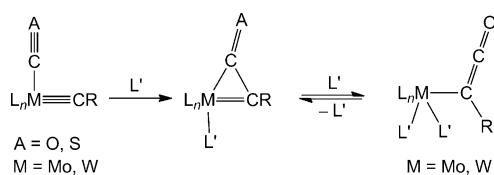


Reversible intramolekulare Kupplung von terminalen Borylen- und Carbonylliganden in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{B}-t\text{Bu}]^{**}$

Holger Braunschweig,* Krzysztof Radacki, Rong Shang und Christopher W. Tate

Seit der Entdeckung von Komplexen mit Kohlenstoff-Metall-Mehrfachbindungen hat sich dieses Forschungsgebiet rasant weiterentwickelt.^[1,2] Metallcarbinkomplexe als Nachfolger ihrer verwandten Carbenkomplexe^[3] sind vielseitig in chemischen Prozessen, wie etwa der Alkinmetathese oder der Polymerisation interner Acetylene, einsetzbar.^[3b,h,4] Eine besonders interessante Reaktion der Gruppe-6-Metalcarbinkomplexe wurde erstmals von Kreissl et al. berichtet,^[5] nämlich die Bildung eines Ketenylliganden durch intramolekulare Kupplung zwischen der Carbideinheit ($\equiv\text{CR}$) und einem benachbarten Carbonylliganden (Schema 1). Aufgrund der



Schema 1. Metallcarbin-Carbonyl-Kupplungsreaktionen.

Relevanz für den Schlüsselschritt des Monsanto-Verfahrens ist diese Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung durch intramolekulare CO-CR-Kupplung von vielen Arbeitsgruppen vor allem an Carbinkomplexen der Gruppe 6 untersucht worden,^[1f,i,5b,6] und sie konnte ebenfalls auf die schwereren Thiocarbonyl- und Selenocarbonyl-Analoga ausgeweitet werden.^[6c,7]

Interessante Reaktivitätsmuster zeigen sich auch in der Chemie der Borylenkomplexe, obwohl diese Substanzklasse deutlich jünger ist.^[8,9] Speziell von terminalen Borylenkomplexen [$\text{L}_n\text{M}=\text{B}-\text{R}$] der Gruppe 7 ist bekannt, dass sie [2+2]-Cycloadditionen mit ungesättigten polaren organischen Substraten eingehen. Im Fall von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{B}-t\text{Bu}]$ (**1**, Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) und z. B. Benzophenon unterliegt das resultierende Cycloadditionsprodukt einer nachfolgenden Cycloreversion unter Bildung von Carbenkomplexen, die auf anderem Weg nur schwer synthetisierbar sind.^[10] Diese Metathesereaktion entspricht der von Carbinkomplexen, was uns zu weiteren

Studien von **1** veranlasst hat. Als Resultate dieser Studien präsentieren wir hier die erfolgreiche Herstellung und Isolierung des präzedenzlosen und elektronisch ungewöhnlichen Borylenderivats $[\text{Cp}(\text{Mes}^*\text{NC})(\text{OC})\text{Mn}\{\text{C}(\text{O})\text{B}(t\text{Bu})-(\text{CN}\text{Mes}^*)\}]$ (**2**, Mes* = 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl). Die Bildung dieses Komplexes ist unseres Wissens das erste Beispiel für eine strukturell abgesicherte und darüber hinaus reversible intramolekulare CO-BR-Kupplung. Da terminale Borylenkomplexe der Gruppe 7 wie **1** isoelektronisch zu den Carbinkomplexen der Gruppe 6 (Abbildung 1A und B) sind

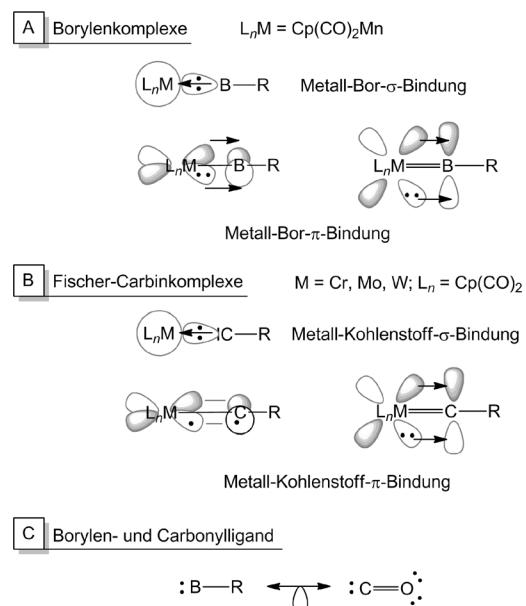


Abbildung 1. A,B) Bindungsbeschreibung isoelektronischer Borylen- und Carbinkomplexe. C) Isolobale Borylen- und Carbonylliganden.

und weiterhin Borylene (:B-R) isolobal zu Carbonylliganden (Abbildung 1C) sind, ist die hier beobachtete Heterokupplung zwischen einem Borylen- und einem Carbonylliganden von großer Bedeutung. Sie weist nicht nur enge Verwandtschaft zur bereits erwähnten Carbin-CO-Kupplung auf, sondern schließt auch eine Lücke zwischen intramolekularen CO-CO-^[11] und der kürzlich entdeckten Borylen-Borylen-Homokupplung.^[12]

Die Knüpfung von Bor-Kohlenstoff-Bindungen ist für Synthesechemiker von großem Interesse, da sie von grundlegender wie praktischer Bedeutung bei vielen metallvermittelten katalytischen Kreuzkupplungen ist.^[13] Allerdings gibt es nur wenige Beispiele für die reversible Bildung von B-C-Bindungen.^[14] Neben dieser Arbeit sind nur zwei strukturell gesicherte Metallkomplexe mit M-C(A)-B-Bindungen

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. K. Radacki, Dr. R. Shang, Dr. C. W. Tate

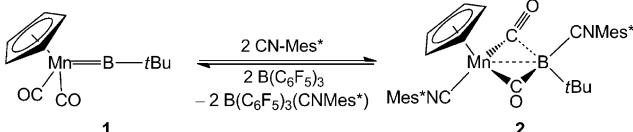
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

[**] Wir danken dem Europäischen Forschungsrat (Advanced Investigator Grant für H.B.) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207017> zu finden.

(A = O, S) bekannt,^[3a,15] jedoch unterscheiden sich deren Koordinationsmodi deutlich von den hier beschriebenen.

Der terminale Borylenkomplex **1** reagiert mit zwei Äquivalenten Supermesitylisonitril (CNMes*) in nichtkoordinierenden Solventien (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Benzol oder Toluol) bei Raumtemperatur unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung, aus der [Cp(Mes*NC)(OC)Mn{C(O)B-(*t*Bu)(CNMes*)}] (**2**) innerhalb weniger Minuten quantitativ in Form brauner Kristalle ausfällt. Nachfolgende Umsetzung von **2** mit zwei Äquivalenten der starken Lewis-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran führt zur vollständigen Regeneration des terminalen Borylenkomplexes **1**. Die Reaktion von **1** mit nur einem Äquivalent des Isonitrils liefert eine 1:1-Mischung von Ausgangsverbindung **1** und Produkt **2**, so wie auch die Umsetzung von **2** mit einem Äquivalent Tris(pentafluorophenyl)boran zu einer 50%igen Umsetzung zu **1** führt (Schema 2). Weder bei der Hin- noch bei der Rückreaktion konnte ein Intermediat durch ¹¹B- oder ¹H-NMR-Spektroskopie detektiert werden. Diese Beobachtungen legen nahe, dass beide Isonitrilliganden für die Bildung und Stabilisierung von **2** erforderlich sind.



Schema 2. Reversible Kupplung von CO- und B(*t*Bu)-Liganden.

Über Einkristall-Röntgendiffraktometrie konnte die ungewöhnliche Struktur von **2** als ein cyclischer Komplex mit je einem verbrückenden und einem halbverbrückenden Carbonylliganden zwischen den Mn- und B-Atomen aufgeklärt werden (Abbildung 2).^[16] Ein solcher Koordinationsmodus M-C(O)-E (M = Übergangsmetall, E = Element der Gruppe 13) ist nach unserer Kenntnis bislang unbekannt. Wir konnten Kristalle erhalten, die entweder Benzol oder Toluol oder auch keinerlei Solvensmoleküle in der Zelle enthielten, jedoch zeigten alle drei Strukturen die gleiche Fehlordnung: Ein Inversionszentrum in der Molekülmitte führt zur Überlagerung der CpMnCO- und *t*BuBCO-Einheiten, was zu Problemen bei der Entfaltung der Atompositionen, insbe-

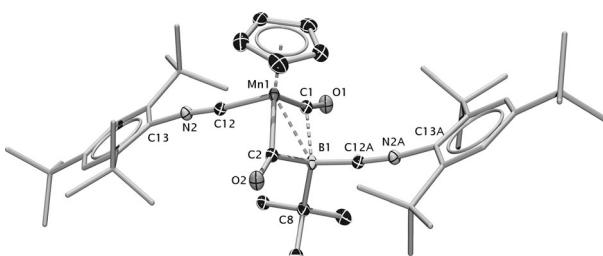


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** mit thermischen Ellipsoiden bei 50% Wahrscheinlichkeit. Die Ellipsoide der Supermesitylgruppen sind aus Gründen der Übersicht weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] aus B3LYP/Def2-SVP Rechnungen: Mn1-B1 2.297, Mn1-C1 1.784, Mn1-C2 1.938, Mn1-C12 1.847, B1-C1 2.229, B1-C2 1.586, B1-C8 1.662, B1-C12A 1.511; Mn1-C1-O1 169.4, Mn1-C2-O2 137.9.

sondere für das Mn/B-Paar sowie beide Carbonylliganden führt. Deshalb wurden Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt. Die so berechneten IR- und NMR-spektroskopischen Daten basierend auf einer optimierten Geometrie von **2** entsprechen den experimentell gefundenen, sodass die Strukturdiskussion von **2** auf der Grundlage der berechneten Parameter erfolgt.^[17]

In Übereinstimmung mit experimentellen IR-Daten sowie einer Natural-Bond-Order(NBO)-Analyse an Modellverbindungen von **2** weist die energieminiimierte Geometrie zwei unterschiedlich gebundene verbrückende Carbonylliganden auf. Der Carbonylligand C2O2 (Abbildung 2) weist starke kovalente Wechselwirkungen mit Mn1 und B1 auf, die über das antibindende π^* -Orbital am CO, das d_{z^2} -Orbital am Manganzentrum sowie ein p-Orbital am Boratom vermittelt werden (Abbildung 3). Der Mn1-C2-Abstand von 1.938 Å in

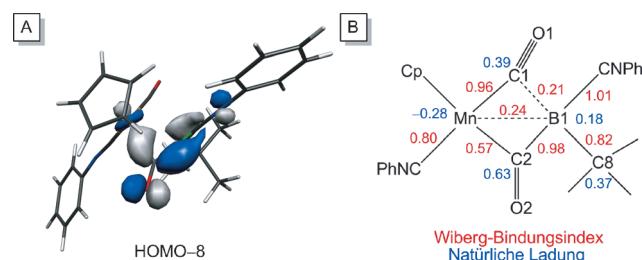


Abbildung 3. A) Abbildung des HOMO-8 der Modellverbindung [Cp(PhNC)(OC)Mn{C(O)B(Me)(CNPh)}] (**2H**) mit π -ähnlichen Bindungen zwischen der verbrückenden Carbonyleinheit sowie den Metall- und Borzentren. B) Berechnete Wiberg-Bindungsindizes und natürliche Ladungen der Modellverbindung.

1 ist deutlich größer als für verwandte Komplexe mit verbrückenden Carbonylliganden (1.806–1.844 Å).^[18] Die B1-C2-Bindung liegt mit 1.586 Å im Bereich normaler B-C-Einfachbindungen.^[19] Diese Parameter implizieren eine etwas stärkere Wechselwirkung zwischen dem Carbonylliganden C2O2 und der Boreinheit als zwischen C2O2 und dem Mangankomplexfragment, was auch in der Analyse der Wiberg-Bindungsindizes (WBI) zum Ausdruck kommt. Die Mn1-C2-Wechselwirkung weist einen deutlich geringeren WBI (0.57) auf als die von B1-C2 (0.98). Dagegen zeigt die Carbonyleinheit C1O1 eine deutlich unterschiedliche Bindungssituation. Die Abstände Mn1-C1 (1.784 Å) und C1-O1 (1.168 Å) unterscheiden sich nur unwesentlich von denen für gewöhnliche terminale Carbonylliganden. Allerdings zeigte die WBI-Analyse eine kleine, aber nicht vernachlässigbare Bindungsordnung von 0.21 zwischen C1 und B1 an. Eine Wechselwirkung von ähnlicher Stärke wurde auch zwischen Mn1 und B1 gefunden (WBI = 0.24).

Die Bindungssituation des Boratoms in **2** ist aufgrund der Wechselwirkungen mit fünf Nachbaratomen relativ schwer zu erfassen. Die kovalenten B1-C2- und B1-C8-Bindungen sowie die dative B1-C12A-Wechselwirkung sind eher konventioneller Art, wie auch die NBO-Analyse zeigt. Das dritte Valenzelektron des Bors muss sich mit einem Elektron des Metallzentrums in einer mehr delokalisierten Wechselwirkung, die sich über Mn1 und C1 erstreckt, paaren. Diese diffusere Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung kommt

auch in einem bemerkenswerten ^{11}B -NMR-Signal bei -57 ppm zum Ausdruck (Tabelle 1), das gegenüber dem des eingesetzten Borylenkomplexes (**1**, 145 ppm) über 200 ppm hochfeldverschoben erscheint.^[18b] Es liegt damit nicht nur bei

Tabelle 1: Ausgewählte experimentelle und berechnete spektroskopische Parameter von **2**.

	IR ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) ^[a]				NMR (δ , ppm) ^[b]			
	C1O1	C2O2	C12N2	C12AN2A	B1	C1	C2	C12
Exp.	1903	1704	2136	2056	-57.2	260.8	193.1	
Ber.	1892	1745	2117	2061	-58.3	241.1	289.7	207.0

[a] Experimentelle Werte wurden von einer Lösung von **2** in Toluol erhalten. Die mit B3LYP/Def2-SVP berechneten Werte wurden mit einem Faktor 0.96 skaliert. [b] NMR-Daten für $[\text{D}_8]\text{Toluol-Lösung}$ bei -30°C (Bruker-500-FT-NMR-Spektrometer).

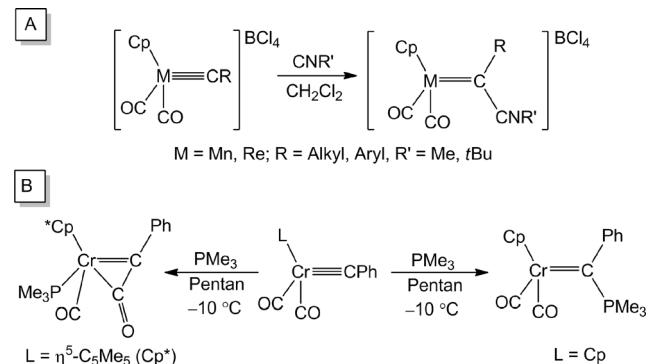
deutlich höherem Feld als die Resonanzen von Boran-Isonitril-Addukten $\text{BR}_3(\text{CNR})'$,^[20] sondern tatsächlich auch als die der meisten vierfach koordinierten Borspezies BR_3L , BR_4^- und BH_4^- , deren ^{11}B -NMR-Verschiebungen zwischen 20 und -45 ppm erscheinen.^[21] Statt dessen liegt es im Bereich von Borclusterverbindungen. Eine mit der GIAO-Methode berechnete Natural-Chemical-Shift(NCS)-Analyse des Abschirmtensors zeigt, dass in **1** die Abschirmung des Borkerns $\sigma_{\text{core}} = 166$ ppm deutlich durch entschirmende Beiträge der Mn-B- ($\sigma_{\text{Mn-B}} = -137$) und B-C_{tBu}-Bindungen ($\sigma_{\text{B-C}} = -56$ ppm) reduziert wird, was einer Gesamtabschirmung von -44 ppm resultiert (umgerechnet auf den $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ -Standard: $\delta = 151$ ppm). Wie aus früheren IGLO- und NCS-Untersuchungen bekannt ist, sind Kernbeiträge auf verschiedene Verbindungen übertragbar,^[22] und in **2** nimmt σ_{core} denselben Wert von 166 ppm an. Im Unterschied zum Ausgangskomplex **1** ist hier σ_{core} jedoch nur in geringem Maß durch die vernachlässigbaren Beiträge von $\sigma_{\text{Mn-B}} = 7$ und $\sigma_{\text{B-C}} = -8$ ppm beeinflusst, was zu einer Gesamtabschirmung von 165 ppm führt (umgerechnet auf den $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ -Standard: $\delta = -58$ ppm).

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2** sind ansonsten unauffällig und zeigen zwei Signalsätze für die chemisch verschiedenen Isonitrilliganden. Die beobachteten Integrale der Protonensignale stimmen mit der Struktur von **2** überein. Ein scharfes ^{13}C -NMR-Signal bei 260 ppm kann dem Kohlenstoffatom einer Carbonylgruppe zugeordnet werden, welches im Vergleich zu dem des Borylens **1** (224 ppm) merklich zu tiefem Feld verschoben ist. Die Beobachtung einer einzigen chemischen Umgebung für CO deutet auf eine Fluktuation der beiden verbrückenden CO-Liganden zwischen Mangan und Bor an. Der niedrig liegende C_s -symmetrische Übergangszustand mit $\Delta E = 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ stützt diese Annahme. Ein weiteres scharfes Signal bei 193 ppm kann dem Kohlenstoffkern des metallgebundenen Isonitrils zugeordnet werden, wohingegen der des borgebundenen Isonitrils nicht beobachtet wurde.

Das IR-Spektrum von **2** zeigt zwei Banden bei 2135 (mittel) und 2056 (stark) cm^{-1} , die den CN-Streckschwingungen der beiden Isonitrilliganden entsprechen. Zwei weniger intensive Banden bei 1903 und 1704 cm^{-1} sind auf die halb- (C1O1) bzw. symmetrisch verbrückende (C2O2) Car-

bonyleinheit zwischen dem Mangan- und dem Boratom zurückzuführen. Diese Werte liegen deutlich niedriger als die des eingesetzten Borylenkomplexes **1** (1968 bzw. 1912 cm^{-1}) sowie seiner Derivate mit verbrückenden CO-Gruppen,^[18] was wiederum auf die verstärkte π -Rückbindung durch die Mn-B-Einheit hindeutet. Die verbrückende Carbonyleinheit (C_2O_2) kann als analog zu Carbonyleinheiten betrachtet werden, die zwei Übergangsmetalle verbrücken. Weiterhin entspricht die niedrige Energiebarriere des Austauschprozesses beider CO-Liganden in **2** derjenigen, die mit dem konzertierten Austausch zwischen verbrückenden und halbverbrückenden Carbonylliganden in Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen verknüpft ist.^[23] Diese Punkte deuten darauf hin, dass das Boratom in **2** einen gewissen Metallcharakter aufweist, der sich auch in dessen hoher Elektronegativität widerspiegelt.

Der Mechanismus der Bildung von **2** bedarf einer Diskussion. Ein erster nukleophiler Angriff könnte entweder am Mangan- oder am Boratom stattfinden, und tatsächlich sind beide Möglichkeiten aus der Chemie isoelektronischer Carbinkomplexe bekannt (Schema 3).^[6b,h,24] In unserem Fall



Scheme 3. Ausgewählte Beispiele für nukleophile Addition an Metallcarbinkomplexe. A) Fischers Reaktion von Gruppe-7-Metallcarbenen mit Isonitril. B) Filippou's selektive Addition von Trimethylphosphinan an $[\text{L}(\text{OC})_2\text{Cr}\equiv\text{CPh}]$ ($\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$).

legen theoretische Rechnungen nahe, dass sich zunächst ein Isonitrilmolekül dem Boratom in **1** nähert. Der energetisch niedrig liegende Übergangszustand ($\Delta E = 19.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) lagert sich zu einem wenig abgewinkelten Intermediat (Int) von trigonaler Geometrie ($\angle \text{Mn-B-C} 142^\circ$) um. Dieser erste Schritt ist leicht exotherm ($\Delta E = -77.7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Nachfolgend greift ein zweites Isonitrilmolekül am Manganzentrum an. Dieser energetisch höher liegende Übergangszustand ($\Delta E = 74.0 \text{ J mol}^{-1}$) lagert sich zu **2H** ($\Delta E = -204.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) um. Die Gesamtänderung der Enthalpie dieser Reaktion beträgt $-188.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abbildung 4).

Wir haben hier den cyclischen Komplex **2** mit verbrückenden Carbonyleinheiten vorgestellt, der bei der Reaktion des terminalen Borylenkomplexes **1** mit zwei Äquivalenten Supermesitylisonitril über eine intramolekulare Carbonyl-Borylen-Ligandverknüpfung entsteht. Wie durch NMR-Spektroskopie belegt, reagiert **2** mit 2 Äquivalenten einer starken Lewis-Säure unter Verlust beider Isonitrilliganden quantitativ zu **1** zurück. Die Titelverbindung **2** weist sehr

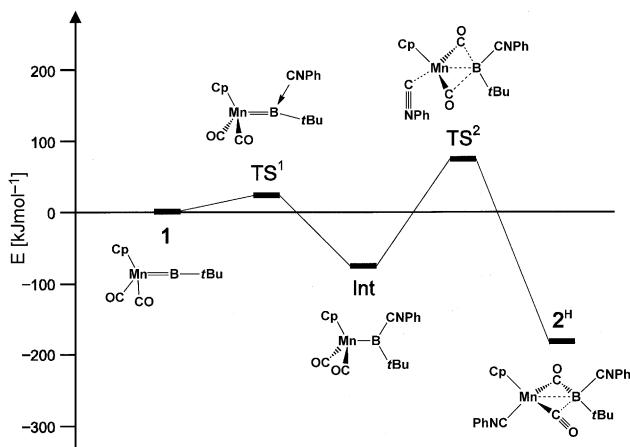


Abbildung 4. Energieprofil der Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten PhNC (berechnet auf B3LYP/Def2-SVP-Niveau).

ungewöhnliche strukturelle und elektronische Eigenschaften auf, die neue Reaktivitätsmuster zur Folge haben könnten, welche sowohl von grundlegender als auch synthetetechnischer Bedeutung sind.

Eingegangen am 30. August 2012

Online veröffentlicht am 20. November 2012

Stichwörter: B-C-Bindungsknüpfung · Borylenkomplexe · Carbonyl-Borylen-Kupplung · Heterokupplungen · Reversible intramolekulare Ligandkupplung

- [1] a) L. M. Caldwell, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *56*, 1–94; b) T. D. McGrath, F. G. A. Stone, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 1–40; c) M. I. Bruce, P. J. Low, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *50*, 179–444; d) P. J. Brothers, *Adv. Organomet. Chem.* **2000**, *46*, 223–321; e) S. A. Brew, F. G. A. Stone, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, *35*, 135–186; f) A. Mayr, H. Hoffmeister, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 227–324; g) F. G. A. Stone, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 53–89; h) W. E. Buhro, M. H. Chisholm, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 311–369; i) H. P. Kim, R. J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 51–111; j) M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121–198; k) E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1–32.
- [2] Einzelheiten zu den Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [3] a) R. Choukroun, C. Lorber, C. Lepetit, B. Donnadieu, *Organometallics* **2003**, *22*, 1995–1997; b) R. R. Schrock, C. Czekelius, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55–77; c) R. H. Grubbs, T. M. Trnka, *Ruthenium Org. Synth.* **2004**, 153–177; d) R. H. Grubbs, D. M. Lynn, *Aqueous-Phase Organomet. Catal.*, 2. Aufl., **2004**, 550–566; e) R. H. Grubbs, T. M. Trnka, M. S. Sanford, *Curr. Methods Inorg. Chem.* **2003**, *3*, 187–231; f) B. C. Gates, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 240–241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 228–229; g) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29; h) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342–348; i) P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161–176.
- [4] a) X. Wu, M. Tamm, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 82–93; b) J. M. Blackwell, J. S. Figueroa, F. H. Stephens, C. C. Cummins, *Organometallics* **2003**, *22*, 3351–3353.
- [5] a) F. R. Kreissl, K. Eberl, W. Üdelhoven, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3782–3791; b) W. J. Sieber, D. Neugebauer, F. R. Kreissl, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1500–1503; c) W. J. Sieber, K. Eberl, M. Wolfgruber, F. R. Kreissl, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1159–1160; d) F. R. Kreissl, H. Keller, W. Schütt, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 75–80.

Naturforsch. B **1985**, *40*, 1500–1503; c) W. J. Sieber, K. Eberl, M. Wolfgruber, F. R. Kreissl, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1159–1160; d) F. R. Kreissl, H. Keller, W. Schütt, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 75–80.

- [6] a) A. C. Filippou, *Org. Synth. Organomet. Proc. Symp. 5th* **1997**, 97–119; b) A. C. Filippou, D. Wossner, G. Kociok-Kohn, I. Hinze, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 333–343; c) A. F. Hill, J. M. Malget, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 721–722; d) E. O. Fischer, C. Apostolidis, E. Dornberger, A. C. Filippou, B. Kanellakopoulos, B. Lungwitz, J. Müller, B. Powietzka, J. Rebizant, W. Roth, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1382–1395; e) T.-Y. Lee, A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10300–10301; f) A. Mayr, R. T. Chang, T.-Y. Lee, O. K. Cheung, M. A. Kjelsberg, G. A. McDermott, E. D. Van, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 47–53; g) K. A. Belsky, M. F. Asaro, S. Y. Chen, A. Mayr, *Organometallics* **1992**, *11*, 1926–1936; h) A. Mayr, S. M. Holmes, C. M. Bastos, *Organometallics* **1992**, *11*, 4358–4362; i) P. K. Baker, G. K. Barker, D. S. Gill, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1321–1323; j) J. B. Sheridan, D. B. Pourreau, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1988**, *7*, 289–294; k) H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Organometallics* **1986**, *5*, 2481–2488; l) J. B. Sheridan, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1986**, *5*, 1514–1515; m) S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **1984**, *3*, 476–484; n) E. O. Fischer, A. C. Filippou, H. G. Alt, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, C21–C23.
- [7] a) I. Baxter, A. F. Hill, J. M. Malget, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1997**, 2049–2050; b) a. F. Hill, J. M. Malget, *Chem. Commun.* **1996**, 1177–1178.
- [8] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826.
- [9] a) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559; b) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389; c) H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *130*, 1–27; d) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [10] H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8217–8219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071–8073.
- [11] a) D. H. Berry, J. E. Bercaw, A. J. Jircitano, K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4712–4715; b) E. M. Carnahan, J. D. Protasiewicz, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 90–97; c) R. N. Vrtis, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Organometallics* **1993**, *12*, 592; d) R. N. Vrtis, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Organometallics* **1992**, *11*, 270–277; e) R. N. Vrtis, S. G. Bott, R. L. Rardin, S. J. Lippard, *Organometallics* **1991**, *10*, 1364–1373; f) P. A. Bianconi, S. J. Lippard, C. P. Rao, R. N. Vrtis (Massachusetts Institute of Technology, USA). Application: US, **1991**, S. 17; g) R. N. Vrtis, S. J. Lippard, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 331–341; h) R. N. Vrtis, S. Liu, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Organometallics* **1991**, *10*, 275–285; i) R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7564–7566; j) R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. Warner, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2669–2670; k) P. A. Bianconi, R. N. Vrtis, C. P. Rao, I. D. Williams, M. P. Engeler, S. J. Lippard, *Organometallics* **1987**, *6*, 1968–1977.
- [12] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [13] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [14] G. Schmid, W. Meyer-Zaika, R. Böse, N. Augart, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 956–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 952–953.
- [15] I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2007**, *26*, 3891–3895.

- [16] CCDC-898073, -898074 und -898075 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 erhältlich.
- [17] Geometrieeoptimierung und spektroskopische Daten wurden für Verbindung **2** berechnet. Die Rechnungen zur Orbitalanalyse und zum Mechanismus wurden an einer kleineren Modellverbindung durchgeführt. Für weitere Details siehe die Hintergrundinformationen.
- [18] a) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1875–1879; b) H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787.
- [19] Die Suche wurde über die Cambridge Structural Database (CSD) ausgeführt.
- [20] a) C. Klöfkorn, M. Schmidt, T. Spaniol, T. Wagner, O. Costisor, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1037–1043; b) H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735; c) C. M. Mömeling, G. Kehr, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7556–7564; d) M. Tamm, T. Lügger, F. E. Hahn, *Organometallics* **1996**, *15*, 1251–1256.
- [21] a) S. Hermanek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325–362; b) H. Nöth, *NMR, 14: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1978**.
- [22] a) J. A. Bohmann, F. Weinhold, T. C. Farrar, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1173–1184; b) U. Fleischer, *Deuterium and Shift Calculation*, Springer, Berlin, **1991**.
- [23] F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, *21*, 1–28.
- [24] a) E. O. Fischer, W. Schambeck, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, C27–C30; b) E. O. Fischer, W. Schambeck, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 311–318.