salzeliminierung.

C₅H₅)Fe(CO)₂{B(F)Si(SiMe₃)₃} (57).^[38] Der π -Donorsubstituent Fluor am Boratom führt zu einer Hochfeldverschiebung der ¹¹B-NMR-Resonanz gegenüber der Ausgangsverbindung (57: $\delta = 113$ ppm; 51: $\delta = 141$ ppm). Dieser Ligandenaustausch hat geringen Einfluss auf die elektronische Situation am Eisenzentrum, wie auch die im Vergleich zu 51 wenig verschobenen Carbonylstreckschwingungsfrequenzen zeigen (57: 2001, 1946 cm⁻¹). Folgerichtig ist der Eisen-Bor-Abstand in 57 nur wenig größer als in 51 (1.983(9) bzw. 1.964(8) Å).

3.2.4. Aryloxy(halogen)borylkomplexe

Erst vor kurzem wurde über die Synthese und Reaktivität der Mesityloxy(halogen)borylkomplexe berichtet. Die Reaktion äquimolarer Mengen Na[(η^5 -C₅R_n)Fe(CO)₂] und MesOBX₂ (X = Cl, Br) führte unter selektiver Substitution eines borgebundenen Halogenids zu den gewünschten Borylkomplexen [(η^5 -C₅R_n)Fe(CO)₂{B(X)OMes}] (58: R_n = H₅, X = Cl; 59: R_n = H₅, X = Br; 60: R_n = Me₅, X = Cl).^[28] Die Mesityloxy(halogen)borylkomplexe sind als Ausgangsverbindungen für weitere Substitutionen am Boratom gut geeignet (Schema 19).

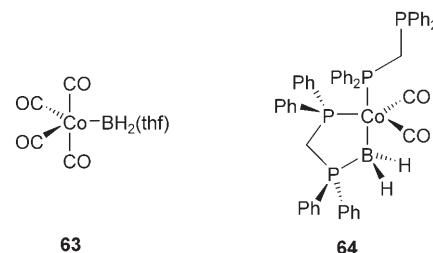


Schema 19. Synthese und Reaktivität von Mesityloxy(halogen)borylkomplexen.

Versuche, die borgebundenen Halogenide in 58–60 mit Na[BAr^F₄] zu entfernen, führten nicht zu den kationischen Borylenkomplexen (Abschnitt 4.1.2), sondern zu den entsprechenden Mesityloxy(fluor)boryl- und Difluorborborylverbindungen (16).

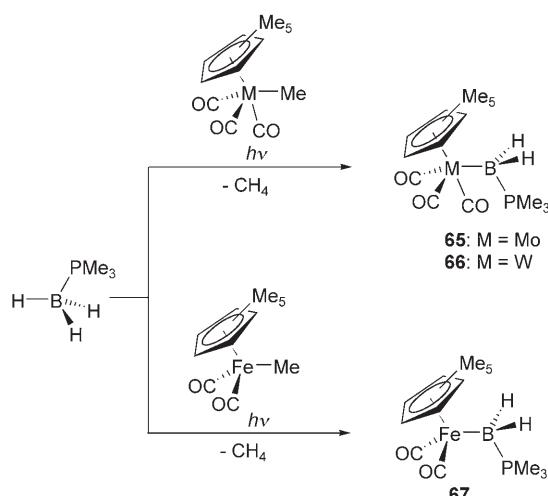
3.3. Basenstabilisierte Borylkomplexe

Gemessen an der Vielzahl von Borylkomplexen **II** sind basenstabilisierte Borylkomplexe **IIa** (Schema 1) eher selten. Betrachten wir die Tendenz der Borane BR₃ zur Bildung von Addukten mit Lewis-Basen, so ist es überraschend, dass erst 2004 über die analogen Lewis-Säure-Base-Addukte von Borylkomplexen berichtet wurde. Die ersten Hinweise auf basenstabilisierte Borylverbindungen stammen aus dem Jahr 1990.^[40] Diese Komplexe waren jedoch aus Boran-Addukten BH_nX_mL oder Boraten [BH₄]⁻ zugänglich (Schema 20).



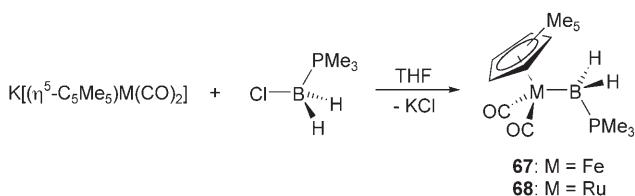
Schema 20. Frühe Beispiele für basenstabilisierte Borylkomplexe.

Die Umsetzung von [Co₂(CO)₈] mit BH₃·thf bei niedrigen Temperaturen führte zu [Co(CO)₄{BH₂(thf)}] (63).^[40] Das Phosphoran-Addukt 64, das durch Umsetzung von CoCl₂ mit NaBH₄ in Gegenwart von CO und dppm erhalten wurde, erwies sich als stabil und konnte röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden. Einen allgemeineren Zugang zu basenstabilisierten Borylkomplexen stellen die Photolysen von Halbsandwich-Methylkomplexen des Molybdäns, Wolframs und Eisens in Gegenwart von BH₃·PMe₃ dar (Schema 21).^[42a,b]



Schema 21. Photolytische Erzeugung basenstabilisierter Halbsandwich-Borylkomplexe.

Die Ausbeuten dieser Reaktionen sind mäßig (**66**: 49%) bis gering (**67**: 5%). Die entsprechenden Cyclopentadienyl-derivate entstehen auch bei der Photolyse in Lösung, sind aber instabil und konnten nicht isoliert werden. Auf einem alternativen Weg und in etwas besseren Ausbeuten ließen sich gemäß Schema 22 der Eisenkomplex **67** und die analoge Rutheniumverbindung **68** durch Salzeliminierungsreaktionen herstellen.^[42b]

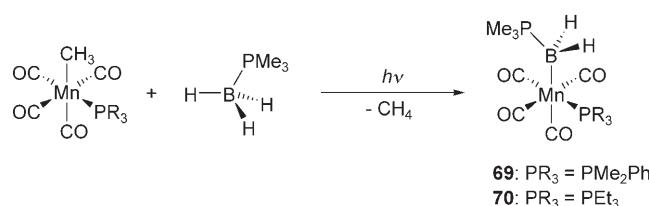


Schema 22. Alternative Synthese basenstabilisierter Borylkomplexe durch Salzeliminierung.

In den ¹¹B-NMR-Spektren zeigen die Komplexe **65–68** Resonanzen im Bereich vierfach koordinierten Bors ($\delta = -25$ bis -29 ppm). Die Carbonylstreckschwingungen liegen in den IR-Spektren bei 1942 und 1843 cm^{-1} (**65**) bzw. 1951 und 1883 cm^{-1} (**68**). Diese Werte sind deutlich niedriger als die der verwandten Borylkomplexe mit einem dreifach koordinierten Boratom.^[13,14] Röntgenstrukturuntersuchungen von **65–68** zeigen tetraedrisch umgebene Boratome mit langen M-B-Bindungen. Auf der Grundlage dieser Daten und der fehlenden M-B- π -Rückbindung in Gegenwart der stabilisierenden Lewis-Base PMe₃ am Bor wurde auf eine M^{δ-}-B^{δ+}-Polarisierung der Metall-Bor-Einfachbindung geschlossen.

Die Photolysemethode, die zur Synthese der Komplexe **65–67** entwickelt wurde, konnte später auf die Bildung der basenstabilisierten Manganborylkomplexe [Mn(CO)₄(PR₃){BH₂(PMe₃)}] (**69**: PR₃ = PMe₂Ph, **70**: R = Et) übertragen werden (Schema 23).^[42c]

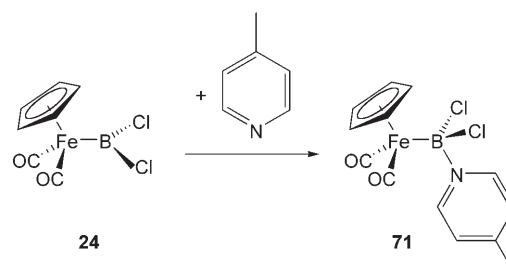
Die NMR- und IR-Daten von **69** und **70** ähneln denen der Komplexe **65–68**. Das Dimethylphenylphosphan-Derivat **69**



Schema 23. Photolytische Synthese basenstabilisierter Borylkomplexe des Mangans.

konnte röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Dabei wurde festgestellt, dass der Bor-Mangan-Abstand ($2.314(2)$ Å) deutlich größer ist als im Borylkomplex [Mn(CO)₅(BCat)] ($2.108(6)$ Å),^[43] sodass hier die Mn-B-Bindung als reine σ -Bindung beschrieben werden kann. Die Autoren schlugen vor, die Verbindung alternativ als Kationenpaar [Mn(CO)₄PR₃]⁻[BH₂(PMe₃)⁺] aufzufassen.

Alle oben erwähnten basenstabilisierten Borylkomplexe wurden aus Boran-Addukten erhalten. 2004 folgte die erste Synthese einer basenstabilisierten Borylverbindung durch Addition einer Lewis-Base an einen Borylkomplex. Die Umsetzung des Dichlorborylkomplexes **24** mit 4-Methylpyridin lieferte das Lewis-Säure-Base-Addukt [(η^5-C₅H₅)-Fe(CO)₂{BCl₂(NC₅H₄-4-Me)}] (**71**) in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 24).^[31]



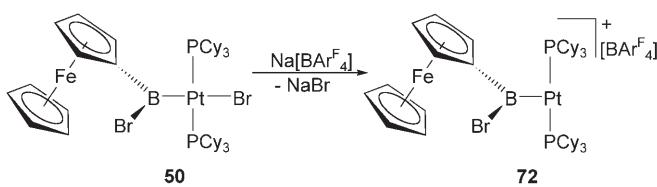
Schema 24. Synthese des basenstabilisierten Borylkomplexes **71**.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum des Komplexes **71** zeigt ein Signal bei $\delta = 19$ ppm, das im Vergleich zu dem Signal von **24** ($\delta = 90$ ppm) stark hochfeldverschoben, im Vergleich zu dem Signal von [(η^5-C₅Me₅)Fe(CO)₂{BH₂(PMe₃)}] (**67**; $\delta = -25.9$ ppm) aber immer noch entschirmt ist. Dies ist wahrscheinlich auf die elektronegativeren Substituenten am Bor zurückzuführen. Komplex **71** weist Carbonylstreckschwingungen bei deutlich niedrigeren Frequenzen (1976 , 1916 cm^{-1}) auf als **24** (2026 , 1974 cm^{-1}). Dies deutet auf eine Zunahme der Elektronendichte am Eisen hin, die durch die Aufhebung der Fe-B- π -Wechselwirkung als Folge der Umhybridisierung am Bor verursacht wird. Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **71** zeigen, dass das Boratom nun tetraedrisch koordiniert ist, während die Struktur des Komplexfragments [(η^5-C₅H₅)-Fe(CO)₂] im Vergleich zu **24** unverändert bleibt. Die Koordination zum 4-Methylpyridin führt zu einer Verlängerung der Fe-B- ($2.1326(14)$ Å) und B-Cl-Bindungen (Mittelwert: $1.8814(14)$ Å) um 10% bzw. 5.6%. Dieser Effekt ist größer als aufgrund der Umhybridisierung am Bor zu erwarten.

sierung am Bor erwartet, und er liefert weitere Hinweise auf eine Fe-B- π -Wechselwirkung in **24**.

3.4. Ein kationischer dreifach koordinierter Platinborylkomplex

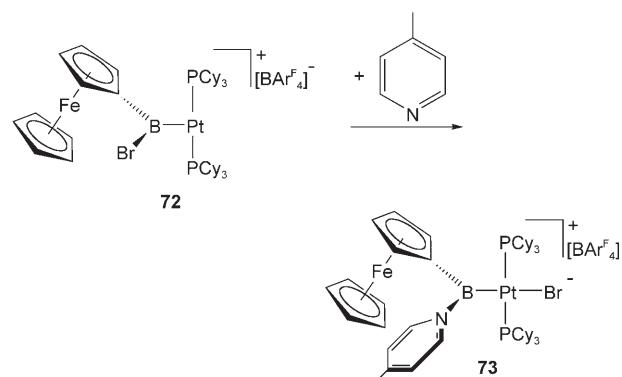
Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 erwähnt, ist die oxidative Addition einer B-X-Bindung von Halogenboranen an niedervalente Übergangsmetallverbindungen eine geeignete Methode zur Synthese von Borylkomplexen^[36,44a,c] wie *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(Br){B(Br)Fc}] (**50**).^[36a] Im festen Zustand weist **50** einen relativ großen Pt-Br-Abstand auf (2.6183(8) Å), der einen hohen *trans*-Einfluss der B(Br)Fc-Gruppe andeutet. Tatsächlich zeigen viele Strukturuntersuchungen und Rechnungen, dass der Borylligand als starker σ -Donor wirkt und *trans*-ständige Liganden extrem labilisiert.^[45] Dieser Effekt ist ausgeprägter als bei anderer σ -Donoren wie Hydrido-^[44b,c] oder Stannyllgruppen^[44a] oder auch π -Acceptor wie Kohlenmonoxid.^[44d] So führte die Umsetzung von **50** mit Na[BAr^F₄] in CH₂Cl₂ oder C₆H₅F glatt zu dem T-förmigen, dreifach koordinierten Platinkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{B(Br)Fc}][BAr^F₄] (**72**; Schema 25).^[46]



Schema 25. Synthese des T-förmigen, dreifach koordinierten Platinborylkomplexes **72**.

Trotz der Lewis-sauren, hochgradig ungesättigten Eigenschaften des Platinzentrums konnten sowohl im festen Zustand als auch in Lösung bei **72** keine stabilisierenden Wechselwirkungen des Metalls mit Lösungsmittelmolekülen oder dem schwach koordinierenden [BAr^F₄]⁺-Anion beobachtet werden. Besonders bemerkenswert ist, dass im festen Zustand keine agostischen Wechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und den C-H-Bindungen der Cyclohexylgruppen auftreten (kleinster Pt···H···C-Abstand: 2.542 Å, Pt···C-H 3.117 Å). Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen theoretischer Studien an 14-Elektronen-d⁸-ML₃-Borylkomplexen [(R₃P)₂Rh(BX₂)] überein und belegen die geringe Neigung dieser Verbindungen, C-H-Bindungen in *trans*-Position zur Borylgruppe zu binden (*trans*-Einfluss).^[47] Interessanterweise führt die Zugabe von 4-Methylpyridin zu **72** in CD₂Cl₂ zum basenstabilisierten Borylenkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(Br){B(Fc)(NC₅H₄-4-Me)}] (**73**) unter Anlagerung des Pyridins an das Boratom und nachfolgender Bromidwanderung vom Bor zum Platin (Schema 26).^[46]

Die Synthese von **73** zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit der Bildung des basenstabilisierten Osmiumborylenkomplexes **18**, über den Roper und Mitarbeiter berichteten (Abschnitt 3.1).^[29a] Sowohl die intramolekulare Koordination der Lewis-Base in **18**, als auch die intermolekulare Addition in **73** gehen mit der Bildung einer starken B-N-Bindung in der



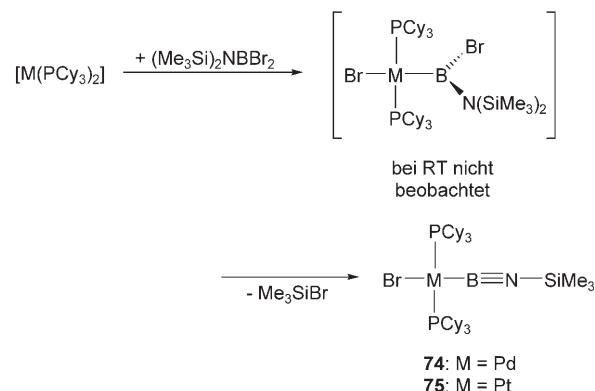
Schema 26. Synthese des kationischen basenstabilisierten Platinborylenkomplexes **73**.

Boryleneinheit einher und bewirken eine Halogenidwanderung vom Boratom zum koordinativ ungesättigten Übergangsmetallzentrum. Der Übergang vom Borylkomplex **72** (1.966(4) Å) zur basenstabilisierten Borylenverbindung **73** (2.014(5) Å) führt zu einer leichten Vergrößerung des Pt-B-Abstands, was gegen eine formale Pt-B-Doppelbindung in **73** spricht. Diese Mehrdeutigkeit wurde bereits von Roper erkannt, der auf den „Boryl“-Charakter seines basenstabilisierten Osmiumkomplexes verwies (Abschnitt 3.1). Ähnlich verhält es sich mit dem basenstabilisierten Platinborylenkomplex **73**. Die recht lange Pt-Br-Bindung (2.6057(5) Å) ergibt sich, wie im neutralen Borylkomplex **50** (2.6183(8) Å), aus dem großen *trans*-Einfluss des borhaltigen Liganden.

3.5. Iminoborylkomplexe

Die bemerkenswerte Umsetzung von (Me₃Si)₂NBBR₂ mit [M(PCy₃)₂] (M = Pd, Pt) bei Raumtemperatur führte zur Isolierung der ersten Übergangsmetall-Iminoborylkomplexe *trans*-[(Cy₃P)₂M(Br)(B=NSiMe₃)] (**74**: M = Pd, **75**: M = Pt; Schema 27).^[48]

Frühere Ergebnisse zur oxidativen Addition der B-Br-Bindung von FcBBr₂ an [Pt(PCy₃)₂]^[36a] und auch bereits bekannte Synthesen von Hauptgruppenelement-substituierten Iminoboranen durch intramolekulare Me₃SiX-Eliminierungen aus geeigneten R(X)B=N(SiMe₃)R'-Vorstufen^[49] legen



Schema 27. Synthese der Iminoborylkomplexe **74** und **75**.

nahe, dass **74** und **75** durch intramolekulare Eliminierung von Me_3SiBr aus der postulierten Zwischenstufe *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{M}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ entstehen (Schema 27). Da Me_3SiX -Eliminierungen aus $\text{R}(\text{X})\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R}'$ im allgemeinen bei $400\text{--}500^\circ\text{C}$ und niedrigen Drücken stattfinden,^[49] ist die leichte Abspaltung von Me_3SiBr bei der Bildung von **74** und **75** bemerkenswert. Im Unterschied zu Iminoboranen $\text{RB}=\text{NR}'$ oligomerisieren die Iminoborylkomplexe **74** und **75** weder in siedendem Toluol noch bei Photolyse. Die ^{11}B -NMR-Spektren der Komplexe zeigen Signale bei $\delta = 22$ ppm (**74**) und 26 ppm (**75**). Diese Werte lassen sich mit denen Hauptgruppenelement-substituierter Iminoborane wie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiB}=\text{NSiMe}_3$ vergleichen ($\delta = 22$ ppm).^[50]

Die Molekülstrukturen von **74** und **75** wurden röntgen-diffraktometrisch bestimmt. Die ähnlichen B-N-Abstände (**74a**: $1.251(4)$ Å; **74b**: $1.262(3)$ Å; **75**: $1.260(4)$ Å, in der Elementarzelle von **74** liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor) sind nur geringfügig größer als der Abstand in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiB}=\text{NtBu}$ ($1.221(5)$ Å)^[51] und somit in guter Übereinstimmung mit einer B-N-Dreifachbindung. Die M-B-Bindungen sind kurz – in **74** (**74a**: $1.958(3)$ Å; **74b**: $1.967(3)$ Å) sogar kürzer als in allen Palladiumborylkomplexen ($2.006(9)\text{--}2.077(6)$ Å).^[44a, 36a] Dagegen ist die Pt-B-Bindungslänge in **75** ($1.960(3)$ Å) vergleichbar mit derjenigen des dreifach koordinierten, T-förmigen Platinborylkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**72**, $1.966(4)$ Å).^[46] Interessanterweise deuten die M-Br-Abstände (**74a**: $2.5531(5)$ Å; **74b**: $2.5224(5)$ Å; **75**: $2.5516(4)$ Å) darauf hin, dass der Iminoborylligand einen schwächeren *trans*-Einfluss ausübt als die $\text{B}(\text{Br})\text{Fc}$ -Borylgruppe (Pt-Br $2.6183(8)$ Å in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Br})\text{Fc}\}]$ (**50**)).^[36a] Diese Beobachtung stimmt gut überein mit dem verringerten p-Charakter des Bororbitals, das an der M-B- σ -Bindung beteiligt ist. Dies führt zu kürzeren M-B-Bindungen und einer im Vergleich zu Borylgruppen verringerten σ -Donor-Fähigkeit des Iminoborylliganden,^[44c] die durch das Vorliegen eines elektronegativen Stickstoffatoms in **74** und **75** noch weiter geschwächt wird.

4. Borylenkomplexe

Im Zuge seiner grundlegenden Arbeiten über Borsubhalogenide berichtete Timms 1967 über die Synthese von Fluorborylen BF aus elementarem Bor und BF_3 bei ca. 2000°C .^[52] 1984 erhielten West und Pachaly das Silylborylen B-SiPh_3 durch Bestrahlung von $(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{B}$ in Kohlenwasserstoffmatrices bei -196°C .^[53] Diese Borylene erwiesen sich als hochreaktive Spezies, die lediglich unter drastischen Bedingungen erhalten, aber nicht in freier Form isoliert werden konnten. Ihre Entstehung wurde lediglich durch Afbangprodukte belegt.

In den vergangenen 10 Jahren gelang es jedoch, Borylene in der Koordinationssphäre verschiedener Übergangsmetallatome zu erzeugen und unter Normalbedingungen zu stabilisieren. DFT-Studien hatten die thermodynamische Stabilität von Borylenkomplexen in Bezug auf eine homolytische Spaltung der Metall-Bor-Bindung vorhergesagt.^[12a] Die hohe thermodynamische Stabilität liegt in den guten σ -Donor- und

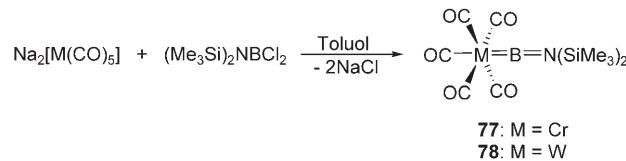
π -Acceptor-Eigenschaften der BX-Moleküle begründet, die hierin Carbonylliganden weit übertreffen. Durch Koordination eines Liganden BX an ein Übergangsmetallzentrum vergrößert sich sein HOMO-LUMO-Abstand, was die kinetische Stabilität erhöhen sollte. Wegen des Ungleichgewichtes zwischen σ -Basizität und π -Acidität wurde jedoch vorhergesagt, dass sich an BX eine positive Partialladung aufbaut, die einen nucleophilen Angriff am koordinierten Borylen begünstigt. Um metallgebundene Liganden BX zu stabilisieren, ist daher ein sterisch anspruchsvoller und elektronenliefernder Substituent am Bor erforderlich.

4.1. Terminale Borylenkomplexe

4.1.1. Synthese

4.1.1.1. Salzeliminierungsreaktionen

Der allgemeinste Zugang zu terminalen Übergangsmetallborylenkomplexen beruht auf der Umsetzung dianionischer Übergangsmetallcarbonylate $\text{M}'_2[\text{M}(\text{CO})_n]$ mit Dihalogenboranen X_2BR . Die zweifache Salzeliminierung führt zu Verbindungen des Typs $[(\text{OC})_n\text{M}(\text{BR})]$, z. B. $[(\text{OC})_4\text{Fe-B}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ (**76**) und $[(\text{OC})_5\text{M=BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**77**: $\text{M} = \text{Cr}$, **78**: $\text{M} = \text{W}$; Schema 28),^[55] über die Cowley und Braunschweig erstmals im Jahr 1998 berichteten.

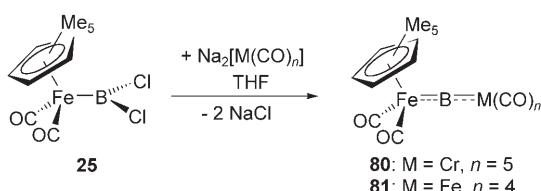


Schema 28. Synthese terminaler Borylenkomplexe von Gruppe-6-Metallen.

Den Verbindungen **76**–**78** ist ein sterisch anspruchsvoller und elektronenliefernder Substituent am Bor gemeinsam. Rechnungen zufolge ist dies eine notwendige Voraussetzung, um das Boratom vor einem nucleophilen Angriff zu schützen und seinen Elektronenmangel auszugleichen.^[12] In **76** wird dies durch Einbau des Boratoms in ein nichtklassisches Polyedergerüst erreicht: Die Verbindung ist als *nido*-Penta-carbahexaboran zu beschreiben und unterscheidet sich bezüglich ihrer Konstitution deutlich von **77** und **78**. Das hervorstechende spektroskopische Merkmal der terminalen Borylenkomplexe **77** und **78** in Lösung ist ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 92$ bzw. 87 ppm, das gegenüber Vergleichswerten für Aminoborane deutlich zu tieferem Feld verschoben ist. Im festen Zustand belegen die Strukturdaten für **77** und **78** das Vorliegen einer nahezu linearen M-B-N-Einheit ($\text{M} = \text{Cr}$: $177.4(4)$ °^[56] bzw. $\text{M} = \text{W}$: $177.9(5)$ °,^[55] mit kleinen B-N- (**77**: $1.353(6)$ Å; **78**: $1.338(8)$ Å) und M-B-Abständen ($\text{M} = \text{Cr}$: $1.996(6)$ Å, bzw. $\text{M} = \text{W}$: $2.151(7)$ Å). Erstaunlicherweise schlügen alle Versuche fehl, entsprechende Komplexe $[(\text{OC})_n\text{M(BNR}_2)]$ ausgehend von anderen Aminoboranen X_2BNR_2 zu erhalten. Die Verwendung des sperrigen Silylborans $\text{Cl}_2\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3$ führte jedoch zu $[(\text{OC})_5\text{Cr=BSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ (**79**), dem ersten terminalen Borylenkomplex mit

einem koordinativ und elektronisch ungesättigten Borzentrum.^[57] Die besondere elektronische Situation des Boratoms in **79** kommt in einer extrem entschirmten ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta = 204$ ppm und einem kleinen Cr-B-Abstand (1.878(10) Å; **77**: 1.996(6) Å) zum Ausdruck. Der aufgeweitete Cr-C(O)_{ax}-Abstand (1.939(10) Å) unterstreicht den starken *trans*-Einfluss des Silylborylenliganden. Während die Si-(SiMe₃)₃-Gruppe das Borzentrum in **79** zweifellos sterisch abschirmt, vermindert das Vorliegen eines π -stabilisierenden Hauptgruppenelement-Substituenten die thermische Stabilität von **79** im Vergleich zur Aminoverbindung **77**.

Um weitere Borylenkomplexe zugänglich zu machen, folgten experimentelle Studien, in denen der Hauptgruppenelement-Substituent in terminalen Borylenkomplexen formal gegen ein weiteres Übergangsmetallkomplexfragment ausgetauscht wurde. Hierbei erwiesen sich die kürzlich hergestellten Dichlorborylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2)]$ (**24**; R = H, **25**; R = Me; Abschnitt 3.1) als geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese bemerkenswerter Komplexe mit einem μ_2 -verbrückenden Boratom. Eine zweifache Salzeliminierungsreaktion zwischen **25** und $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_n]$ (M = Cr, n = 5; M = Fe, n = 4) führte zu $[(\mu_2\text{-B})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}[\text{Cr}(\text{CO})_5]]$ (**80**) und $[(\mu_2\text{-B})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}[\text{Fe}(\text{CO})_4]]$ (**81**) als erste Verbindungen, in denen ein Boratom ausschließlich über klassische Bindungen an Übergangsmetalle koordiniert ist (Schema 29).^[58]



Schema 29. Synthese der Metallborylenkomplexe **80** und **81**.

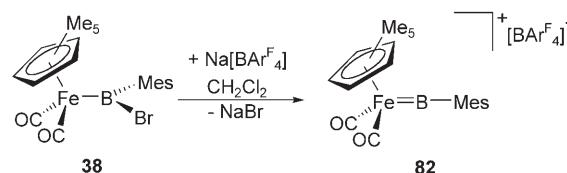
Das auffälligste spektroskopische Merkmal der Verbindungen **80** und **81** in Lösung ist ein tieffeldverschobenes Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 205$ bzw. 191 ppm, also in einem Bereich, der typisch ist für Verbindungen mit interstitiellen Boratomen. Die Molekülstrukturen der Komplexe **80** und **81** wurden durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmt. Beide Strukturen weisen eine lineare Metall-Bor-Metall-Einheit auf (Cr-B-Fe 177.75(11)° und Fe-B-Fe 175.38(12)°), die die verbrückende Stellung des formal sp³-hybridisierten Boratoms belegt.

Für die Bindungssituation zwischen den beiden Metallatomen und dem Bor ergibt sich aus den experimentell bestimmten Abständen und aus DFT-Rechnungen eine Beschreibung mit π -Bindungsanteilen für beide Metall-Bor-Wechselwirkungen.

4.1.1.2. Halogenabstraktion aus unsymmetrischen Halogenborylkomplexen

Aldridge und Mitarbeiter wählten einen alternativen Zugang zu terminalen Borylenkomplexen, der von unsymmetrischen Halogenborylkomplexen als Vorstufen ausgeht.

Zugabe von $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ zu einer Lösung des Mesityl-(brom)borylkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}(\text{Br})\text{Mes}]$ (**38**) in Dichlormethan führte unter Abscheidung von schwerlöslichem NaBr zu dem ersten kationischen terminalen Borylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BMes})][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**82**; Schema 30).^[59a]



Schema 30. Synthese des terminalen kationischen Borylenkomplexes **82**.

In Lösung zeichnet sich der Komplex **82** durch das erwartete, stark entschirmte ¹¹B-NMR-Signal aus ($\delta = 145$ ppm; **38**: $\delta = 113$ ppm). Im festen Zustand deuten die lineare Anordnung der Fe-B-C-Einheit (178.3(6)°) und ein sehr kleiner Fe-B-Abstand (1.792(8) Å) auf das Vorliegen einer Fe-B-Doppelbindung. Strukturdaten und Rechnungen stützen eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse, bei der sich die kovalente Fe-B-Wechselwirkung aus Beiträgen der $\text{B}\rightarrow\text{Fe-}\sigma$ -Hinbindung sowie der $\text{Fe}\rightarrow\text{B-}\pi$ -Rückbindung in eines der beiden orthogonalen freien p-Orbitale am Bor zusammensetzt, während das andere Orbital durch eine π -Wechselwirkung mit dem Mesitylring stabilisiert wird.^[59a]

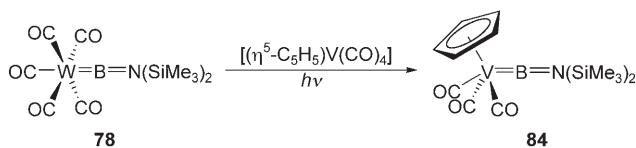
In der Praxis erwies sich eine Ausweitung dieser Synthesemethode für terminale Borylenkomplexe auf andere Arylsubstituenten am Bor, unterschiedlich substituierte Cyclopentadienylliganden am Eisen oder andere Gegenionen als das $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ -Anion als außerordentlich schwierige Aufgabe. Experimentellen Befunden zufolge muss das Boratom zu beiden Seiten sterisch abgeschirmt werden, um die Stabilität des gebildeten Borylenkomplexes zu gewährleisten.^[59b] Analog zum erfolgreichen Einsatz von Aminogruppen bei der Stabilisierung der Gruppe-6-Metall-Borylenkomplexe **77** und **78** führte ein π -stabilisierender Diisopropylaminosubstituent anstelle der Mesitylgruppe kürzlich zu dem kationischen Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BNiPr}_2)][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**83**), der in Form eines farblosen, thermisch stabilen Öls isoliert wurde.^[60] Interessanterweise lieferten die unsymmetrischen Mesityloxyborylverbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}(\text{Cl})\text{OMes}]$ (R = H, **58**; R = Me, **60**) mit $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ die entsprechenden Fluoroborylverbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}(\text{F})\text{OMes}]$ (R = H, Me) sowie den Difluoroborylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BF}_2)]$ (**16**).^[28] Die Produkte entstehen wahrscheinlich über Fluoridabstraktion aus dem $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ -Anion durch den kationischen Borylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BOMes})]^+$.^[28]

4.1.2. Reaktivität

4.1.2.1. Metall-Metall-Borylentransfer ausgehend von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (M = Cr, W)

Wie die im vorigen Abschnitt diskutierten Ergebnisse belegen, werden reaktive Borylenmoleküle in der Koordina-

tionssphäre von Übergangsmetallen unter Standardbedingungen maßgeblich stabilisiert. Etablierte Synthesemethoden für diese interessanten Verbindungen sind jedoch beträchtlich eingeschränkt, sodass die Komplexe $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (77: $M=Cr$, 78: $M=Mo$) als Borylenquellen unter milden Bedingungen getestet wurden. Bemerkenswerterweise waren 77 und 78 in der Lage, die Aminoboryleneinheit $\{BN(SiMe_3)_2\}$ unter Photolysebedingungen auf geeignete Borylenacceptoren zu übertragen. So entstand durch Metall-Metall-Borylentransfer bei der Photolyse der Wolframverbindung 78 in Gegenwart von $[(OC)_5Cr(NMe_3)]$ der Chromkomplex 77.^[56] Die analoge Umsetzung mit der Vanadiumverbindung $[(\eta^5-C_5H_5)V(CO)_4]$ ergab den terminalen Borylenkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3V=BN(SiMe_3)_2]$ (84, Schema 31),^[61] die Rheniumvorstufe $[(\eta^5-C_5H_5)Re(CO)_3]$ führte zum verbrückten Borylenkomplex $[(\mu-BN(SiMe_3)_2)\{(\eta^5-C_5H_5)Re(CO)_2\}_2]$ (85).^[56]



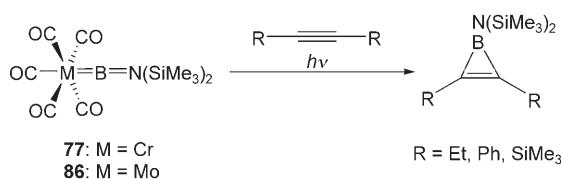
Schema 31. Bildung des Halbsandwich-Vanadiumkomplexes 84 durch Metall-Metall-Boryltransfer.

Die Bildung von 84 und 85 betont nachdrücklich die Bedeutung des Metall-Metall-Boryltransfers für die Synthese, da alle früheren Versuche, diese Produkte mit herkömmlichen Methoden zu erhalten, fehlgeschlagen waren.^[56, 61]

4.1.2.2. Boryltransfer von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ($M=Cr, Mo$) auf Hauptgruppenelementverbindungen

Neuere Untersuchungen haben die Anwendungsmöglichkeiten des Boryltransfers erweitert, indem sie das Konzept auf Hauptgruppenelementverbindungen als Borylenempfänger übertrugen. Analog zu der von West beobachteten Bildung von 1-Triphenylsilyl-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren aus photochemisch erzeugtem Triphenylsilylborulen $B-SiPh_3$ und Bis(trimethylsilyl)ethin bei $-196^\circ C$ ^[53] lieferte die Photolyse von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (77: $M=Cr$, 86: $M=Mo$) in Gegenwart von Alkinen eine Reihe von Borirenen (Schema 32).^[62]

Frühere Zugänge zu diesen Verbindungen waren entweder nur eingeschränkt anwendbar oder führten bei großem Aufwand zu niedrigen Ausbeuten.^[62] Die neue Methode belegte die Eignung der Komplexe $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ als



Schema 32. Synthese von Borirenen durch photolytischen Boryltransfer auf Alkine.

Borylenquellen, und sie erwies sich als allgemein gültig, da sie verschiedene Alkine in sehr hohen Ausbeuten zu den gewünschten Produkten umsetzte. (In den Reaktionsmischungen konnten keine borhaltigen Nebenprodukte detektiert werden.)

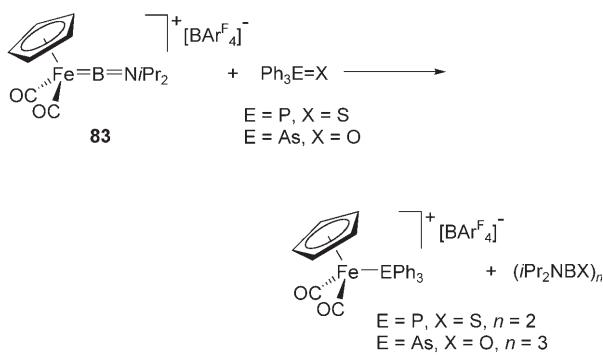
4.1.2.3. Kationische terminale Borylenkomplexe $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2(BR)][BAr^F_4]$ ($R=Mes, NiPr_2$)

Eine Reihe theoretischer Studien sagte die thermodynamische Stabilität der M-B-Bindung in Übergangsmetall-borylenkomplexen voraus, aber auch ihre mögliche kinetische Labilität, da sich durch die Koordination eine positive Partialladung am Boratom aufbaut.^[12] Die Reaktivität des kationischen terminalen Borylenkomplexes $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2(BMes)][BAr^F_4]$ (82) gegenüber anionischen und neutralen Nucleophilen ist in dieser Hinsicht bezeichnend. So reagierte 82 erwartungsgemäß mit geeigneten Halogenidquellen unter nucleophiler Addition an das Borzentrum zu den entsprechenden neutralen Chlor-, Brom- oder Iodborylkomplexen.^[59b] Weiterhin erfolgte mit $[PPN]BF_4$ ($[PPN]^+=$ Bis(triphenylphosphorylid)ammonium) eine Fluoridabspaltung aus dem Tetrafluoroboratanion unter Bildung des Fluorborylkomplexes $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2(B(F)Mes)]$. Die Reaktionen von 82 mit $[nBu_4N]I$ und $[PPN][BPh_4]$ zeigten auch, dass das Eisenatom als elektrophiles Zentrum fungieren kann. In Gegenwart von Iodid als Nucleophil wurde $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2(B(I)Mes)]$ als Hauptprodukt gebildet, doch die Addition an das Eisenzentrum führte in einer Konkurrenzreaktion zu dem Nebenprodukt $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2I]$. Bei der Umsetzung mit dem $[BPh_4]^-$ -Anion entstanden hingegen glatt der Phenyleisenkomplex $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2Ph]$ und BPh_3 .

Die Reaktionen von 82 mit neutralen Nucleophilen führten überwiegend zur Verdrängung des Borylens.^[59b] So lieferte das Einleiten von CO in eine Lösung von 82 in Dichlormethan den Komplex $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_3][BAr^F_4]$. Entsprechend wurden nach Behandlung von 82 mit 3,3-Dimethyl-1-buten oder Benzophenon $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2(CH_2=CHtBu)][BAr^F_4]$ bzw. $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2(\eta^1-OCPh_2)][BAr^F_4]$ isoliert. Aus kinetischen Untersuchungen schlossen die Autoren auf eine Beteiligung von Dichlormethan am Verdrängungsprozess und eine Einschiebung der BMes-Einheit in eine C-H-Bindung des Lösungsmittels. Man kann deshalb davon ausgehen, dass die Triebkraft für diese Reaktionen die irreversible Abspaltung des BMes-Liganden ist. Tatsächlich wurde ein Abfangprodukt isoliert, das durch Insertion von BMes in die S-S-Bindung von Me_2S_2 entstanden war.

Der kationische Aminoborylenkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(BNiPr_2)][BAr^F_4]$ (83) zeichnet sich offensichtlich durch eine breitere Reaktivität aus.^[60] So reagierte 83 mit $Ph_3P=S$ oder $Ph_3As=O$ unter Metathese der Fe=B-Bindung zu den Produkten $[iPr_2NB(\mu-S)_2BNiPr_2]$ bzw. $(iPr_2NBO)_3$ ^[63] und den metallorganischen Verbindungen $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(L)][BAr^F_4]$ ($L=PPh_3$ bzw. $AsPh_3$; Schema 33).^[60]

Nach der Isolierung und vollständigen Charakterisierung des Addukts $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2\{B(NiPr_2)(OPPh_3)\}][BAr^F_4]$, einer Zwischenstufe der Reaktion von 83 mit $Ph_3P=O$, wurde



Schema 33. Bindungsmetathesen terminaler kationischer Borylenkomplexe **83**.

ein möglicher Reaktionsmechanismus formuliert. Demnach leitet die Koordination von $\text{Ph}_3\text{E=O}$ an das Lewis-saure Borkatom eine Additions-Substitutions-Sequenz ein, die letztlich die Produkte einer Metathesereaktion liefert.^[60]

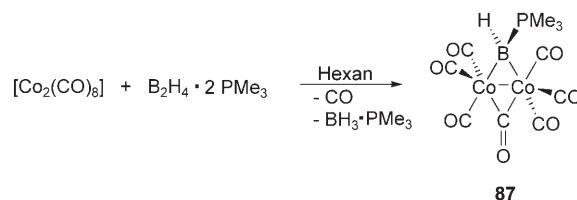
4.2. Verbrückte Borylenkomplexe

Zum Zeitpunkt der vorangegangenen Aufsatzes^[13] waren die Mangan- und Eisen-Homozweikernkomplexe $[(\mu\text{-BX})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, t\text{Bu}, \text{NR}_2, \text{OR}'$) bzw. $[(\mu\text{-BN})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})\}_2]$ die einzigen vollständig charakterisierten Übergangsmetallkomplexe mit Borylenliganden BX. Die folgende Optimierung der Synthesen für solche Verbindungen führte zu einer Reihe weiterer verbrückter Borylenkomplexe. Da ein Großteil dieser Arbeiten in früheren Übersichten ausführlich diskutiert worden ist,^[14] legt der folgende Abschnitt den Schwerpunkt auf ungewöhnliche Homozweikernkomplexe sowie die kürzlich erstmals erhaltenen Heterozweikern- und halbverbrückten Borylenkomplexe und schließt mit dem einzigen Bis(borylen)komplex.

4.2.1. Homozweikern-Borylenkomplexe

Diborane(4), und noch häufiger Dihalogenborane, gehören zu den bewährten Ausgangsverbindungen für die Synthese verbrückter Homozweikern-Borylenkomplexe. Die Umsetzung von $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]$ mit $\text{B}_2\text{R}_2\text{Cl}_2$ hatte erstmals den Zugang zu einer Reihe verbrückter Manganborylenkomplexe eröffnet. Auf anderem Weg, jedoch auch über ein Diboran(4), erhielten Shimo und Ogino $[(\mu\text{-BH}(\text{PMe}_3))(\mu\text{-CO})\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2]$ (**87**; Schema 34).^[64]

Bei der Spaltung des verwendeten Diboran-Bis(trimethylphosphan)-Addukts bildeten sich $\text{BH}_3\text{:PMe}_3$ und der Borylengrundkörper BH. Diese extrem reaktive Spezies wurde in **87**, dem einzigen basenstabilisierten verbrückten Borylenkomplex, durch Koordination an zwei Cobaltzentren und PMe_3 stabilisiert. Wie in dieser Cobaltverbindung wird die Borylenbrücke in den meisten Homozweikern-Borylenkomplexe durch eine Metall-Metall-Bindung und/oder einen zweiten verbrückenden Liganden unterstützt.



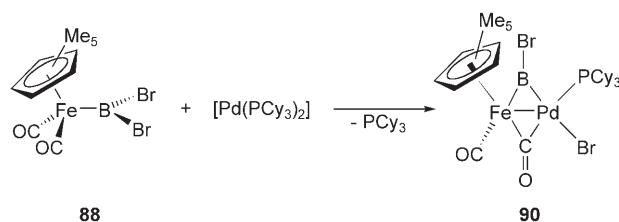
Schema 34. Synthese des basenstabilisierten verbrückten Borylenkomplexes **87**.

Die typische Reaktion eines anionischen Übergangsmetallkomplexes mit Dihalogenboranen wurde von Aldridge und Mitarbeitern für die Synthese von $[(\mu\text{-BMes})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (**41**) genutzt.^[35a] Bemerkenswerterweise werden die beiden Eisenzentren in dieser Verbindung lediglich durch den reaktiven Mesitylborylenliganden verbrückt, da es trotz drastischer Reaktionsbedingungen nicht zur Abspaltung von CO kam. Die Fe-B-Abstände in **41** (2.090(10), 2.091(10) Å) sind deutlich größer als in Borylenkomplexen mit Metall-Metall-Bindung oder mit weiteren verbrückenden Liganden,^[33a] und das Fehlen einer Fe-Fe-Bindung kommt auch in dem großen Fe-B-Fe-Winkel ($130.8(5)^\circ$) zum Ausdruck.

4.2.2. Verbrückte Heterozweikern-Borylenkomplexe

Alle Versuche, verbrückte Heterozweikern-Borylenkomplexe aus Dihalogenboranen durch Salzeliminierungen mit anionischen Komplexen schrittweise aufzubauen, scheiterten an der unterschiedlichen Nucleophilie von Anionen mit verschiedenen Übergangsmetallen.^[65,59b] Die Eisen-Palladium-Borylenkomplexe $[(\mu\text{-BX})(\mu\text{-CO})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})\}\{\text{Pd}(\text{Br})(\text{PCy}_3)\}]$ (**90**: $\text{X} = \text{Br}$, **91**: $\text{X} = \text{Fc}$) konnten jedoch kürzlich auf anderem Weg erhalten werden: Die oxidative Addition der B-Br-Bindungen der Bromborylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\{\text{B}(\text{Br})\text{X}\}]$ ($\text{X} = \text{Br}$, **88**;^[66] $\text{X} = \text{Fc}$, **89**)^[36a] an das niedervalente Übergangsmetallzentrum in $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ ergab die gewünschten verbrückten Heterozweikern-Borylenkomplexe unter Freisetzung eines PCy_3 -Liganden (Schema 35).^[66] Die ^{11}B -NMR-Resonanzen von **90** und **91** ($\delta = 136$ bzw. 118 ppm) weisen die für eine höhere Zahl von Metall-Bor-Bindungen erwartete Tieffeldverschiebung auf (vergleiche $\delta = 103$ und 94 ppm für **88** bzw. **89**) und belegen damit die verbrückende Koordination der Bromboryl- und Ferrocenylborylenliganden.

Außerdem bestätigte eine Strukturbestimmung des Ferrocenylborylenkomplexes **91** die – wahrscheinlich sterisch

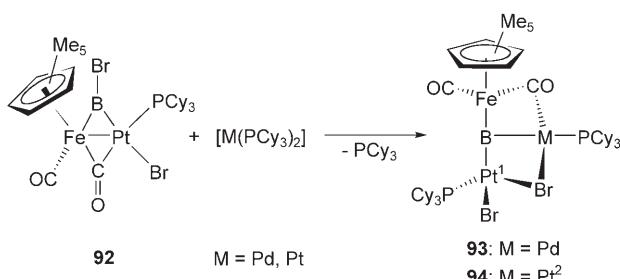


Schema 35. Synthese des borylenverbrückten Heterozweikernkomplexes **90**.

begründete – *trans*-Stellung von PCy_3 -Ligand und - BF_3 -Gruppe am Palladiumzentrum. Interessanterweise sprechen die spektroskopischen Daten des Bromborylenkomplex **90** für eine *cis*-Stellung des PCy_3 -Liganden und der kleineren BBr -Gruppe am Palladiumzentrum.

4.2.2.1. Übergangsmetallbasen-stabilisierte Metallocborylenkomplexe

In Molekülen wie den verbrückten Heterozweikern-Borylenkomplexen **90** und **91** oder den in Abschnitt 4.1.1.1 diskutierten Metallocborylenen **80** und **81** sind jeweils zwei unterschiedliche Übergangsmetallkomplexfragmente durch Borzentren verknüpft, die eine abnehmende Zahl an Hauptgruppenelementsubstituenten aufweisen. Kürzlich wurde die Möglichkeit untersucht, die drei klassischen Valenzen des Boratoms durch Bindung an drei Übergangsmetallfragmente abzusättigen. Das führte zur vollständigen Charakterisierung der Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{M}(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Br})\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Br}(\mu_3\text{-B})]$ (**93**: $\text{M} = \text{Pd}$, **94**: $\text{M} = \text{Pt}$), in denen die Koordination von Bor an drei Übergangsmetalle verwirklicht ist.^[67] Als Ausgangspunkt für den Aufbau dieser Dreikernsysteme wurde der verbrückte Heterozweikern-Bromborylenkomplex $[(\mu\text{-BBr})(\mu\text{-CO})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})\}\{(\text{Cy}_3\text{P})\text{Pt}(\text{Br})\}]$ (**92**) hergestellt. Da dieses Platinanalogon in Lösung stabiler ist als **90**,^[66] war es nun möglich, die Reaktivität der BBr -Einheit gegenüber niedervalenten Übergangsmetallzentren zu untersuchen. So ergab **92** mit $[\text{M}(\text{PCy}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) unter Abspaltung von einem Äquivalent PCy_3 glatt die neuen Verbindungen **93** und **94** (Schema 36).



Schema 36. Synthese der Metallbase-stabilisierten Metallocborylenkomplexe **93** und **94**.

In Lösung zeigen **93** und **94** je ein breites ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 144$ bzw. 130 ppm, das im Vergleich zum Signal der Ausgangsverbindung **92** ($\delta = 108$ ppm) entschirmt ist. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der höheren Zahl an Metall-Bor-Bindungen in den Produkten. Die ^{31}P -NMR-Spektren der beiden Verbindungen weisen je zwei Signale bei $\delta = 31.9$ und 32.5 ppm ($^1J_{\text{P},\text{P}} = 4559$ Hz) für **93** sowie bei $\delta = 31.1$ ($^1J_{\text{P},\text{P}} = 4703$ Hz) und 57.3 ppm ($^1J_{\text{P},\text{P}} = 4626$ Hz) für **94** auf.

Im Festkörper sind die Boratome in **93** und **94** jeweils von drei Übergangsmetallatomen umgeben; sowohl die $\text{Fe}\text{-B}$ (**93**: 1.910(4) Å; **94**: 1.903(4) Å) als auch die $\text{Pt}^1\text{-B}$ -Abstände sind klein (**93**: 1.923(4) Å; **94**: 1.938(4) Å). Für ein dreifach koordiniertes und formal sp^2 -hybridisiertes Borzentrum wäre

eine trigonal-planare Umgebung zu erwarten, doch die nahezu lineare Eisen-Bor-Platin-Einheit ($\text{Fe}\text{-B}\text{-Pt}^1 = 168.7(2)$ °, **93**; 167.1(2)°, **94**) deutet auf eine formale sp -Hybridisierung hin. Die Anordnung von Eisen und Platin um das Boratom erinnert somit an die Metallocborylenkomplexe **80** ($\text{Fe}\text{-B}\text{-Cr} = 177.75(11)$ °) und **81** ($\text{Fe}\text{-B}\text{-Fe} = 175.38(12)$ °, Schema 29), mit dem Unterschied, dass **93** und **94** noch eine zusätzliche Bor-Metall-Wechselwirkung zu einem $[\text{M}(\text{PCy}_3)]$ -Komplexfragment (**93**: $\text{M} = \text{Pd}$, **94**: $\text{M} = \text{Pt}^2$) aufweisen, das über einen langen $\text{Pd}\text{-B}$ - (2.150(4) Å) bzw. $\text{Pt}^2\text{-B}$ -Kontakt (2.158(4) Å) an das $\text{Fe}\text{-B}$ -Gerüst bindet und durch verbrückende Carbonyl- bzw. Bromidliganden mit den beiden äußeren Übergangsmetallzentren verknüpft ist.

Die daraus resultierende Beschreibung von **93** und **94** als Metallocborylene, deren $\text{Fe}\text{-B}=\text{Pt}$ -Einheit durch ein Lewis-basisches Komplexfragment $[\text{M}(\text{PCy}_3)]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) stabilisiert ist, wird durch Rechnungen an Modellkomplexen für **93** gestützt.^[67] Zum einen wurde die Möglichkeit einer dativen $\{\text{PMe}_3\}\text{Pd} \rightarrow \text{B}$ -Bindung in diesen Systemen bestätigt, bei der Acceptororbitale des hypothetischen Metallocborylenkomplexes $[(\mu_2\text{-B})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}\{\text{PtBr}_2(\text{PMe}_3)\}]$ (**95**) mit dem d_{z^2} -ähnlichen HOMO des $\{\text{Pd}(\text{PMe}_3)\}$ -Fragments wechselwirken. Zum anderen wurden die durch die Addition von $\{\text{Pd}(\text{PMe}_3)\}$ in **95** verursachten Veränderungen der Elektronenverteilung mithilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) berechnet. Dabei zeigte sich, dass der ursprünglich in **95** zwischen den Bor- und Platinatomen vorliegende Ringattraktor, der auf Dreifachbindungsanteile der B-Pt-Bindung hinweist, im Dreimetallsystem zu einem Punktattraktor wurde, während das Bassin der $\text{Fe}\text{-B}$ -Bindung auf das Palladiumzentrum ausgeweitet wurde und für $\text{Fe}\text{-B}\text{-Pd}$ eine Dreizentren-zwei-Elektronen-Bindung repräsentiert.

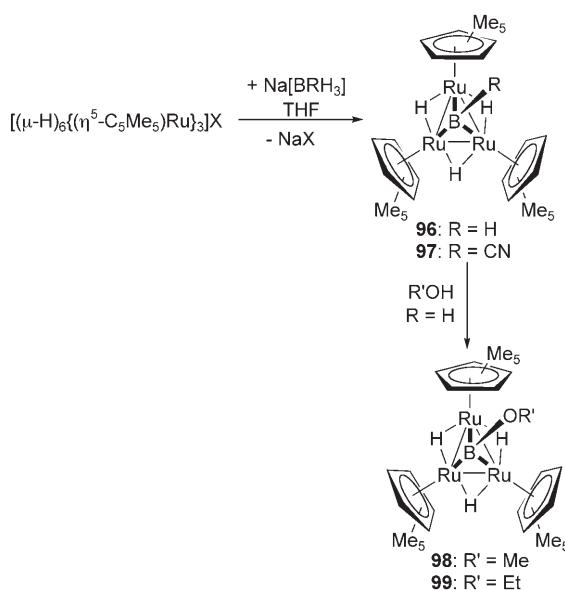
4.2.3. Dreifach verbrückende Borylenliganden

Neue Beispiele^[68] für Rutheniumcluster mit dreifach verbrückenden Borylenliganden wurden kürzlich vorgestellt. Die Reaktionen des kationischen Clusters $[(\mu\text{-H})_6\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$) mit $\text{Na}[\text{BRH}_3]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CN}$) führten zu den Neutralverbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-BR})$ (**96**: $\text{R} = \text{H}$, **97**: $\text{R} = \text{CN}$; Schema 37).^[69]

Außerdem diente die Stammverbindung **96** als Ausgangsmaterial für die Synthese der dreifach verbrückten Alkoxyborylencluster $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-BOR}')$ (**98**: $\text{R}' = \text{Me}$, **99**: $\text{R}' = \text{Et}$) durch Reaktion mit den entsprechenden Alkoholen (Schema 37). Die ^{11}B -NMR-Signale der Clusterverbindungen fallen in den für Übergangsmetallborylenkomplexe erwarteten Bereich ($\delta = 131$ für **96**, 117 für **97**, 78 für **98** und 88 ppm für **99**).

4.2.4. Halbverbrückende Borylenliganden

In einigen theoretischen Untersuchungen wurden die grundlegenden Eigenschaften der Übergangsmetall-Bor-Bindung in Borylenkomplexen herausgearbeitet.^[12] Dabei ergaben sich weitgehende Übereinstimmungen zwischen Borylen- und Carbonylliganden in Bezug auf ihre synergistische Bindung an Übergangsmetalle.^[12a] Diese theoretisch vorhergesagten Ähnlichkeiten fanden mit der Zeit experi-

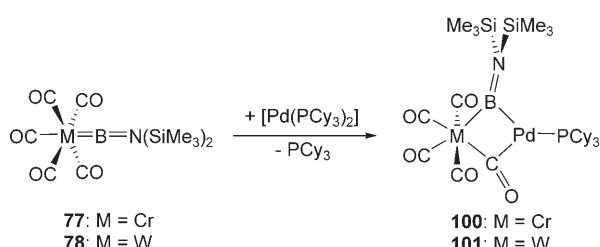


Schema 37. Synthese von Rutheniumclustern mit dreifach verbrückenden Borylenliganden.

mentelle Bestätigung. Die vielseitige Chemie des Carbonylliganden umfasst terminale sowie symmetrisch-, halb- und dreifach-verbrückende Koordinationsmodi, die alle eine Entsprechung in der Borylenchemie finden.

Wie bereits erwähnt, sind symmetrisch verbrückte Borylenkomplexe die am besten untersuchte Substanzklasse mit den meisten Vertretern. Auch für ihre terminalen Gegenstücke wurden Synthesen entwickelt, und schließlich wurde über Clusterverbindungen mit dreifach verbrückenden Borylenliganden berichtet (Abschnitt 4.2.3). Verbindungen mit halbverbrückenden Borylenliganden stellen die jüngste Entwicklung dar. Die Umsetzungen der terminalen Borylenkomplexe $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**77**: M=Cr, **78**: M=W) mit $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ bei Raumtemperatur lieferten glatt die halbverbrückten Borylenkomplexe $[(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-CO})\{\text{M}(\text{CO})_4\}[\text{Pd}(\text{PCy}_3)]]$ (**100**: M=Cr, **101**: M=W; Schema 38).^[70]

Die Strukturdaten des Chromkomplexes **100** belegen eine nahezu senkrechte Anordnung des borgebundenen Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten in Bezug auf die Ebene, die durch die beiden Metallzentren und das Boratom festgelegt wird (Schnittwinkel: 85.8°). Für die länger bekannten borylenverbrückten Homozweikernkomplexe $[(\mu\text{-BNMe}_2)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ ^[71] und $[(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2)(\mu\text{-CO})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ ^[71]



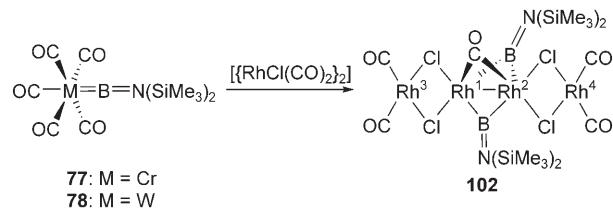
Schema 38. Synthese der halbverbrückten Borylenkomplexe **100** und **101**.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ^[33a] sind die Strukturdaten hingegen in Einklang mit einer formalen sp^2 -Hybridisierung des Boratoms. Unter der Annahme dieses Hybridisierungszustandes würde die senkrechte Stellung des Aminosubstituenten in **100** eine wirksame N-B- π -Bindung ausschließen, was zu einer deutlichen Aufweitung des N-B-Abstandes führen sollte. Trotz der höheren Koordinationszahl am Bor ist die B-N-Bindung (1.377(2) Å) jedoch nur wenig länger als im terminalen Borylenkomplex **77** (1.353(6) Å), sodass von einem deutlichen Doppelbindungsanteil auszugehen ist.

Eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **100** und **101** kann unter Berücksichtigung der Analogie zwischen Borylen- und Carbonylliganden gegeben werden. Die Abgabe von Elektronendichte durch die elektronisch gesättigten Chrom- bzw. Wolframkomplexe **77** und **78** an das Palladiumfragment (d. h. die Bildung einer dativen $\text{M}\rightarrow\text{Pd}$ -Bindung) und die π -Rückbindung vom Palladium in die antibindenden π^* -Orbitale der Carbonyl- und Boryleneinheiten führen dazu, dass CO und $\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ein Paar halbverbrückender, nichtkompensierender Liganden bilden, was auch in den Bindungswinkel zum Ausdruck kommt ($\text{Pd-Cr-C(O)}: 54.21(6)^\circ$, $\text{Pd-Cr-B}: 49.8^\circ$, $\text{Cr-C-O}: 165.5(16)^\circ$, $\text{Pd-C-O}: 115.20(14)^\circ$, $\text{Cr-B-N}: 152.3(13)^\circ$, $\text{Pd-B-N}: 128.74(12)^\circ$).^[72]

4.2.5. Bis(borylen)komplexe

Bis vor kurzem war die Bildung der halbverbrückten Borylenkomplexe **100** und **101** die einzige glatte thermische (d. h. nicht photochemische) Reaktion der terminalen Borylenkomplexe **77** und **78**. Die Verbindungen **100** und **101** können als Produkte eines teilweisen Transfers der Boryleneinheit $\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ vom Gruppe-6-Metall auf das Palladiumatom angesehen werden. Alle Versuche, diesen Transfer zu vervollständigen, schlugen fehl.^[73] Ein schneller Metall-Metall-Borylentransfer bei Raumtemperatur von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**77**: M=Cr, **78**: M=W) auf $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ führte jedoch zur Bildung des Bis(borylen)-Vierkernkomplexes $[\text{Rh}_4\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4]$ (**102**; Schema 39).^[74]



Schema 39. Synthese des Bis(borylen)-Vierkernkomplexes **102**.

Wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, besteht das Molekülgerüst aus einer Kette von vier Rhodiumatomen, in der die beiden mittleren Metallzentren durch zwei Borylen- und eine CO-Einheit verbrückt sind. Der Abstand zwischen den mittleren Rhodiumatomen ist klein ($\text{Rh}^1\text{-Rh}^2: 2.5786(3)$ Å) und vergleichbar mit entsprechenden Abständen in Zweikernkomplexen, in denen die Rhodiumzentren

durch drei Carbonylliganden verbrückt sind.^[75] Die Abstände zu den endständigen Rhodiumatomen, Rh³-Rh¹ und Rh⁴-Rh², sind deutlich größer (3.0415(4) bzw. 3.0472(4) Å). Im festen Zustand aggregieren die einzelnen Tetramere unter Bildung neutraler linearer Ketten mit relativ kleinen intermolekularen Rh-Rh-Abständen (3.1833(4) Å). Das ¹¹B-NMR-Signal der Verbindung **102** ($\delta = 74$ ppm) ist unerwartet weit hochfeldverschoben in Bezug auf die Signale der Ausgangsverbindungen ($\delta = 92$ ppm, **77**; $\delta = 87$ ppm, **78**). Dieses Ergebnis widerspricht den Erwartungen für ein Produkt mit einer höheren Zahl an Metall-Bor-Bindungen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Seit der Veröffentlichung des letzten Aufsatzes^[13] wurde eine bemerkenswerte Vielzahl neuer Koordinationsmodi für Borliganden verwirklicht. Die Synthese der zahlreichen Metallaboraträume zeigt, dass Lewis-saure Borane unter geeigneten Bedingungen Säure-Base-Addukte mit Lewis-basischen Übergangsmetallkomplexfragmenten bilden. Der Umfang an verfügbaren Borylkomplexen hat deutlich zugenommen, und auch Dihalogenboryl-, unsymmetrische Boryl- und Iminoborylkomplexe sind jetzt bekannt. Die elektronischen Eigenschaften der Borylkomplexe wurden mithilfe strukturanalytischer und theoretischer Methoden weitgehend untersucht. Borylliganden sind schwache π -Acceptoren, aber ihre guten σ -Donoreigenschaften begründen ihren extrem hohen *trans*-Einfluss. Dadurch konnte erstmals ein kationischer T-förmiger, dreifach koordinierter Platinborylkomplex *trans*-[(Cy₃P)₂Pt{B(Br)Fc}][BAr^F₄] erhalten werden.

Auch die Chemie der Borylenkomplexe wurde deutlich weiterentwickelt. Einige neue Synthesemethoden haben das Spektrum der zugänglichen Homo- und Heterozweikernkomplexe, symmetrisch verbrückten und halbverbrückten sowie Mono- und Bis(borylen)komplexe erweitert. Auch neutrale und kationische terminale Borylenkomplexe, bemerkenswerte Metalloborylenkomplexe $[(\mu_2\text{-B})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-Fe}(\text{CO})_2]\text{[M}(\text{CO})_n\text{]}$ (M = Fe, $n = 4$; M = Cr, $n = 5$) sowie Verbindungen, in denen Bor über drei klassische Bindungen an Übergangsmetalle koordiniert ist, wurden beschrieben. Langsam zeichnen sich erste charakteristische Reaktivitätsmuster für diese Verbindungen ab. So haben sich Komplexe wie $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (Cr, Mo, W) für den photochemisch induzierten Transfer der Boryleneinheit auf andere Übergangsmetalle und Alkine bewährt, während der kationische Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BNiPr}_2)][\text{BAr}^F_4]$ Metathesereaktionen mit Ph₃P=S oder Ph₃As=O unter Bildung von [iPr₂NB(μ-S)₂BNiPr₂] bzw. (iPr₂NBO)₃ eingeht. Zahlreiche theoretische Studien haben zum Verständnis der Bindungsverhältnisse in diesen Systemen beigetragen, und ihre Reaktivität wurde experimentell untersucht, sodass Anwendungen in katalytischen oder stöchiometrischen Umsetzungen in Kürze folgen könnten.^[76]

Eingegangen am 7. Februar 2006
Online veröffentlicht am 7. Juli 2006

- [1] R. T. Baker, D. W. Overall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399–9400.
- [2] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3010.
- [3] a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 209–217; b) E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1–32; c) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104.
- [4] a) T. D. Tilley in *Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. W. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 1415–1477; b) U. Schubert, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 136–144; c) C. Zybill, H. Handwerker, H. Friedrich, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 229–281; d) P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 271–279.
- [5] R. A. Fischer, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.
- [6] 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.
- [7] T. Lundström in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**, S. 328–338.
- [8] a) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878–879; b) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191; c) H. Wade-pohl, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2547–2550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2441–2444; d) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026; e) T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73; f) T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1999**, *57*, 503–511; g) T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392–402; h) C. M. Crudden, D. Edwards, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4695–4712.
- [9] a) H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995–1997; b) J. Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Malleczka, Jr., M. R. Smith III, *Science* **2002**, *295*, 305–308; c) T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 3–11; d) T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **2003**, 2924–2925; e) D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2005**, 2172–2174; f) J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2538–2552; g) G. A. Chotana, M. A. Rak, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10539–10544; h) I. A. I. M Khalid, D. N. Coventry, D. Albesa-Jove, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 503–505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 489–491.
- [10] a) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051–3056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927–2931; b) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574–4585.
- [11] H. Braunschweig, D. Rais, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8036–8038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7826–7828.
- [12] a) A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210–221; b) C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249–276.
- [13] H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801.
- [14] a) G. I. 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; b) M. R. Smith III, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 505–567; c) H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*–615, 18–26; d) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; e) H. Braunschweig in *Inorganic Chemistry Highlights* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2001**, S. 213–218; f) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192; g) S. Aldridge, D. L.

Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 535–559; h) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, 16, 566–571.

[15] a) D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3509–3510; b) G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 361–364; c) M. P. Johnson, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 301–304.

[16] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1613–1614; b) H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 1618–1620; c) H. Braunschweig, C. Kollann, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 839–842.

[17] a) A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2920–2923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2759–2761; b) M. R. St.-J. Foreman, A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, 23, 913–916; c) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1609–1616.

[18] H. Braunschweig, M. Koster, R. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 415–416.

[19] a) D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626–1634; b) I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, 23, 5656–5658; c) I. R. Crossley, M. R. St.-J. Foreman, A. F. Hill, A. P. J. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2005**, 221–223; d) I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, 24, 1062–1064; e) I. R. Crossley, A. F. Hill, E. R. Humphrey, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, 24, 4083–4086.

[20] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Lin, *Polyhedron* **2004**, 23, 2665–2677.

[21] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694.

[22] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1217–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1192–1194.

[23] MO-Rechnungen und allgemeine Schemata, die auf „dative“ M–M-Bindungen und nichtkompensierende, halbverbrückende Carbonylliganden anwendbar sind: R. D. Barr, T. B. Marder, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 112–114.

[24] W. H. Lam, S. Shimada, A. S. Batsanov, Z. Lin, T. B. Marder, J. A. Cowan, J. A. K. Howard, S. A. Mason, G. J. McIntyre, *Organometallics* **2003**, 22, 4557–4568.

[25] A. Kerr, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, *Chem. Commun.* **1998**, 319–320.

[26] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4032–4037.

[27] T. H. Peterson, J. T. Golden, R. G. Bergman, *Organometallics* **1999**, 18, 2005–2020.

[28] D. L. Kays, A. Rossin, J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2006**, 399–410.

[29] a) G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 978–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 948–950; b) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2002**, 21, 4862–4872; c) G. R. Clark, G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 81–88.

[30] a) S. Aldridge, R. J. Calder, R. E. Baghurst, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 9–14; b) A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, 21, 1146–1157.

[31] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, 23, 4178–4180.

[32] a) J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4908–4909; b) K. M. Waltz, C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1999**, 18, 3383–3393.

[33] a) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468; b) H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1523–1529; c) H. Braunschweig, C. Kollann, unveröffentlichte Ergebnisse.

[34] Z. Lu, C.-H. Jun, S. R. de Gala, M. Sigalas, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1877–1880.

[35] a) S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, 856–857; b) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3851–3858; c) D. L. Coombs, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2003**, 22, 4213–4217; d) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 356–360.

[36] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, 23, 5545–5549; weitere Borylkomplexe, die durch oxidative Addition der B–X-Bindung erhalten werden können: b) S.-Y. Onozawa, M. Tanaka, *Organometallics* **2001**, 20, 2956–2958; c) F. E. S. Souza, P. Nguyen, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1501–1509.

[37] a) F. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, 15, 1188–1194; b) M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 584–603.

[38] H. Braunschweig, C. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2289–2296.

[39] N. DeLuca, A. Woicicki, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 359–378.

[40] J. D. Basil, A. A. Aradi, N. K. Bhattacharyya, N. P. Rath, C. Eigenbrot, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1260–1270.

[41] D. J. Elliot, C. J. Levy, R. J. Puddephatt, D. G. Holah, A. H. Hughes, V. R. Magnuson, I. M. Moser, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5014–5015.

[42] a) Y. Kawano, T. Yasue, M. Shimoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11744–11750; b) T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi, *Chem. Lett.* **2000**, 58–59; c) T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi, *Angew. Chem. 2003*, 115, 1769–1772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1727–1730.

[43] K. M. Waltz, H. He, C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11357–11358.

[44] a) S.-Y. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, 15, 5450–5452; b) C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, R. T. Baker, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2026–2031; c) W. Clegg, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, G. C. Rice, A. J. Scott, F. E. S. Souza, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 550, 183–192; d) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **1998**, 17, 4869–4874.

[45] a) G. Sivignon, P. Fleurat-Lessard, J.-M. Onno, F. Volatron, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6656–6661; b) K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2541–2547; c) J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9384–9390.

[46] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5651–5654.

[47] W. H. Lam, K. C. Lam, Z. Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2004**, 1556–1562.

[48] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 169–172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 162–165.

[49] a) P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 123–170; b) H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1664–1688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1603–1623; c) P. Paetzold, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 345–350; d) P. Paetzold, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 93–94, 39–50.

[50] M. Haase, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 335–336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 324.

[51] M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese, M. Polk, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1117–1126.

[52] a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632; b) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123.

[53] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 454–455.

[54] A. H. Cowley, V. Lomelí, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.

[55] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.

[56] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammmer, B. Neumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.

[57] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.

[58] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1661.

[59] a) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357; b) D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.

[60] D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7623–7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460.

[61] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.

[62] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.

[63] Die Bildung des B_3O_3 -Sechsring, $(iPr_2NBO)_3$, und des B_2S_2 -Vierrings, $[iPr_2NB(\mu-S)_2BNiPr_2]$, verläuft analog zu den Ergebnissen in: J. M. Burke, M. A. Fox, A. E. Goeta, A. K. Hughes, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2000**, 2217–2218; aus diesem Grund sind B_2O_2 -Ringe selten.

[64] M. Shimo, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223.

[65] H. Braunschweig, F. Seeler, unveröffentlichte Ergebnisse.

[66] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.

[67] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.

[68] Frühere Beispiele für Verbindungen mit einem μ_3 -BR-Liganden: a) J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 400–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 424–426; b) X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3900–3901.

[69] R. Okamura, K.-I. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772–4774.

[70] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.

[71] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826.

[72] Eine Einteilung halbverbrückender Carbonylliganden: R. H. Crabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 805–812.

[73] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, unveröffentlichte Ergebnisse.

[74] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.

[75] B. T. Heaton, C. Jocob, J. T. Sampanthar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1403–1410.

[76] Nach Einreichen dieses Aufsatzes erschienen folgende relevante Veröffentlichungen: a) S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1641–1644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1611–1614; b) V. K. Landry, J. G. Melnick, D. Buccella, K. Pang, J. C. Ulichny, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2588–2597.