

Borylenkomplexe

B⁺ in der Koordinationssphäre zweier Übergangsmetalle**

Holger Braunschweig,* Katharina Kraft, Thomas Kupfer, Krzysztof Radacki und Fabian Seeler

Wegen ihrer engen Verwandtschaft zu CO sind Borylene B-R in der metallorganischen Chemie von besonderem Interesse.^[1] Seit 1995 zum ersten Mal über einen Übergangsmetallborylenkomplex berichtet wurde,^[2] ist die Zahl solcher Verbindungen mit verbrückenden oder – seltener – mit terminalen Borylenliganden beständig gestiegen.^[3] Speziell bei terminalen Borylenkomplexen ist wegen des zweifach koordinierten Borzentrums eine elektronische Stabilisierung oder sterische Abschirmung durch die am Bor gebundene Gruppe erforderlich. Aus diesem Grund sind nur relativ wenige Beispiele für terminale Borylenliganden bekannt, etwa das Aminoborylen B=N(SiMe₃)₂,^[4] das sperrige und elektronisch ungesättigte BSi(SiMe₃)₃,^[5] das Metalloborylen BFe(CO)₂(η⁵-C₅Me₅)^[6] und seit neuestem das Alkylborylen BrBu.^[7] Außerdem wurden von Aldridge et al. kationische Eisenkomplexe vom Typ [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂Fe(BR)]⁺ (R = Mesityl, NiPr₂, NCy₂) aus den entsprechenden Bromoborylkomplexen durch Halogenidabspaltung mit NaBAR₄^f erhalten.^[8] Auf diesem Weg wurde kürzlich auch der erste terminale Platinborylenkomplex, *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(Br)(BMe₃)]⁺, synthetisiert.^[9] Wir berichten hier über die Halogenidabspaltung aus verbrückten Halogenborylenkomplexen^[10] und die Isolierung der ersten kationischen Metalloborylenkomplexe [(OC)₅Mn]₂(μ-B)[BAR₄^f] (**2**) und [(η⁵-C₅H₄R)(OC)₂Fe]₂(μ-B)[BAR₄^f] (**4a**: R = H; **4b**: R = Me).

Die Reaktion von [(OC)₅Mn]₂(μ-BBr) (**1**)^[10] mit einem Äquivalent Na[BAR₄^f] in Dichlormethan führt innerhalb von wenigen Minuten zur Bildung einer intensiv gelben Lösung und eines farblosen NaBr-Niederschlags. Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt ein breites Signal bei δ = 225 ppm, das im Vergleich zur Ausgangsverbindung (δ = 163 ppm) deutlich tieffeldverschoben ist und auf die Bildung einer neuen Verbindung hinweist. Nach Aufarbeitung konnte der kationische Metalloborylenkomplex [(OC)₅Mn]₂(μ-B)[BAR₄^f] (**2**) in Form eines schwach gelben Feststoffs in 11 % Ausbeute isoliert werden. Die erwartete Struktur wurde durch Einkristallröntgenbeugung bestätigt (Abbildung 1). Dafür geeignete Kristalle konnten aus einer Lösung von **2** in Dichlormethan/Hexan (1:1) bei –35 °C erhalten werden.^[10]

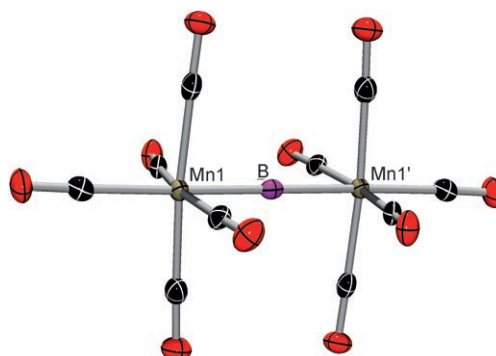


Abbildung 1. Struktur von **2** im Kristall (ohne [BAR₄^f][–]-Ion). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn–B 1.9096(5), Mn–C_{trans} 1.932(4), Mn–C_{cis} (Mittel) 1.8748(4); Mn–B–Mn 180.0.

Komplex **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c, und das Kation weist annähernd D_{4h}-Symmetrie mit einer linearen Mn–B–Mn-Anordnung auf. Die Mn–B-Bindung (1.9096(5) Å) ist deutlich kürzer als in **1** (2.149(3) und 2.163(3) Å)^[11] oder im Dichloroborylkomplex [(OC)₅Mn(BCl₂)] (2.060(5) Å)^[12] und verwandten Borylkomplexen.^[13,14] Die CO-Liganden in *cis*-Stellung zum Boratom weisen einen deutlichen Regenschirmeffekt auf, was durch die mittleren C_{cis}–Mn–B- (86.04°) und Mn–C_{cis}–O- Bindungswinkel (176.6°) zum Ausdruck kommt. Der Mn–C_{trans}-Abstand (1.932(4) Å) ist deutlich größer als vergleichbare Mn–C_{cis}-Abstände (1.864(4)–1.884(4) Å), was mit dem verstärkten *trans*-Einfluss des Borliganden im Vergleich zu CO-Liganden übereinstimmt.^[4e]

Komplex **2** ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, und der Feststoff zersetzt sich selbst bei –35 °C unter Argon innerhalb von wenigen Tagen. In Lösung ist die Stabilität von **2** noch geringer. Der Zerfall einer Probe von **2** in CD₂Cl₂ wurde mit ¹¹B-NMR-Spektroskopie verfolgt; nach 2 h wurde ein Dublett bei δ = 123.9 ppm (¹J_{B–F} = 265 Hz) detektiert, das die Bildung einer neuen Verbindung anzeigt. Das Signal liegt im erwarteten Bereich des verbrückten Fluoroborylenkomplexes [(OC)₅Mn]₂(μ-BF), der offensichtlich durch Fluoridabspaltung aus dem [BAR₄^f][–]-Ion entsteht. Ein ähnliches Verhalten beobachteten bereits Aldridge et al. bei der Reaktion von [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂Fe{B(Cl)OMes}] mit Na[BAR₄^f].^[8c]

Die geringe Stabilität von **2** wird auf den stark ungesättigten Charakter des Boratoms zurückgeführt, während in anderen kationischen Borylenkomplexen wie [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂Fe(BNiPr₂)]⁺ das Borzentrum durch den Aminosubstituenten stabilisiert wird.^[8b,c] Außerdem bewirkt z. B. das [(η⁵-C₅Me₅)(OC)₂Fe]-Fragment eine starke sterische Abschirmung und ist elektronenreicher als die [(OC)₅Mn]-Einheit. Im Hinblick auf die Synthese eines stabileren kationischen Metalloborylenkomplexes untersuchten wir in der

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, K. Kraft, Dr. 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. T.K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

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

Folge das Reaktionsverhalten des Eisenchloroborylenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}]_2(\mu\text{-BCl})$ (**3a**).^[11] Die Umsetzung von **3a** mit $\text{Na}[\text{BAR}^f_4]$ lieferte nach Aufarbeitung den analysereinen Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}]_2(\mu\text{-B})[\text{BAR}^f_4]$ (**4a**) in Form eines schwach roten kristallinen Feststoffs in 34 % Ausbeute. Die thermische Stabilität von **4a** ist deutlich größer als die von **2**; Proben von **4a** weisen über einen Zeitraum von zwei Wochen unter Argonatmosphäre weder im festen Zustand noch gelöst in Dichlormethan Spuren von Zersetzung auf. Bei -35°C konnten aus Dichlormethan/Toluol Einkristalle von **4a** für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Wegen einer starken Fehlordnung der Fe-B-Fe-Einheit ist die Diskussion der Strukturparameter von **4a** an dieser Stelle nicht sinnvoll. Deshalb synthetisierten wir auf ähnlichem Weg die $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})$ -substituierten Derivate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Fe}]_2(\mu\text{-BCl})$ (**3b**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Fe}]_2(\mu\text{-B})[\text{BAR}^f_4]$ (**4b**). **4b** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$, wobei die Elementarzelle zwei unabhängige Ionenpaare enthält (Abbildung 2). Dabei weist die $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Fe}\}$ -Einheit eines der beiden Kationen eine Rotationsfehlordnung auf, sodass im Folgenden nur das andere Molekül diskutiert wird.

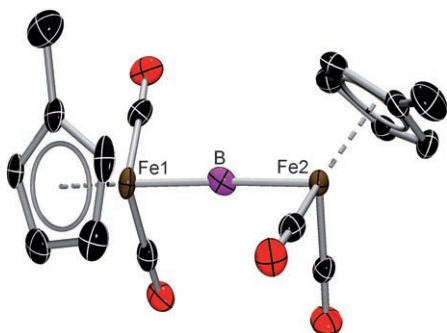


Abbildung 2. Struktur von **4b** im Kristall (ohne $[\text{BAR}^f_4]^-$ -Ion). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: Fe1-B 1.828(5), Fe2-B 1.851(5); Fe1-B-Fe2 174.6(3).

Ähnlich wie Kation **2** weist das Kation in **4b** eine lineare Fe-B-Fe-Einheit auf, mit einem Torsionswinkel von 107.2° zwischen den $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}\}$ -Fragmenten. Die Fe-B-Bindungen (1.828(5) und 1.851(5) Å) sind deutlich kürzer als im Chloroborylenkomplex **3a** (2.018(2) und 2.006(2) Å),^[11] aber ähnlich lang wie im kationischen Aminoborylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BNCy}_2)][\text{BAR}^f_4]$ (1.859(6) Å)^[8d] und im neutralen Metalloborylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\mu\text{-B})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (1.867(2) Å).^[6]

Zur Klärung der Bindungssituation wurde zu **2** und **4a** eine SCF-Rechnung durchgeführt.^[15] Die Energieoberfläche beider Kationen wurde auf DFT/B3LYP-Niveau berechnet. Im Fall von **2** liegt der D_{4h} -Übergangszustand nur 2.5 kJ mol^{-1} höher als das Minimum (D_{4d}). Für **4a** wurde ein Minimum mit C_{2h} -Symmetrie gefunden, während die in der Kristallstruktur beobachtete C_2 -Symmetrie einen energetisch niedrig liegenden Übergangszustand ($+2.7\text{ kJ mol}^{-1}$) und die Struktur mit C_{2v} -Symmetrie einen Sattelpunkt mit einer Rotationsbarriere von 12.9 kJ mol^{-1} darstellt. Diese Ergebnisse deuten bei beiden Kationen auf eine nahezu freie Rotation der Metall-Carbonyl-Einheiten um die M-B-M-Achse hin. Das experi-

mentelle IR-Spektrum von **4a** zeigt im Bereich der CO-Streckschwingungen zwei scharfe Signale bei 2068 und 2048 cm^{-1} und eine breite Bande bei 2017 cm^{-1} . Dies stimmt mit dem Vorliegen eines C_2 -symmetrischen Moleküls in Lösung überein. Im Folgenden beziehen sich die berechneten Ergebnisse von **4a** auf diese Symmetrie.

Die IR-spektroskopischen Daten werden durch die theoretischen Studien bestätigt. Die skalierten Frequenzen der Carbonylstreckschwingungen wurden bei 2127, 2098 und 2076 cm^{-1} (**2**) und bei 2068, 2048, 2029 und 2026 cm^{-1} (**4a**) detektiert. Die berechneten ^{11}B -NMR-Verschiebungen sind im erwarteten Tieffeldbereich, aber gegenüber den experimentellen Signalen (**2**: 257; **4a**: 230 ppm) ca. 30 ppm tieffeldverschoben, was wahrscheinlich auf die geringe Genauigkeit der Grenzorbitale der konjugierten M-B-M-Einheiten zurückgeführt werden kann. Der Wiberg-Bindungsindex (WBI) der Metall-Bor-Wechselwirkung liegt im Bereich von terminalen Aminoborylenkomplexen, die eine ausgeprägte Metall-Bor- π -Komponente aufweisen (**2**: 0.66; **4a**: 0.76; $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$: 0.74; vgl. dazu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{BCl}_2)]$: 0.18).^[4e] Das wohl auffälligste Merkmal der kanonischen Orbitale ist die Gegenwart eines π -ähnlichen Orbitals, das die Metall-Bor-Rückbindungsanteile beschreibt (je nach Molekülsymmetrie HOMO–3 bis HOMO–9) (Abbildung 3). Diese Ergebnisse sowie die beobachtete zylindrische Verteilung der Elektronenlokalisierungsfunktion um die M-B-Bindungen weisen auf den delokalisierten Charakter der M-B-M-Wechselwirkung hin.

Durch Halogenidabspaltung wurden aus verbrückten Halogenoborylenkomplexen kationische Metalloborylenkomplexe mit einem Boratom in der Koordinationssphäre zweier Übergangsmetallzentren hergestellt und strukturell charakterisiert. Es wird erwartet, dass das stark ungesättigte Borzentrum dieser kationischen Spezies vielfältige und interessante Reaktionen eingehen kann, die im Mittelpunkt weiterer Untersuchungen stehen werden.

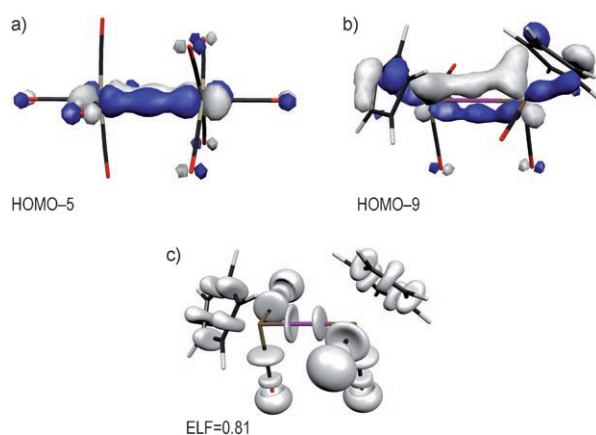


Abbildung 3. a,b) Kohn-Sham-Orbitale zur Beschreibung der M-B-M- π -Wechselwirkungen in **2** (a) und **4a** (b); c) Isofläche der ELF von **4a**. Die ELF-Isoflächen der Kernelektronen sowie der C,H-Valenzelektronen wurden weggelassen.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Argon unter Verwendung von Schlenk- oder Handschuhbox-Techniken durchgeführt. Einzelheiten zu den

Kristallstrukturen und Berechnungen befinden sich in den Hintergrundinformationen.

Synthese von **2**: $[(\text{OC})_5\text{Mn}]_2(\mu\text{-BBr})$ (**1**) (111 mg, 240 μmol) und $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ (223 mg, 240 μmol) wurden in Dichlormethan (3 mL) über einen Zeitraum von 5 min in einer Handschuhbox umgesetzt. Die gelbe Lösung wurde filtriert, und die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der gelbe Feststoff wurde mit Hexan (3×1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. **2** wurde als schwach gelber Feststoff isoliert (Ausbeute: 32 mg, 11 %). IR: $\tilde{\nu} = 2127$ (s), 2098 (w), 2061 cm^{-1} (s), $\nu(\text{CO})$. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 117.4$ (m, C^4 , BAr^f_4), 125.8 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 273$ Hz, CF_3), 129.0 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 32$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, BAr^f_4), 135.0 (s, $\text{C}^{2,6}$, BAr^f_4), 162.1 (q, $^1J_{\text{C-B}} = 50$ Hz, C^1 , BAr^f_4), 211.4 (s, CO), 211.6 ppm (s, CO); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 224.9$ ppm (br.s). C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{12}\text{B}_2\text{F}_{24}\text{Mn}_2\text{O}_{10}$ (in %): C 39.91, H 0.96; gef.: C 39.10, H 1.29.

Synthese von **4a**: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}]_2(\mu\text{-BCl})$ (**3a**) (20 mg, 50 μmol) und $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ (44 mg, 50 μmol) wurden in Dichlormethan (0.5 mL) über einen Zeitraum von 5 min in einer Handschuhbox zur Reaktion gebracht. Die rote Lösung wurde filtriert, und nach der Zugabe von Hexan (2 mL) wurde die Mischung bei -35°C über Nacht gekühlt. Die auskristallisierten schwach roten Kristalle wurden mit Hexan gewaschen (3×1 mL) und im Vakuum getrocknet. **4a** wurde als schwach roter Feststoff isoliert (Ausbeute: 21 mg, 34 %). IR: $\tilde{\nu} = 2068$ (s), 2048 (w), 2017 cm^{-1} (s), $\nu(\text{CO})$. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.72$ (s, 8H, BAr^f_4), 7.57 (s, 4H, BAr^f_4), 5.27 ppm (s, 10H, C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 87.04$ (s, C_5H_5), 117.9 (m, C^4 , BAr^f_4), 125.0 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 272$ Hz, CF_3), 129.2 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 29$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, BAr^f_4), 135.2 (s, $\text{C}^{2,6}$, BAr^f_4), 162.2 (q, $^1J_{\text{C-B}} = 50$ Hz, C^1 , BAr^f_4), 205.9 ppm (s, CO); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 191.2$ (br.s), -7.19 ppm (s, BAr^f_4). C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{F}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (in %): C 44.99, H 1.81; gef.: C 45.29, H 1.15.

Synthese von **4b**: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Fe}]_2(\mu\text{-BCl})$ (**3b**) (10 mg, 25 μmol) und $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ (22 mg, 25 μmol) wurden in Dichlormethan (3 mL) über einen Zeitraum von 5 min in einer Handschuhbox zur Reaktion gebracht. Die rote Lösung wurde filtriert, und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Der rote Feststoff wurde mit Hexan (3×1 mL) gewaschen und aus Dichlormethan/Toluol (1:2) umkristallisiert. **4b** wurde als schwach roter Feststoff isoliert (Ausbeute: 21 mg, 66 %). IR: $\tilde{\nu} = 2063$ (s), 2043 (w), 2011 cm^{-1} (s), $\nu(\text{CO})$. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.72$, 7.57 (s, 12H, BAr^f_4), 5.33 (s, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 5.12 (s, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 2.05 ppm (s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 12.7$ (s, CH_3), 84.5, 86.2 (s, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 117.2 (m, C^4 , BAr^f_4), 124.2 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 272$ Hz, CF_3), 128.3 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 32$ Hz, $\text{C}^{3,5}$, BAr^f_4), 135.0 (s, $\text{C}^{2,6}$, BAr^f_4), 205.5 ppm (s, CO). Wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses wurden keine Signale für die am Bor gebundenen Kohlenstoffatome gefunden; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 193.7$ (br.s), -7.20 ppm (s, BAr^f_4). C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{F}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (in %): C 45.90, H 2.09; gef.: C 45.79, H 2.09.

Eingegangen am 1. Februar 2008

Online veröffentlicht am 21. Mai 2008

Stichwörter: Borylenkomplexe · Eisen · Halogenidabspaltung · Mangan · Terminale Borliganden

- [1] a) F. M. Bickelhaupt, U. Radius, A. W. Ehlers, R. Hoffmann, E. J. Baerends, *New J. Chem.* **1998**, 22, 1–3; b) U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1080–1090; c) A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 210–221; d) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 249–276; e) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, 19, 571–582.
- [2] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 825–826.

- [3] Übersichtsartikel: a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1786–1801; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403; c) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 51, 163–192; d) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 535–559; e) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, 16, 566–571; f) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5254–5274; g) H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 614–615, 18–26.
- [4] a) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3179–3180; b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2298–2300; c) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 205–208; d) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2187–2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2132–2134; e) B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4770–4781.
- [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] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1658–1661; b) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6128–6133.
- [7] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7785–7787.
- [8] a) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6356–6357; b) D. L. Kays, J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7623–7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7457–7460; c) D. L. Kays, A. Rossin, J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2006**, 399–410; d) S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6264–6268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6118–6122; e) G. A. Pierce, S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2089–2092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2043–2046.
- [9] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4054–4057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3979–3982.
- [10] Die Kristalldaten für **2** und **4b** wurden auf einem Bruker-X8APEX-Diffraktometer aufgenommen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Shelx-Programmpaket (G. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**) verfeinert. CCDC 676477 (**2**) und 676478 (**4b**) 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.
- [11] P. Bissinger, H. Braunschweig, F. Seeler, *Organometallics* **2007**, 26, 4700–4701.
- [12] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, 25, 4605–4610.
- [13] K. M. Waltz, X. He, C. Muhoro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11357–11358.
- [14] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2289–2296.
- [15] Für die Berechnungen wurden folgende Programme verwendet: Elektronenstrukturen: Gaussian 03 (Revision B.04), M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**; Elektronenlokalisierungsfunktionen: TopMoD (S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, **1997**); Ladungen und Wiberg-Bindungsindizes: NBO5 (E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, **2001**).