

# Thermischer Borylenttransfer zur Synthese von Rhodium- und Iridiumborylenkomplexen\*\*

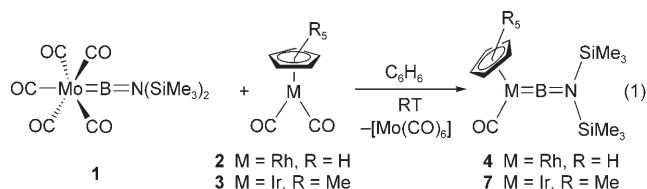
Holger Braunschweig,\* Melanie Forster, Thomas Kupfer und Fabian Seeler

Jüngste Entwicklungen zum photochemischen Transfer der Borylenliganden von Chrom- und Wolframborylenkomplexen auf anorganische<sup>[1]</sup> oder organische<sup>[2]</sup> Substrate haben die Bedeutung des „BX“-Fragments für Synthesen betont. Wie viele reaktive Spezies werden auch die in freier Form schwer zugänglichen Borylene<sup>[3]</sup> durch Koordination an ein Übergangsmetall stabilisiert, sodass sie wie die verwandten Carbene für Synthesen genutzt werden können.<sup>[4]</sup>

Die genannten Transferreaktionen haben sich als besonders vorteilhaft für die Synthese neuer Borylenkomplexe sowie die überraschend einfache Herstellung von Borirenen aus terminalen oder internen Alkinen bewährt. Abgesehen von einem Sonderfall<sup>[5]</sup> erfordert diese Reaktion jedoch eine Aktivierung mit UV-Licht und ist somit auf photochemisch inerte Substrate beschränkt. Hier berichten wir über die Verwendung eines terminalen Molybdänborylenkomplexes,<sup>[6]</sup> der diese Aufgabe ohne Bestrahlung bei Raumtemperatur erfüllt. Dieses neue Reaktivitätsmuster führte zur Synthese der ersten terminalen Borylenkomplexe der Gruppe-IX-Metalle Rhodium und Iridium. Diese beiden Metalle werden hinsichtlich ihrer Anwendung in der katalytischen Borylierung intensiv untersucht, und somit wurde eine Vielzahl von Borylkomplexen hergestellt.<sup>[7]</sup> Entsprechende Komplexe mit niedrig koordiniertem Bor waren bis jetzt aufgrund fehlender verlässlicher Syntheserouten jedoch unbekannt. Diese Lücke wird mit der vorliegenden Arbeit geschlossen.

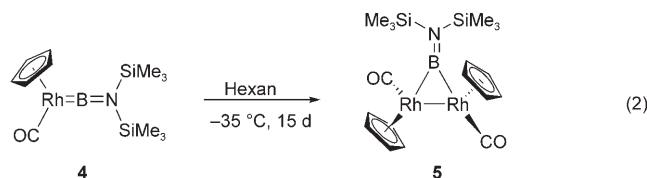
Nach Zugabe des Rhodiumkomplexes **2** zu einer äquimolaren Menge **1** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei Raumtemperatur zeigten NMR-Spektren über einen Zeitraum von 16 h den stetigen Verbrauch der Reaktanten und die Bildung des vermuteten terminalen Borylenkomplexes [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(OC)Rh=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) sowie von [Mo(CO)<sub>6</sub>] (δ = 201.49 ppm im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum). Nach Aufarbeitung wurde **4** analysenrein in 67 % Ausbeute als dunkelorange farbenes Öl isoliert [Gl. (1)].

Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **4** weist ein breites Signal bei δ = 75 ppm (ω<sub>1/2</sub> = 309 Hz) auf, das gegenüber dem Signal für **1** (δ = 91 ppm)<sup>[6]</sup> hochfeldverschoben ist und auf die Bildung einer terminalen Borylenspezies hinweist.<sup>[8]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die Trimethylsilylgruppe bei δ = 0.21 ppm, das im Vergleich zu dem Signal der



Molybdänborylen-Vorstufe (δ = 0.15 ppm) entschirmt ist.<sup>[6]</sup> Eine einzelne Bande bei  $\tilde{\nu} = 1955 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von **4** in Lösung weist auf die terminale Koordination eines CO-Liganden an das Rhodiumzentrum hin. Aufgrund der öligen Konsistenz war es nicht möglich, Einkristalle von **4** für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Wie NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte, war der Komplex **4** in Lösung instabil. Das <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum deutete die Bildung eines neuen borhaltigen Produkts schon unter milden Bedingungen (Hexan, −35 °C) an. Die Umwandlung in die neue Verbindung war nach ungefähr 15 Tagen abgeschlossen, wonach rote Kristalle von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(OC)Rh]<sub>2</sub>[μ-BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**) isoliert werden konnten [Gl. (2)]. Die mäßige Ausbeute von 37 % für **5** ist in Einklang mit einer nichtstöchiometrischen Bildungsreaktion, wie sie auch beim Cobaltanalog beobachtet wurden.<sup>[9]</sup>

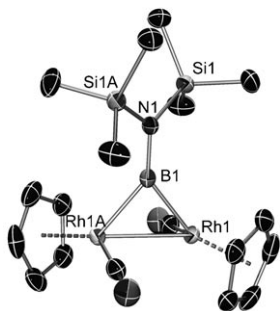


Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5** zeigt ein Singulett für die Trimethylsilylgruppe bei δ = 0.36 ppm, das im Vergleich zu demjenigen der terminalen Komplexvorstufe **4** (δ = 0.21 ppm) entschirmt ist. Ein tieffeldverschobenes breites Singulett bei δ = 90 ppm (ω<sub>1/2</sub> = 1577 Hz) im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum weist auf die Bildung eines neuen verbrückten Borylenkomplexes hin.<sup>[8]</sup>

Die Konstitution von **5** konnte zweifelsfrei durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 1). Der Komplex kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe C2/c.<sup>[10]</sup> In **5** sind zwei {(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Rh(CO)}-Einheiten durch eine Metall-Metall-Bindung sowie einen verbrückenden Borylenliganden verbunden. Im Kristall weist **5** eine *anti*-Anordnung der (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)- und CO-Gruppen bezüglich der Rh<sub>2</sub>B-Ebene auf. Diese drei Atome bilden ein gleichschenkeliges Dreieck mit B-Rh-Abständen von 2.054(2) Å und einem Rh-Rh-Abstand von 2.668(3) Å. Die B-Rh-Bindungslänge ist vergleichbar mit entsprechenden Abständen in dem verbrückten Bisborylenkomplex [Rh<sub>4</sub>{μ-BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(μ-Cl)<sub>4</sub>(μ-CO)(CO)<sub>4</sub>], in dem zwei dreifach ko-

[\*] Prof. Dr. H. Braunschweig, M. Forster, Dr. T. Kupfer, Dr. 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  
 Homepage: <http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/Braunschweig/index.html>

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



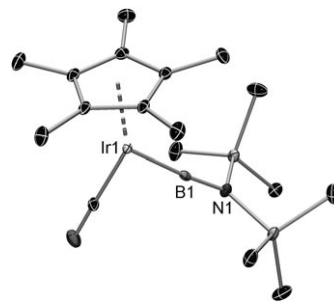
**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **5** im Kristall (ohne Wasserstoffatome, Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-Rh1 2.054(2), B1-Rh1A 2.054(2), B1-N1 1.399(3), Rh1-Rh1A 2.668(3); Rh1-B1-N1-Si1 41.72(2), N1-B1-Rh1 139.51(5), N1-B1-Rh1A 139.51(5), B1-Rh1-Rh1A 49.51(6), B1-Rh1A-Rh1 49.51(6).

ordinierte Boratome an zwei Rhodiumzentren koordiniert sind [2.004(3) Å, 2.076(3) Å, 2.051(3) Å].<sup>[5]</sup> Die Molekülstruktur gleicht auch stark derjenigen des methylenverbrückten Rhodiumkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ .<sup>[11]</sup> Der bemerkenswert kleine Abstand von 2.665(1) Å deutet ebenfalls auf eine Metall-Metall-Bindung hin und ist konsistent mit der Beschreibung dieser Verbindungskategorie als Dimetallacyclopropane. Die sperrigen Trimethylsilylgruppen bewirken eine Verdrillung der Si1-N1-Si1A-Ebene in Bezug auf die Rh1-B1-Rh1A-Einheit (41.72(2)°), wie bereits im Fall des verbrückten Borylenkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**6**) beobachtet wurde (53(1)°). Somit kann zusammen mit dem aufgeweiteten B-N-Abstand von 1.412(4) Å eine verminderte Rückbindung vom Stickstoff- zum Boratom für **6** angenommen werden.<sup>[12]</sup> Die B1-N1-Bindung in **5** ist mit 1.399(6) Å jedoch nur unwesentlich länger als in dem verbrückenden Manganborylenkomplex  $[(\mu\text{-BNMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  (1.390(1) Å),<sup>[13]</sup> was auf einen deutlichen Doppelbindungscharakter hinweist.

Da **4** als instabiler terminaler Borylenkomplex angesehen werden muss, haben wir den Transfer der Boryleneinheit auf einen Übergangsmetallkomplex studiert, in dem das Borylenfragment vor dem Angriff eines zweiten Metallzentrums geschützt ist. Um dies zu erreichen, wählten wir  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  (**3**) mit einem elektronenreichen und sterisch abgeschirmten Iridiumzentrum [Gl. (1)].

Die NMR-Spektren einer äquimolaren Mischung von **1** und **3** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur zeigten den Verbrauch der Reaktanten über einen Zeitraum von 20 h. Dabei entstanden die neue Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**7**) sowie  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ , das  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** zeigt ein breites Singulett bei  $\delta = 67$  ppm ( $\omega_{1/2} = 145$  Hz), das im Vergleich zu demjenigen der Ausgangsverbindung **1** ( $\delta = 91$  ppm)<sup>[6]</sup> hochfeldverschoben ist und somit, wie im Fall von **4**, die Bildung eines terminalen Borylenkomplexes anzeigt.<sup>[8]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist ein neues Singulett für die Trimethylsilylgruppe bei  $\delta = 0.26$  ppm auf, das im Vergleich zur Resonanz des terminalen Borylens **1** ( $\delta = 0.15$  ppm)<sup>[6]</sup> nur geringfügig entschirmt ist.



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **7** im Kristall (ohne Wasserstoffatome, Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-Ir1 1.892(3), B1-N1 1.365(4); Ir1-B1-N1 175.9(3).

Die vorgeschlagene Konstitution von **7** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 2). Kristalle von **7** wurden durch Kühlen einer konzentrierten Hexanlösung auf  $-70^\circ\text{C}$  erhalten; der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ .<sup>[10]</sup>

Die Ir1-B1-Bindung von **7** (1.892(3) Å) ist deutlich kürzer als in bekannten Iridiumborylenkomplexen (1.991(6)–2.093(7) Å)<sup>[14]</sup> und stimmt somit mit den Erwartungen für einen Borylenkomplex überein. Der Ir1-B1-Abstand ist sehr ähnlich zu der Ir=C-Bindungslänge in dem verwandten Halbsandwich-Carbenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CPh}_2)(\text{P}(\text{Pr}_3)_2)]$  (1.904(5) Å),<sup>[15]</sup> aber deutlich größer als im terminalen Borylenkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{B}(\text{CMe}_3)_2)(\text{CO})_2]$  (1.809(9) Å).<sup>[16]</sup> Die zentrale Achse Ir-B-N ist leicht gewinkelt (175.9(3)°). Für das Vorliegen einer B=N-Bindung sprechen der kleine B-N-Abstand (1.365(4) Å) sowie das trigonalplanar umgebene Stickstoffatom. Die Gesamtstruktur der M-B-N-Einheit in **7** erinnert stark an die Verhältnisse in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ <sup>[1b]</sup> (V-B 1.959(6) Å), dem einzigen weiteren strukturanalytisch charakterisierten neutralen Halbsandwichkomplex mit einem terminalen Aminoborylenliganden. Diese Befunde sowie die spektroskopischen Daten stimmen mit der Beschreibung der Metall-Bor-Wechselwirkung als starke B-M- $\sigma$ -Hinbindung mit etwas schwächerer M-B- $\pi$ -Rückbindung überein.

Hier haben wir über einen Borylenttransfer vom Molybdänborylenkomplex **1** bei Raumtemperatur berichtet, der in Zukunft auch temperaturempfindliche und/oder photochemisch labile Substrate einem Borylenttransfer zugänglich machen sollte. Im vorliegenden Fall konnten wir neben neuen Rhodiumborylenkomplexen auch Iridiumborylenkomplexe erhalten, die bislang gänzlich unbekannt waren.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter einer Argonatmosphäre, entweder in Schlenk-Gefäßen oder in einer Glovebox durchgeführt.

**4:** Eine orangefarbene Lösung von **1** (0.21 g, 0.50 mmol) und **2** (0.13 g, 0.50 mmol) in Benzol (3 mL) wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, und danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das verbliebene dunkelorange Öl wurde in Toluol (3 mL) gelöst und zur Abtrennung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  bei  $-35^\circ\text{C}$  für 17 h gelagert. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der ölige Rückstand wurde in Hexan (2 mL) gelöst. Erneutes Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels im

Vakuum ergaben analysenreines **4** in Form eines dunkelorange-farbenen Öls (0.12 g, 67 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 5.34 (d,  $^2J_{\text{Rh,H}}$  = 0.5 Hz, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.21 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 194.90 (d,  $^1J_{\text{Rh,C}}$  = 88.0 Hz, CO), 87.25 (d,  $^1J_{\text{Rh,C}}$  = 13.0 Hz,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.50 ppm (s,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 75 ppm (br s,  $\omega_{1/2}$  = 309 Hz). IR (Toluol):  $\tilde{\nu}$  = 1955  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). C,H,N-Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NBRhOSi}_2$ : C 37.20, H 6.53, N 3.94; gef.: C 37.37, H 6.45, N 3.31.

**5**: **4** (0.05 g, 0.14 mmol) wurde in Hexan (1 mL) gelöst und 15 Tage bei –35 °C gelagert, wonach ein dunkelroter kristalliner Feststoff erhalten wurde. Der Feststoff wurde in Hexan (2 mL) gelöst, und die Lösung wurde nach Filtration auf –35 °C gekühlt. **5** wurde in Form roter Kristalle (0.03 g, 37 %) isoliert.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 5.28 (d, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.36 ppm (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 191.59 (d,  $^1J_{\text{Rh,C}}$  = 126.3 Hz, CO), 90.66 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.89 ppm (s,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 90 ppm (br s,  $\omega_{1/2}$  = 1577 Hz). IR (Toluol):  $\tilde{\nu}$  = 1975  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). C,H,N-Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NBRh}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ : C 38.39, H 5.01, N 2.49; gef.: C 37.91, H 4.90, N 2.34.

**7**: Eine dunkelbraune Lösung von **1** (0.21 g, 0.50 mmol) und **3** (0.20 g, 0.50 mmol) in Benzol (3 mL) wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Alle Verunreinigungen wurden durch Sublimation entfernt, und der verbliebene gelbe Feststoff wurde in Hexan (2 mL) gelöst. Nach Filtration wurde die Lösung auf –70 °C gekühlt, wodurch orangefarbene Kristalle von **7** (0.13 g, 48 %) erhalten wurden.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 2.12 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 0.26 ppm (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 181.94 (s, CO), 96.23 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 11.78 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.29 ppm (s,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 67 ppm (br s,  $\omega_{1/2}$  = 145 Hz). IR (Toluol):  $\tilde{\nu}$  = 1945  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). C,H,N-Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NBIRhOSi}_2$ : C 38.77, H 6.32, N 2.66; gef.: C 38.50, H 6.15, N 2.65.

Eingegangen am 15. April 2008

Online veröffentlicht am 4. Juli 2008

**Stichwörter:** Bor · Borylenkomplexe · Iridium · Rhodium

- [1] 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, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5304–5306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214.
- [2] a) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463; b) H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5307–5310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218 Übersichten zu Borylenkomplexen: c) H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614–615*, 18–26; d) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403; e) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192; f) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571.
- [3] a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632; b) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123; c) B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 454–455; d) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585–4589.
- [4] a) H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8217–8219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071–8073; b) D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7623–7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460; c) D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, S. Aldridge, R. W. Harrington, W. Clegg, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3593–3596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3513–3516.
- [5] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [6] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.
- [7] a) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274; b) G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722; c) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559.
- [8] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [9] Zwei Äquivalente **4** bilden die zweikernige Spezies **5** unter formaler Abspaltung eines Äquivalents  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ . Die NMR-spektroskopischen Daten lieferten keine Anhaltspunkte über den Verbleib dieses Borylenfragments.
- [10] Die Kristalldaten für **5** und **7** wurden auf einem x8 APEX-Diffraktometer mit CCD-Flächenzähler und Mehrschichtspiegel mit monochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung erhalten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, mit dem Shelx-Softwarepaket (G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2007**, *64*, 112–122) verfeinert und durch Fourier-Techniken erweitert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen in die Strukturfaktorberechnungen einbezogen. Kristalldaten für **5**:  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BNO}_2\text{Si}_2\text{Rh}_2$ ,  $M_r$  = 563.22, roter Block,  $0.29 \times 0.22 \times 0.18 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  = 14.9400(12),  $b$  = 9.5316(7),  $c$  = 15.6173(12) Å,  $\beta$  = 99.8600(10)°,  $V$  = 2191.1(3) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.707  $\text{mg mm}^{-3}$ ,  $\mu$  = 1.628  $\text{mm}^{-1}$ ,  $F(000)$  = 1128,  $T$  = 173(2) K,  $R_1$  = 0.0182,  $wR^2$  = 0.0447, 2171 unabhängige Reflexe [ $2\theta$  = 52.14°] und 119 Parameter. Kristalldaten für **7**:  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{BIRhNOSi}_2$ ,  $M_r$  = 526.63, roter Block,  $0.25 \times 0.12 \times 0.08 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a$  = 8.6070(2),  $b$  = 11.9484(3),  $c$  = 10.9962(2) Å,  $\beta$  = 99.9350(10)°,  $V$  = 1113.89(4) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.570  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\mu$  = 6.104  $\text{mm}^{-1}$ ,  $F(000)$  = 520,  $T$  = 101(2) K,  $R_1$  = 0.0137,  $wR^2$  = 0.0330, Flack-Parameter: 0.0633(41), 4215 unabhängige Reflexe [ $2\theta$  = 52.02°] und 219 Parameter. CCDC-684930 (**5**) und -684931 (**7**) 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich..
- [11] W. A. Herrmann, C. Krueger, R. Goddard, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 73–89.
- [12] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [13] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826.
- [14] a) R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399–9400; b) S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 930–936; c) W. Clegg, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, E. G. Robins, A. J. Scott, F. E. S. Souza, G. Stringer, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 301–310.
- [15] D. A. Ortmann, B. Weberndorfer, K. Ilg, M. Laubender, H. Werner, *Organometallics* **2002**, *21*, 2369–2381.
- [16] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787.