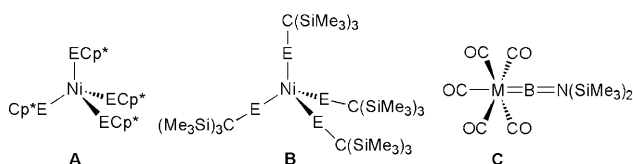


Auf dem Weg zu homoleptischen Borylenkomplexen – eine einkernige Iridiumverbindung mit zwei Borylenliganden**

Stefanie Bertsch, Holger Braunschweig,* Bastian Christ, Melanie Forster, Katrin Schwab und Krzysztof Radacki

Die Koordination subvalenter Gruppe-13-Liganden an Übergangsmetalle ist nicht trivial, vor allem bei der Bildung homoleptischer Komplexe. Während metastabile oder sterisch geschützte subvalente E^I -Vorstufen ($E = Al, Ga, In$) im Lauf der letzten Jahrzehnte zugänglich gemacht werden konnten,^[1] z.B. E^I -Halogenide,^[1,2] $[(Cp^*E)_n]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$)^[1,3] oder $[EC(SiMe_3)_3]_n$,^[1,4] gibt es nach wie vor keine entsprechenden Verbindungen des Bors. Deshalb konnten homoleptische Übergangsmetallkomplexe bislang nur mit Al-, Ga- oder In-basierten Liganden realisiert werden, z.B. $[Ni(ECp^*)_4]$ (**A**: $E = Al, Ga$)^[5,6] oder $[Ni\{EC(SiMe_3)_3\}_4]$ (**B**: $E = Ga, In$)^[7,8] neben zahlreichen heteroleptischen Beispielen mit zwei oder mehr E^I -Liganden.^[9]



Entsprechende subvalente Borliganden, d.h. Borylene, konnten lediglich unmittelbar in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen erzeugt werden,^[10] was zu Verbindungen wie $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**C**: $M = Cr, Mo, W$) führte.^[11] Bis heute haben sich einkernige Komplexe mit mehr als einem Borylenliganden, geschweige denn homoleptische Borylenkomplexe, der Isolierung entzogen. In der Metallorganik wächst jedoch das Interesse an Borylenkomplexen wegen ihrer engen Verwandtschaft zu bedeutenden Substanzklassen wie den Carben-, Carbin- und Vinylidenkomplexen sowie der ähnlichen Bindungsverhältnisse, die Borylen- und Carbonylkomplexe aufweisen. Zahlreiche experi-

mentelle und theoretische Untersuchungen haben sich bereits im Detail mit diesen Bindungseigenschaften beschäftigt.^[10] So konnte gezeigt werden, dass BR stärkere σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften als CO aufweist, sodass die M-BR-Bindung in Bezug auf eine homolytische Dissoziation sogar stärker ist als die M-CO-Bindung, jedoch wegen ihrer hohen Polarität kinetisch labiler ist. Um auf die oben erwähnten Reihen verwandter Verbindungen zurückzukommen: Die Bedeutung von Carben- und CO-Liganden für die Metallorganik kommt auch in der Tatsache zum Ausdruck, dass homoleptische Komplexe lediglich mit diesen beiden Liganden zugänglich sind. Im Unterschied dazu hat sich die Einbindung von zwei Borylen- oder Carbinliganden von jeher als problematisch erwiesen. Während im ersten Fall immer noch ein präparativer Zugang fehlt,^[12] wird die Synthese von Bis-(carbin)-Komplexen zusätzlich durch die reduktive Kupplung zu Alkinen, besonders im Fall alkylsubstituierter Carbene, erschwert.^[13] Ob Bis(borylen)-Komplexe stabil in Bezug auf eine solche Kupplung sind, konnte bisher noch nicht geklärt werden. Um diese Frage zu beantworten, werden zunächst experimentelle Daten benötigt. Wir untersuchen Borylenkomplexe bereits seit über zehn Jahren, allerdings blieben alle Bemühungen, einen Komplex mit mehr als einem terminalen Borylenliganden zu synthetisieren, bislang erfolglos.

Hier berichten wir über die erfolgreiche Synthese und Isolierung des lange gesuchten einkernigen, terminalen Bis(borylen)-Komplexes, der sich von einem $[Cp^*Ir]$ -Halbsandwich-Fragment ableitet, das keine weiteren CO- oder Phosphanliganden in der Koordinationssphäre aufweist. Weiterhin haben wir uns mit der Frage beschäftigt, auf welche Weise sich die Borylenliganden gegenseitig beeinflussen. Auf der Grundlage von strukturellen und berechneten Daten legen wir eine erste, vorsichtige Interpretation dazu vor.

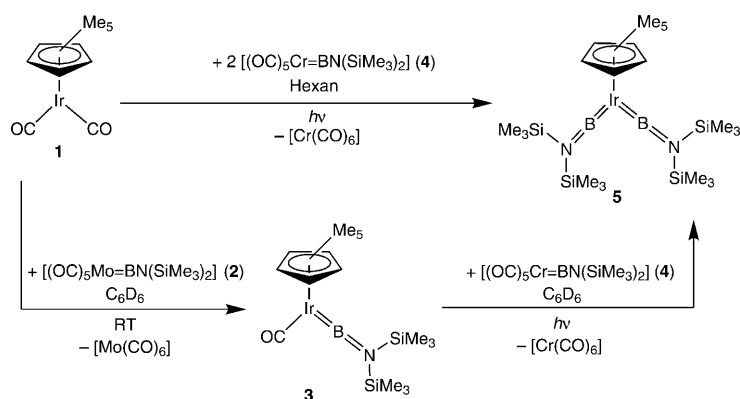
Der Iridiumbis(borylen)-Komplex $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir\{BN(SiMe_3)_2\}_2]$ (**5**) ist über eine stufenweise Substitution beider CO-Gruppen von $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(CO)_2]$ (**1**)^[14] durch die Boryleneinheiten $\{BN(SiMe_3)_2\}$ zugänglich. Vor kurzem konnten wir zeigen, dass der entsprechende Mono(borylen)-Komplex $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Ir=BN(SiMe_3)_2]$ (**3**)^[15] in einer glatten Reaktion unter milden Bedingungen durch Borylentransfer von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ (**2**)^[11b] auf **1** erhalten werden kann (Schema 1).

Nachfolgende Bestrahlung von **3** in Gegenwart stöchiometrischer Mengen $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**4**)^[11a] in Benzol bei Raumtemperatur über 21 h lieferte eine Mischung des Bis(borylen)-Komplexes **5**, der Heterozweikernverbindung $[(\eta^5-C_5Me_5)(OC)Ir[\mu-BN(SiMe_3)_2]Cr(CO)_3]$ (**6**)^[15b] sowie **3** in einem Verhältnis von ungefähr 9:6:1, wie 1H -NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte. Außerdem konnte **5** unmit-

[*] S. Bertsch, Prof. Dr. H. Braunschweig, B. Christ, Dr. M. Forster, K. Schwab, Dr. K. Radacki
Institut für Anorganische Chemie
Bayerische 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 unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimenteller Teil mit Angaben zur Synthese, vollständigen Charakterisierung und allen spektroskopischen Daten von **5**) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004103> zu finden.



Schema 1. Bildung des terminalen Bis(borylen)-Komplexes **5**.

telbar durch Photolyse von **1** mit zwei Äquivalenten **4** in Hexan über 20 h bei Raumtemperatur erhalten werden, was einen wesentlich einfacheren und selektiveren Zugang zu dieser Bis(borylen)verbindung eröffnet. Die Reaktion kann leicht über $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden, und die Ergebnisse sprechen für einen schrittweisen CO-Borylen-Austausch bei der Bildung von **5**. So nahmen nach 4 h die charakteristischen Signale von **4** ($\delta(^{11}\text{B}) = 92$ ppm; $\delta(^1\text{H}) = 0.14$ ppm)^[11a] in ihrer Intensität ab, während die des Intermediats **3** ($\delta(^{11}\text{B}) = 67$ ppm; $\delta(^1\text{H}) = 0.26$ ppm) zunahm.^[15a] Nach 11 h Bestrahlung stellte der Bis(borylen)-Komplex **5** ($\delta(^{11}\text{B}) = 69$ ppm; $\delta(^1\text{H}) = 0.37$ ppm) die dominierende Spezies in Lösung dar. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Hexan konnte **5** als farbloser, wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in 64 % Ausbeute isoliert werden. Außerdem wies die Bis(borylen)verbindung **5** keine Anzeichen einer Zersetzung über reduktive Eliminierung auf, wie sie für verwandte Bis(carbin)-Komplexe beobachtet wurde.^[13] Die NMR-spektroskopischen Daten von **5** in Lösung entsprachen unseren Erwartungen. So liegt das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 69$ ppm mit rund 33 ppm im höheren Feld als das von **4** und fällt somit in den typischen Bereich der Werte von Aminoborylenkomplexen später Übergangsmetalle.^[15a,16] Weiterhin weisen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jeweils nur einen Signalsatz für die SiMe_3 -Gruppen auf, was sich mit früheren Befunden an verwandten Halbsandwich-Aminoborylenkomplexen wie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{V}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ deckt.^[17]

Die Molekülstruktur von **5** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (Abbildung 1).^[18] Der Komplex **5** weist eine Geometrie eines „zweibeinigen Klavierhockers“ („two-legged piano stool“) im Kristall auf, wie sie typisch ist für Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{ML}_2]$. Die Struktur ähnelt zwar der von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**3**), jedoch zeigen sich bei genauerer Betrachtung einige Unterschiede in Bezug auf die Geometrie der $[\text{Ir}=\text{B}=\text{N}]$ -Einheiten in **3** und **5** (Tabelle 1). So sind die Ir-B-Abstände in **5** (1.864(3) und 1.863(3) Å) 3 pm kleiner als die in **3** (1.892(3) Å). Dagegen sind die B-N-Bindungen von 1.398(3) und 1.393(3) Å jedoch um etwa denselben Betrag aufgeweitet wie der B-N-Abstand in **3** (1.365(4) Å). In Übereinstimmung mit früheren theoretischen Untersuchungen von Pandey und Musaev an den Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiR}_3)_2]$ (**3'**: R = H; **3''**: R =

Me)^[19] können **3** und **5** als typische Beispiele für terminale Aminoborylenkomplexe betrachtet werden.^[11b,15,20] Ein ähnlicher Trend kann für die C-O-Abstände in den Carbonylkomplexen **1**^[14b] und **3** nach CO-Borylen-Austausch beobachtet werden (Tabelle 1). Der Ir-C-Abstand in **3** (1.824(3) Å) ist rund 2 pm kleiner als die Abstände in **1** (1.841(5) und 1.847(6) Å), während die entsprechende C-O-Bindungslänge in **3** (1.170(3) Å) die Längen der entsprechenden Bindungen in **1** (1.157(7) und 1.147(7) Å) leicht übersteigt. Beide Trends deuten somit in dieselbe Richtung und sprechen für stärkere Ir-E- (E = C, B) und schwächere E-X-Bindungen (X = O, N) mit zunehmender Zahl von Borylenliganden. Die beobachteten Unterschiede sind jedoch recht klein, und Strukturdaten alleine scheinen unzureichend zu sein, um diese Schlussfolgerung zu rechtfertigen.

Aus diesem Grund haben wir die Bindungsverhältnisse in den vereinfachten Modellverbindungen **1'**, **3'** und **5'**, in denen

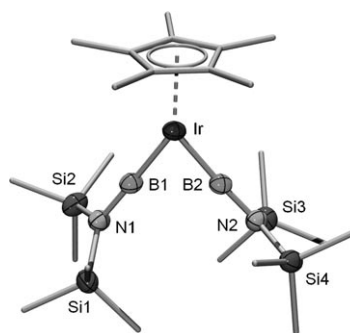


Abbildung 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall (ohne Wasserstoffatome, Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir–B1 1.864(3), Ir–B2 1.863(3), B1–N1 1.398(3), B2–N2 1.393(3); Ir–B1–N1 176.5(2), Ir–B2–N2 178.6(2).

Tabelle 1: Ausgewählte experimentelle Strukturdaten sowie berechnete BDE- und WBI-Werte von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**1**: R = Me; **1'**: R = H), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiR}_3)_2]$ (**3**: R = Me; **3'**: R = H), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ir}\{\text{BN}(\text{SiR}_3)_2\}_2]$ (**5**: R = Me; **5'**: R = H).

		1 ^[14b]	3 ^[15a]	5
Bindungslängen [Å]	Ir–C1	1.841(5)	1.824(3)	–
	Ir–C2	1.847(6)	–	–
	C1–O1	1.157(7)	1.170(3)	–
	C2–O2	1.147(7)	–	–
	Ir–B1	–	1.892(3)	1.864(3)
	Ir–B2	–	–	1.863(3)
	B1–N1	–	1.365(4)	1.398(3)
	B2–N2	–	–	1.393(3)
BDE [kJ mol ^{–1}]	1'			
	Ir–C	293	316	–
WBI	Ir–B	–	456	470
	3'			
	Ir–C	1.08	1.12	–
	Ir–B	–	1.25	1.25
	C–O	2.06	2.01	–
	B–N	–	1.05	1.01

die Methylgruppen durch H-Atome ersetzt wurden, mit quantenchemischen Rechnungen untersucht,^[21] was überzeugendere Belege für den spürbaren Einfluss der Borylenliganden lieferte. Die optimierten Strukturen fanden sich in recht guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wobei die interatomaren Abstände in den Rechnungen lediglich um 1–3 pm überschätzt wurden. Wie in Tabelle 1 zusammengefasst, übersteigen die Bindungsdissoziationsenergien (BDE) der Ir-B-Bindungen in **3'** und **5'** diejenigen der Ir-CO-Bindungen in **1'** und **3'** deutlich, was auf die bekanntermaßen starke Iridium-Bor-Bindung zurückzuführen ist. Noch wichtiger ist der Befund, dass die Rechnungen die Annahme stützen, dass Borylene die Coliganden in solchen „piano stool“-Komplexen wegen ihrer verstärkten σ -Donoreigenschaften beeinflussen. Dies zeigt sich in den um 23 und 14 kJ mol⁻¹ stärkeren Ir-E-Bindungen (E = C, B) nach Austausch von CO gegen Borylen (z.B.: BDE(Ir-CO): **1'**: 293 kJ mol⁻¹, **3'**: 316 kJ mol⁻¹; BDE(Ir-B): **3'**: 456 kJ mol⁻¹, **5'**: 470 kJ mol⁻¹). Stärkere Ir-E-Wechselwirkungen bei gleichzeitig schwächer werdenden E-X-Bindungen in der Reihe **1'→3'→5'** konnten auch der Analyse der entsprechenden Wiberg-Bindungsindizes (WBI)^[22] entnommen werden, was die auf Grundlage der Strukturdaten gemachte Annahme weiter stützt. Somit sprechen sowohl experimentelle wie auch theoretische Befunde für einen beobachtbaren Einfluss der Borylene auf andere Coliganden. Wegen der relativ geringen Unterschiede sollten diese Ergebnisse jedoch mit Vorsicht interpretiert werden. Bedingt durch die geringe Menge an verfügbaren experimentellen Daten für diese Systeme sind wir zum jetzigen Zeitpunkt nur in der Lage, erste Ergebnisse zur Aufklärung dieses Effekts zu präsentieren.

Wir haben hier den nächsten Schritt in Richtung der Synthese eines homoleptischen Borylenkomplexes beschrieben, nämlich die Isolierung der einkernigen Bis(borylen)-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**5**). Diese wurde durch Borylenttransfer unter photolytischen Bedingungen ausgehend entweder vom Mono(borylen)-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{Ir}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**3**) oder, bevorzugt, von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ (**1**) synthetisiert, und ist das erste Beispiel für einen Komplex, in dem zwei Borylenliganden terminal an dasselbe Metallzentrum koordiniert sind. Im Unterschied zu verwandten Bis(carbinen) zeigt das Bis(borylen) **5** keine Tendenz zur Zersetzung. Die Analyse experimenteller und theoretischer Daten für **1**, **3**, **5** sowie vereinfachte Modellsubstanzen ermöglicht eine erste vorsichtige Abschätzung des elektronischen Einflusses von Borylenen auf Coliganden, nämlich die Stärkung der Ir-E-Wechselwirkung (E = B, C) bei Schwächung der E-X-Bindungen (X = N, O) mit zunehmender Zahl von Borylenliganden. Weitere Arbeiten in unserer Gruppe werden sich mit der Synthese zusätzlicher Bis(borylen)-Komplexe beschäftigen, um detailliertere und verlässlichere Daten für die Untersuchung dieses Effekts zu erhalten. Weiterhin werden wir uns verstärkt dem endgültigen Ziel widmen: der Synthese eines homoleptischen Borylenkomplexes.

Eingegangen am 5. Juli 2010

Online veröffentlicht am 4. November 2010

Stichwörter: Bis(borylen)-Komplexe · Bor · Borylenkomplexe · Koordinationschemie · Iridium

- [1] Siehe z.B.: C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129–149.
- [2] a) H. Schnöckel, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 1291–1292; b) H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* **1978**, *50*, 275–280; c) M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Paggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 35–38.
- [3] a) C. Dohmeier, C. Rohl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594–595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564–565; b) P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305–1314; c) P. Jutzi, O. Schebaum, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 176–179; d) O. T. Beachley, M. R. Churchill, J. C. Fetting, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4666–4668.
- [4] a) W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378–1380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364–1366; b) W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C1–C5.
- [5] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, A. Fischer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2349–2352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2299–2302.
- [6] P. Jutzi, B. Neumann, O. Schebaum, A. Stämmler, H.-G. Stämmler, *Organometallics* **1999**, *18*, 4462–4464.
- [7] W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, *Organometallics* **1999**, *18*, 3778–3780.
- [8] W. Uhl, M. Pohlmann, R. Wartchow, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1007–1009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 961–963.
- [9] Siehe z.B.: a) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 285–319; b) C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kemter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176.
- [10] Ausgewählte neuere Übersichtsartikel zu Übergangsmetallborylenkomplexen: a) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571; b) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133; c) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274; d) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389; e) H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *130*, 1; f) D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, *10*, 1157–1171; g) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chim. Oggi* **2009**, *27*, 40–42; h) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1925–1927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1893–1895; i) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957; ausgewählte theoretische Studien an Borylenkomplexen: j) C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249–276; k) C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 571–582; l) Y. Chen, G. Frenking, *Dalton Trans.* **2001**, 434–440; m) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357; n) D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926; o) S. Aldridge, A. Rossin, D. L. Coombs, D. J. Willock, *Dalton Trans.* **2004**, 2649–2654; p) K. Götz, M. Kaupp, H. Braunschweig, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 623–632; q) K. K. Pandey, A. Lledós, F. Maseras, *Organometallics* **2009**, *28*, 6442–6449.
- [11] a) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180; b) 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.
- [12] Bis(borylen)-Komplexe sind auf eine einzige verbrückte, vierkernige Spezies beschränkt: H. Braunschweig, M. Forster, K.

- Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [13] Siehe z.B.: a) R. Hoffmann, C. N. Wilker, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 632–634; b) C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 535–544; c) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1998**, S. 59; d) J. Chatt, J. L. Pombeiro, L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 492–498; e) G. A. McDermott, A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 580–582; f) A. C. Filippou, W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1023–1034; g) A. Mayr, C. M. Bastos, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7797–7799; h) A. C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1188–1191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1167–1169.
- [14] a) R. G. Ball, W. A. G. Graham, D. M. Heinekey, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, B. M. Mattson, S. T. Michel, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2023–2025; b) J. Chen, L. M. Daniels, R. J. Angelici, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 1061–1063; c) J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970–5977.
- [15] a) H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6070–6072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981–5983; b) H. Braunschweig, M. Forster, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 469–473.
- [16] a) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4054–4057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982; b) 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.
- [17] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [18] Kristalldaten für **5** wurden auf einem Bruker-APEX-Diffraktometer mit einem CCD-Flächenzähler und graphitmonochromatisierter Mo_{Kα}-Strahlung erhalten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, mit dem Shelx-Softwarepaket (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *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**: C₂₂H₅₁B₂IrN₂Si₄, *M_r* = 669.83, farbloser Block, 0.35 × 0.18 × 0.11 mm³, monokline Raumgruppe *P*2₁/*n*, *a* = 15.776(4), *b* = 13.080(3), *c* = 16.045(4) Å, β = 91.854(3)°, *V* = 3309.3(13) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.344 g cm⁻³, μ = 4.192 mm⁻¹, *F*(000) = 1360, *T* = 173(2) K, *R*₁ = 0.0272, *wR*² = 0.0561, 8322 unabhängige Reflexe [2θ ≤ 56.9°] und 393 Parameter. CCDC 776109 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.
- [19] K. K. Pandey, D. G. Musaev, *Organometallics* **2010**, *29*, 142–148.
- [20] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164; b) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4350–4356; c) H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766.
- [21] Quantenchemische Rechnungen wurden auf B3LYP/6-31G-(d,p)-Niveau für alle Hauptgruppenelemente und mit „Stuttgart Relativistic Small Core ECP“-Basissätzen für Iridium berechnet. Frequenzanalysen für stationäre Punkte wurden analytisch durchgeführt. Siehe auch: R. Ahlrichs, M. von Arnim, M. Bär, G. Corongiu, M. Häser, O. Treutler, Quantum Chemistry Group, Universität Karlsruhe, *Turbomole*, ver. 5.8.
- [22] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, NBO5.0, Theoretical Institute, University of Wisconsin, Madison, **2001**.