

- [12] a) Alkylammoniumionen-Bindung: T. Schrader, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2816–2818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2649–2651; b) T. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11816–11817; c) T. Schrader, M. Herm, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 47–53; d) Guanidinium-Erkennung: T. Schrader, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1537; e) T. Schrader, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 517–520.
- [13] In einigen Fällen verschwanden die stark verschobenen Signale der Gastprotonen hinter denen der Wirtprotonen.
- [14] F. Mohamadi, N. G. I. Richards, W. C. Guida, R. Liscamp, M. Lipton, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440–467; W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179–5197.
- [15] a) *The Enzymes*, Vol. XI (Hrsg.: P. Boyer), Academic Press, New York, **1975**, S. 84–89, 240; b) C. Baldock, J. B. Rafferty, A. R. Stuitje, A. R. Slabas, D. W. Rice, *J. Mol. Biol.* **1998**, *284*, 1529–1546; c) M. Otagiri, G. Kurisu, S. Uji, Y. Takusagawa, M. Ohkuma, T. Kudo, M. Kusunoki, *J. Biochem.* **2001**, *129*, 205–208.
- [16] M. Kamieth, F.-G. Klärner, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 245–251.
- [17] Calixarene können quartäre Ammoniumionen über Kation-π-Wechselwirkungen binden: a) R. Nakamura, A. Ikeda, L. D. Sarson, S. Shinkai, *Supramol. Chem.* **1998**, *9*, 25–29; b) G. Arena, A. Casnati, A. Contino, G. G. Lombardo, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 738–744; c) G. Arena, A. Contino, T. Fujimoto, D. Sciotto, Y. Aoyama, *Supramol. Chem.* **1999**, *10*, 279–288; A. Arduini, A. Pochini, A. Secchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2325–2334.

## Von klassischen zu nichtklassischen Metall-Bor-Bindungen: Synthese und Struktur eines neuartigen Metallaborans\*\*

Holger Braunschweig,\* Miriam Colling, Chunhua Hu und Krzysztof Radacki

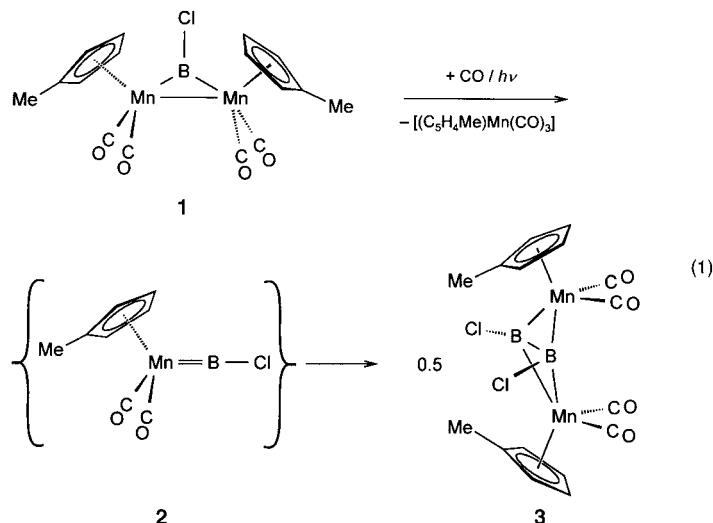
Metallaborane wie Borylenkomplexe weisen direkte Metall-Bor-Wechselwirkungen auf – die Natur dieser Bindungen ist jedoch unterschiedlich: Borylenliganden BR koordinieren über klassische, elektronenpräzise Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen an ein oder zwei Metallzentren, während das Clustergerüst eines Metallaborans durch nichtklassische, elektronendefiziente Mehrzentren-Zweielektronen-Bindungen charakterisiert ist.<sup>[1]</sup> Bei den Metallaboranen handelt es sich um eine lange bekannte und wohl etablierte Verbindungs Klasse mit mehreren hundert Beispielen.<sup>[2]</sup> Im Gegensatz dazu konnten Komplexe mit verbrückenden<sup>[1b]</sup> wie auch terminalen Borylenliganden erst in jüngster Zeit realisiert werden – im letzteren Fall wurde seit 1998 lediglich über fünf

[\*] Dr. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki  
Department of Chemistry  
Imperial College  
London SW7 2AY (Großbritannien)  
Fax: (+44) 20-7594-5900  
E-mail: h.braunschweig@ic.ac.uk  
M. Colling, Dr. C. Hu  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Hochschule Aachen  
52056 Aachen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem EPSRC und der Royal Society unterstützt. Wir danken dem Rechenzentrum der RWTH Aachen für großzügige Überlassung von Rechenzeit. H.B. dankt Professor T. P. Fehlner (Notre Dame) für hilfreiche Diskussionen.

strukturell charakterisierte Komplexe berichtet.<sup>[1d, 3]</sup> Trotz der enormen Vielfalt an Metallaboranen sind bestimmte Strukturmotive, wie das *nido*-Deltaeder mit vier Gerüstatomen, bisher nicht beschrieben worden. Wir konnten jetzt das erste *nido*-Metallaboran mit „Schmetterlings“-Struktur erhalten und damit auch erstmals beide Klassen Metall- und Borhaltiger Verbindungen über einen Syntheseweg verknüpfen.

Die Bestrahlung des Borylenkomplexes  $[\mu\text{-BCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  **1**<sup>[4]</sup> in Hexan unter CO bei  $-30^\circ\text{C}$  liefert den Komplex **3** (37% Ausb., orangefarbener, kristalliner und luftunempfindlicher Feststoff) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  [Gl. (1)]. Obwohl der genaue Mechanismus, der zu **3** führt, noch unbekannt ist, ist der terminale



(Chlorborylen)komplex **2** ein denkbare Intermediat, welches durch Addition von CO an ein  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragment der Ausgangsverbindung entstehen und zum Endprodukt dimerisieren könnte. Diese Annahme stützt sich auf das  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch festgestellte Fehlen Bor-haltiger Nebenprodukte in der Reaktionslösung und auf die stöchiometrische Bildung von Methylcymantren  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ , welches  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. **3** zeichnet sich durch gute Löslichkeit in allen gängigen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen aus.

Die Photochemie des Komplexes **1** unterscheidet sich somit deutlich von der terminaler (Aminoborylen)komplexe des Typs  $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{B}-\text{NR}_2]$ , die bei  $-30^\circ\text{C}$  photochemisch induziert das Aminoborylen  $\text{B}=\text{NR}_2$  auf ein anderes Metallatom, z.B. Chrom, übertragen.<sup>[3d]</sup> Bestrahlung von **1** in Gegenwart von  $[(\text{OC})_5\text{ML}]$  ( $\text{M}=\text{Cr, Mo, W}$ ;  $\text{L}=\text{CO, NMe}_3$ ) lieferte dagegen keinen Anhaltspunkt für eine Transmetallierung von Chlorborylen  $\text{B}-\text{Cl}$ . Die eingesetzten Carbonylkomplexe dienten lediglich als Quelle für CO, sodass ebenfalls **3** als einziges Bor-haltiges Produkt entstand, allerdings in wesentlich niedrigerer Ausbeute.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einer Lösung von **3** weisen jeweils einfache Signalsätze für die beiden  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragmente auf, und das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum enthält ein deutlich entschirmtes Signal bei  $\delta = 142.4$ , das damit in einem ähnlichen Bereich liegt, wie das des Borylenkom-

plexes **1** ( $\delta = 133.5$ ). Erwähnenswert ist, dass bei unverbrückten  $\text{B}_2\text{X}_2$ -Einheiten, die nur im Falle Metall-reicher Metalla-borane und für  $\text{X} = \text{H}$  bekannt sind, die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale ähnlich tieffeldverschoben sind ( $\delta = 104 - 114$ <sup>[5]</sup>).

Röntgenstrukturanalysen wurden sowohl für Komplex **3** als auch für Komplex **1** durchgeführt (Abbildung 1<sup>[6, 7]</sup>), da von

*clos-o*-Körper durch Entfernen einer äquatorialen Einheit ableitet – und tatsächlich erfüllt **3** die Elektronenabzählregeln für eine *nido*-Verbindung.<sup>[10]</sup> Eine tetraedrische Geometrie des  $\text{Mn}_2\text{B}_2$ -Gerüsts, wie sie bei bestimmten vierkernigen *nido*-Clustern als Alternative zur Bicyclobutanstruktur angenommen wird,<sup>[11]</sup> kann aufgrund des großen Mn-Mn-Abstands von 3.670 Å ausgeschlossen werden.<sup>[12]</sup> Die Mn-B-Abstände sind mit 2.079(6) und 2.084(6) Å etwas größer als in **1** (2.039(11) und 1.976(9) Å), was Ausdruck der höheren Koordinationszahlen der Bor- und Manganatome sein dürfte. Während man keine verwandten vierkernigen Metalla-*nido*-borane kennt, wurde in den letzten zehn Jahren mehrfach über Aza-*nido*-tetraborane des Typs  $\text{NB}_3\text{R}_6$  ( $\text{R} = \text{H, Alkyl}$ ) berichtet, die sich alle durch die gleiche „Schmetterlings“-Struktur auszeichnen.<sup>[13]</sup>

SCF-Berechnungen<sup>[14]</sup> konvergierten für eine durch Frequenzanalyse belegte  $C_{2v}$ -symmetrische Minimumsstruktur von **3**. Die berechneten Strukturparameter stimmen gut mit den experimentellen Daten überein (Tabelle 1); lediglich die interatomaren Abstände sind geringfügig größer (0.001 – 0.015 Å) als für Übergangsmetall-Bor-Verbindungen berechnet.<sup>[3c, 15]</sup> Eine Ausnahme ist allerdings die Länge der B-B-Bindung – hier liefert die Berechnung einen um 0.02 Å kleineren Abstand als die Röntgenstrukturanalyse. Der Diederwinkel  $\text{Mn}_1\text{-B}_1\text{-B}_2\text{-Mn}_2$  ergab sich zu 149.0° und ist damit um 1.1° kleiner als im Kristall, was zusammen mit den etwas größeren Mn-B-Abständen zum nahezu gleichen Mn-Mn-Abstand führt.

Die mit GIAO bestimmten chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne entsprechen den experimentellen Befunden (Tabelle 1), das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal dagegen ist nach der Rechnung 26 ppm stärker verschoben. Sowohl diese Abweichung als auch der kleinere B-B-Abstand sind vermutlich auf den für Mangan verwendeten kleineren Basissatz CEP-31G zurückzuführen.

Der Wiberg-Bindungsindex (WBI) für Mn-Mn liegt in **3** nahe bei null und liefert somit keinen Anhaltspunkt für eine Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren. Der WBI für B-B dagegen beträgt 0.8, was auf eine starke Bor-Bor-Wechselwirkung hindeutet. Die NBO-Analyse<sup>[16]</sup> liefert keinen Beleg für 2c-2e-Bindungen zwischen den vier zentralen Atomen, sondern vielmehr für eine Mn-B-B-3c-2e-Bindung, an der die drei Atomorbitale im Verhältnis von 27:37:37 beteiligt sind.

#### Experimentelles

**3:** Komplex **1**<sup>[4]</sup> (0.44 g, 1.03 mmol) wurde unter CO in Hexan (130 mL) gelöst und die erhaltene Reaktionsmischung bei –30 °C 6 h mit einer Hg-Hochdrucklampe (Heraeus TQ 150) bestrahlt. Während der gesamten Reaktionsdauer wurde ein CO-Strom durch die Lösung geleitet, deren

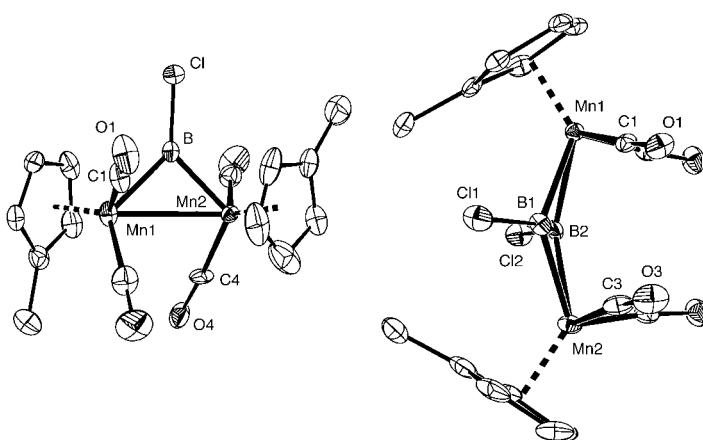


Abbildung 1. Strukturen von **1** (links) und **3** (rechts) im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **1**: Mn1-B 2.039(11), Mn2-B 1.976(9), Mn1-Mn2 2.8236(15); Mn1-B-Mn2 89.4(4). **3**: Mn1-B1 2.071(6), Mn1-B2 2.072(5), Mn2-B1 2.079(6), Mn2-B2 2.084(6), B1-B2 1.695(7), B1-Cl1 1.804(6), B2-Cl2 1.788(6); Mn1-B1-Mn2 124.3(3), Cl1-B1-B2 148.8(5).

letzterer Verbindung bisher nur eine Charakterisierung in Lösung existierte.<sup>[4]</sup> Der (Chlrborylen)komplex **1** kristallisiert in der orthorhomischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit einer Fehlordnung eines Mn-Atoms, einer CO- und einer  $\text{BCl}_3$ -Gruppe über zwei Positionen mit gleicher Besetzung, was eine geringfügig höhere Standardabweichung zur Folge hat. Der zentrale Dreiring von **1** ist durch B-Mn-Abstände von 2.039(11) und 1.976(9) Å sowie einen Mn-Mn-Abstand von 2.8236(15) Å charakterisiert und entspricht damit in seiner Geometrie der der verwandten Komplexe  $[\mu\text{-BOEt}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  und  $[\mu\text{-BNMe}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$ .<sup>[4, 8]</sup>

Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und ist näherungsweise  $C_{2v}$ -symmetrisch. Das zentrale  $\text{Mn}_2\text{B}_2$ -Gerüst hat eine Bicyclobutan- oder „Schmetterlings“-Struktur mit einem Diederwinkel von 150.9° zwischen den beiden  $\text{MnB}_2$ -Dreiecken. Diese spezielle Geometrie, der recht kleine B-B-Abstand von 1.695(7) Å<sup>[9]</sup> und die *exo*-Stellung der beiden Bor-gebundenen Cl-Liganden stützen die Beschreibung von **3** als ein Dimetalla-*nido*-tetraboran, das sich formal vom entsprechenden trigonal bipyramidalen

Tabelle 1. Ausgewählte Struktur- und spektroskopische Daten von **3**. Oben sind die experimentellen, unten die berechneten Werte angegeben.

$\delta(^1\text{H})^{[a]}$	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{13}\text{C})$	B-B [Å]	Mn-B [Å]	B-Cl [Å]	B-B-Cl [°]	Mn-B-B-Mn [°]
1.44, 4.16, 4.22	142.4	13.1, 90.5, 90.8, 106.2; <sup>[a]</sup> 220.6 <sup>[b]</sup>	1.695(7)	2.071(6), 2.072(5), 2.079(6), 2.084(6)	1.804(6), 1.788(6)	148.8(5), 148.1(4)	150.1
1.28, 3.91, 4.23	168.9	11.9, 80.9, 86.0, 108.5; <sup>[a]</sup> 223.38 <sup>[b]</sup>	1.676	2.084	1.809	147.6	149.0

[a] Werte für  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ . [b] Werte für CO.

Farbe allmählich von rot nach orange umschlug. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und unter Stickstoff filtriert. Das Filtrat wurde im Hochvakuum ( $0^{\circ}\text{C}/0.001$  Torr) auf 20 mL eingeengt und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Nach 3 d wurden 0.09 g (0.19 mmol, 36.8 %) **3** in Form kleiner orangefarbener Kristalle erhalten.

Alle NMR-Spektren wurden in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei  $25^{\circ}\text{C}$  aufgenommen.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, TMS):  $\delta = 1.44$  (s, 6 H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 4.16, 4.22 (2 m, 8 H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz,  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ):  $\delta = 142.4$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, TMS):  $\delta = 13.1$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 90.5, 90.8 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 106.2 ( $\text{CCH}_3$ ), 220.6 (CO); IR (Toluol):  $\nu = 2000, 1951\text{ cm}^{-1}$  (CO); MS:  $m/z: 472$  [ $\text{M}^+$ ], 444 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 416 [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ], 388 [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ], 309 [ $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ], 263 [ $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3 - \text{BCl}$ ], 180 [ $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3 - \text{MnBCl}$ ], 134 [ $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}$ ], 79 [ $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ], 55 [Mn]; C,H-Analyse ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ : C 40.66, H 2.99%; gef.: C 40.35, H 2.80 %.

Eingegangen am 5. November 2001 [Z18155]

- [1] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786; b) H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*, 18; c) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1; d) H. Braunschweig in *Inorganic Chemical Highlights* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 213.
- [2] a) C. E. Housecroft, T. P. Fehlner in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 21 (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, New York, **1981**, S. 57; b) C. E. Housecroft, *Boranes and Metalaboranes*, Wiley, New York, **1990**; c) 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; d) R. N. Grimes, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 251; e) M. F. Hawthorne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 97.
- [3] a) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179; b) A. H. Cowley, V. Lomelí, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401; c) G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 94; d) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammler, B. Neumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298; e) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *38*, 4198.
- [4] H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295.
- [5] a) J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1395; b) J. Feilong, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1860.
- [6] Röntgenstrukturdaten für **1**:<sup>[7b]</sup>  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BClMn}_2\text{O}_4$ ,  $M_r = 426.41$ , Kristallabmessungen  $0.44 \times 0.36 \times 0.22\text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 9.1914(14)$ ,  $b = 12.347(3)$ ,  $c = 14.856(3)\text{ \AA}$ ,  $V = 1685.9(6)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.680\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.672\text{ mm}^{-1}$ . In der Struktur sind ein Mn-Atom, eine CO- und eine BCl-Gruppe über zwei Positionen mit gleicher Besetzung fehlgeordnet; die  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ -Liganden sind von dieser Fehlordnung nicht betroffen. Von 3660 gemessenen Reflexen waren 3298 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0320$ ).  $R = 0.0451$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_w = 0.1065$  ( $F^2$ , alle Daten), 262 Parameter, maximale/minimale Elektronendichte 0.345/−0.501 e  $\text{\AA}^{-3}$ .
- [7] a) Röntgenstrukturdaten für **3**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $M_r = 472.67$ , Kristallabmessungen  $0.32 \times 0.20 \times 0.02\text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 15.5756(18)$ ,  $b = 7.9087(9)$ ,  $c = 15.034(3)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.045(13)^\circ$ ,  $V = 1811.1(5)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.733\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.708\text{ mm}^{-1}$ . Von 4338 gemessenen Reflexen waren 3556 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0455$ ).  $R = 0.0526$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_w = 0.0983$  ( $F^2$ , alle Daten), 235 Parameter, maximale/minimale Elektronendichte 0.509/−0.480 e  $\text{\AA}^{-3}$ . b)  $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ,  $\omega/2\theta$ -Scans,  $T = 213(2)\text{ K}$ . Es wurden LP- und empirische ( $\psi$ -Scans) Absorptionskorrekturen angewendet. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und unter Verwendung von SHELXTL<sup>[17]</sup> verfeinert. Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Versetzungsparametern verfeinert, alle Wasserstoffatome als reitend einge führt ( $\text{C}-\text{H} = 0.98\text{ \AA}$ ,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.3 U_{\text{eq}}(\text{Nicht-H})$ ). CCDC-173229 (**1**) bzw. -173230 (**3**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825.
- [9] In den nicht verbrückenden  $\text{B}_2\text{H}_2$ -Einheiten von  $2\text{-Ph-1,3,6,7,2-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_4\text{PB}_2\text{H}_2$ <sup>[5a]</sup> und  $(\mu_3\text{-H})_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_4\text{B}_2\text{H}_2$ <sup>[5b]</sup> sind die B-B-Abstände mit ungefähr 1.80 Å sehr ähnlich.
- [10] Unter Berücksichtigung des  $t_{2g}$ -Orbitalsatzes ist das  $d^6\text{-ML}_5$ -Fragment  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$  isolabil zu  $\text{CH}_2$ , und der vierkernige *nido*-Cluster **3** verfügt über die benötigten sechs Gerüstelektronenpaare. Zur Isolobanalologie siehe: R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 725.
- [11] W. I. Bailey, Jr., M. H. Chisholm, F. A. Cotton, L. A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5764.
- [12] Ein Mn-Mn-Abstand von 3.2 Å wird als obere Grenze für eine Mn-Mn-Bindung angesehen, siehe: W. A. Herrmann, B. Koumboris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 812. Zusätzlich sei erwähnt, dass bei **3** alle intermolekularen Mn-Mn-Abstände größer als 6 Å sind.
- [13] a) P. Paetzold, B. Redenz-Stormans, R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1059; b) M. Müller, T. Wagner, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1.
- [14] SCF-Berechnungen: GAUSSIAN-98-Programmpaket auf einem Cluster von Workstations. Die Gesamtenergie  $E_h$  und die ZPVE (in Hartree, in Klammern) wurden auf dem B3LYP-Niveau mit 6-31G(d,p)-Basisätzen für Nichtmetallatome und mit dem CEP-31G-Basisatz für Mangan berechnet:  $-2097.012890$  (0.274282). Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [15] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210.
- [16] NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXTL 5.1. Bruker Analytical X-ray Systems, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1998**.