

## Carboxyborate

DOI: 10.1002/ange.200601870

### [B(CO<sub>2</sub>H)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und [B(CNCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> – homoleptische Borkomplexe mit Carboxy- und Methylisocyanid-Liganden\*\*

Eduard Bernhardt,\* David J. Brauer, Maik Finze und Helge Willner\*

Seit der Synthese des ersten Carboxyborans, Me<sub>3</sub>NBH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H,<sup>[1]</sup> ist das Interesse an Borverbindungen mit einem oder mehreren Carboxy-Liganden stetig gestiegen, weil diese Verbindungen für eine Reihe von medizinischen Anwendungen<sup>[2–4]</sup> von Interesse sind. Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Carboxyboranen sind die entsprechenden Cyano-Derivate, die ethyliert und anschließend unter sauren Bedingungen hydrolysiert werden.<sup>[1,4–10]</sup> Ein weiterer Zugang zu Carboxy-Bor-Komplexen wie [(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BCO<sub>2</sub>H]<sup>-</sup><sup>[11,12]</sup> und [1,12-(HO<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup><sup>[13,14]</sup> besteht in der Addition von Wasser an Borcarbonyle. Das einfachste Carboxyboratanion, [H<sub>3</sub>BCO<sub>2</sub>H]<sup>-</sup>, konnte bisher nicht erhalten werden; Salze mit dem Dianion, [H<sub>3</sub>BCO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, sind aber bekannt und stabil.<sup>[15]</sup> Borkomplexe mit mehr als zwei Carboxy-Liganden sind nach unserer Kenntnis nicht bekannt.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Chemie von Boraten mit vier Bor-Kohlenstoff-Bindungen und konnten unter anderem erstmals Tetracyanoborate synthetisieren.<sup>[16–18]</sup> Anders als organische Nitrile<sup>[19–21]</sup> und Cyano-Komplexe von Übergangsmetallen<sup>[22,23]</sup> sind Cyanoborane und -borate chemisch ungewöhnlich inert: Während organische Nitrile unter basischen Bedingungen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verseift werden, reagiert das [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion unter diesen Bedingungen nicht.<sup>[18]</sup> Der Grund ist darin zu suchen, dass das Kohlenstoffatom der Cyanogruppen eine geringere positive Ladung trägt als in organischen Nitrilen, sodass ein nucleophiler Angriff am Kohlenstoffatom verhindert wird. Die Herstellung des Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anions [Gl. (1)] in wasserfreier Flusssäure war das erste Beispiel einer gezielten Ligandentransformation im [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion.<sup>[24]</sup>

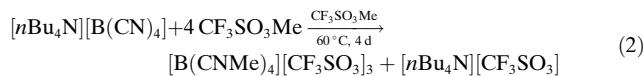


[\*] Dr. E. Bernhardt, Prof. Dr. D. J. Brauer, Prof. Dr. H. Willner  
Fachbereich C – Anorganische Chemie  
Bergische Universität Wuppertal  
Gaußstraße 20, 42097 Wuppertal (Deutschland)  
Fax: (+49) 202-439-3052  
E-Mail: edbern@uni-wuppertal.de  
willner@uni-wuppertal.de

Dr. M. Finze  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf  
Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma Merck KGaA, Darmstadt, finanziell unterstützt.

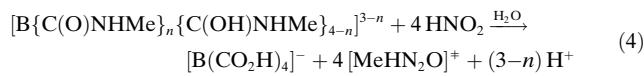
In der Reihe der homoleptischen Borat-Ionen [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [B(CO<sub>2</sub>H)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und [B(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, in denen elektronenarme Liganden an das Boratom koordiniert sind, fehlt bisher das Tetrakis(carboxy)borat-Ion. In einer dreistufigen Synthese ist uns nun die Herstellung von Salzen mit dem [B(CO<sub>2</sub>H)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion gelungen. Im ersten Schritt werden die vier Cyano-Liganden des [B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ions durch Alkylierung aktiviert. Bei der Reaktion von [nBu<sub>4</sub>N][B(CN)<sub>4</sub>] mit [Et<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>] in Dichlormethan bei 40 °C fällt [B(CN)(CNEt)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> aus dem homogenen Reaktionsgemisch aus, sodass die weitere Ethylierung unterbleibt. Dagegen gelingt mit CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Me die Synthese des homoleptischen [B(CNMe)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>-Ions in Form des im Reaktionsmedium schwerlöslichen Triflat-Salzes [Gl. (2)] in guten Ausbeuten (70–90%).



Durch Waschen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird das Produkt, [B(CNMe)<sub>4</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>, aus dem Reaktionsgemisch isoliert. [B(CNMe)<sub>4</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> löst sich ohne Zersetzung in CH<sub>3</sub>CN (ca. 10 g/100 mL), ist aber in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Diethylether, Monoglyme und Pentan unlöslich. Unter Feuchtigkeitsausschluss ist [B(CNMe)<sub>4</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> bei Raumtemperatur unbegrenzt stabil. Mit Wasser hydrolysiert das [B(CNMe)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>-Ion unter sauren Bedingungen zu [B{C(O)NHMe}<sub>n</sub>{C(OH)NHMe}<sub>4-n</sub>]<sup>3-n</sup> (n = 0–4) [Gl. (3)].

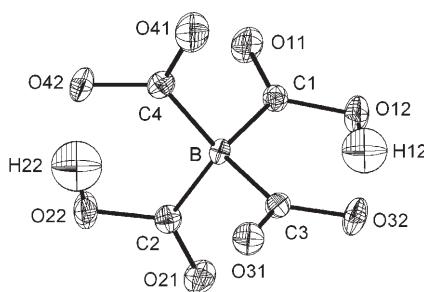


Erst wenn über der wässrigen Lösung eine NO/NO<sub>2</sub>-Atmosphäre eingestellt wird, erfolgt die Umsetzung zum [B(CO<sub>2</sub>H)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion [Gl. (4)]. Auch die Zugabe von NaNO<sub>2</sub> führt zu stufenweiser Ligandentransformation von -C(O)NHMe bzw. -C(OH)NHMe zu -CO<sub>2</sub>H. Der komplexe Reaktionsverlauf entsprechend der vermuteten Gleichung (4) mit dem im Gleichgewicht befindlichen HNO<sub>2</sub> ist noch nicht aufgeklärt.



Nach vollständiger Umsetzung und Neutralisation mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Zugabe von Ethanol fällt Na<sub>3</sub>[B(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O aus. Das Salz ist thermisch bis 100 °C stabil. In einer Metathesereaktion wird [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][B(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O aus einer wässrigen Lösung des Natriumborats erhalten.

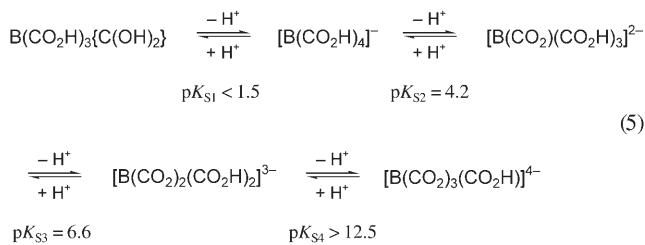
Einkristalle von [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][B(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, erhalten aus einer schwach essigsauren wässrigen Lösung, liegen in der triklinen Raumgruppe  $\bar{P}1$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle vor.<sup>[25]</sup> Im Festkörper weisen die kristallographisch unabhängigen [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>-Ionen  $C_7$ -Symmetrie mit geringer Verzerrung von  $D_{3d}$  auf. Die Borat-Ionen haben  $C_1$ -Symmetrie, die Verzerrung aus der  $C_2$ -Symmetrie ist jedoch gering (Abbildung 1). Beide Wasserstoffatome im Anion wurden empirisch lokalisiert, und ihre isotropen Strukturparameter wurden getrennt verfeinert. Die



**Abbildung 1.** Struktur des  $[\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2]^{3-}$ -Ions in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{[B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2\text{]}_2\text{H}_2\text{O}$  (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände [Å]: B-C1 1.635(3), B-C2 1.630(3), B-C3 1.631(3), B-C4 1.631(3), C1-O11 1.227(2), C1-O12 1.332(2), C2-O21 1.231(3), C2-O22 1.332(3), C3-O31 1.262(2), C3-O32 1.290(2), C4-O41 1.251(3), C4-O42 1.296(2), O12-H12 0.86(4), O22-H22 0.91(4), H12...O32 1.63(4), H22...O42 1.60(4), O12...O32 2.470(2), O22...O42 2.497(2).

Protonen in den Anionen bilden unsymmetrische Wasserstoffbrücken zwischen je zwei Carboxygruppen. Zwischen den Protonen der Kationen und der Solvatmoleküle und den Sauerstoffatomen der Anionen bestehen schwächere Wasserstoffbrückenbindungen. Direkte Wechselwirkungen zwischen den Anionen gibt es nicht. Die Kristallstrukturen von  $\text{Na}_3[\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2]\text{[B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_3\text{]}_2\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{[B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_3\text{]}_2\text{H}_2\text{O}$ , das als Nebenprodukt bei der Herstellung der Einkristalle von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{[B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2\text{]}_2\text{H}_2\text{O}$  entstand, werden an anderer Stelle diskutiert.

Bei der Titration der wässrigen Lösung des  $[\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2]^{3-}$ -Ions mit Säuren und Basen werden drei pH-Sprünge beobachtet [Gl. (5)].



Aus dem Verlauf wurden die Werte für  $\text{p}K_{\text{S}2}$  und  $\text{p}K_{\text{S}3}$  ermittelt. Die Protonierung des Anions  $[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$  zu  $\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_3\{\text{C}(\text{OH})_2\}$  lässt sich ebenso wie die weitere Deprotonierung des Trianions  $[\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2]^{3-}$  nicht beobachten, und die entsprechenden  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte wurden zu  $< 1.5$  bzw.  $> 12.5$  abgeschätzt. Die Differenz zwischen  $\text{p}K_{\text{S}2}$  und  $\text{p}K_{\text{S}3}$  (2.4) ist deutlich kleiner als zwischen  $\text{p}K_{\text{S}3}$  und  $\text{p}K_{\text{S}4}$  ( $> 5.9$ ), vermutlich aufgrund der Stabilisierung von  $[\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2]^-$  durch die beiden intramolekularen Wasserstoffbrücken (Abbildung 1). Das  $[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$ -Ion ist die stärkste Carboxyborat-Säure, die bisher bekannt ist ( $\text{p}K_{\text{S}2} = 4.2$ ).<sup>[26]</sup> Ihre Säurestärke ist größer als die der bisher beschriebenen neutralen Carboxyborane, und sie ist vergleichbar mit der des  $[(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{BrB}(\text{CO}_2\text{H})]^+$ -Ions ( $\text{p}K_{\text{S}} = 4.17$ ), der bisher

stärksten Carboxyboran-Säure.<sup>[26]</sup> Der  $\text{p}K_{\text{S}3}$ -Wert für die Deprotonierung von  $[\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_3]^{2-}$  ähnelt dem  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert des  $[(\text{CF}_3)_3\text{BCO}_2\text{H}]^-$ -Ions ( $\text{p}K_{\text{S}} = 7.0$ ).<sup>[12]</sup>

In Tabelle 1 sind die NMR-Daten von  $[\text{B}(\text{CNCH}_3)_4]^{3+}$ , der Zwischenstufe  $[\text{B}(\text{CN})(\text{CNCH}_3)_3]^{2+}$  und  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ <sup>[16,17]</sup> zusammengefasst. Mit zunehmender Methylierung steigt die

**Tabelle 1:** NMR-Daten<sup>[a,b]</sup> von  $[\text{B}(\text{CNCH}_3)_4]^{3+}$ ,  $[\text{B}(\text{CN})(\text{CNCH}_3)_3]^{2+}$  und  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ <sup>[16,17]</sup>

Parameter <sup>[b]</sup>	$[\text{B}(\text{CNCH}_3)_4]^{3+}$	$[\text{B}(\text{CN})(\text{CNCH}_3)_3]^{2+}$	$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$
$\delta^{(11)\text{B}}$	-30.6	-32.9	-38.5
$\sigma^{(11)\text{B}}$	1.5	33	0.2
$\delta^{(1)\text{H}}$	3.88	3.83	
$^1\text{J}^{(11)\text{B}, 13\text{C}}$	94.6	n.b. <sup>[c]</sup>	70.9
$^1\text{J}^{(1)\text{H}, 13\text{C}}$	152.0	151.9	
$^4\text{J}^{(11)\text{B}, 1\text{H}}$	1.2	n.b.	
$\delta^{(13)\text{C}, \text{CN}}$	104.5	n.b.	122.3
$\delta^{(13)\text{C}, \text{CH}_3}$	32.8	n.b.	
$^1\Delta^{(11)\text{B}, (12/13)\text{C}}$	3.9	n.b.	4.9
$^1\Delta^{(1)\text{H}, (12/13)\text{C}}$	2.6	2.7	

[a] Gemessen in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur. [b]  $\delta$  in ppm,  $\sigma$  und  $J$  in Hz,  $\Delta$  in ppb. [c] n.b. = nicht bestimmt.

Resonanzfrequenz der  $^{11}\text{B}$ -Kerne, und  $\delta^{(13)\text{C}}$  nimmt ab. Die Linienbreite des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals des  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Ions ist mit 0.2 Hz sehr gering, was auf den fehlenden Einfluss des Quadrupolmoments durch den geringen elektrischen Feldgradienten am  $^{11}\text{B}$ -Kern zurückzuführen ist.<sup>[27-29]</sup> Ein ähnlich scharfes  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal wird auch für das  $[\text{B}(\text{CNCH}_3)_4]^{3+}$ -Ion beobachtet, während die Linienbreite im Fall von  $[\text{B}(\text{CN})(\text{CNCH}_3)_3]^{2+}$  groß ist.

Das  $[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$ -Ion wurde  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch bei unterschiedlichen pH-Werten in  $\text{D}_2\text{O}$  analysiert (Tabelle 2). Sowohl  $\delta^{(11)\text{B}}$  als auch  $\delta^{(13)\text{C}}$  sind stark abhängig vom pH-Wert, was auf den unterschiedlichen Grad der Pro-

**Tabelle 2:** NMR-Daten<sup>[a]</sup> von  $[\text{B}(\text{CO}_2\text{H})_4]^-$  in  $\text{D}_2\text{O}$  bei unterschiedlichen pH-Werten.

Parameter <sup>[a]</sup>	$\text{pH} < 0$	$0 < \text{pH} < 3$	$\text{pH} \approx 10$ <sup>[b]</sup>	$\text{pH} > 14$
$\delta^{(11)\text{B}}$	-20.2	-19.3	-19.1	-14.0
$\sigma^{(11)\text{B}}$	2	0.5	5	8
$^1\text{J}^{(11)\text{B}, 13\text{C}}$	63.4	63.5	60.7	60.7
$^1\Delta^{(11)\text{B}, (12/13)\text{C}}$	5.2	5.4	5.2	5
$\delta^{(13)\text{C}}$	193.7	n.b. <sup>[c]</sup>	201.4	208.1
$\sigma^{(13)\text{C}}$	2.4	n.b.	2.8	6
$^1\Delta^{(13)\text{C}, (10/11)\text{B}}$	n.b.	n.b.	3.7	n.b.

[a]  $\delta$  in ppm,  $\sigma$  und  $J$  in Hz,  $\Delta$  in ppb. [b]  $\text{Na}_3[\text{B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_2]\text{[B}(\text{CO}_2)_2(\text{CO}_2\text{H})_3\text{]}_2\text{H}_2\text{O}$  (0.1 M). [c] n.b. = nicht bestimmt.

tonierung zurückzuführen ist. Die chemische Verschiebung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns steigt mit zunehmender Basizität der Lösung von -20.2 ppm im stark sauren Medium bis zu -14.0 ppm im stark alkalischen Milieu. Ein umgekehrter Trend wurde für  $\delta^{(13)\text{C}}$  gefunden. Die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne liegen im Bereich von Carbonsäuren.<sup>[30]</sup> Auch die Linienbreiten der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zeigen eine starke pH-Abhängigkeit.

Mit der Herstellung von Tetrakis(carboxy)boraten,  $M[B(CO_2H)_4]$ , und eines Tetrakis(methylisocyanid)-Komplexes des Bors,  $[B(CNCH_3)_4][CF_3SO_3]$ , ausgehend von  $[nBu_4N][B(CN)_4]$  konnte erneut das Synthesepotenzial des Tetracyanoborat-Anions demonstriert werden. Zudem ist es gelungen, die Lücke in der Serie  $[B(CN)_4]^-$ ,  $[B(CO_2H)_4]^-$  und  $[B(CF_3)_4]^-$  zu schließen. Salze des  $[B(CO_2H)_4]^-$ -Ions sind vielversprechende Ausgangsmaterialien für die Synthese weiterer homoleptischer Bor-Komplexe mit vier über Kohlenstoff an Bor gebundenen Liganden.

## Experimentelles

Synthese von  $[B(CNCH_3)_4][CF_3SO_3]$ : 12.3 g (34.4 mmol)  $Bu_4N[B(CN)_4]$  und 106.6 g (650 mmol)  $CF_3SO_3CH_3$  werden in einem 250-mL-Rundkolben mit PTFE-Ventil unter Rühren vier Tage auf 60°C erwärmt. Nach zwei Tagen wird das Reaktionsgemisch 5 h und nach drei Tagen 1 h im Ultraschallbad behandelt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit wasserfreiem  $CH_2Cl_2$  (200 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausb.: 19.8 g (31.8 mmol, 92%). Das im Überschuss eingesetzte  $CF_3SO_3CH_3$  (64.0 g, 390 mmol) wurde zurückgewonnen.

Synthese von  $Na_3[B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$ : 0.52 g (0.84 mmol)  $[B(CNCH_3)_4][CF_3SO_3]$  werden in 20 mL Wasser gelöst und auf 0°C abgekühlt. Ein aus 30 g (435 mmol)  $NaNO_2$ , 60 mL (1.1 mol)  $H_2SO_4$  und 80 mL (4.4 mol) Wasser hergestelltes Gemisch aus  $NO$  und  $NO_2$  wird im Verlauf von 4 h in das Reaktionsgemisch eingeleitet und anschließend 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 3.2 g (30 mmol)  $Na_2CO_3$  und 300 mL Ethanol wird das Rohprodukt aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und filtriert. Das mit  $Na_2CO_3$  verunreinigte Rohprodukt wird in 15 mL Wasser gelöst, die Lösung mit  $CO_2$  gesättigt und mit 200 mL Ethanol versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Ethanol (20 mL) und Diethylether (20 mL) gewaschen. Ausb.: 0.25 g (0.84 mmol, 100%).

Synthese von  $[Co(NH_3)_6][B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$ : 0.15 g (0.5 mmol)  $Na_3[B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$  werden in 25 mL Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.25 g (1 mmol)  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  in 25 mL Wasser umgesetzt. Es fällt sofort ein orangefarbener Niederschlag aus, der nach 2–3 h zu orangefarbenen nadelförmigen Kristallen von  $[Co(NH_3)_6][B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$  rekristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser (10 mL), Ethanol (10 mL) und Diethylether (10 mL) gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb.: 0.18 g (0.45 mmol, 90%).

Ein eingegangen am 11. Mai 2006

Online veröffentlicht am 29. August 2006

**Stichwörter:** Bor · Isocyanid · Ligandentransformation · NMR-Spektroskopie · Strukturaufklärung

- [1] B. F. Spielvogel, L. Wojnowich, M. K. Das, A. T. McPhail, K. D. Hargrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5702.
- [2] B. F. Spielvogel, A. Sood, I. H. Hall, WO 9309123, **1993**.
- [3] I. H. Hall, E. S. Hall, M. C. I. Miller, A. Sood, B. F. Spielvogel, *Amino Acids* **1993**, *4*, 287.
- [4] B. Györi, Z. Berente, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1770.
- [5] J. H. Hall, C. O. Starnes, B. F. Spielvogel, P. Wisian-Neilson, M. K. Das, L. Wojnowich, *J. Pharm. Sci.* **1979**, *68*, 685.
- [6] B. F. Spielvogel, F. U. Ahmed, A. T. McPhail, *Inorg. Synth.* **1989**, *25*, 79.
- [7] M. Mittakanti, K. W. Morse, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 554.
- [8] A. Sood, B. F. Spielvogel, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2654.
- [9] C. H. Sutton, M. W. Baize, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4221.

- [10] Z. Berente, B. Györi, *Chem. Commun.* **1997**, 1799.
- [11] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 799.
- [12] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385.
- [13] W. H. Knoth, J. C. Sauer, J. H. Balthis, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4842.
- [14] M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. M. Moloney, K. Wade, *Chem. Commun.* **1998**, 2487.
- [15] L. J. Malone, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 817.
- [16] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560.
- [17] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677.
- [18] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229.
- [19] E. Müller, *Sauerstoff-Verbindungen III, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weil)*, Vol. 8, Georg Thieme, Stuttgart, **1952**.
- [20] J. Falbe, *Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weil)*, Vol. E5, Georg Thieme, Stuttgart, **1985**.
- [21] U. Bergsträßer, S. J. Collier, Y. Ito, S. Kanemasa, P. Langer, S.-I. Murahashi, M. North, J. Podlech, A. Schmidt, L. R. Subramanian, M. Sugimoto, *Science of Synthesis, Three Carbon-Heteroatom Bonds: Nitriles, Isocyanides, and Derivatives*, Vol. 19, Georg Thieme, Stuttgart, **2004**.
- [22] *Topics in Inorganic and General Chemistry, Chemistry of Pseudothalides*, Vol. 21 (Hrsg.: A. M. Holub, H. Köhler, V. V. Skopenko), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 77.
- [23] Y. N. Kukushkin, *Reactivity of Coordination Compounds (Reaktionnaya Sposobnost' Koordinatsionnykh Soedinenii)*, Khimiya, Leningrad, **1987**.
- [24] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696.
- [25] Kristallstrukturanalyse der Verbindung  $[Co(NH_3)_6][B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$ :  $C_4H_{24}BCoN_6O_{10}$ , Bruker AXS P4-Smart 1K;  $Mo_K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator; Messtemperatur 20°C. Orangefarbene Kristalle ( $0.4 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ ), erhalten aus Wasser, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 7.0039(4)$ ,  $b = 7.2994(4)$ ,  $c = 15.1293(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 77.359(1)$ ,  $\beta = 79.466(1)$ ,  $\gamma = 77.000(1)^\circ$ ,  $V = 728.09(13) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.761 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(Mo_K\alpha) = 1.24 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 404$ , 5332 gemessene Reflexe ( $2.2 < \theta < 28.28^\circ$ ), Integration mit SAINT (V6.45A, 1997-9 Bruker Analytical X-ray Systems), Strukturlösung mit Direkten Methoden und Kristallstrukturverfeinerung auf  $F^2$  basierend mit 3362 unabhängigen Reflexen (3147 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ), 298 Variablen und 0 Restraints (SHELXS-97).<sup>[31]</sup> Alle Atome (außer Wasserstoffatome) wurden anisotrop verfeinert.  $R_1 = 0.0340(I > 2\sigma(I))$ .<sup>[32]</sup> CCDC-600354 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [26] B. Györi, Z. Berente, Z. Kovacs, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5131.
- [27] P. S. Hubbard, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 985.
- [28] T. K. Halstead, P. A. Osment, B. C. Sanctuary, J. Tagenfeldt, I. J. Lowe, *J. Magn. Reson.* **1986**, *67*, 267.
- [29] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, *20*, 61.
- [30] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme, Stuttgart, **1984**.
- [31] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**.
- [32] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.