

Ein dreikerniger Boridkomplex mit einer fluktuierenden Gold-Bor-Bindung**

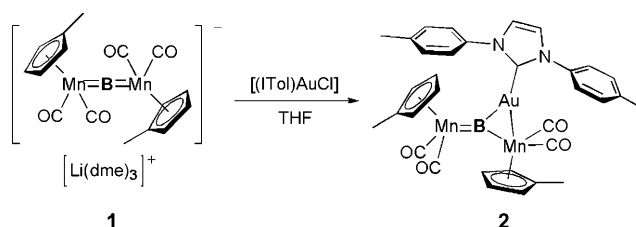
Holger Braunschweig,* Peter Brenner, Rian D. Dewhurst, Martin Kaupp,* Robert Müller und Sebastian Östreicher

Stabile Verbindungen mit Gold-Bor-Bindungen waren bis 2006 nur für hyperkoordinierte Borliganden bekannt, z.B. Polymetallmonobor-Cluster^[1] sowie Komplexe, in denen ein $\{La\}^+$ -Fragment formal das apicale Boratom eines Carborsans und ein weiteres Metallatom verbrückt.^[2] Die Bindung zwischen niederkoordiniertem Bor und Gold erwies sich über viele Jahre als eine Herausforderung, die jedoch vor kurzem durch neue Synthesestrategien überwunden werden konnte. Herkömmliche Methoden zum Aufbau von Übergangsmetall-Bor-Bindungen (Polarität B^+/M^-)^[3] erwiesen sich als unbrauchbar: Au^I ist offensichtlich zu wenig reduzierend und nucleophil, um Bor-Halogen-Bindungen zu aktivieren bzw. um als Donor gegenüber einem nichtverbrückenden, Lewis-sauren Boran zu wirken. Synthesansätze, die auf der umgekehrten Polarität (B^-/M^+) beruhen, waren bis vor kurzem undenkbar, da es keine geeigneten Bornucleophile gab.^[4] In den vergangenen drei Jahren führten jedoch beide Strategien erfolgreich zu zwei neuen Bor-Gold-Koordinationsmodi, nämlich den Borangold- ($Au \rightarrow B$) und den Borylgoldkomplexen ($Au \leftarrow B$) aus den Arbeitsgruppen von Bourissou^[5] bzw. Yamashita und Nozaki.^[4b] Im Unterschied zu den oben genannten Komplexen zeichnen sich die Komplexe durch klassische Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindungen aus, was zu ihrer Bedeutung maßgeblich beiträgt.^[6]

Die bekannten Borangoldkomplexe weisen eine oder mehrere verbrückende Phosphangruppen auf, die senkrecht zur Bor-Gold-Achse koordinieren ($B-Au-L$: $79-84^\circ$, L = Chelatphosphan), während in den Borylgoldkomplexen die $B-Au-L$ -Achse (L = Phosphan, N-heterocyclisches Carben) linear ist.^[4b,5] Es gibt entsprechend große Unterschiede zwischen den $Au-B$ -Abständen in Borangoldkomplexen ($2.32-2.66 \text{ \AA}$) und Borylgoldspezies ($2.08-2.09 \text{ \AA}$). Beide Struktur-motive entsprechen dem allgemeinen Verständnis von Boryl-

liganden als reinen σ -Donoren und Boranen als reinen σ -Akzeptoren. Hier berichten wir über die experimentelle und theoretische Untersuchung eines ungewöhnlichen Dimangan-Borylgoldkomplexes, dessen Bindungsverhältnisse von keinem der vorgestellten Modelle korrekt beschrieben werden.

Über den anionischen Dimetalloborylenkomplex $[Li(dme)_3][(\eta^5-C_5H_4Me)(OC)_2Mn]_2B$ (**1**, dme = 1,2-Dimethoxyethan; Schema 1) und seine Reaktivität als Nucleophil



Schema 1. Synthese von **2**.

gegenüber Methyljodid wurde kürzlich berichtet.^[7] Die Bereitschaft niedervalenter Übergangsmetallfragmente (wie $\{M(PCy_3)\}$, $M = Pd, Pt$) zur Addition an Metall-Borylen-Bindungen ist jetzt ebenfalls wohlbekannt,^[8] sodass wir an der entsprechenden Reaktivität anionischer Komplexe wie **1** gegenüber Halogenidkomplexen später Übergangsmetalle interessiert waren.

Das Rühren des Carbengoldkomplexes $[(ITol)AuCl]$ ($ITol$ = N,N' -Bis(4-methylphenyl)imidazol-2-yliden) mit der Dimetalloborylenverbindung **1** in Toluol bei Raumtemperatur bewirkt einen Farbumschlag von Blassgelb nach Orange und eine geringe Tieffeldverschiebung des breiten ^{11}B -NMR-Signals nach $\delta = 209 \text{ ppm}$ (Schema 1).^[9] Die Lage dieses Signals ist deutlich verschieden von denen dreikerniger Borsysteme, die dative $M \rightarrow B$ -Bindungen enthalten, wie $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Fe(\mu-CO)M(PCy_3)(\mu-Br)Pt(PCy_3)Br(\mu_3-B)]$ ($M = Pd$, $\delta = 144 \text{ ppm}$; $M = Pt$, $\delta = 130 \text{ ppm}$),^[8e] und stimmt besser mit dem kürzlich beschriebenen „Trimetalloboran“-Komplex $[(OC)_3Mn(\mu-CO)_2Co(CO)_3(\mu_3-B)Mn(CO)_5]$ ($\delta = 195 \text{ ppm}$)^[10] überein. Die Verschiebung ist ebenfalls vergleichbar mit denen von anionischen, neutralen oder kationischen Dimetalloborylenkomplexen **1** ($\delta = 195 \text{ ppm}$)^[7] $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2(\mu-B)\{Cr(CO)_5\}]$ ($\delta = 205 \text{ ppm}$),^[10b] $[(\eta^5-C_5Me_5)Fe(CO)_2(\mu-B)\{Fe(CO)_4\}]$ ($\delta = 191$),^[10b] $[(OC)_3Mn]_2(\mu-B)[BAR^F_4]$ ($\delta = 225 \text{ ppm}$)^[10c] und $[(\eta^5-C_5H_4R)(OC)_2Fe]_2(\mu-B)[BAR^F_4]$ ($R = H$, $\delta = 191$; $R = Me$, $\delta = 194 \text{ ppm}$).^[10c] Darüber hinaus überrascht die Tieffeldverschiebung des Signals der neuen Verbindung **2** in Anbetracht der geringfügig

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, P. Brenner, Dr. R. D. Dewhurst, Prof. Dr. M. Kaupp, S. Östreicher
Institut für Anorganische Chemie
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg
Fax: (+49) 931-888-4623
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de
kaupp@mail.uni-wuerzburg.de

Homepage: http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/forschungsgruppen/prof_dr_m_kaupp/

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. R.D.D. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200904774> zu finden.

stärkeren Abschirmung, die bei der Bildung von M→B-Bindungen in Borangoldkomplexen von Bourissou und Mitarbeitem^[5] beobachtet wird, sowie der im Vergleich zum Borylanion unveränderten Signallage bei der Bildung von B→M-Bindungen in den Borylgoldkomplexen aus der Gruppe von Yamashita und Nozaki.^[4b]

Nach Filtrieren wurden geringe Mengen an orangefarbenen Kristallen von **2** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 1 gezeigt.^[11] Auffällig sind vor allem die unter-

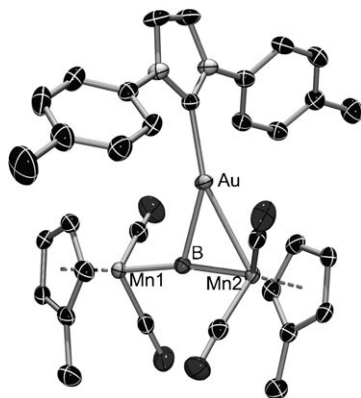


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** (ohne Wasserstoffatome, Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–Au 2.187(3), B–Mn1 1.871(3), B–Mn2 1.964(3), Au–Mn2 2.651(4); B–Au–C1 153.0(1), Mn2–Au–C1 160.29(7), Mn1–B1–Mn2 168.9(2), Au–B–Mn2 79.17(9).

schiedlichen Mn–B–Abstände (1.871(3) und 1.964(3) Å), von denen der größere die Überbrückung durch das {(ITol)Au}-Fragment anzeigt. Der andere Mn–B–Abstand ist klein und deutet auf eine terminale Borylenbindung wie im neutralen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{BtBu})]$ (1.809(9) Å),^[8f] im anionischen **1** (1.881(1) Å)^[7] oder im kationischen $[(\text{OC})_5\text{Mn}]_2(\mu\text{-B})$ $[\text{Bar}^{\text{F}}_4]$ (1.9096(5) Å) hin.^[10c] Die längere Mn–B–Bindung liegt im Bereich anderer verbrückter Manganborylenkomplexe,^[12] ist jedoch kürzer als die Bindungen in strukturell charakterisierten Manganborylkomplexen.^[13] Trotz der Koordination des Goldfragments weicht der Mn–B–Mn-Winkel (168.9(2)°) nur unwesentlich von 180° ab. Der Au–B–Abstand in **2** (2.187(3) Å) unterscheidet sich deutlich von denen in Borylgold.^[4b] und Borangoldkomplexen,^[5] ist jedoch vergleichbar mit zweikernigen Systemen, die von Carboran-Boratomen überbrückt werden (2.20–2.29 Å).^[2a,b,d] Der C_{Carben}–Au–B–Winkel in **2** (153.0(1)°) liegt ebenfalls im weiten Bereich zwischen den entsprechenden Werten für L–Au–B–Winkel von Borylgold- bzw. Borangoldkomplexen. Es soll jedoch erwähnt werden, dass die kristallographische Inäquivalenz der beiden Manganfragmente nicht in Lösung beobachtbar ist. Die $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ -Liganden ergeben in den ¹H-NMR-Spektren sowohl bei 25 als auch bei –90 °C nur einen Signalsatz, was darauf hinweist, dass die Au–Mn–Wechselwirkung leicht aufzubrechen ist.

Das Infrarotspektrum von **2** weist vier Banden zwischen 1842 und 1938 cm^{–1} auf. Gegenüber dem Spektrum der Vorstufe **1** (drei Banden zwischen 1831 und 1911 cm^{–1}) ist dieser

Bereich leicht zu höherer Frequenz verschoben. Dies ist möglicherweise ein Hinweis darauf, dass die Elektronendichte durch Koordination des kationischen $[(\text{ITol})\text{Au}]^+$ -Fragmentes verringert wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Strukturdaten für die Gold–Bor–Einheit in **2** zwischen denen bekannter Boryl- und Borangoldkomplexe liegen. Zum besseren Verständnis der Bindungsverhältnisse in **2** wurden Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen ausgeführt.^[14] Die elektronische Struktur wurde mithilfe einer nachfolgenden Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF),^[15] durch „natural bond orbital/natural population analysis“ (NBO/NPA)^[16,17] sowie durch topologische Analyse der Elektronendichte im Rahmen der „quantum theory of atoms in molecules“ (QTAIM) charakterisiert.^[18]

Die Richtung des Ladungstransfers der B–Au–Donor–Akzeptor–Wechselwirkung wurde über den Vergleich von NPA-Ladungen der Atome/Fragmente von **2** mit denen des anionischen Komplexes **1** (Schema 1) sowie des kationischen Bestandteils $[(\text{ITol})\text{Au}]^+$ (**3**), in die **2** zerlegt werden kann, bestimmt (Tabelle 1). Wie in vergleichbaren anionischen

Tabelle 1: Ausgewählte NPA-Atom- und -Fragmentladungen, berechnet auf B3LYP/TZVPP//RI-BP86/TZVP-Niveau.

Verbindung	Atom/Fragment	NPA-Ladung
1	B	0.44
	Mn ^[a]	–0.59
	{MnCp(CO) ₂ }	–0.72
3	Au	0.47
	ITol	0.53
2	B	0.09
	Mn1	–0.55
	Mn2	–0.52
	{Mn1Cp(CO) ₂ }	–0.51
	{Mn2Cp(CO) ₂ }	–0.33
	Au	0.52
	ITol	0.23
	Fragment 1 ^[b]	–0.75
	Fragment 3 ^[b]	0.75

[a] Durchschnittswerte beider Mn-Atome. [b] Summe über alle NPA-Atomladungen der entsprechenden Fragmente in **2**.

Systemen^[19] ist die negative Ladung in **1** auf den Mangankomplexfragmenten (speziell auf den Metallatomen) lokalisiert, was zu einer positiven NPA-Ladung am Boratom führt. Ungefähr die Hälfte der positiven Ladung in **3** ist am Goldatom lokalisiert. Durch Bildung von **2** findet eine deutliche Umverteilung der Ladung statt: Während die Ladungen des Bor- und Goldatoms auf einen Ladungstransfer vom Goldfragment hindeuten, legt die Untersuchung der Fragmentladungen ein anderes Bild nahe. Diese zeigen insgesamt einen Ladungstransfer von 0.25 a.u. vom Anion **1** auf das Kation **3**. Diese Befunde beschreiben in nullter Näherung die „Side-on“-Koordination des Dimetallaborallensystems **1** an das kationische Goldkomplexfragment **3**.

Auch nach Austausch der notorisch delokalisierten Cyclopentadienyl(Cp)-Liganden gegen Chlorid konnten keine sinnvollen Lewis-Strukturen mithilfe der NBO-Analyse gefunden werden. Die Resultate weisen jedoch klar auf eine Delokalisierung innerhalb des B-Au-Mn2-Dreiecks hin. Diese Beschreibung wird durch QTAIM-Analysen bestätigt: Abbildung 2 zeigt deutlich nach innen gekrümmte B-Au- und

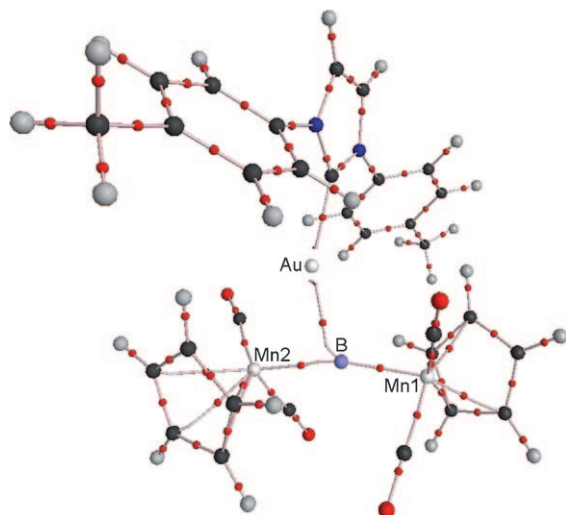


Abbildung 2. QTAIM-Repräsentation von **2**. Bindungskritische Punkte sind rot markiert.

B-Mn2-Bindungspfade in der Nähe des Boratoms, was mit einer delokalisierten Bindung übereinstimmt.^[18] Weiterhin zeigt die ELF (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) ein B-Mn2-Valenzbassin, das in Richtung der B-Au-Verbindungsline verzerzt ist, sowie ein symmetrisches B-Mn1-Bassin. Ähnliche Muster finden sich z. B. in zwei- oder dreikernigen Komplexen mit verbrückenden Borliganden.^[8e,20] Die QTAIM-Analyse zeigt keinen bindungskritischen Punkt zwischen Au und Mn2 (Abbildung 2). Zusammen mit dem kleinen Wiberg-Bindungsindex^[21] von 0.16 weist dies auf eine relativ schwache direkte Au-Mn-Wechselwirkung hin. Tatsächlich weist die Bewegung des $\{(\text{ITol})\text{Au}\}^+$ -Fragments auf eine symmetrische Position oberhalb der Mn1-B-Mn2-Einheit in einem Scan mit relaxierter Potentialhyperfläche lediglich eine Inversionsbarriere von ca. 5 kJ mol^{-1} für einen Koordinationswechsel von der B-Mn2- auf die B-Mn1-Seite auf. Dies ist wiederum in Einklang mit einer relativ schwachen Au-Mn-Bindung. Außerdem liefert dieses Resultat eine intramolekulare Umlagerung als eindeutige Erklärung für die ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtete Äquivalenz der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ -Einheiten bis -90°C . Dagegen erfordert die vollständige Verlagerung des $\{(\text{ITol})\text{Au}\}$ -Fragments auf die Seite eines Mn-Zentrums unter Bildung einer direkten Mn-Au-Wechselwirkung (Au-Mn2-B-Winkel nahe 90°) ca. 66 kJ mol^{-1} , was auf eine starke Au-B-Wechselwirkung hindeutet.

Mit der Ausnahme einer Handvoll von Carboran-Systemen mit hypervalenten Boratomen^[2a,b,d] waren die bisher

beschriebenen Gold-Bor-Bindungen eindeutig einem von zwei Mustern zuzuordnen: reine Borakzeptoren (Boran) oder reine Bordonoren (Boryl). Wir haben nun die Nucleophilie des anionischen Metalloborylens **1** genutzt, um einen ungewöhnlichen dreikernigen Komplex zu erhalten, der keiner dieser beiden Beschreibungen entspricht. Während das Modell einer „Side-on“-Koordination des anionischen Heteroallens an das kationische Komplexfragment $\{(\text{ITol})\text{Au}\}^+$ die Bindungsverhältnisse in der Titelverbindung grob erklären kann, zeigt die genauere Analyse eindeutig eine beispieldlose delokalisierte Mn-B-Au-Bindung. Außerdem unterliegt der Komplex einer schnellen Umlagerung, die beide Manganfragmente auf der NMR-Zeitskala bis hinab zu -90°C ineinander überführt.

Eingegangen am 26. August 2009

Online veröffentlicht am 18. November 2009

Stichwörter: Bor · Borankomplexe · Borylkomplexe · Gold · Mangan

- [1] Übersichten zu Metallclustern mit interstitiellen Boratomen: a) C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 297–330; b) A. D. Hattersley, C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, *J. Cluster Sci.* **1997**, *8*, 329–348; c) C. E. Housecroft, D. M. Nixon, A. L. Rheingold, *J. Cluster Sci.* **2001**, *12*, 89–98.
- [2] a) J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, P. A. Jelliss, T. Sommerfeld, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1664–1666; b) J. C. Jeffery, P. A. Jelliss, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1083–1091; c) J. C. Jeffery, P. A. Jelliss, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 25–32; d) D. D. Ellis, A. Franken, F. G. A. Stone, *Organometallics* **1999**, *18*, 2362–2369; e) S. Du, J. A. Kautz, T. D. McGrath, F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5906–5908; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5728–5730; f) M. Hata, J. A. Kautz, X. L. Lu, T. D. McGrath, F. G. A. Stone, *Organometallics* **2004**, *23*, 3590–3602.
- [3] Übersichten zu Übergangsmetall-Bor-Verbindungen: 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; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; 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; l) L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987–3995.
- [4] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; b) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6830–6833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713; c) M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570–9571; d) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079.
- [5] a) S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056–12057; b) M. Sircoglou, S. Bon-

- temps, M. Mercy, N. Saffron, M. Takahashi, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8737–8740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8583–8586; c) M. Sircoglou, S. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffron, K. Miqueu, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729–16738.
- [6] Eine Diskussion der Bindungsverhältnisse in Übergangsmetall-boran- und Metallaboratrankomplexen: a) A. F. Hill, *Organometallics* **2006**, *25*, 4741–4743; b) G. Parkin, *Organometallics* **2006**, *25*, 4744–4747.
- [7] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653.
- [8] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1217–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194; b) H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766; 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, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164; e) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069; f) H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787; g) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1875–1879.
- [9] Angaben zur Synthese und vollständigen Charakterisierung von **2** sowie spektroskopische Daten finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [10] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5951–5954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5837–5840; b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschke, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1660; c) H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5009–5011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933.
- [11] Experimentelle Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse von **2** finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [12] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826; b) H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 163–167; c) H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298; d) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1415–1417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1359–1361; e) H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355; f) U. Flierler, M. Burzler, D. Leusser, J. Henn, H. Ott, H. Braunschweig, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4393–4397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4321–4325; g) K. Götz, M. Kaupp, H. Braunschweig, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 623–632.
- [13] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2289–2296.
- [14] Einzelheiten zu den Rechnungen, ELF-Abbildungen, eine QTAIM-Molekülabbildung von **2** mit festgelegtem Mn2-B-Au-Winkel (90°) sowie die kartesischen Koordinaten finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [15] a) A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403; b) A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892–1918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1808–1832.
- [16] Siehe z.B.: A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [17] Siehe z.B.: A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [18] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [19] Siehe z.B.: M. Wagner, N. J. R. van Eikema Hommes, H. Nöth, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 607–614.
- [20] K. Götz, M. Kaupp, H. Braunschweig, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 623–632.
- [21] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.