

Rein metallische Lewis-Paare (MOLPs) durch reversible Insertion von Ruthenium- und Osmiumfragmenten in Metall-Bor-Doppelbindungen**

Stefanie Bertsch, Rüdiger Bertermann, Holger Braunschweig,* Alexander Damme, Rian D. Dewhurst, Ashwini K. Phukan, Christian Saalfrank, Alfredo Vargas, Benedikt Wennemann und Qing Ye

Abstract: Neue rein metallische Lewis-Paare (Metal-Only Lewis Pairs, MOLPs; $Ru \rightarrow Cr$ und $Os \rightarrow Cr$) wurden durch Insertion nullwertiger Ruthenium- oder Osmiumkomplexe in die Chrom-Bor-Doppelbindung von Borylenkomplexen erhalten. Diese Reaktion führt zu neuen Borylenkomplexen (unter anderem zum ersten Osmiumborylenkomplex) und ist kristallisationskontrolliert: Das Auflösen der Komplexe führt zur Rückbildung der Ausgangsverbindungen. Zusätzlich zu quantenchemischen Untersuchungen der ungewöhnlichen MOLPs wird auf Grundlage von DFT-Rechnungen auch ein Mechanismus für diese Rückreaktion vorgeschlagen.

Seit ihrer ersten Beschreibung im Jahr 2003^[1] haben Boryltransferreaktionen von Borylenkomplexen der Gruppe 6 sowohl auf metallische als auch auf nichtmetallische Substrate eine ganze Reihe neuer Bindungsmotive erschlossen, die auf anderem Weg nicht zugänglich waren.^[2] Der Boryltransfer zwischen Metallen (Transmetallierung von Borylenliganden) hat so die Koordination von Borylenliganden an viele Metalle ermöglicht, für die sich andere Methoden nicht eignen. Im Fall der beiden Metalle Ruthenium und Osmium blieben jedoch bislang alle Versuche eines Boryltransfers erfolglos. Für Ruthenium sind nur einige wenige Borylenkomplexe bekannt, darunter solche mit terminalen,^[3] verbrückenden neutralen^[4] sowie terminalen kationischen Borylenliganden.^[5] Dagegen gibt es vom Osmium lediglich die

von Roper et al. vor ungefähr zehn Jahren beschriebenen Basen-stabilisierten Vertreter.^[6] Somit beschränkt sich die Zahl von Ruthenium- und Osmiumkomplexen mit neutralen terminalen Borylenliganden auf lediglich einen Vertreter. Hier berichten wir über den Versuch, durch Boryltransferreaktionen weitere Vertreter des Osmiums herzustellen.

Es ist mittlerweile gesichert, dass die Transmetallierung von Borylenliganden über zweikernige verbrückte Borylenzwischenstufen verläuft.^[7] Wenn jedoch das ursprüngliche Metallzentrum (Cr, Mo oder W) einmal vollständig vom Boratom abgespalten wurde, ist es für den Komplex unwiederbringlich verloren. Weiterhin gibt es keine Anhaltspunkte für eine Reversibilität der Boryltransfermetallierung. Hier berichten wir über einen alternativen Mechanismus für den Boryltransfer auf Ruthenium(0) und Osmium(0), in dessen Verlauf das Chromatom im Produkt verbleibt. Erstaunlich ist auch, dass diese Insertion durch Auflösen des Produkts umkehrbar ist. Diese Befunde kennzeichnen eine sehr ungewöhnliche, reversible Boryltransfermetallierung, nämlich die formale „Insertion“ von Ru und Os in eine Metall-Borylen-Bindung unter Bildung eines beispiellosen, rein metallischen Lewis-Paars (Metal-Only Lewis Pair, MOLP),^[8,9] das Borylenliganden aufweist. Auf Basis von quantenchemischen Rechnungen und Orbitalbetrachtungen legen wir Hinweise auf ein plausibles Intermediat dieser Reaktion sowie eine Erklärung für deren Verlauf vor.

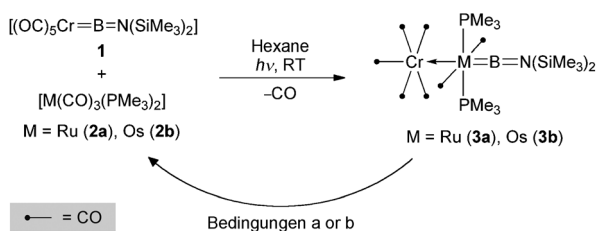
Die UV-Bestrahlung einer Hexan- (für **2a**) oder C₆D₆-Lösung (für **2b**) des Borylenkomplexes [(OC)₅Cr{BN(SiMe₃)₂}] (**1**) und der nullwertigen Gruppe-8-Komplexe [M(CO)₃(PMe₃)₂] (**2a**: M = Ru, **2b**: M = Os) führte in beiden Fällen zur Isolierung gelber Nadeln (**3a**: M = Ru, **3b**: M = Os; Schema 1). Leider erwies sich die Charakterisierung dieser Verbindungen durch NMR-Spektroskopie in Lösung als unmöglich, da ein Auflösen der Verbindungen – sogar bei tiefen Temperaturen – eine Rückreaktion zu **1** und den Vorstufen **2a,b** (Schema 1, Bedingungen a und b) auslöste. Allerdings konnten wir **3a** über Multikern-MAS-NMR-Spektroskopie (¹¹B, ¹³C, ¹⁵N, ²⁹Si und ³¹P) im Festkörper untersuchen. Alle spektralen NMR-Parameter (δ_{iso} , J , C_{Quad} , η_{Quad}) der MAS-NMR-Spektren stimmen gut mit der über Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmten Molekülstruktur überein (siehe unten). Die Zahl der isotropen chemischen Verschiebungen jedes Kerns gibt die C₁-Symmetrie der Molekülstruktur sowie des kokristallisierten Hexanlösungsmittels wieder. Außerdem stimmen die über DFT-Methoden berechneten isotropen chemischen Verschiebungen von ¹¹B

[*] Dipl.-Chem. S. Bertsch, Dr. R. Bertermann, Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. A. Damme, Dr. R. D. Dewhurst, Dr. A. K. Phukan, C. Saalfrank, Dr. A. Vargas, B. Wennemann, Dr. Q. Ye
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www.anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/Braunschweig/>

Dr. A. K. Phukan
Department of Chemical Sciences
Tezpur University, Assam (Indien)
Dr. A. Vargas
Department of Chemistry, School of Life Sciences
University of Sussex (Großbritannien)

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310520> zu finden.



Schema 1. Reversible Synthese von **3a** und **3b**. Bedingungen a: Auflösen in Toluol ohne CO, Raumtemperatur (niedrige Ausbeuten wegen der Notwendigkeit eines CO-Donors). Bedingungen b: Toluol, Raumtemperatur, Überschuss an CO.

und ^{15}N sehr gut mit den Festkörper-NMR-Daten dieser Kerne überein ($^{11}\text{B}_{\text{NMR}}$: $\delta = 84.6$ ppm, $^{11}\text{B}_{\text{DFT}}$: $\delta = 80.3$ ppm; $^{15}\text{N}_{\text{NMR}}$: $\delta = -251.0$ ppm, $^{15}\text{N}_{\text{DFT}}$: $\delta = -256.8$ ppm). Die Festkörper-NMR-Spektren lieferten keine Hinweise auf das Vorhandensein von **2a** oder $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, was darauf schließen lässt, dass unter diesen Bedingungen keine Zersetzung stattfindet. Die Linienform des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrums zeigt ein MAS-Quadrupolpulvermuster zweiter Ordnung. Die daraus abgeleiteten Parameter wie die Quadrupolkopplungskonstante ($C_{\text{Quad}} = 4.07$ MHz) und der quadrupolare Asymmetrieparameter ($\eta_{\text{Quad}} = 0.21$) spiegeln den großen elektrischen Feldgradienten (EFG) wider, der auf die lineare $\text{N}=\text{B}=\text{Ru}$ -Bindungssituation am Borzentrum und die nur geringe Abweichung von der axialen Symmetrie zurückgeht. Aufgrund der Molekülstruktur mit den benachbarten, *trans*-ständigen und in Bezug auf die $\text{N}=\text{B}=\text{Ru}$ -Achse nahezu senkrecht angeordneten SiMe_3 -, CO - und PMe_3 -Einheiten entspricht dieser Befund den Erwartungen.

Die gelben Nadeln von **3a,b** wurden weiterhin durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. In beiden Fällen zeigte sich eine ungewöhnliche zweikernige Konstitution (Abbildung 1) unter Transfer des Borylenliganden auf das Gruppe-8-Metall und Erhaltung des $\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}$ -Fragments im Komplex. Beide Komplexe weisen eine Metall-Chrom-Bindung auf (**3a**: $\text{Cr}-\text{Ru}$ 3.068(1) Å; **3b**: $\text{Cr}-\text{Os}$ 3.0857(9) Å), die in Analogie zu ähnlichen Komplexen von Pomeroy et al. mit Osmium \rightarrow Gruppe-6-Metall-Bindungen als dative Wechselwirkung beschrieben werden kann.^[9] Diese Annahme, dass ein ursprüngliches Elektronenpaar des Rutheniums nun zum Chromfragment doniert, steht in Einklang mit einer Zahl von je 18 Valenzelektronen für beide Metalle. Allerdings ist der $\text{Cr}-\text{Os}$ -Abstand in **3b** deutlich größer als der von Pomeroy et al. beobachtete (2.966–3.0287 Å), was wahrscheinlich auf einen deutlich größeren *trans*-Einfluss des Borylenliganden als bei den Liganden (Phosphane, CO) in den oben genannten Komplexen zurückgeht.^[9] Diese Abstände sind auch deutlich größer als die aufgrund der Kovalenzradien zu erwartenden Bindungslängen ($\text{Cr}-\text{Ru}$: 2.85 Å; $\text{Cr}-\text{Os}$: 2.83 Å),^[10] was zu größeren d_{rel} -Werten (Bindungslänge geteilt durch Summe der Kovalenzradien; **3a**: 1.08, **3b**: 1.09) führt, als die von Pomeroy et al. für neutrale Gruppe-8 \rightarrow Gruppe-6-MOLPs (1.00–1.07) beobachteten.^[8] Tatsächlich ist der d_{rel} -Wert für **3b** der zweithöchste unter denjenigen, die wir in unserem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von MOLPs aller Metalle zusammengestellt haben (der höchste, 1.10, wurde für einen ungewöhnlichen, trikationi-

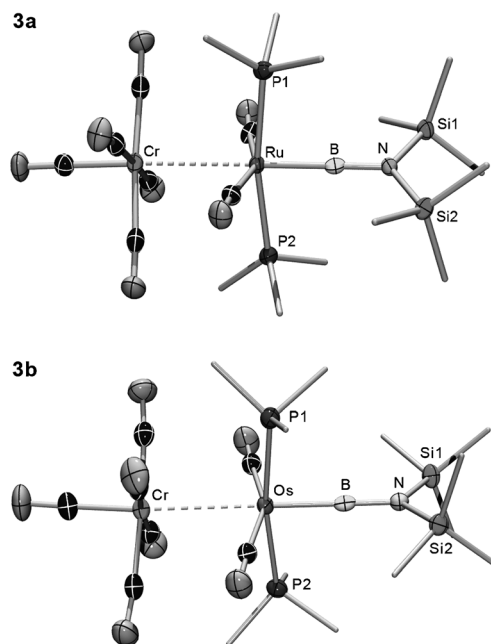


Abbildung 1. Kristallographisch bestimmte Molekülstrukturen von **3a** und **3b**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sowie einige Ellipsoide sind nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) für **3a**: $\text{Cr}-\text{Ru}$ 3.068(1), $\text{Ru}-\text{B}$ 1.949(5), $\text{B}-\text{N}$ 1.345(6); $\text{B}-\text{Ru}-\text{Cr}$ 179.1(1); **3b**: $\text{Cr}-\text{Os}$ 3.0857(9), $\text{Os}-\text{B}$ 1.967(6), $\text{B}-\text{N}$ 1.345(8); $\text{B}-\text{Os}-\text{Cr}$ 178.78(17).

schen $\text{Pd} \rightarrow \text{Ag}$ -Komplex gefunden),^[11] und liegt deutlich über dem durchschnittlichen Wert für neutrale MOLPs.^[8]

Der $\text{Ru}-\text{B}$ -Abstand (1.949(5) Å) in **3a** ist deutlich (ca. 9%) größer als in dem einzigen bekannten, neutralen Rutheniumkomplex mit terminalem Borylenliganden, dem zweiwertigen Komplex *trans*- $[\text{RuHCl}(\text{BMes})(\text{PCy}_3)_2]$ (1.780(4) Å; $\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$, $\text{Mes} = \text{Mesityl}$), was wahrscheinlich auf die merklich unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der beiden Borylenliganden (Amino/Aryl) zurückzuführen ist.^[3a] Ein Grund für den großen $\text{Ru}-\text{B}$ -Abstand kann außer im Einfluss der π -donierenden Amino-Gruppe am Boratom in **3a** auch darin liegen, dass der Borylenligand mit dem stark Lewis-sauren $\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}$ -Fragment um die Elektronendichte des Rutheniumatoms konkurriert. Außerdem weist das Rutheniumatom in **3a** eine höhere Koordinations- und eine niedrigere Oxidationszahl auf.

Das Auflösen von **3a** und **3b** führt zur vollständigen Zersetzung unter Bildung von **2a,b** und dem Borylenkomplex **1**. In Abwesenheit von CO handelt es sich hier vermutlich um eine Umverteilungsreaktion, bei der $\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}$ -Einheiten den für die Bildung von **2a,b** benötigten, zusätzlichen CO -Liganden liefern. Abgesehen von einem sehr kleinen Signal bei $\delta = 7$ ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachten wir jedoch keine anderen Produktsignale. In Gegenwart von CO sind **1** und **2a,b** die einzigen Produkte, die in den ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet werden können.

Um ein besseres Verständnis der Metall-Metall-Bindung in **3a** und des beobachteten Reaktionsverlaufs zu gewinnen, wurden DFT-Rechnungen von **3a** und seinen höheren Homologen der Gruppe $[(\text{OC})_5\text{Mo} \leftarrow \text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**3a'**) und $[(\text{OC})_5\text{W} \leftarrow \text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**3b'**) durchgeführt.

(SiMe₃)₂}] (**3a''**) unter Verwendung des gradientenkori-gierten PBE1PBE-Funktional in Verbindung mit dem def2-SVP-Basissatz durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten). Die optimierten Strukturparameter von **3a** stimmen sehr gut mit den experimentell beobachteten überein. Abgesehen vom berechneten Cr-Ru-Abstand, der ca. 5 pm größer ist als der experimentelle Wert, gibt es keine merklichen Unterschiede bei den anderen geometrischen Parametern (siehe Hintergrundinformationen). Die Metall-Ruthenium-Bindung entspricht einer dativen Wechselwirkung vom Ruthenium zum Gruppe-6-Metallcarbonylfragment. Um dies zu überprüfen, haben wir NBO-Rechnungen (NBO = natürliches Bindungss-orbital) an den isolierten Fragmenten {M(CO)₅} (M = Cr, Mo, W) und {Ru(CO)₂(PMe₃)₂{BN(SiMe₃)₂}} in derselben Geometrie durchgeführt, die sie im Komplex einnehmen. Die Ladung am Rutheniumatom in seinem einkernigen Fragment (–2.1) ist stärker negativ als in den zweikernigen Molekülen **3a**, **3a'** und **3a''** (–1.9 bis –2.0), während die Ladung des Gruppe-6-Atoms im Fragment weniger negativ ist als im MOLP. Dies deutet einen Fluss von Elektronendichte vom Ruthenium zum Gruppe-6-Metall bei Kombination der beiden Fragmente und somit eine Ru→M-Bindung an (siehe Hintergrundinformationen). Das HOMO ist das Molekülorbital, das für diese Wechselwirkung verantwortlich ist (Abbildung 2). Die NBO-Analyse zeigte auch, dass die Metall-Metall-Bindung in **3a** schwächer ist als in **3a'** und **3a''**.

Experimentell wurde beobachtet, dass **3a** in einer CO-Atmosphäre unter Spaltung der Metall-Metall-Bindung, Wanderung des Borylenfragments von Ru auf Cr und Bildung von [Ru(CO)₃(PMe₃)₂] reagiert. Die thermodynamische Bevorzugung des Angriffs von CO am Rutheniumzentrum wurde mithilfe zweier unterschiedlicher Reaktionen von **3a**, **3a'** und **3a''** mit CO überprüft. Im Fall aller Gruppe-6-Metalle erwies sich Pfad A (Abbildung 3), der zur Bildung eines Rutheniumborylenkomplexes [Ru(=BN(SiMe₃)₂)(CO)₂(PMe₃)₂] und [M(CO)₆] führt, als ungünstiger als Pfad B, der den ursprünglichen Gruppe-6-Metall-Borylenkomplex und [Ru(CO)₃(PMe₃)₂] liefert. Letzterer ist um ca. 9.0 kcal mol^{–1} für M = Cr, W sowie um 6.8 kcal mol^{–1} für M = Mo günstiger.

Wir gingen von folgendem Reaktionspfad für den Transfer des Borylenfragments in **3a**, **3a'** und **3a''** aus und untersuchten die Energetik für diesen Prozess (Abbildung 4): Im ersten Schritt kommt es zur *trans-cis*-Isomerisierung von **3**, bei der ein Phosphan- und ein Borylenligand unter Bildung von **3_{iso}** die Plätze tauschen. Dieser Austausch des Borylenliganden mit seinem starken *trans*-Einfluss gegen Phosphan mit einem schwächeren *trans*-Einfluss hat die erwartete Auswirkung auf die *trans*-M-Ru-Bindung: Die M-Ru-Abstände sind in **3_{iso}** um 5.5–8.2 pm kleiner

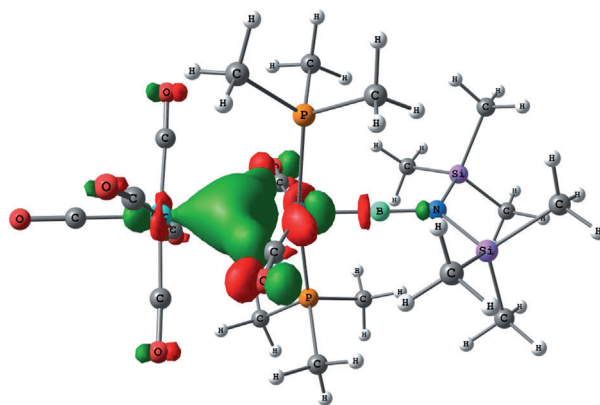


Abbildung 2. Molekülorbital (HOMO), das die Metall-Metall-Bindung in **3a** wiedergibt.

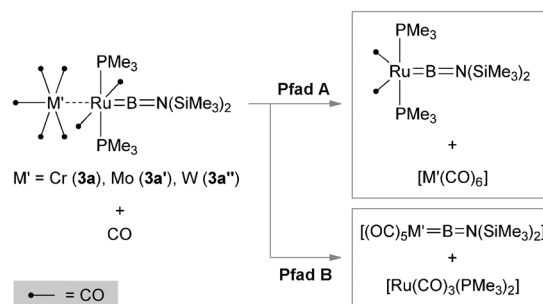


Abbildung 3. Berechnete Spaltungspfade für **3a** sowie die hypothetischen Komplexe **3a'** und **3a''**.

als in **3**. Wir konnten außerdem ein Intermediat **3_{int}** finden, dass die Bildung einer beginnenden M-B-Bindung zeigt. Beim Übergang von **3** nach **3_{int}** verlängert sich die Ru-B-Bindung um 0.61–8.8 pm. Die Veränderung des Gruppe-6-Metalls hatte keine nennenswerten Veränderungen der Ru-B- oder B-N-Bindungs-längen zur Folge, und die relativen Energieunterschiede für den gesamten Umlagerungsprozess liegen unter 4.0 kcal mol^{–1}, was auf eine recht flache Energiehyperfläche schließen lässt. Dies erklärt auch den sehr

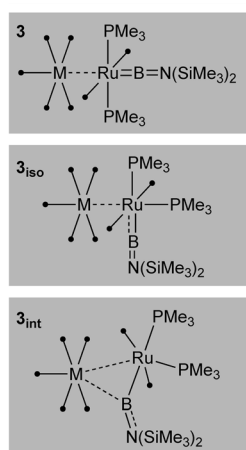


Abbildung 4. Wahrscheinlicher Reaktionspfad für den Borylenttransfer von Ruthenium auf das Gruppe-6-Metall sowie relevante Strukturparameter und relative Energien der Moleküle. Abstände in Å, Winkel in °, relative Energien in kcal mol^{–1}.

	d(M-Ru)	d(Ru-B)	d(B-N)	<(M-Ru-B)	E _{rel.}
M = Cr	3.103	1.922	1.378	180.0	0
M = Mo	3.198	1.923	1.379	179.8	0
M = W	3.191	1.925	1.379	179.7	0

	d(M-Ru)	d(Ru-B)	d(B-N)	d(M-B)	<(M-Ru-B)	E _{rel.}
M = Cr	3.048	1.976	1.374	3.254	77.4	3.86
M = Mo	3.119	1.977	1.378	3.179	73.3	3.67
M = W	3.109	1.981	1.379	3.126	71.9	3.23

	d(M-Ru)	d(Ru-B)	d(B-N)	d(M-B)	<(M-Ru-B)	E _{rel.}
M = Cr	2.970	2.010	1.40	2.670	61.5	3.80
M = Mo	3.111	1.984	1.385	2.940	75.4	2.83
M = W	3.089	2.0	1.396	2.766	61.5	1.85

— = CO

schnellen Transfer des Borylenliganden vom Ruthenium auf das Gruppe-6-Metall beim Lösen von **3** in CO-gesättigten Solventien.

Wir nahmen an, dass das Vorliegen der Dimetallspezies **3a** anstelle der erwarteten einkernigen Verbindung $[\text{Ru}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$ auf einen synergistischen Effekt innerhalb der Cr-Ru-B-Einheit zurückgehen könnte, d.h. die Ru-B-Bindung ist in Gegenwart eines zum Boratom *trans*-ständigen Chromzentrums etwas stärker. Tatsächlich finden wir eine leicht verkürzte Ru-B-Bindung in der optimierten Geometrie von **3a** gegenüber der im hypothetischen Komplex $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$, trotz der niedrigeren Koordinationszahl des Rutheniumatoms in Letzterem. Wie in Abbildung S1 (siehe Hintergrundinformationen) dargestellt, zeigen die Orbitalwechselwirkungen zwischen dem $\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ - (abgekürzt als [B]) und dem $\{(\text{OC})_5\text{Cr-Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\}$ -Fragment (abgekürzt als [Ru-Cr]), dass das HOMO von [B] mit dem HOMO-4 von [Ru-Cr] unter Bildung des HOMO-12 von **3a** kombiniert. Eine Untersuchung der Zusammensetzung der Grenzorbitale (HOMO bis HOMO-4) von **3a** zeigt, dass diese Orbitale zum größten Teil auf Wechselwirkungen zwischen dem Chrom- und dem Rutheniumzentrum zurückgehen (siehe Tabelle S1 der Hintergrundinformationen). Im Unterschied dazu geht das Boratom im optimierten Komplex $[\text{Ru}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$ (siehe Abbildung S2 der Hintergrundinformationen) Wechselwirkungen mit energetisch höher liegenden Orbitalen des Rutheniums (nicht gezeigt) unter Bildung der Grenzorbitale des Moleküls ein, was zu einer etwas geringeren Ru-B-Bindungsordnung (schwächere Bindung) in diesem Fragment (1.48) als in **3a** (1.50) führt. Entsprechend ist die Ru-B-Bindung im Fragment (1.960 Å) länger als in **3a** (1.945 Å; siehe Abbildung S2 der Hintergrundinformationen), was auf eine schwächere Ru-B-Bindung in Ersterem schließen lässt. Zusammengefasst sind die relevanten Wechselwirkungen in **3a** $B_{\text{frontier}}\text{-Ru}_{\text{low-energy}}$ und $\text{Cr}_{\text{frontier}}\text{-Ru}_{\text{frontier}}$, wohingegen in $[\text{Ru}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$, die entsprechenden Wechselwirkungen $B_{\text{frontier}}\text{-Ru}_{\text{frontier}}$ sind (frontier = Grenzorbital, low-energy = Orbital niedriger Energie).

Die Zerlegung der Wechselwirkungsenergie E_{int} in **3a** ist im Einklang mit der offensichtlich leichten Spaltung der Ru-B-Bindung (E_{orb} : -141.24, E_{elstat} : -256.97 und E_{Pauli} : 323.70 kcal mol⁻¹), wobei E_{int} -74.50 kcal mol⁻¹ annimmt. Somit liefert die Pauli-Abstoßung den größten Beitrag zur Bindungsenergie, und die destabilisierenden Wechselwirkungen zwischen den besetzten Orbitalen verringern die Gesamtenergie zwischen den $\{\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2\}$ - und $\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ -Fragmenten relativ stark und schwächen die Ru-B-Bindung. Während die Ru-B-Bindung in **3a** stabiler ist als im hypothetischen, einkernigen Rutheniumborylenkomplex, erscheint sie wegen der ausgeprägten Pauli-Abstoßung durch die Wechselwirkung besetzter Orbitale in gewisser Weise „metastabil“, was die Reversibilität der Reaktion erklären könnte.

Wir haben eine Reihe ungewöhnlicher Reaktionsmuster von Gruppe-8-Borylenkomplexen aufgedeckt. Die Produkte umfassen außer einem seltenen Beispiel für einen Rutheniumkomplex mit terminalem Borylenliganden auch den ersten basenfreien Osmiumborylenkomplex und zeigen darüber

hinaus sehr ungewöhnliche dative Ru/Os→Cr-Bindungen. Auch die Reversibilität dieser Reaktion ist bislang ohne Beispiel. Eine allgemeine Eigenschaft der Borylenliganden ist ihre ausgeprägte Neigung zur Verbrückung, wenn mehr als ein Metallzentrum zur Verfügung steht. Bemerkenswerterweise handelt es sich hier um die ersten mehrkernigen Metallborylenkomplexe, in denen nicht alle Übergangsmetallatome mit dem Borzentrum wechselwirken, was darauf schließen lässt, dass die beobachteten dativen Ru/Os→Cr-Bindungen tatsächlich sehr vorteilhaft sind.

Eingegangen am 4. Dezember 2013

Online veröffentlicht am 12. März 2014

Stichwörter: Dimetallkomplexe · Bor · Borylen · MOLPs · Übergangsmetallkomplexe

- [1] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [2] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957; c) H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler, *Struct. Bonding* **2008**, *130*, 1–27; d) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389.
- [3] a) G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12878–12879; b) Highlight-Artikel zu dieser Arbeit: H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1925–1927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1893–1895.
- [4] a) D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3723–3726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3669–3672; b) Highlight-Artikel zu dieser Arbeit: H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3486–3488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3412–3414.
- [5] G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. L. Thompson, E. D. Jemmis, S. De, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 2947–2960.
- [6] a) G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 978–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948–950; b) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2002**, *21*, 4862–4872.
- [7] 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.
- [8] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4329–4346.
- [9] a) F. W. B. Einstein, T. Jones, R. K. Pomeroy, P. Rushman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2707–2708; b) H. B. Davis, F. W. B. Einstein, P. G. Glavina, T. Jones, R. K. Pomeroy, P. Rushman, *Organometallics* **1989**, *8*, 1030–1039; c) R. J. Batchelor, H. B. Davis, F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2036–2037; d) J. A. Shipley, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, *Organometallics* **1991**, *10*, 3620–3629; e) R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, J. A. Shipley, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3155–3157; f) F. Jiang, H. A. Jenkins, K. Biradha, H. B. Davis, R. K. Pomeroy, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **2000**, *19*, 5049–5062.
- [10] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, A. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [11] M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6409–6412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6293–6296.