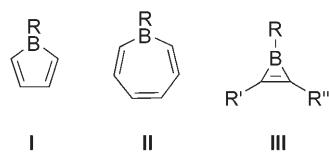


# Synthese und Elektronenstruktur eines Ferroborirens

Holger Braunschweig,\* Israel Fernández, Gernot Frenking,\* Krzysztof Radacki und Fabian Seeler

Professor Walter Siebert zum 70. Geburtstag gewidmet

Ungesättigte borhaltige Heterocyclen wie Borole (**I**)<sup>[1]</sup> oder Borepine (**II**)<sup>[2]</sup> wurden intensiv untersucht, besonders im Hinblick auf die Frage, wie das  $sp^2$ -hybridisierte Borzentrum in diesen konjugierten Systemen die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen beeinflusst.



Derivate von **I** und **II** zeigten in experimentellen Untersuchungen elektronische Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Elektronen des Kohlenstoffgerüsts mit dem leeren  $p_z$ -Orbital des Boratoms.<sup>[1,3]</sup> Substituierte, elektronenreiche Borole haben aufgrund dieser erweiterten  $\pi$ -Konjugation über das Borzentrum hinweg und den damit verbundenen photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften einiges Interesse geweckt.<sup>[4]</sup>

Obwohl die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in Borolen und Borepinen nachgewiesen werden konnte, scheint der Grad der aromatischen Stabilisierung, bzw. der antiaromatischen Destabilisierung im Falle von **I**, weniger ausgeprägt zu sein als bei vergleichbaren Kohlenstoffanaloga wie dem Cyclopentadienyl- oder dem Tropyliumkation.<sup>[5,6]</sup> Besonders im Hinblick auf Übergangsmetallkomplexe, die sich von Borolen ableiten, ist die Chemie von **I** und **II** gut untersucht.<sup>[7]</sup> Für die entsprechenden Borirene (**III**), die Boranaloga des kleinsten cyclischen aromatischen Systems, des Cyclopropenylkations, wurde bereits auf der Grundlage von Ab-initio-Rechnungen vorhergesagt, dass sie delokalisierte  $\pi$ -Elektronen aufweisen.<sup>[8]</sup> Vermutlich aufgrund von Problemen bei der Isolierung und Kristallisation sind Borirene experimentell jedoch kaum

untersucht. Überdies erwiesen sich einige früher beschriebene Synthesewege als schwer reproduzierbar.<sup>[9,10]</sup>

Erst vor kurzem konnte gezeigt werden, dass Borylenkomplexe<sup>[11]</sup> wie  $[(OC)_5Cr=B=N(SiMe_3)_2]$ <sup>[12]</sup> unter Normalbedingungen eine vielseitige Quelle für die schwer zugänglichen Borylene darstellen und  $BN(SiMe_3)_2$  nicht nur auf verschiedene Übergangsmetalle,<sup>[13]</sup> sondern auch auf Alkine übertragen, sodass auf diesem Weg *B*-Aminoborirene in hohen Ausbeuten synthetisiert werden konnten.<sup>[14]</sup>

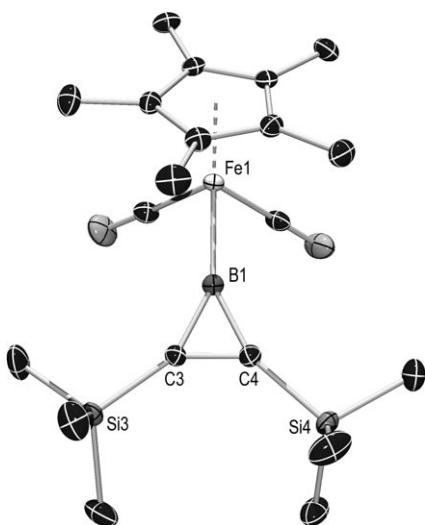
Da der Einfluss der exocyclischen Substituenten auf die Eigenschaften der Borirene untersucht werden sollte, war es notwendig, nach geeigneten Borylenquellen mit einem alternativen Substitutionsmuster am Borzentrum zu suchen.

Weil  $[(OC)_5Cr=B-Si(SiMe_3)_3]$  thermisch recht instabil<sup>[15]</sup> ist und daher für Borylentransferreaktionen ungeeignet erscheint, untersuchten wir den Metallocborylenkomplex  $[(OC)_5Cr=B-Fe(CO)_2(\eta^5-C_5Me_5)]$  (**1**).<sup>[16]</sup> Hier berichten wir über die Synthese eines neuen *B*-Ferroborirens, das durch einen präzedenzlosen Metallocboryltransfer zugänglich ist, sowie die Aufklärung seiner Elektronenstruktur durch DFT-Methoden.

Die Photolyse einer Mischung von **1** mit 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethin in Hexan, THF oder Benzol führt, wie durch  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie bestätigt werden konnte, innerhalb von 0.5 h zur quantitativen Bildung des borhaltigen Produkts **2** ( $\delta = 63.5$  ppm).

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt einen neuen Signalsatz mit dem erwarteten Verhältnis für einen  $C_5Me_5$ -Liganden und zwei  $Me_3Si$ -Gruppen. Nach der Extraktion mit Hexan und der Abtrennung von  $[Cr(CO)_6]$  durch Kristallisation wird eine rote Lösung erhalten. Durch Abkühlen auf  $-30^\circ C$  entstehen gelbe Kristalle von **2**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.<sup>[17]</sup> Abbildung 1 zeigt die Struktur von **2** im festen Zustand mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln. **2** enthält analog zum Aminoboriren  $(Me_3Si)_2NBC_2(SiMe_3)_2$  (**3**) einen dreigliedrigen C-B-C-Ring, der durch Transfer des Borylens  $[B-Fe(CO)_2(\eta^5-C_5Me_5)]$  auf die C-C-Dreifachbindung entstanden ist. Die Bindungslängen B1-C3/C4 (149.0(4) und 149.3(4) pm) und C3-C4 (137.1(3) pm) sind innerhalb des experimentellen Fehlers äquivalent zu denen der Verbindung **3**. Die Fe1-B1-Bindungslänge (197.9(3) pm) liegt im unteren Bereich für neutrale Halbsandwichborylkomplexe (194–204 pm),<sup>[11b]</sup> was auf eine beträchtliche Fe-B- $d_\pi$ -p $\pi$ -Rückbindung hinweist. Tatsächlich sind die IR-spektroskopischen Daten von **2** (1983, 1927 cm $^{-1}$ ) aber nahezu identisch zu denen des entsprechenden Eisenmethylkomplexes (1988, 1936 cm $^{-1}$ ).<sup>[18]</sup> Dies spricht für eine andersartige Bindungssituation ohne Fe-B- $d_\pi$ -p $\pi$ -Wechselwirkungen, vermutlich aufgrund einer deutlichen  $\pi$ -Delokalisierung im

[\*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki, Dipl.-Chem. 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. I. Fernández, Prof. Dr. G. Frenking  
Fachbereich Chemie  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-5566  
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de



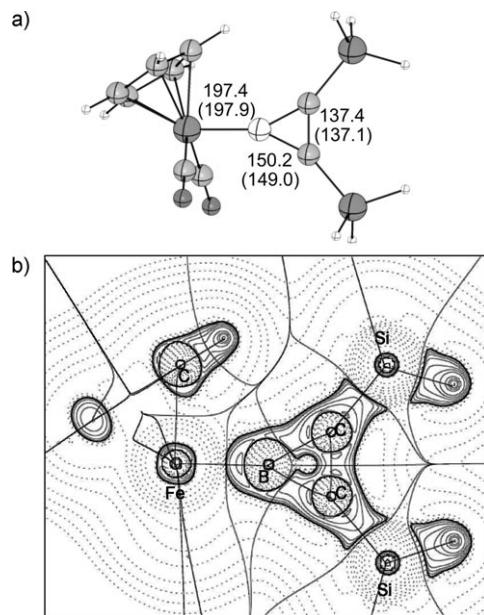
**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **2** (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Fe1-B1 197.9(3), B1-C3 149.0(4), C3-C4 137.1(3); C3-B1-C4 54.75(16), Fe1-B1-C3 152.8(2), Fe1-B1-C4 152.5(2).

Borirenring. Eine Erklärung für diese widersprüchlichen Daten liefert möglicherweise der hochgespannte Borirenring (Bindungswinkel: C3-B1-C4 54.75(16) $^{\circ}$ ; Fe1-B1-C3/C4 152.8(2) $^{\circ}$  und 152.5(2) $^{\circ}$ ), dessen geringer sterischer Anspruch zu einer kurzen Fe-B-Bindung führt.

Zur detaillierten Analyse der Bindungssituation in **2** wurden DFT-Rechnungen (BP86/TZ2P) für die Modellverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeBC}_2(\text{SiH}_3)_2]$  (**2M**;  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ) durchgeführt.<sup>[19]</sup> Die Beschaffenheit der bindenden Wechselwirkungen zwischen den Boratomen wurde mithilfe von AIM-<sup>[20]</sup> (Atoms In Molecules) und EDA-Methoden<sup>[19e,f,21]</sup> (Energy Decomposition Analysis) ermittelt, die erst kürzlich zur Untersuchung chemischer Bindungen in Borverbindungen verwendet wurden.<sup>[22,23]</sup>

Abbildung 2 zeigt die optimierte Struktur von **2M** sowie die Konturliniendiagramme der Laplace-Verteilung  $\nabla^2\rho(r)$  in der Ebene des dreigliedrigen Rings. Die berechneten Bindungslängen von **2M** zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von **2**. Allerdings nimmt die Verbindung **2M** im Hinblick auf die Rotation um die B-Fe-Bindung eine andere Konformation ein als die experimentell bestimmte Struktur **2**. Bei **2** befinden sich beide CO-Liganden auf der gleichen Seite des  $\text{BC}_2$ -Rings (Abbildung 1), während sie in **2M** auf gegenüberliegenden Seiten der Ringebene liegen. Bei der Strukturberechnung von **2M** wurde die Konformation von **2** vorausgesetzt. Die Optimierung ergab ein flaches Minimum, das um 0.9 kcal mol $^{-1}$  energiereicher ist als die Struktur in Abbildung 2. Die berechneten Bindungslängen der beiden Konformationen erwiesen sich als nahezu identisch, und die C-O-Streckschwingungsfrequenzen unterschieden sich um weniger als 1 cm $^{-1}$  voneinander. Aus diesem Grund verwendeten wir die in Abbildung 2 dargestellte Struktur zur Analyse der Bindungssituation.

Für die B-Fe-Bindung in **2M** ergibt sich eine deutliche Konzentration der Ladung am Boratom ( $\nabla^2\rho(r) < 0$ ), durch-



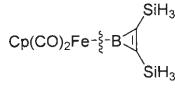
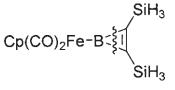
**Abbildung 2.** a) Berechnete Struktur von **2M**; die Bindungslängen [pm] sind mit den experimentellen Werten (in Klammern) verglichen. b) Konturliniendiagramm für  $\nabla^2\rho(r)$  von **2M** in der  $\text{BC}_2$ -Ringebeine. Durchgezogene Linien beschreiben Bereiche relativer Ladungskonzentration ( $\nabla^2\rho(r) < 0$ ), gepunktete Linien Bereiche relativer Ladungsverdünnung ( $\nabla^2\rho(r) > 0$ ). Durchgezogene Linien, die Atomkerne verbinden, sind die Bindungspfade. Durchgezogene Linien, die Atombassins voneinander trennen, zeigen Nullflussflächen an, welche die Molekül ebene schneiden.

gezogene Linien) mit einem tropfenförmigen Fortsatz, der auf das Eisenatom gerichtet ist. Dagegen ist um das Eisenzentrum ein Bereich von relativer Ladungsverdünnung ( $\nabla^2\rho(r) > 0$ , gestrichelte Linien) zu erkennen. Diese Verhältnisse sind typisch für eine Donor-Akzeptor-Bindung bei geschlossener Schale, wie sie bereits früher zur Beschreibung von Übergangsmetallkomplexen mit Gruppe-13-Diyl-Liganden ER (E = B-Tl) herangezogen wurde.<sup>[24]</sup> **2M** wird durch die AIM-Methode eindeutig als dreigliedrige Ringverbindung charakterisiert, die zwei B-C-Bindungspfade und einen C-C-Bindungspfad sowie einen  $\text{BC}_2$ -ringkritischen Punkt aufweist.

Weitere Informationen über die Bindungsverhältnisse am Boratom in **2M** liefern die EDA-Ergebnisse, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind. Die Fe-B-Bindung wurde unter Verwendung von zwei verschiedenen Fragmentpaaren analysiert, die die Situation bei einer kovalenten und einer Donor-Akzeptor-Bindung wiedergeben: Miteinander wechselwirkende Fragmente einer kovalenten Bindung sind  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\}$  und  $\text{BC}_2(\text{SiH}_3)_2$  im elektronischen Dublettzustand, während die Fragmente für die Donor-Akzeptor-Bindung,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}]^+$  und  $[\text{BC}_2(\text{SiH}_3)_2]^-$ , sich im elektronischen Singulettzustand befinden.

Die Rechnungen lassen vermuten, dass es sich bei der B-Fe-Bindung in **2M** um eine relativ starke Bindung handelt. Die theoretisch vorhergesagte Bindungsdissoziationsenergie beträgt  $D_e = 70.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die EDA-Ergebnisse deuten darauf hin, dass die anziehenden B-Fe-Wechselwirkungen überwiegend elektrostatisch sind. Der kovalente Charakter

**Tabelle 1:** Ergebnisse der EDA bei BP86/TZ2P. Energiewerte in  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

		
$\Delta E_{\text{int}}$	-75.4	-225.8
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	152.0	276.8
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-127.3 (56.0%)	-341.4 (67.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-100.2 (44.0%)	-161.2 (32.1%)
$\Delta E_{\sigma}^{[b]}$	-89.4 (89.2%)	-148.4 (92.1%)
$\Delta E_{\pi}^{[b]}$	-10.8 (10.8%)	-12.8 (7.9%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	4.6	9.3
$\Delta E (= -D_e)$	-70.8	-216.5
Fragmente <sup>[c]</sup>	{Fe(CO) <sub>2</sub> Cp(d)}	[Fe(CO) <sub>2</sub> Cp] <sup>+</sup> (s)
	BC <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (d)	[BC <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> (s)
		{B-Fe(CO) <sub>2</sub> Cp}(os)
		C <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (os)

[a] Die Prozentwerte in Klammern beschreiben den Anteil am Gesamtbetrag der anziehenden Wechselwirkungen  $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ . [b] Die Prozentwerte in Klammern beschreiben den Anteil am Gesamtbetrag der Orbitalwechselwirkungen  $\Delta E_{\text{orb}}$ . [c] d = Dublett; s = Singulett; os = offenschaliges Singulett.

der B-Fe-Bindung in **2M** ist weniger ausgeprägt, wie der prozentuale Beitrag zu den Orbitalwechselwirkungen der kovalenten Bindung (44.0%) und der Donor-Akzeptor-Bindung (32.1%) zeigt. Die interessantesten EDA-Daten ergeben sich aus der Aufschlüsselung des Orbitalterms  $\Delta E_{\text{orb}}$  in die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Beiträge. Tabelle 1 zeigt, dass  $\Delta E_{\text{orb}}(\pi)$  in **2M**, bei Anwendung des kovalenten Modells, nur  $-10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  beträgt. Für eine B-Fe-Donor-Akzeptor-Bindung in **2M** ist der  $\Delta E_{\text{orb}}(\pi)$ -Wert sehr ähnlich ( $-12.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Die schwache Fe $\rightarrow$ B- $\pi$ -Bindung in **2M** wird offensichtlich, wenn der  $\Delta E_{\text{orb}}(\pi)$ -Wert mit den EDA-Ergebnissen des Borylenkomplexes  $[(\text{CO})_4\text{Fe-Br}]$  verglichen wird.<sup>[23]</sup> Die  $\Delta E_{\text{orb}}(\pi)$ -Werte für die axialen Fe-Br-Bindungen liegen hier zwischen  $-22.1$  (R = Cp) und  $-52.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  (R = Phenyl).<sup>[22a]</sup>

In Tabelle 1 werden auch die EDA-Ergebnisse der B-C<sub>2</sub>(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Bindungen von **2M** unter Verwendung geeigneter Fragmente in offenschaligen Singulettzuständen angegeben. Die berechnete Bindungsdissoziationsenergie ( $D_e = 68.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist ungefähr so groß wie für die B-Fe-Bindung ( $D_e = 70.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), was als Anzeichen auf eine ähnliche Bindungsstärke interpretiert werden könnte. Die intrinsische Stärke der B-C<sub>2</sub>(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Wechselwirkungen ist jedoch viel höher. Dies zeigt sich in den Wechselwirkungsenergien  $\Delta E_{\text{int}}$  zwischen den Fragmenten in der Gleichgewichtsstruktur. Der letzte Term bestätigt für die bindenden B-C<sub>2</sub>(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Wechselwirkungen in **2M** einen wesentlich größeren Wert ( $\Delta E_{\text{int}} = -229.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) als für die B-Fe-Bindung ( $\Delta E_{\text{int}} = -75.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Die zur Erzeugung der Fragmente {BFe(CO)<sub>2</sub>Cp} und C<sub>2</sub>(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erforderliche Energie („preparation energy“) ist sehr hoch ( $\Delta E_{\text{prep}} = 161.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), insbesondere für letztere Spezies, da das geschlossenschalige Molekül in einen offenschaligen Singulett-Diradikalzustand angeregt wird. Im Unterschied zur B-Fe-Bindung weisen die B-C<sub>2</sub>(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Bindungen in **2M** mehr kovalenten (62.6%) als elektrostatischen Charakter (37.3%) auf. Es ist zu beachten, dass die B-C<sub>2</sub>(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- $\pi$ -Wechselwirkungen im Dreiring ( $-30.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) den Rechnungen zufolge deutlich stärker sind als die B-Fe- $\pi$ -Wechselwirkungen, was auf eine signifikante cyclische Delokalisierung hinweist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass **1** als Ausgangsverbindung zur Synthese des Metallocborylens {B-Fe(CO)<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub>} (SiH<sub>3</sub> =  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) verwendet werden kann. Photolytische Umsetzung mit 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethin führt zur Bildung des Metallocborylens **2**. Sowohl spektroskopische Methoden als auch theoretische Rechnungen deuten auf eine Bindungssituation in **2** mit deutlicher  $\pi$ -Delokalisierung im Borirengel ohne relevante Fe-B-d<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>-Rückbindung hin.

( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) verwendet werden kann. Photolytische Umsetzung mit 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethin führt zur Bildung des Metallocborylens **2**. Sowohl spektroskopische Methoden als auch theoretische Rechnungen deuten auf eine Bindungssituation in **2** mit deutlicher  $\pi$ -Delokalisierung im Borirengel ohne relevante Fe-B-d<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>-Rückbindung hin.

## Experimentelles

Alle Versuche wurden in einer Argonatmosphäre mit Standard-Schlenk- oder Glovebox-Techniken durchgeführt. Die Photolyseexperimente wurden in Quarz-NMR-Röhrchen mit einer Hg/Xe-Bogenlampe (400–550 W) als Lichtquelle und mit IR-Filtern durchgeführt.

**2:** Eine gelbe Lösung von **1** (0.050 g, 0.11 mmol) und 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethin (0.034 g, 0.20 mmol) in Benzol (0.5 mL) wurde 0.5 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Alle flüchtigen Verbindungen wurden im Vakuum entfernt, und der dunkelbraune Rückstand wurde mit Hexan (0.5 mL) extrahiert. Die rote Lösung wurde filtriert und über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach Abdekantieren der Lösung von kristallisiertem [Cr(CO)<sub>6</sub>], Filtrieren über Kieselgel und Entfernen aller flüchtigen Verbindungen im Vakuum wurde **2** als roter Feststoff isoliert (0.017 g, 35%). IR (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1983$  (s, CO), 1927 cm<sup>-1</sup> (s, CO); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 17°C, TMS):  $\delta = 1.63$  (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 0.42 ppm (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 17°C, TMS):  $\delta = 217.3$  (s, CO), 94.95 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 10.30 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 0.01 ppm (s, SiMe<sub>3</sub>), BC-Resonanzen wurden nicht beobachtet; <sup>11</sup>B-NMR (64.22 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 17°C, Et<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub>):  $\delta = 63.5 \text{ ppm}$  ( $\omega_{1/2} = 170 \text{ Hz}$ ). C,H-Analyse (%) für C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>BFeO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: ber.: C 56.09, H 7.77; gef.: C 55.40, H 7.47.

Eingegangen am 29. Januar 2007  
Online veröffentlicht am 30. Mai 2007

**Stichwörter:** Bor · Borirene · Borylenkomplexe · Borylkomplexe · Dichtefunktionalrechnungen

- [1] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385.
- [2] Y. Sugihara, T. Yagi, I. Murata, A. Imamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1479–1481.
- [3] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, W. Klein, R. Rousseau, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1112–1113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1065–1066.
- [4] K. Kim, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Chem. Commun.* **2004**, 68–69.
- [5] G. Subramanian, P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Organometallics* **1997**, *16*, 2362–2369.
- [6] J. Schulman, R. L. Disch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2932–2936.
- [7] G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 381–410.
- [8] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594.
- [9] C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 306–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 313–314.

- [10] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847–1853, zit. Lit.
- [11] Neuere Übersichten: a) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; c) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *393*–403; d) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192; e) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5389–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [12] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [13] a) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammler, B. Neumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300; b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208; c) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [14] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [15] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.
- [16] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whitell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1660.
- [17] Die Kristalldaten für **2** wurden mit einem Bruker-x8apex-Diffraktometer mit einem CCD-Flächenzähler und monochromatischer  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung (Spiegeloptik) ermittelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, mit dem Shelx-Softwarepaket verfeinert (G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997) und mit Fourier-Methoden erweitert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen in die Strukturfaktorberechnungen einbezogen. Kristalldaten für **2**:  $C_{20}H_{33}BFeO_2Si_2$ ,  $M_r=428.30$ , gelber Block,  $0.18 \times 0.12 \times 0.05 \text{ mm}^3$ , trikline Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a=7.0700(3)$ ,  $b=9.8671(4)$ ,  $c=17.4633(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=86.591(2)$ ,  $\beta=81.624(2)$ ,  $\gamma=84.886(2)^\circ$ ,  $V=1199.12(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.186 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=0.739 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000)=456$ ,  $T=100(2) \text{ K}$ ,  $R_1=0.0749$ ,  $wR^2=0.1678$ , 11075 unabhängige Reflexe ( $2\theta=74.34^\circ$ ) und 246 Parameter. CCDC-633058 (**2**) 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.
- [18] R. B. King, W. M. Douglas, A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 131–144.
- [19] a) Die Molekülstruktur wurde zunächst ohne Symmetriebeschränkung ( $C_1$ ) optimiert. Die optimierte Struktur wies nahezu  $C_s$ -Symmetrie auf. Reoptimierung in  $C_s$ -Symmetrie lieferte eine Struktur mit nur unwesentlich höherer Energie ( $< 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) als das  $C_1$ -symmetrische Energieminimum. Die  $C_s$ -Struktur wurde für EDA herangezogen, um die Orbitalwechselwirkungen in  $\sigma$ - ( $a'$ ) und  $\pi$ -Beiträge ( $a''$ ) aufzuspalten. Alle Rechnungen wurden auf BP86-Niveau durchgeführt: b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824. Die Basissätze in dieser Arbeit haben TZ2P-Qualität und verwenden nichtkontrahierte Slater-Orbitale (STOs) als Basisfunktionen: d) J. G. Snijders, P. Verloop, E. J. Baerends, *At. Data Nucl. Data Tables* **1981**, *26*, 483–509. Ein zusätzlicher Satz von s-, p-, d-, f- und g-STOs wurde verwendet, um die molekularen Elektronendichten anzupassen und die Coulomb- und Austauschpotentiale exakt in jedem SCF-Zyklus wiederzugeben: e) J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS-Method*, Internal Report (Holländisch), Vrije Universiteit Amsterdam, Niederlande, **1984**. Alle Rechnungen wurden mit dem Programm paket ADF durchgeführt: f) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* **2000**, *15*, 1; g) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [20] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [21] a) T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10; b) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244.
- [22] a) J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683–1693; b) Y. Chen, G. Frenking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 434–440; c) M. Dörr, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 843–850; d) F. Bessac, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7990–7994; e) S. Erhardt, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4620–4629.
- [23] Neuere Übersichten zu EDA-Studien chemischer Bindungen: a) G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayón, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*–239, 55–82; b) M. Lein, G. Frenking in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years* (Hrsg.: C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria), Elsevier, Amsterdam, **2005**, S. 291–372.
- [24] a) J. Weiß, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 70–73; b) R. A. Fischer, M. M. Schulte, J. Weiß, L. Zsolnai, A. Jacobi, G. Huttner, G. Frenking, C. Boehme, S. F. Vyboishchikov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1237–1248.