

Niederkoordinierte Boridliganden: ein „echtes“ Trimetalloboran**

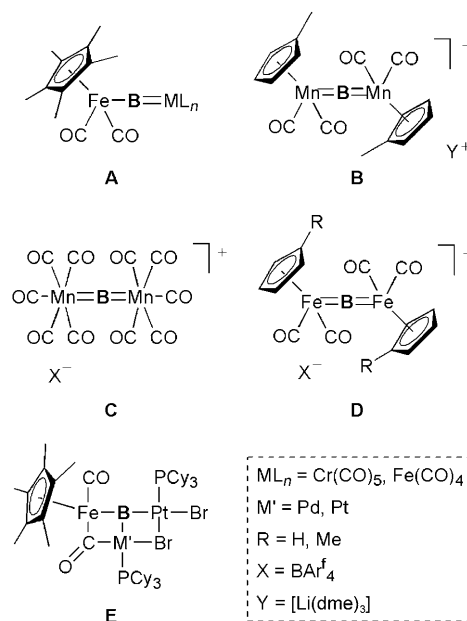
Holger Braunschweig,* Rian D. Dewhurst, Katharina Kraft und Krzysztof Radacki

Professor Reinhold Tacke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung der Bor-Metall-Chemie verläuft im Wesentlichen parallel zu der der Kohlenstoff-Metall-Chemie (Organometallchemie), angefangen bei den einfach gebundenen Borylkomplexen (MBR_2), über die doppelt gebundenen, verbrückten (M_2BR) und die terminalen Borylenkomplexe (MBR).^[1] Mit anderen Worten: Der formale Austausch von R-Gruppen in einem Boran BR_3 durch Metallkomplexfragmente war ein schrittweiser Prozess, und ein vollständiger Austausch hin zu einem „Trimetalloboran“ ist immer noch eine große Herausforderung.

In der Organometallchemie sind Multimetallcarbidgekomplexe (formal C^{4-}) sehr selten, und Komplexe mit einem nicht hyperkoordinierten Carbidge-Liganden sind noch seltener.^[2] Die ständig wachsende Zahl der Multimetallborkomplexe, einschließlich der Beispiele für M_2BR ^[3] und M_3BR ^[4], bestärkte uns in unserer Suche nach einem Syntheseweg für Komplexe, die ein einzelnes Boratom als Ligand enthalten. So konnten 2005 und 2006 die ersten Dimetall- (**A**)^[5] bzw. Trimetallkomplexe (**E**)^[6] mit niederkoordiniertem Bor synthetisiert werden (Schema 1). Während die Reihe der M_2B -Komplexe erst kürzlich durch die Synthese von kationischen (**C**, **D**)^[5b] und anionischen (**B**)^[5c] Beispielen erweitert wurde, sind $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{M}(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Br})\text{Pt}(\text{PCy}_3)\text{Br}(\mu_3\text{-B})]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; **E**)^[6] die einzigen bisher bekannten M_3B -Komplexe. Diese Komplexe wurden durch oxidative Addition zweier B-Br-Bindungen des Eisenborylkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe-BBr}_2]$ an zwei $\{\text{M}(\text{PCy}_3)\}$ -Fragmente gebildet und weisen aufgrund verbrückender Bromid- und Carbonylliganden eine T-förmige Koordination der drei Metallzentren um das Boratom auf.

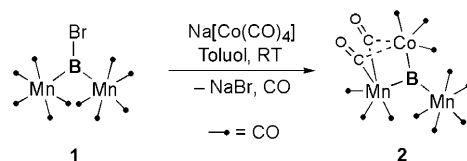
Wegen dieser T-förmigen Struktur ist die Bezeichnung „Trimetalloboran“ für die Komplexe **E** trotz der drei Metall-Bor-Wechselwirkungen unzutreffend. Außerdem zeigten Dichtefunktionalrechnungen, dass die seitliche Anlagerung eines $\{\text{M}(\text{PCy}_3)\}$ -Fragments ($\text{M} = \text{Pd}$ oder Pt) an die lineare Fe-B-Pt-Einheit hier nicht allein auf die starken Wechsel-



Schema 1. Kürzlich beschriebene neutrale (**A**), anionische (**B**) und kationische (**C**, **D**) M_2B -Komplexe sowie ein M_3B -Komplex (**E**). $\text{Ar}^f = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$.

wirkungen mit den verbrückenden Br- und CO-Liganden zurückzuführen ist, sondern ebenso auf eine ausgeprägte dative M-B-Bindung. Insgesamt liegt hier also die Bindungssituation eines Metallbasen-stabilisierten Metalloborylenkomplexes vor.^[6]

Wir stellen hier die Synthese des ersten Trimetallkomplexes eines Boridliganden vor, der aufgrund seiner Struktur als „echtes“ Trimetalloboran bezeichnet werden kann. Der neue Syntheseweg beruht auf einer Salzeliminierungsreaktion. Die Zugabe eines Überschusses an $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ zu einer Toluollösung des Bromborylenkomplexes $[(\text{OC})_5\text{Mn}_2\text{BBr}]$ (**1**)^[3a] bei Raumtemperatur ergab eine braune Lösung (Schema 2). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt in Hexan gelöst und filtriert. Durch Einengen und Abkühlen konnten orangefarbene Kristalle des



Schema 2. Synthese von **2** aus **1** und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$.

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. R. D. Dewhurst, K. Kraft, Dr. K. Radacki
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 gefördert. R.D.D. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901211> zu finden.

neuen Komplexes **2** erhalten werden, der ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 195.8$ ppm aufweist, das gegenüber dem der Ausgangsverbindung **1** ($\delta = 163.6$ ppm) deutlich tieffeldverschoben ist. Dieses Signal fällt in den Bereich der M_2B -Komplexe **A** ($\delta = 191, 205$ ppm), **B** ($\delta = 195$ ppm), **C** ($\delta = 225$ ppm) und **D** ($\delta = 191, 193$ ppm), unterscheidet sich jedoch deutlich von den Signalen der Trimetallsysteme **E** ($\delta = 130, 144$ ppm). Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die verschiedenartigen Metalle zurückzuführen, da **A–D** ausschließlich mittlere Übergangsmetalle aufweisen, während **E** die späten Übergangsmetalle Pd und Pt enthält.

Das IR-Spektrum von **2** weist eine komplizierte Carbonylregion ohne erkennbare Banden unterhalb von 1980 cm^{-1} auf, und die Elementaranalyse deutet auf eine Formel

$[\text{M}_3\text{B}(\text{CO})_{13}]$ ($\text{M}_3 = \text{Mn}_2\text{Co}$ oder Mn_3) hin. Der Beweis für die Zusammensetzung von **2** gemäß $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-CO})_2\text{Co}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-B})\text{-Mn}(\text{CO})_5]$ wurde schließlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erbracht (Abbildung 1). Die Verbindung weist eine Fehlordnung der $\{\text{Co}(\text{CO})_3\}$ - und der benachbarten $\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}$ -Einheit auf, sodass hier nur die Strukturdaten des vorherrschenden Moleküls (zu ca. 70 % vorhanden) diskutiert werden. (Details zur Fehlordnung sind in den Hintergrundinformationen einsehbar.)

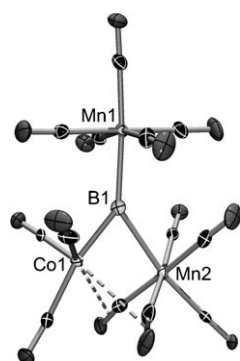


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B–Mn1 2.129(2), B–Mn2 2.290(2), B–Co1 1.903(2); Mn1–B–Mn2 140.0(1), Mn2–B–Co1 78.05(7), Co1–B–Mn1 142.0(1).

Die Struktur zeigt ein trigonal koordiniertes Boratom (Summe der Bindungswinkel: 359.3°), das an drei Metallkomplexfragmente gebunden ist. Eine $\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}$ -Einheit ist unabhängig, pseudooktaedrisch koordiniert und mit keinem anderen Liganden als dem Boratom verbunden (Mn–B 2.129(2) Å). Das zweite $\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}$ -Fragment ist weniger stark an das Boratom gebunden (Mn–B 2.290(2) Å), jedoch enger mit der $\{\text{Co}(\text{CO})_3\}$ -Einheit verknüpft, mit der es zwei CO-Liganden teilt (Mn–Co 2.6569(6) Å; Mn–C $_{\mu}$ –O $_{\mu}$ 169.2(2) und $170.3(2)^\circ$, abgewinkelt vom Co-Zentrum). Im Vergleich zu den terminalen CO-Gruppen erfahren diese halbverbrückenden CO-Liganden lediglich eine im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigbare Aufweitung ihrer C–O-Bindung, was auf ein schwaches Ausmaß der Verbrückung hinweist. Der Co–B-Abstand von **2** (1.903(2) Å) ist sehr ähnlich zu dem in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_3\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (1.913(3) Å).^[3n] Diese Befunde deuten darauf hin, dass der Elektronenbedarf des formal ungesättigten Co-Atoms nur in geringem Umfang von dem benachbarten Mn-Zentrum und den beiden halbverbrückenden CO-Liganden gedeckt wird. Wegen des kleinen Co–B-Abstands kann hier ein erheblicher Mehrfachbindungsanteil angenommen werden.

Unsymmetrisch verbrückende CO-Liganden sind nicht selten, allerdings erscheint das Ausmaß der Verbrückung im Fall von **2** ungewöhnlich gering. 1974 schlugen Cotton und

Troup vor, dass der IR-Bereich zwischen 1800 und 1900 cm^{-1} als typisch für die Streckschwingungen halbverbrückender CO-Liganden angesehen werden kann, die somit zwischen denen symmetrisch verbrückender und terminaler CO-Gruppen liegen.^[7a] Sie berichteten über $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{SC}_4\text{H}_8)_2]$, das verbrückende CO-Liganden mit Fe–C $_{\mu}$ –O $_{\mu}$ -Winkeln von 167° und einer energieärmsten IR-Bande bei 1903 cm^{-1} aufweist; diese CO-Gruppen wurden als „slightly disturbed terminal“ beschrieben.

Die entsprechenden Mn–C $_{\mu}$ –O $_{\mu}$ -Winkel von **2** sind vergleichbar, allerdings konnte keine IR-Bande zwischen 1800 und 1900 cm^{-1} gefunden werden. Über ein ähnlich geringes Ausmaß der Verbrückung berichteten Chen und Mitarbeiter für eine Reihe von Carbinkomplexen, in denen ein CO-Ligand eine M–Co-Bindung ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) unsymmetrisch überbrückt (M–C $_{\mu}$ –O $_{\mu}$ $160\text{--}168^\circ$).^[7b,c] Für diese Komplexe wurden eine bzw. zwei IR-Banden zwischen 1831 und 1889 cm^{-1} beobachtet, allerdings verhindert die Anwesenheit weiterer halbverbrückender CO-Liganden in diesen Molekülen eine Zuordnung. Ein weiterer verbrückter Carbin-komplex (WCo_2) von Schenks Arbeitsgruppe zeigte W–C $_{\mu}$ –O $_{\mu}$ -Winkel von $166.1(7)$ und $170.3(7)^\circ$ mit entsprechenden IR-Banden bei 1880 und 1840 cm^{-1} .^[7d] Wie in den genannten Systemen ist auch in **2** das Ausmaß der Wechselwirkung des Metallkomplexfragments mit jedem der halbverbrückenden CO-Liganden sehr gering.

Um Einblicke in die elektronische Struktur von **2** zu gewinnen, wurden die Kohn-Sham-Orbitale berechnet (Abbildung 2).^[8] Die trigonal planare Koordination des Boratoms durch die drei Metallzentren ist nicht vereinbar mit der Ausrichtung von p-Orbitalen, sodass Mischungen von s- und p-Orbitalen für die Bindungen zu den Metallkomplexfragmenten entscheidend sind. Beide $\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}$ -Einheiten zeigen im Wesentlichen σ -Wechselwirkungen (HOMO, HOMO–2 und HOMO–10). π -Bindungsanteile zum Bor findet man in der M_3 -Ebene (vermutlich über eine Mischung von p_x - und p_y -Orbitalen am Bor) sowie senkrecht dazu (Rückbindung in das leere p_z -Orbital am Bor). Die erstgenannten „In-plane“-Wechselwirkungen treten mit allen drei Metallen (z. B. HOMO–8, HOMO–10) auf, während eine eindeutige orthogonale π -Wechselwirkung mit dem p_z -Orbital ausschließlich mit Co (HOMO–11) beobachtet wird. Da das Co-Zentrum einen seiner CO-Liganden verloren hat und somit als koordinativ ungesättigt angesehen werden kann, erscheint das hohe Ausmaß an π -Bindung zu dem Boratom wenig überraschend. Wahrscheinlich verringert die starke π -Wechselwirkung den Elektronenbedarf des Co-Atoms in Bezug auf die benachbarten, potenziell verbrückenden Mn–CO-Liganden, was deren nahezu terminale Koordination am Mn-Zentrum erklären könnte.

Mithilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) wurden drei Maxima in der Nähe des Borzentrums von **2** gefunden (Abbildung 2). Erwartungsgemäß zeigt das unabhängige, σ -gebundene $\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}$ -Fragment Mn–B-Valenzbasins ähnlicher Ausdehnung sowohl innerhalb als auch senkrecht zur BM_3 -Ebene. Deren Ausrichtung auf Mn2 kann über den größeren Abstand des Boratoms zur $\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}$ - als zur $\{\text{Co}(\text{CO})_3\}$ -Einheit erklärt werden. Somit herrscht eine geringere Pauli-Abstoßung in diesem Bereich, die zu etwas

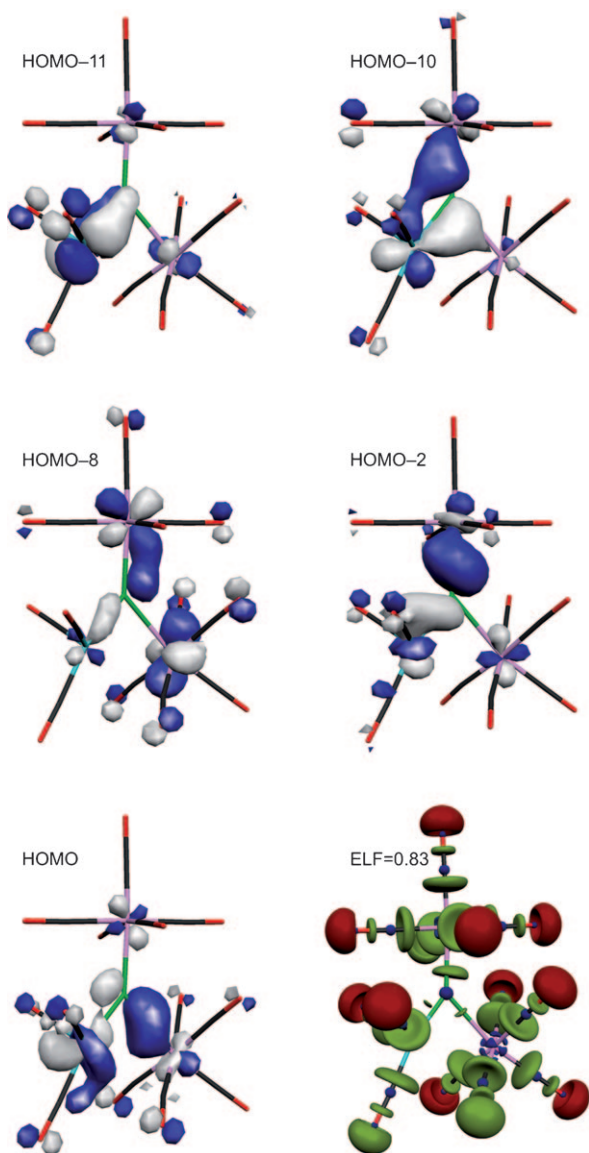


Abbildung 2. Kohn-Sham-Orbitale zur Beschreibung der B-M-Wechselwirkung in **2** und Isofläche der ELF. Farbcode der Elemente: B grün, Mn rosa, Co türkis, C schwarz, O rot. Die ELF-Basins werden farblich unterschieden: disynaptisch grün, monosynaptisch rot, Kernbasins blau.

erhöhten ELF-Werten führt. Die Aufweitung des Co-B-Valenzbasins senkrecht zur BM_3 -Ebene betont wiederum die Bedeutung der $\text{Co} \rightarrow \text{B}-\pi$ -Rückbindung in **2**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** wurden vier Signale beobachtet: zwei breite bei $\delta = 216.1$ und 212.9 ppm sowie zwei scharfe bei $\delta = 209.2$ und 208.6 ppm. Letztere erschienen in einem ungefähren Verhältnis von 4:1 und sind somit den CO-Liganden der $\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}$ -Einheit zuzuordnen, während die Verbreiterung der übrigen Signale durch die mangelnde koordinative Absättigung des $\{\text{Co}(\text{CO})_3\}$ -Fragments und eine damit verbundene Fluktuation oder das Quadrupolmoment des Co-Kerns erklärt werden kann.

Der hier vorgestellte dreikernige Boridkomplex **2** ist das erste Beispiel für ein Trimetalloboran. Im Unterschied zu den

früher beschriebenen dreikernigen Komplexen, die sich durch signifikante dative $\text{M} \rightarrow \text{B}$ -Wechselwirkungen auszeichnen, weist die Titelverbindung drei kovalente M-B-Bindungen auf.^[6] Die Synthese von Übergangsmetallkomplexen des Bors war immer mit großen Schwierigkeiten verbunden, was teilweise auf das Fehlen nucleophiler Borreagentien zurückzuführen war – ein Umstand, der sich erst kürzlich geändert hat.^[9] Um erstmals M-B-Bindungen zu erhalten,^[1a] musste daher eine umgekehrte Strategie angewendet werden, nämlich der nucleophile Angriff eines Metallats auf ein Halogenboran. Durch gezielte Auswahl von Metallaten der ersten Übergangsreihe konnten wir mit diesem Ansatz durch die dreifache Metallierung eines Borans nun die Grenze der Chemie des niedervalenten Bors erreichen.

Experimentelles

5b: Eine Mischung von $[(\text{OC})_5\text{Mn}]_2\text{BBr}$ (90.0 mg, 0.187 mmol) wurde 12 h bei RT mit einem großen Überschuss an $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (72.6 mg, 0.374 mmol) in Toluol (5 mL) gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, anschließend wurde Hexan (20 mL) zugegeben. Die Mischung wurde filtriert, konzentriert und über Nacht bei -60°C aufbewahrt. Die dabei gebildeten roten Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 34.0 mg (0.062 mmol, 33 %). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (13°C , C_6D_6): $\delta = 216.1$ (br), 212.9 (br), 209.2 , 208.6 ppm. ^{11}B -NMR (25°C , C_6D_6): $\delta = 195.8$ ppm. IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2083$, 2063 , 2056 , 2044 , 2025 , 2015 , 2007 , 1984 , 1980 cm^{-1} . Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{BCoMn}_2\text{O}_{13}$: C 28.71; gef.: C 28.39.

Die Kristalldaten für **2** wurden auf einem Bruker-X8 APEX-Diffraktometer mit CCD-Flächenzähler und Mehrschichtspiegel mit monochromatisierter MoK_α -Strahlung erhalten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, mit dem Shelx-Softwarepaket (G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122) verfeinert und durch Fourier-Techniken erweitert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

Kristalldaten für **2**: $\text{C}_{13}\text{BCoMn}_2\text{O}_{13}$, $M_r = 543.75$, orangefarbene Nadel, $0.32 \times 0.05 \times 0.05$ mm^3 , monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.5432(14)$, $b = 16.650(3)$, $c = 12.896(2)$ Å, $\beta = 97.623(7)^\circ$, $V = 1818.2(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.986$ g cm^{-3} , $\mu = 2.338$ mm^{-1} , $F(000) = 1056$, $T = 100(2)$ K, $R_1 = 0.0365$, $wR^2 = 0.0754$, 4992 unabhängige Reflexe ($2\sigma \leq 61.18^\circ$) und 329 Parameter.

CCDC 721478 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 erhältlich.

Eingegangen am 3. März 2009,
veränderte Fassung am 24. April 2009
Online veröffentlicht am 7. Juli 2009

Stichwörter: Bor · Borylenliganden · Borylliganden · Cobalt · Mangan

- [1] Übersichten zur Übergangsmetallborchemie: a) 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; b) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; c) H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*–615, 18–26; d) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; e) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403; f) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord.*

- Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559; g) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192; h) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571; i) H. Braunschweig, G. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133; j) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274; k) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389.
- [2] M. I. Bruce, P. J. Low, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *50*, 179–444.
- [3] Literatur zu M_2BR -Komplexen: a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826; b) H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298; c) H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 163–167; d) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200; e) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1415–1417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1359–1361; f) S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, 856–857; g) S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Dalton Trans.* **2002**, 3851–3858; h) D. L. Coombs, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 4213–4217; i) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 941–943; j) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1822–1828; k) H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766; l) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386–1387; m) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134; n) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. Whittell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5304–5306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214; o) P. Bissinger, H. Braunschweig, F. Seeler, *Organometallics* **2007**, *26*, 4700–4701; p) H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787; q) H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6070–6072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981–5983.
- [4] Literatur zu M_3BR -Komplexen: a) J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 400–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 424–426; b) R. Okamura, K. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772–4774; c) H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355; d) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1875–1879.
- [5] Literatur zu M_2B -Komplexen: a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschke, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1660; b) H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5009–5011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933; c) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653.
- [6] Literatur zu M_3B -Komplexen: H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [7] a) F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5070–5073; b) B. Zhu, Y. Yu, J. Chen, Q. Wu, Q. Liu, *Organometallics* **1995**, *14*, 3963–3969; c) Y. Tang, J. Sun, J. Chen, *Organometallics* **1998**, *17*, 2945–2952; d) W. A. Schenk, D. Kuemmerle, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 183–196.
- [8] Die Berechnung der elektronischen Struktur wurde mit Gaussian03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004** durchgeführt. Die ELF wurde mit dem TopMoD-Paket berechnet: S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, TopMoD, **1997**. Siehe die Hintergrundinformationen für weitere Details und Abbildungen.
- [9] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; b) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079. Highlights zu dieser Arbeit: c) T. B. Marder, *Science* **2006**, *314*, 69–70; d) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1990–1992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1946–1948.