

# Synthese und Elektronenstruktur eines terminalen Alkylborylenkomplexes\*\*

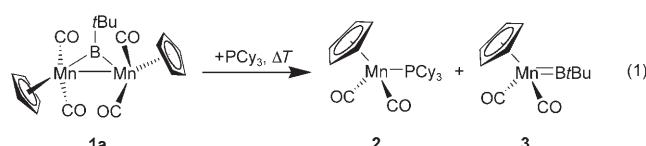
Holger Braunschweig,\* Michael Burzler, Thomas Kupfer, Krzysztof Radacki und Fabian Seeler

Die Chemie der Borylenkomplexe hat sich in den letzten Jahren deutlich weiterentwickelt.<sup>[1]</sup> Basierend auf einem genaueren Verständnis der Bindungssituation von BR-Liganden wurde mittlerweile erkannt, dass sperrige und elektronenliefernde Substituenten R notwendig für die Synthese terminaler Borylenkomplexe [ $L_xM=B-R$ ] sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass trotz der Ähnlichkeit zum synergistischen Bindungsschema der CO-Komplexe die Koordination von BR an ein Metallzentrum zu einer Konzentration von positiver Ladung am Boratom führt, und das Borylenzentrum daher durch den Substituenten R elektronisch und sterisch gegen einen nukleophilen Angriff geschützt werden muss.<sup>[2]</sup> Aus diesem Grund haben sich sperrige Aminogruppen bei der Synthese von Borylenkomplexen besonders bewährt,<sup>[3]</sup> wohingegen ähnliche Verbindungen mit Mesityl-,<sup>[4]</sup> Hypersilyl-,<sup>[5]</sup> oder Metallsubstituenten<sup>[6]</sup> eher selten sind.

Während die NR<sub>2</sub>-Substituenten einerseits für die Synthese vorteilhaft sind, beeinträchtigen sie andererseits die Reaktivität der neutralen Komplexe [ $L_xM=B=NR_2$ ], und abgesehen von wenigen Ausnahmen<sup>[7]</sup> ist die Chemie dieser Spezies auf photochemisch induzierte Boryltransferreaktionen beschränkt.<sup>[8]</sup> Es wäre daher wünschenswert, weniger stark stabilisierende Substituenten, vorzugsweise Alkylgruppen, einzuführen. Bisher waren aus dieser Substanzklasse nur die Zweikernkomplexe [ $\mu$ -BtBu{( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Mn(CO)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**1a**, R = H; **1b**, R = Me) bekannt.<sup>[9]</sup> Hier berichten wir nun über den ersten terminalen Alkylborylenkomplex, der durch eine neuartige phosphaninduzierte Spaltung aus einer zweikernigen Vorstufe hergestellt wurde.

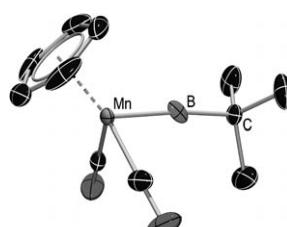
Eine äquimolare Mischung von [ $\mu$ -BtBu{( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**1a**) und PCy<sub>3</sub> wurde unter Rückfluss in Benzol erhitzt, und der Fortschritt der Reaktion wurde durch NMR-Spektroskopie kontrolliert. Ein Signal bei  $\delta = 92$  ppm im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum deutet auf die Bildung von [ $(\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>PCy<sub>3</sub>] (**2**) hin,<sup>[10]</sup> während ein <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $\delta = 144$  ppm, das im Vergleich zu dem der zweikernigen

Ausgangsverbindung ( $\delta = 170$  ppm) hochfeldverschoben, aber im Vergleich zu terminalen Aminoborylenkomplexen ( $\delta \approx 100$  ppm)<sup>[3,8b]</sup> immer noch deutlich verschirmt ist, die Bildung des neuen Alkylborylenkomplexes [ $(\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>BtBu] (**3**) anzeigt [Gl. (1)]. Die Reaktion war nach



4 h abgeschlossen, und es konnten keine weiteren Verbindungen detektiert werden. Durch stufenweise Kristallisation aus Pentan bei  $-35^\circ\text{C}$  konnten die beiden Produkte getrennt werden; **3** wurde als analysenreiner hellgelber Feststoff isoliert, der sich als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich erwies, aber unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur monatelang unzersetzt gelagert werden konnte.

Die Struktur von **3** wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung ermittelt (Abbildung 1). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/m* und weist eine



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **3**; Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-Mn1 1.809(9), B1-C21 1.531(11); Mn1-B1-C21 174.3(7).

Spiegelebene auf, die das Molekül halbiert. Bemerkenswert ist der charakteristische B1-Mn1-Abstand von nur 1.809(9) Å,<sup>[11]</sup> der vergleichbar ist mit der Fe-B-Bindungslänge des kationischen Komplexes [ $(\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>BMe<sub>3</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>[4]</sup> (1.792(8) Å; Ar<sup>F</sup> = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) und die kürzeste Metall-Bor-Bindung in einem neutralen Borylenkomplex darstellt. Die Mn-B-Abstände in **1a**<sup>[9c]</sup> und im Borylkomplex [ $(\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)(OC)<sub>2</sub>(H)Mn-B(Cl)Si-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>[12]</sup> sind um 22 bzw. 33 pm größer. Der B1-C21-Abstand von 1.531(11) Å gleicht dem Wert von 1.547(5) Å in tBu-B=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[13]</sup> das ein vergleichbares Substitutionsmuster an einem zweifach koordinierten Borzentrum aufweist.

Erste Informationen über die Reaktivität der neuen Verbindung konnten durch die Umsetzung von **3** mit

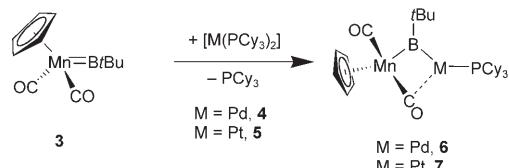
[\*] Prof. Dr. H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, Dr. K. Radacki, Dr. F. Seeler  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-4623  
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir bedanken uns bei der BASF AG für die Bereitstellung von Chemikalien und beim Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

$[\text{M}(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$ , **4**;  $\text{M} = \text{Pt}$ , **5**) erhalten werden. Von diesen Reagentien ist seit kurzem bekannt, dass sie gegenüber borzentrierten Liganden in Metallkomplexen als Lewis-Basen wirken können.<sup>[7a,14–16]</sup>

$^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 151$  ppm (**6**) und  $\delta = 143$  ppm (**7**) weisen nach den Umsetzungen von **3** mit **4** oder **5** auf die Bildung der neuen Zweikernverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{(CO)}\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BtBu})\text{M}(\text{PCy}_3)]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$  **6**,  $\text{M} = \text{Pt}$  **7**) hin [Gl. (2)], die in einer Ausbeute von 70% in Form hellgelber Kristalle isoliert werden konnten.



Röntgenstrukturanalysen zeigten, dass **6** und **7** isostrukturell sind und in der Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$  kristallisieren. Bedingt durch die höhere Koordinationszahl der Boratome sind die B1-Mn1-Bindungen mit  $1.9237(18)$  Å (**6**) und  $1.953(2)$  Å (**7**) deutlich länger als in **3**, während die B1-Pd1- und B1-Pt1-Abstände von  $2.0359(18)$  Å (**6**) und  $1.998(2)$  Å (**7**) vergleichbar mit denen entsprechender Borylen-Heterozweikernverbindungen sind. Die relevanten Bindungswinkel im zentralen  $\{\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BtBu})\text{M}\}$ -Fragment (z.B. Mn-C-O, Mn-B-C<sub>tBu</sub>, M-Mn-B und M-Mn-C, siehe Abbildung 2) zeigen, dass CO und BtBu in beiden Verbindungen als halbverbrückende Liganden vorliegen. Dieses Muster wurde bereits früher bei Metallbasenaddukten von terminalen Borylenkomplexen beobachtet.<sup>[7a,16]</sup>

Zur Aufklärung der besonderen Bindungssituation des ersten terminalen Alkylborylenkomplexes wurden Dichtefunktionalrechnungen (DFT) ausgeführt.<sup>[17]</sup> Die Mn-B-Bindung in **3** weist drei Orbitalwechselwirkungen auf: zunächst eine  $\sigma$ -Hinbindung (HOMO-5), die durch die Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares von BtBu mit dem LUMO des  $\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}$ -Fragments (überwiegend  $d_{z^2}$ ) char-

rakterisiert ist; weiterhin treten das  $\pi$ -symmetrische LUMO und LUMO+1 des Borylens in Wechselwirkung mit dem HOMO-1 und HOMO-2 des Metallfragments, woraus ein Satz von zwei Orbitalen resultiert, der die  $\pi$ -Rückbindung beschreibt (Abbildung 3). Frühere Berechnungen der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) von Borylenkomple-

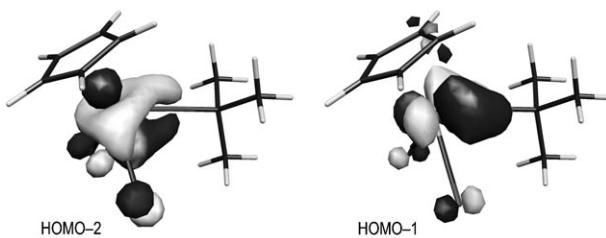


Abbildung 3. Kohn-Sham-Orbitale der  $\pi$ -Anteile für die B-Mn-Bindung in **3**.

ten<sup>[18]</sup> belegen die Anwesenheit eines ringförmigen Attraktors der Metall-Bor-Bindung und unterstreichen so die Bedeutung orthogonaler  $\pi$ -Komponenten im Bindungsmuster. Bei **3** wurden zwei benachbarte disynaptische V(B,Mn)-Bassins identifiziert, deren Attraktoren auf der Cp-Seite der Metall-Bor-Bindung lokalisiert sind (Abbildung 4). Diese beiden wechselseitig gebundenen Bassins erzeugen einen ringförmigen Attraktor, der charakteristisch für eine Mehrfachbindung ist. Die berechnete Wechselwirkungsenergie ( $-\Delta E_{\text{int}}$ ) der B-Mn-Bindung ( $93.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist deutlich höher als für die B-Cr-Bindung in  $[(\text{OC})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$  ( $67.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und immer noch größer als der entsprechende Wert für den Silylborylenkomplex  $[(\text{OC})_5\text{CrBSi}(\text{SiMe}_3)_3]$  ( $89.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[18]</sup>

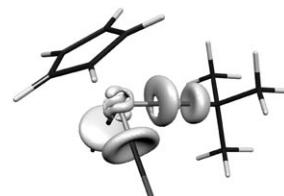


Abbildung 4. Isofläche mit  $\text{ELF} = 0.8$  für **3**. Die ELF-Beiträge der Cp- und  $t\text{Bu}$ -Gruppen sind nicht gezeigt.

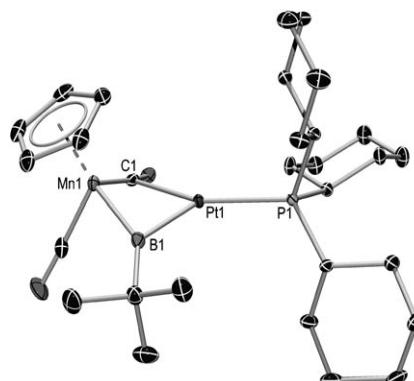


Abbildung 2. Molekülstruktur von **7**; Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. (Die Verbindungen **6** und **7** sind isostrukturell.) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: **6**: B1-Mn1 1.9237(18), B1-Pd1 2.0359(18); Mn1-C1-O1: 169.23(13), Mn1-B1-C<sub>tBu</sub> 146.05(13), Pd1-Mn1-B1 51.08(5), Pd1-Mn1-C1 58.14(5). – **7**: B1-Mn1 1.953(2), B1-Pt1 1.998(2); Mn1-C1-O1 168.81(16), Mn1-B1-C<sub>tBu</sub> 143.46(15), Pt1-Mn1-B1 49.96(6), Pt1-Mn1-C1 59.46(6).

Im Vergleich zu den zuvor erwähnten Komplexen der Gruppe 6 ist **3** durch eine geringere Differenz der natürlichen Ladungen zwischen Metall- ( $-0.63$ ) und Borzentrum ( $+0.86$ ) charakterisiert. Insbesondere die Ladung des Manganatoms ist, vermutlich wegen des negativ geladenen Cyclopentadienyliganden, deutlich geringer. Dieser Befund deutet auf eine wenig polare Mn-B-Bindung hin, was auch durch den größeren Wiberg-Bindungsindex (WBI) von 1.1 bestätigt wird (berechnete Werte für die B-Cr-Bindungen in  $[(\text{OC})_5\text{CrBN}(\text{SiMe}_3)_2]$ : 0.74 und in  $[(\text{OC})_5\text{CrBSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ : 0.97).

Der erste terminale Alkylborylenkomplex konnte durch eine neuartige phosphaninduzierte Spaltung aus einer Homozweikernvorstufe hergestellt werden. DFT-Rechnungen zeigen, dass die Mn-BtBu-Bindung eine starke Metall-Bor- $\pi$ -Rückbindung mit einem ausgeprägten Mehrfachbindungscharakter aufweist, was zu einem bemerkenswert

kurzen Metall-Bor-Abstand im Kristall führt. Trotz der fehlenden  $\pi$ -Stabilisierung durch den borgebundenen Alkylsubstituenten und des koordinativ ungesättigten Borzentrums ist die Verbindung thermisch bemerkenswert stabil, sodass weitere Reaktionen möglich werden.

## Experimentelles

Alle Versuche wurden in einer Argonatmosphäre unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken oder in einer Handschuhbox ausgeführt.

**3:** Eine Lösung von **1a** (0.500 g, 1.19 mmol) und  $\text{PCy}_3$  (0.333 g, 1.19 mmol) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (10 mL) wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde anschließend in Pentan gelöst. Durch stufenweise Kristallisation aus Pentan bei  $-35^\circ\text{C}$  konnte **3** in Form von hellgelben Kristallen isoliert werden (0.116 g, 40% Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta$  = 4.26 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.95 ppm (s, 9 H,  $t\text{Bu}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 223.6 (s, CO), 82.4 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 24.0 ppm (s,  $t\text{Bu}$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 144 ppm. IR (Benzol):  $\tilde{\nu}$  = 1968, 1912  $\text{cm}^{-1}$ . MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 244 (3) [ $\text{M}^+$ ], 216 (2) [ $\text{M}-\text{CO}$ ] $^+$ , 188 (15) [ $\text{M}-2\text{CO}$ ] $^+$ , 120 (100) [ $\text{CpMn}^+$ ], 55 (84) [ $\text{Mn}^+$ ]. C,H-Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BMnO}_2$ : C 54.14, H 5.97; gef. C 53.76, H 5.97.

**6:** Zu einer Lösung von **3** (0.01 g, 0.04 mmol) in 0.3 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde **4** (0.027 g, 0.04 mmol) gegeben. Die Farbe der Lösung wechselte daraufhin sofort von Hellgelb nach Tiefgelb. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, anschließend wurde Hexan zugegeben. Nach Lagerung der Lösung bei  $-35^\circ\text{C}$  konnten gelbe Kristalle von **6** isoliert werden (0.018 g, 70% Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta$  = 4.49 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.34 (s, 9 H,  $t\text{Bu}$ ), 2.30–1.05 ppm (m, 33 H, Cy);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 232.6 (s, CO), 82.1 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 33.7 (d,  $^1J_{\text{C},\text{P}}=12.7\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^1$ , Cy), 31.9 (d,  $^3J_{\text{C},\text{P}}=5.1\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{3,5}$ , Cy), 27.2 (d,  $^2J_{\text{C},\text{P}}=11.1\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{2,6}$ , Cy), 27.1 (s,  $t\text{Bu}$ ), 26.0 ppm (s,  $\text{C}^4$ , Cy);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 151 ppm (s, breit);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 31.0 ppm. IR (Benzol):  $\tilde{\nu}$  = 1906, 1818  $\text{cm}^{-1}$ . C,H-Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{BMnO}_2\text{PPd}$ : C 55.21, H 7.51; gef. C 55.46, H 7.23.

**7:** Analog zur Synthese von **6** wurde **3** (0.01 g, 0.04 mmol) mit **5** (0.031 g, 0.04 mmol) umgesetzt. Das Produkt **7** wurde in Form von gelben Kristallen erhalten (0.02 g, 70% Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta$  = 4.52 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.37 (s, 9 H,  $t\text{Bu}$ ), 2.30–1.05 ppm (m, 33 H, Cy);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 232.5 (s, CO); 82.7 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 36.2 (d,  $^1J_{\text{C},\text{P}}=23.3\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^1$ , Cy), 31.9 (s,  $\text{C}^{3,5}$ , Cy), 28.1 (s,  $t\text{Bu}$ ), 28.1 (d,  $^2J_{\text{C},\text{P}}=11.2\text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{2,6}$ , Cy), 26.9 ppm (s,  $\text{C}^4$ , Cy);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 143 ppm (s, breit);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 68.6 ppm (s,  $^1J_{\text{P},\text{P}}=4443\text{ Hz}$ ). IR (Benzol):  $\tilde{\nu}$  = 1904, 1805  $\text{cm}^{-1}$ . C,H-Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{BMnO}_2\text{PPt}$ : C 48.41, H 6.58; gef. C 48.45, H 6.40.

Eingegangen am 8. Mai 2007

Online veröffentlicht am 5. September 2007

**Stichwörter:** Bor · Borylenkomplexe ·

Dichtefunktionalrechnungen · Mangan · Platin

- [1] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; c) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192; d) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403; e) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–

559; f) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571; g) H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*, 18–26.

- [2] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.
- [3] H. Braunschweig, U. Englert, C. Kollann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [4] S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [5] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.
- [6] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1661.
- [7] a) H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766; b) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134; c) H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605–4610.
- [8] a) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, B. Neumann, H. G. Stammler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300; b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208; c) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [9] 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, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355.
- [10] A. G. Ginzburg, L. A. Fedorov, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 77–84.
- [11] Die Kristalldaten für **3**, **6** und **7** wurden auf einem Bruker-APEX-Diffraktometer mit CCD-Flächenzähler und Mehrschichtspiegel mit monochromatischer  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ermittelt. Die Strukturen wurden mit dem Shelx-Softwarepaket gelöst und verfeinert (G. Sheldrick, Universität Göttingen **1997**). Für weiterführende Details siehe die Hintergrundinformationen.
- [12] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2289–2296.
- [13] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057–1060.
- [14] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1217–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194.
- [15] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [16] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164.
- [17] Die in dieser Arbeit beschriebenen Elektronenstrukturberechnungen wurden mit Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003** ausgeführt; die Elektronenlokalisationsfunktion und ihre Eigenschaften wurde mit dem TopMoD-Paket berechnet (S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *TopMoD*, **1997**); die Ladungen und die Wiberg-Bindungsindizes wurden mit dem NBO-5-Programm berechnet (E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, *NBO* 5, Madison, **2001**). Details hierzu sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [18] B. Blank, H. Braunschweig, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770–4781.