

Stufenweiser Intermetallborylentransfer: Synthese und Struktur von ein- und zweikernigen Cobaltborylenkomplexen**

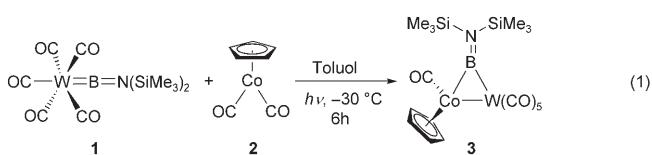
Holger Braunschweig,* Melanie Forster, Krzysztof Radacki, Fabian Seeler und George R. Whittell

Freie Borylene sind hoch reaktive, schwer herzustellende Verbindungen, die unter Normalbedingungen nicht zugänglich sind, die aber in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls stabilisiert werden können und so eine Vielzahl von Borylenkomplexen bilden.^[1] Die enge Verwandtschaft dieser Verbindungsklasse zu den weit verbreiteten Übergangsmetallcarbonylkomplexen spiegelt sich in der Tatsache wider, dass sie gleiche Bindungsmuster (d. h. Ligand→Metall- σ - und Metall→Ligand- π -Bindungen) und Koordinationsmodi (terminal,^[2] zweifach^[3] oder dreifach verbrückend^[4] sowie halbverbrückend^[5]) wie ihre CO-Analoga aufweisen. Die terminalen Borylenkomplexe sind von besonderem Interesse, da kürzlich gezeigt werden konnte, dass sie potentielle Ausgangsverbindungen für schwer zugängliche BR-Spezies darstellen und die Funktionalisierung organischer Substrate durch Borylentransfer ermöglichen.^[6] Zugänglich sind diese Verbindungen im Allgemeinen durch Salzeliminierungsreaktionen zwischen dianionischen Metallcarbonylaten und geeigneten Dihalogenboranen, oder, im Fall von kationischen Borylenkomplexen, durch Halogenidabstraktion aus einem geeigneten Halogenborylkomplex. Beide Methoden wurden erfolgreich für Metalle der Gruppe 6,^[7] Eisen^[8] und vor kurzem auch Platin^[9] eingesetzt, sie sind aber nur begrenzt anwendbar.

Auf der Suche nach einem allgemeineren Zugang zu terminalen Borylenkomplexen haben wir den Intermetallborylentransfer^[10] untersucht und erfolgreich zuvor unbekannte einkernige Vanadium^[11]- und vierkernige Rhodiumborylenverbindungen^[12] isoliert, die auf dem vorher erwähnten Weg nicht synthetisiert werden können. Hier beschreiben wir nun den stufenweisen Borylentransfer von Wolfram auf Cobalt, der über einen neuartigen Heterozweikernkomplex als Zwischenstufe verläuft und die ersten Cobaltborylenkomplexe liefert.

Die Photolyse äquimolarer Mengen $[(OC)_5W=BN(SiMe_3)_2]$ (**1**) und $[(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2]$ (**2**) in Toluol über 6 h führt zur Bildung des borylenverbrückten Heterozweikern-

komplexes $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)Co\{\mu-BN(SiMe_3)_2\}W(CO)_5]$ (**3**, Gl. (1)). Nach Umkristallisieren aus Hexan konnte **3** in Form von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen dunkelroten Kristallen in 40% Ausbeute isoliert werden.



Das $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **3** zeigt, wie erwartet für die Bildung eines borylenverbrückten Komplexes, ein breites Singulett bei $\delta = 103$ ppm ($\omega_{1/2} = 488$ Hz), das gegenüber dem Signal von **1** ($\delta = 87$ ppm)^[7a] tieffeldverschoben ist.^[1b] Im 1H -NMR-Spektrum tritt bei $\delta = 0.22$ ppm ein neues Singulett für die Trimethylsilylgruppe auf, das im Vergleich zu dem von Borylenkomplex **1** ($\delta = 0.12$ ppm) entschirmt ist.^[7a]

Durch Röntgenbeugung am Einkristall konnte die vermutete Struktur von **3** bestätigt werden (Abbildung 1).^[13] Kristalle von **3** wurden durch Abkühlen einer konzentrierten Hexanolösung auf $-35^\circ C$ erhalten; der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

Im festen Zustand werden das $\{W(CO)_5\}$ - und $\{(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)\}$ -Fragment über den verbrückenden Borylenliganden $BN(SiMe_3)_2$ verbunden. Die W1-B1-Bindung

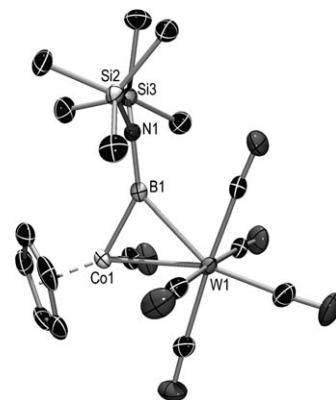


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** im festen Zustand (ohne Wassermoleküle, Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: B1-Co1 1.913(3), B1-W1 2.434(3), B1-N1 1.387(3), Co1-W1 2.816(4); W1-B1-N1-Si2 78.80(3), W1-B1-N1-Si3 66.40(3), N1-B1-Co1: 141.96(19), N1-B1-W1 138.32(17), B1-Co1-W1 58.26(3), B1-W1-Co1 41.95(6).

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, M. Forster, Dr. K. Radacki, F. Seeler
Institut für Anorganische Chemie

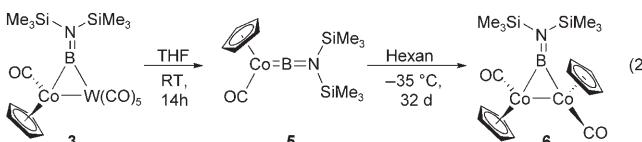
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

Dr. G. R. Whittell
School of Chemistry
University of Bristol
Bristol BS8 1TS (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

(2.434(3) Å) ist, in Übereinstimmung mit der höheren Koordinationszahl des Borzentrums, deutlich länger als im terminalen Borylenkomplex **1** (2.151(7) Å).^[7a] Der Co1-B1-Abstand (1.913(3) Å) ähnelt entsprechenden Bindungslängen in Komplexen mit dreifach koordinierten Boratomen an Cobaltzentren wie $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{BCat})_2]$ ($\text{Cat} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$; 1.945(2), 1.970(3) Å).^[14] Die Si2-B1-Si3-Ebene ist in Bezug auf die Co1-B1-W1-Ebene um 72° gedreht, was vermutlich auf die sperrigen Me_3Si -Gruppen zurückzuführen ist und bereits in dem borylenverbrückten Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**4**) beobachtet wurde ($53(1)^\circ$). Die mit 1.412(4) Å in **4** deutlich längere B1-N1-Bindung spricht für eine weniger effektive π -Wechselwirkung zwischen Stickstoff- und Boratom.^[15] Die B1-N1-Bindung (1.387(3) Å) von **3** ist dagegen nur unwesentlich länger als im terminalen Borylenkomplex **1** (1.338(3) Å),^[7a] was auf einen deutlichen Doppelbindungscharakter der Bor-Stickstoff-Bindung hinweist.

Die Verbindung **3** kann als Zwischenstufe des Borylentransfers von Wolfram auf Cobalt aufgefasst werden, sodass Versuche unternommen wurden, diese erwünschte Transmetallierung abzuschließen [Gl. (2)].



Der terminale Borylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Co}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**5**) wurde überraschend leicht durch Auflösen von **3** in THF erhalten. Eine ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigte den allmählichen Verbrauch von **3** bei gleichzeitiger Bildung von **5**, die nach 14 h bei Raumtemperatur abgeschlossen war. Nach dem Aufarbeiten konnte **5** als analysenreines dunkelorangefarbenes Öl in 70 % Ausbeute isoliert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein Singulett für die Trimethylsilylgruppe bei $\delta = 0.21$ ppm auf, die im Vergleich zu der verbrückten Vorstufe **3** ($\delta = 0.22$ ppm) leicht abgeschirmt ist. Das $^{11}\text{B}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum von **5** zeigt bei $\delta = 79$ ppm eine hochfeldverschobene Resonanz, die auf die Bildung einer terminalen Borylenverbindung hindeutet. Eine Bande bei $\tilde{\nu} = 1929$ cm $^{-1}$ im IR-Spektrum von **5** in Toluol belegt, dass der CO-Ligand in Lösung terminal koordiniert ist.

Aufgrund der ölichen Konsistenz war es nicht möglich, von **5** Einkristalle für die Röntgenspektroskopie zu isolieren. Einen weiteren überzeugenden Hinweis auf die vorgeschlagene Konstitution liefert jedoch die berechnete ^{11}B -NMR-Verschiebung von **5**, die mit $\delta = 83$ ppm^[16] dem experimentellen Wert entspricht und mit der Bildung eines terminalen Borylenkomplexes in Übereinstimmung ist.

Der Komplex **5** war in Lösung überraschend instabil und bildet, wie durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie belegt wurde, schon unter milden Bedingungen (Hexan, -35°C) ein neues borhaltiges Produkt. Die vollständige Umsetzung zu dem neuen Produkt war nach 32 d abgeschlossen, woraufhin rote

Kristalle von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}]_2(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**6**) isoliert werden konnten. Die relativ geringe Ausbeute von 29 % legt nahe, dass **6** in einer nichtstöchiometrischen Reaktion gebildet wird.^[17]

Das $^{11}\text{B}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum von **6** weist ein im Vergleich zu **5** ($\delta = 79$ ppm) entschirmtes breites Singulett bei $\delta = 106$ ppm auf, das auf die Bildung eines neuen verbrückten Borylenkomplexes hindeutet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein neues Singulett für die Trimethylsilylgruppe bei $\delta = 0.30$ ppm, das weniger stark abgeschirmt ist als das entsprechende Signal der Vorstufe **5** ($\delta = 0.21$ ppm).

Die Molekülstruktur von **6** wurde eindeutig durch eine Röntgenstrukturanalyse am Einkristall bestimmt.^[13] Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$.

Abbildung 2 verdeutlicht, dass zwei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})]$ -Einheiten über eine Metall-Metall-Bindung und einen verbrückenden Borylenliganden verbunden sind. Das Bor- und

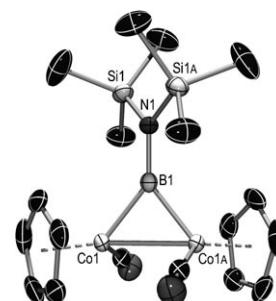


Abbildung 2. Molekülstruktur **6** im festen Zustand (ohne Wasserstoffatome, Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit). Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: B1-Co1 1.952(2), B1-N1 1.404(3), Co1-Co1A 2.493(5); Co1-B1-N1-Si1 54.42(2), N1-B1-Co1 140.32(5), B1-Co1-Co1A 50.32(5), Co1-B1-Co1A 79.35(10).

die beiden Cobaltatome bilden ein gleichschenkliges Dreieck mit B-Co-Abständen von 1.952(2) Å und einem Co-Co-Abstand von 2.493(5) Å. Die Molekülstruktur ähnelt derjenigen des methylenverbrückten Cobaltkomplexes $[(\mu\text{-CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]$. Auch hier weisen in Übereinstimmung mit der Regel der effektiven Kernladungszahl (EAN-Regel) und der Beschreibung dieser Verbindungsklasse als Dimetallacyclopropan die Co-Co-Abstände von 2.497(1) Å auf das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung hin.^[18]

Bezüglich der Verhältnisse in der exocyclischen Aminogruppe ähnelt **6** dem Komplex **4**: Das Stickstoffatom ist trigonal-planar umgeben (B-N-Abstand 1.404(3) Å), und der Diederwinkel zwischen der Si1-B1-Si1A- und der Co1-B-Co1A-Ebene beträgt 54.42(2)°.^[15]

Die hier beschriebenen ersten Cobaltborylenverbindungen unterstreichen die Bedeutung des Borylentransfers für die Synthese von BR-haltigen Verbindungen, die auf anderem Weg nicht zugänglich sind. Zusätzlich liefert die vollständige Charakterisierung eines neuartigen Borylen-Heterozweikernkomplexes Hinweise auf den Mechanismus des Intermetallborylentransfers, der offensichtlich über zweikeinige Zwischenstufen – im Sinne eines assoziativen Prozesses – und nicht unter Dissoziation des Borylenliganden verläuft.

Experimentelles

Alle Versuche wurden entweder in einer Handschuhbox unter Argon oder mit Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt.

3: Eine dunkelrote Lösung von **1** (0.30 g, 0.61 mmol) und **2** (0.07 mL, 0.61 mmol) in Toluol (15 mL) wurde 6 h bei -30°C photoliert. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel der dunkelroten Reaktionslösung entfernt, und der zurückbleibende dunkelrote Feststoff wurde in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Kühlen der Lösung auf -35°C wurden dunkelrote Kristalle von **3** isoliert (0.12 g, 40%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 4.59$ (s, 5 H, C_5H_5), 0.22 ppm (s, 18 H, Me); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 198.04$ (CO), 197.20 (CO), 191.40 (CO), 98.13 (C_5H_5), 3.90 ppm (Me), $^{11}\text{B}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (64 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 103$ ppm (s, $\omega_{1/2} = 488$ Hz). IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 2060, 1969, 1923, 1854 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). C,H,N-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BCoNO}_6\text{Si}_2\text{W}$: C 31.55, H 3.58, N 2.16; gef.: C 31.62, H 3.58, N 2.16.

5: Komplex **3** (0.10 g, 0.15 mmol) wurde in THF (1 mL) gelöst und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und das zurückbleibende dunkelrote Öl wurde in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtrieren und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde **5** als analysesreines dunkelorangefarbenes Öl isoliert (0.04 g, 70%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 4.80$ (s, 5 H, C_5H_5), 0.21 ppm (s, 18 H, Me); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 201.49$ (CO), 82.77 (C_5H_5), 3.26 ppm (Me), $^{11}\text{B}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (64 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 79$ ppm (s, $\omega_{1/2} = 43$ Hz). IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 1929 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). C,H,N-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BCoNOSi}_2$: C 44.59, H 7.17, N 4.33; gef.: C 44.03, H 6.89, N 4.48.

6: Durch Lösen von **5** (0.05 g, 0.15 mmol) in Hexan (1 mL) und Aufbewahren bei -35°C für 32 d konnte ein dunkelroter kristalliner Feststoff erhalten werden. Der Feststoff wurde in Hexan (2 mL) gelöst, filtriert, und die dunkelrote Lösung wurde auf -35°C gekühlt. **6** wurde in Form von roten Kristallen isoliert (0.02 g, 29%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C , TMS): $\delta = 4.71$ (s, 10 H, C_5H_5), 0.34 ppm (s, 18 H, Me); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (126 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 212.74$ (CO), 87.89 (C_5H_5), 4.47 ppm (Me), $^{11}\text{B}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (64 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 106$ ppm (s, $\omega_{1/2} = 320$ Hz). IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 1982, 1938 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). C,H,N-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BCoNO}_2\text{Si}_2$: C 45.49, H 5.94, N 2.95; gef.: C 45.49, H 5.92, N 2.94.

Eingegangen am 15. März 2007

Online veröffentlicht am 1. Juni 2007

Stichwörter: Bor · Borylenkomplexe · Brückenliganden · Cobalt

- [1] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; c) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192; d) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403; e) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559; f) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. 2006*, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [2] H. Braunschweig, D. Rais, *Heterat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571.
- [3] a) H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*–615, 18–26; b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387.
- [4] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355.
- [5] H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [6] a) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463; b) S. Aldridge, W. Clegg, J. K. Day, R. W. Harrington, D. L. Kays (née Coombs), *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3593–3596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3513–3516.
- [7] a) H. Braunschweig, U. Englert, C. Kollann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180; b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200; c) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschke, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1661.
- [8] a) S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357; b) A. H. Cowley, V. Lomeli, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.
- [9] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4054–4057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982.
- [10] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, B. Neumann, H. G. Stammler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.
- [11] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [12] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [13] Die Kristalldaten für **3** und **6** wurden auf einem Bruker-APEX-Diffraktometer mit einem CCD-Flächenzähler und graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung erhalten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, mit dem Shelx-Softwarepaket (G. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**) verfeinert und durch Fourier-Techniken erweitert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen in die Strukturfaktorberechnungen einbezogen. Kristalldaten für **3**: $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BCoNO}_6\text{Si}_2\text{W}$, $M_r = 647.13$, dunkelrote Blöcke, $0.30 \times 0.20 \times 0.18 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.7338(7)$, $b = 18.0672(16)$, $c = 14.9079(13) \text{ \AA}$, $\beta = 94.976(2)^\circ$, $V = 2343.5(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.834 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 5.745 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1256$, $T = 173(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0167$, $wR^2 = 0.0756$, 4631 unabhängige Reflexe ($2\Phi \leq 52.14^\circ$) und 262 Parameter. Kristalldaten für **6**: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BCo}_2\text{NO}_2\text{Si}_2$, $M_r = 475.26$, rote Blöcke, $0.35 \times 0.34 \times 0.31 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 16.7951(11)$, $b = 9.4145(5)$, $c = 15.4860(9) \text{ \AA}$, $\beta = 119.303(4)^\circ$, $V = 2135.3(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.478 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 1.678 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 984$, $T = 100(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0230$, $wR^2 = 0.0612$, 2121 unabhängige Reflexe ($2\Phi \leq 52.24^\circ$) und 119 Parameter. CCDC-645674 (**3**) und CCDC-645673 (**6**) 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.
- [14] a) K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2541–2547; b) J. F. Corrigan, C. Dai, T. B. Marder, N. C. Norman, G. Stringer, N. J. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 273–275; c) C. J. Adams, R. A. Baber, A. S. Batsanov, G. Braham, J. H. P. Charmant, M. F. Haddow, J. A. K. Howard, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2006**, 1370–1373.
- [15] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [16] Sowohl die Struktur als auch die NMR-Spektren wurden auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau mit der Stuttgart-RSC-Basis für Co und W berechnet.
- [17] Zwei Äquivalente von **5** bilden die zweikernige Verbindung **6** unter formaler Abgabe eines Äquivalents des Borylens $\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$. NMR-spektroskopische Daten lassen keine Rückschlüsse auf dem Verbleib dieses Fragments zu.
- [18] R. G. Bergman, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 464–475.