

Bor als verbrückender Ligand**

Holger Braunschweig,* Krzysztof Radacki,
David Scheschkewitz und George R. Whittell

Professor Peter Paetzold zum 70. Geburtstag gewidmet

Borylene ($\text{B}-\text{R}$) sind hoch reaktive Spezies, die lediglich bei tiefen Temperaturen beobachtet wurden,^[1] oder auf deren Existenz aus dem Verlauf geeigneter Abfangreaktionen geschlossen werden konnte.^[2] Die Stabilisierung von Borylenen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stellte deshalb einen deutlichen Fortschritt bei ihrer Erforschung dar.^[3] In Analogie zu anderen metallorganischen Liganden konnten bis jetzt sowohl der verbrückende als auch der terminale Koordinationsmodus verwirklicht werden.^[4] Allerdings ist vor allem die Auswahl von Borylenen, die in terminaler Position stabilisiert wurden, bisher recht eingeschränkt. So erscheint der Einsatz sterisch anspruchsvoller Substituenten mit π -Donor-Eigenschaften ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$,^[5] $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$,^[6] oder $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$,^[7]) eine Voraussetzung zu sein; lediglich $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (**1**)^[8] stellt eine gewisse Ausnahme dar, allerdings hat die fehlende π -Donorfähigkeit der Bor-gebundenen Silylgruppe eine deutlich verringerte thermische Stabilität des Komplexes zur Folge.

Eine Vielzahl theoretischer Studien hatte zum Ziel, den Einfluss des Substituenten auf die Metall-Bor-Bindung zu quantifizieren,^[9] um die entsprechenden Vorhersagen jedoch auch experimentell überprüfen zu können, bedarf es einer größeren Bandbreite an Beispielen. So sollte es beispielsweise möglich sein, das Bor-gebundene Hauptgruppenelement durch ein weiteres Übergangsmetall zu ersetzen, solange sterische und elektronische Anforderungen an die Stabilisierung erfüllt bleiben. Entsprechende Komplexe der schweren Gruppe-13-Elemente Gallium^[10] und Thallium^[11] sind bekannt, jedoch verdanken diese ihre Stabilität zum Teil dem „Effekt des inerten Paars“.^[12]

Daher stellt die Synthese eines Bor-Analogons dieser Komplexe eine weitaus größere Herausforderung dar. Allerdings ist eine solche Verbindung auch außerordentlich interessant, da sie nicht nur ein Beispiel für einen grundlegend neuen Typ eines terminalen Borkomplexes liefert, sondern ebenfalls einen Komplex mit einem interstitiellen Boratom,^[13] das klassische (d.h. elektronenpräzise) Metall-Bor-Bindungen aufweist. Wir berichten hier über die Synthese sowie spektroskopische und strukturelle Charakterisierung der ersten Verbindungen, in denen das Element Bor aus-

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki, Dr. D. Scheschkewitz, Dr. G. R. Whittell
Institut für Anorganische Chemie
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der EPSRC und der DFG unterstützt.

schließlich und in klassischer Weise an Übergangsmetalle gebunden ist.

Die Umsetzung von Dihalogenboranen mit dianionischen Übergangsmetallcarbonylaten hat sich als Route zu terminalen Borylenkomplexen bewährt.^[4b-d] Deshalb erschien der kürzlich vorgestellte Dichlorborylkomplex $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2\}$ (**2**)^[14] als geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese einer Verbindung mit einem μ_2 -verbrückenden Boratom.

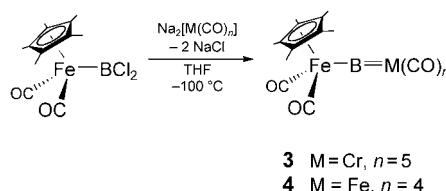
Die Reaktion von **2** mit $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ in Toluol führte $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren zufolge zur Bildung einer einzigen neuen Verbindung. Deren Signal ($\delta = 164$ ppm) ist jedoch im Vergleich zu dem für die Zielverbindung $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}(\text{CO})_5\}$ vorhergesagten ($\delta = 219.7$ ppm) deutlich abgeschirmt.^[15] Das Produkt konnte nicht isoliert werden, doch ist die Formulierung als $\text{Na}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}(\text{CO})_5\}$ im Einklang mit den $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Daten.^[16] Weiterhin wurde bereits die verwandte Ga-Verbindung $\text{K}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu_2\text{-GaCl})\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$ durch Umsetzung von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{GaCl}_2\}$ mit $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ erhalten.^[10a] In THF anstelle von Toluol als Solvens entstand ein anderes Produkt, dessen $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Signal ($\delta = 199.6$ ppm) gut mit dem vorhergesagten übereinstimmt. Allerdings erwies sich die Verbindung als thermisch zu instabil, um isoliert werden zu können.

Wie wir und andere bereits beobachteten,^[17] kann die thermische Beständigkeit von Halbsandwichkomplexen des Typs $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BX}_2\}$ durch den formalen Austausch des Cyclopentadienyl- ($\text{R} = \text{H}$) gegen einen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ($\text{R} = \text{Me}$) deutlich erhöht werden. Der Einsatz von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2\}$ ^[18] lieferte tatsächlich das gewünschte Produkt $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu_2\text{-B})(\text{Cr}(\text{CO})_5)$ (**3**), das in 35 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 1).

Um die Anwendungsbreite der Synthese zu überprüfen, wurde eine entsprechende Umsetzung mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ durchgeführt, die zu $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}(\mu_2\text{-B})(\text{Fe}(\text{CO})_4)_2$ (**4**) als einem weiteren μ_2 -B-Komplex in vergleichbarer Ausbeute führte (36 %). Beide Verbindungen erwiesen sich in fester und gelöster Form als äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, zeigten jedoch unter Ar-Atmosphäre weder in THF noch in Toluol gelöst Zersetzungerscheinungen (nach 24 h bei Raumtemperatur).

Das auffälligste spektroskopische Merkmal von **3** und **4** ist eine deutlich entschirmte $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Resonanz ($\delta = 204.6$ bzw. 190.9 ppm). Mit $\delta = 204.3$ ppm zeigt die Verbindung **1** ein Signal bei ähnlicher Frequenz;^[8] diese Tieffeldverschiebung in Bezug auf den Aminoborylenkomplex $\{(\text{OC})_5\text{Cr}\}\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**5**; $\delta = 92$ ppm)^[6a] ist auf fehlende π -Donoreigenschaften des Substituenten zurückzuführen. Es ist erwähnenswert, dass in diesem Bereich des Spektrums üblicherweise nur interstitielle Boratome ($\delta = 172$ –226 ppm) beobachtet werden.^[19] Ansonsten entsprechen die spektroskopischen Daten von **3** und **4** den Erwartungen – mit der einzigen Ausnahme, dass die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Resonanz für den Carbonylliganden *trans* zum Boratom nicht beobachtet wurde. Ein vergleichbarer Befund ist für **1** bekannt und kann auf den hohen *trans*-Einfluss des Borylens zurückgeführt werden.^[8]

Die Molekülstrukturen von **3** und **4** wurden durch Röntgenstrukturanalysen an geeigneten Einkristallen bestimmt (Abbildung 1).^[20] Sie enthalten ein halbes (**3**) bzw. ganzes (**4**) Molekül pro asymmetrischer Einheit, wobei **3** eine kristallographische Spiegelebene aufweist, die durch die Atome B, Fe und Cr sowie den Pentamethylcyclopentadienylring verläuft. In beiden Fällen sind die Moleküle weit voneinander getrennt und die Boratome weisen keine intramolekularen Kontakte auf. Beide Strukturen enthalten eine lineare Metall-Bor-Metall-Einheit ($\text{Cr}-\text{B}-\text{Fe} = 177.75(11)^\circ$ und $\text{Fe}-\text{B}-\text{Fe} = 175.38(12)^\circ$), die die Brückenstellung des formal sp-hybridisierten Boratoms belegt. Lineare Brücken sind ebenfalls bekannt für die $\mu_2\text{-Ga}$ - und $\mu_2\text{-Tl}$ -Komplexe $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{dppe})\}(\mu_2\text{-Ga})\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$ ($\text{dppe} = 1,2\text{-Bis}(\text{diphenylphosphanyl})\text{ethan}$),^[10a] $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_2\text{-Ga})^+$ ^[10b] bzw. $\{(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2(\mu_2\text{-Tl})\}^-$,^[11b] die entsprechende Winkel von nahezu 180° aufweisen ($176.01(4)$, $178.99(2)$ und $178.5(2)^\circ$). Lediglich die Struktur des $\mu_2\text{-Tl}$ -Komplexes $[\text{Ir}_2(\mu_2\text{-Tl})\text{(CO)}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dmpa})_2]^+$ ($\text{dmpa} = \text{Bis}(\text{diphenylphosphanyl})\text{methan}$)



Schema 1. Synthese der Verbindungen **3** und **4**.

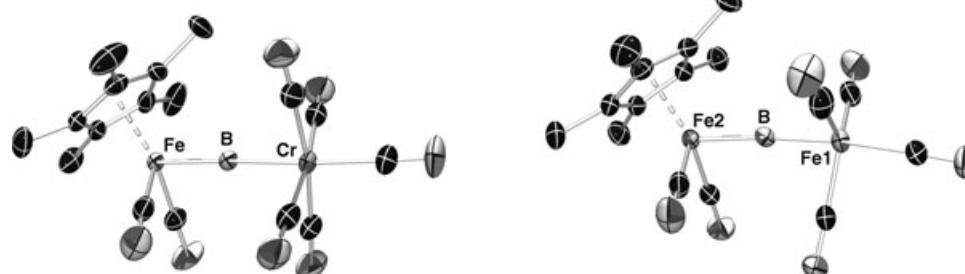
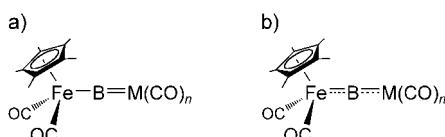


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **3** (links) und **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: **3**: Cr-B 1.975(2), Fe-B 1.8617(19); Cr-B-Fe 177.75(11). **4**: Fe1-B 1.863(2), Fe2-B 1.867(2); Fe1-B-Fe2 175.38(12).

thyl)phenylarsan)^[11a] weicht deutlich von der Linearität ab ($\text{Ir-Tl-Ir} = 139.4(1)$ °), was aber wahrscheinlich auf die zweizähnigen Liganden zurückzuführen ist, die beide Ir-Zentren verbrücken.

Ein geeigneter Ausgangspunkt für die Diskussion der Bindungsverhältnisse in **3** und **4** ist die Formulierung einer Einfachbindung vom Bor zum Halbsandwich-Komplexfragment und einer Doppelbindung zum $[\text{M}(\text{CO})_n]$ -Teil, sodass jedes Metallzentrum 18 Valenzelektronen aufweist (Schema 2a). Der Fe-B-Abstand in **3** (1.8617(9) Å) liegt zwischen dem des kationischen Borylenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BMes})]^+$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$)^[7] für den eine Fe-B-Doppelbindung vorgeschlagen wurde, und **2** (1.942(3) Å),^[14] das den kürzesten Fe-B(sp^2)-Abstand aufweist.



Schema 2. Alternative Darstellung der Bindungsverhältnisse in **3** ($\text{M} = \text{Cr}$, $n = 5$) und **4** ($\text{M} = \text{Fe}$, $n = 4$).

DFT-Rechnungen^[21] sowie Strukturdaten^[14] deuten darauf hin, dass sogar die Fe-B-Bindung in **2** einen deutlichen π -Anteil aufweist, und somit sollte die formale Einfachbindung in **3** zumindest durch einen geringen π -Anteil verstärkt werden. Ganz analog liegt der Cr-B-Abstand von 1.975(2) Å zwischen denen von **5** (1.996(6) Å)^[6b] und **1** (1.878(10) Å;^[8] aufgrund des fehlenden π -Donorsubstituenten am Bor weist Verbindung **1** eine relativ starke Cr-B- π -Wechselwirkung auf). Somit erscheint der π -Anteil zur Cr-B-Bindung in **3** unter dem einer formalen Doppelbindung zu liegen.

Die Bindung Fe2-B in **4** (1.867(2) Å) ist vergleichbar mit der Fe-B-Bindung in **3**, sodass man von einer vergleichbaren π -Komponente ausgehen kann. Dieser Molekülteil ist an das $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Fragment über die apicale Position gebunden und weist somit eine vergleichbare Geometrie, jedoch einen wesentlich kürzeren Abstand Fe1-B (1.863(2) Å) auf als $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{B}[\text{Fe}(\text{CO})_4]]$ (2.010(3) Å).^[5] Letzterer ist lediglich auf eine Fe \leftarrow B-Donor-Acceptor-Bindung zurückzuführen, sodass man von einem gewissen π -Anteil der B-[Fe(CO)₄]-Wechselwirkung in **4** ausgehen kann. Die oben genannten Argumente legen nahe, für die Komplexe **3** und **4** von π -Wechselwirkungen in beiden Metall-Bor-Bindungen auszugehen (Schema 2b). Eine vergleichbare Bindungssituation wurde für die $\mu_2\text{-Ga}$ -Komplexe auf der Grundlage entsprechender Strukturdaten vorgeschlagen.^[10]

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden in Argonatmosphäre oder im Vakuum in Schlenk-Gefäßen oder in einer Glovebox durchgeführt.

3: Eine Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ^[22] (2.354 mmol) in THF (25 mL) wurde über eine Kantine bei -90°C zu entsprechend gekühltem, festem $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ ^[18] (0.702 g, 2.140 mmol) gegeben. Langsames Erwärmen über 1 h auf -30°C führte zu einer dunkelgelben bis orangefarbenen Lösung. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei Raumtemperatur

verblieb ein dunkelorange gefärbter Feststoff, der mit 50 mL Hexan versetzt wurde. Unlösliche Bestandteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt, und die klare Lösung wurde auf das halbe Volumen eingeengt und auf -25°C gekühlt. Nach ca. 7 Tagen wurde **3** in Form hellorange gefärbter Kristalle isoliert und im Vakuum getrocknet (0.58 g, 31%). IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 2055$ (s), 2012 (s), 1976 (br s), 1932 (br s) cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.40$ ppm (s, 15 H, C_5Me_5); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 9.48$ (s, C_5Me_5), 98.45 (s, C_5Me_5), 210.32 (s, CO), 216.79 ppm (s, CO); $^{11}\text{B-NMR}$ (64 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 204.6$ ppm ($\omega_{1/2} = 488$ Hz). C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BCrFeO}_7$: C 45.38, H 3.36%; gef.: C 45.34, H 3.41%.

4: Eine Suspension von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ^[23] (0.329 g, 1.537 mmol) in THF (20 mL) wurde in einem 100-cm³-Schlenk-Kolben auf -100°C gekühlt und über eine Kanüle zu festem $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ ^[18] (0.480 g, 1.464 mmol) gegeben. Die braune Suspension wurde über 90 min auf ca. -15°C erwärmt, was zu einer schwarz-roten Lösung führte. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur, Versetzen mit 30 mL Hexan und Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile durch Zentrifugieren wurde die rote Lösung auf -25°C gekühlt. Nach ca. 2 Tagen wurde **4** in Form gelber Kristalle erhalten und im Vakuum getrocknet (0.223 g, 36%). IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 2048$ (s), 2020 (s), 1979 (br s), 1929 (br s) cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.38$ ppm (s, 15 H, C_5Me_5); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 9.29$ (s, C_5Me_5), 98.64 (s, C_5Me_5), 209.92 (s, CO), 215.36 ppm (s, CO); $^{11}\text{B-NMR}$ (64 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 190.9$ ppm ($\omega_{1/2} = 521$ Hz). C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$: C 45.13, H 3.55%; gef.: C 45.23, H 3.65%.

Eingegangen am 22. Dezember 2004

Stichwörter: Bor · Brückenliganden · Chrom · Eisen · Niedervalente Verbindungen

- [1] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 454.
- [2] a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629; b) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585; c) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118; d) P. Jutzi, A. Seufert, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2488; e) U. Holtmann, P. Jutzi, T. Kühler, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 5531; f) P. Greiwe, A. Bethäuser, H. Pritzkow, T. Kühler, P. Jutzi, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1927; g) M. Ito, N. Tokito, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5557.
- [3] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825.
- [4] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1; c) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393; d) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163.
- [5] A. H. Cowley, V. Lomelí, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401.
- [6] a) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179; b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammler, B. Neumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298; c) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205.
- [7] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356.
- [8] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198.

- [9] a) C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 249; b) C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 12113.
- [10] a) K. Ueno, T. Watanabe, H. Tobita, H. Ogino, *Organometallics* **2003**, 22, 4375; b) N. R. Bunn, S. Aldridge, D. L. Coombs, A. Rossin, D. Willock, C. Jones, L. Ooi, *Chem. Commun.* **2004**, 15, 1732.
- [11] a) A. L. Balch, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4123; b) B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1772.
- [12] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 208–209.
- [13] C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 297.
- [14] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, 23, 4178.
- [15] Gaussian03 (Revision B.04), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [16] ^{11}B - ^1H -NMR-Verschiebungen für verbrückte Borylenkomplexe mit dreifach koordiniertem Bor liegen zwischen $\delta = 96.5$ und 170.0 ppm.^[4]
- [17] S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 535.
- [18] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1192.
- [19] N. P. Rath, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5345.
- [20] Röntgenstrukturdaten für **3**: orangefarbene Würfel; $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BCrFeO}_7$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*; $a = 17.721(6)$, $b = 12.968(4)$, $c = 8.552(3)$ Å, $V = 1965.3(12)$ Å³; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.521 \text{ g cm}^{-3}$; Kristallabmessungen: $0.25 \times 0.25 \times 0.2$ mm; Diffraktometer: Bruker SMART APEX CCD; Mo_{Kα}-Strahlung, 173(2) K; $2\theta_{\text{max}} = 56.56^\circ$; 19159 Reflexe, davon 2545 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0261$), Direkte Methoden; Absorptionskorrektur SADABS ($\mu = 1.325 \text{ mm}^{-1}$); Verfeinerung (gegen F^2) mit SHELXTL-97, 142 Parameter, 5 Restraints, $R_1 = 0.0248$ ($I > 2\sigma$) und $wR_2 = 0.0701$ (alle Daten), Goof = 1.066, max./min. Restelektronendichte: 0.381/−0.291 e Å^{−3}. Röntgenstrukturdaten für **4**: gelbe Plättchen; $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{BFe}_2$, monoklin, Raumgruppe *P2₁/n*; $a = 8.058(5)$, $b = 14.638(10)$, $c = 15.664(8)$ Å; $\beta = 93.87(3)^\circ$, $V = 1849(2)$ Å³; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.530 \text{ g cm}^{-3}$; Kristallabmessungen: $0.05 \times 0.15 \times 0.15$ mm; Diffraktometer: Bruker SMART APEX CCD; Mo_{Kα}-Strahlung, 173(2) K; $2\theta_{\text{max}} = 55.78^\circ$; 18309 Reflexe, 4420 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0312$), Direkte Methoden; Absorptionskorrektur SADABS ($\mu = 1.595 \text{ mm}^{-1}$); Verfeinerung (gegen F^2) mit SHELXTL-97, 226 Parameter, 0 Restraints, $R_1 = 0.0329$ ($I > 2\sigma$) und $wR_2 = 0.0826$ (alle Daten), Goof = 1.042, max./min. Restelektronendichte: 0.488/−0.211 e Å^{−3}. CCDC-258544 (**3**) und 258433 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [21] A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, 21, 1146.
- [22] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cooper, *Organometallics* **1985**, 4, 1354.
- [23] H. Strong, P. J. Krusic, J. San Filippo, Jr., *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 203.