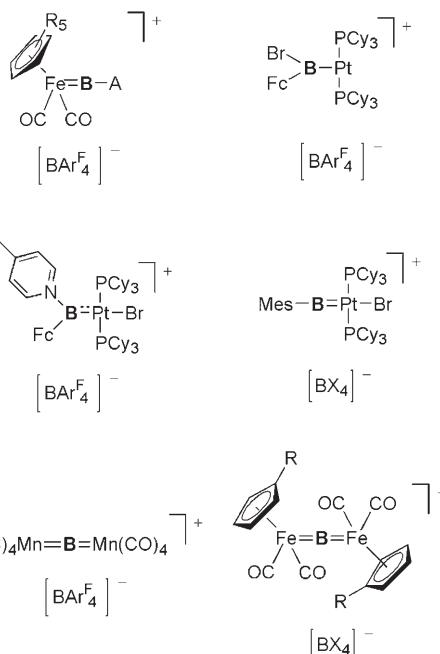


Ein linearer anionischer Dimetallborylenkomplex**

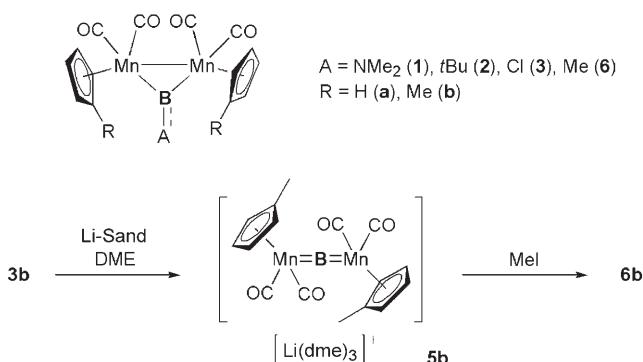
Holger Braunschweig,* Michael Burzler, Rian D. Dewhurst und Krzysztof Radacki

Die Reduktion von Bor-Halogen-Bindungen hat zahlreiche Arbeitsgruppen über einen Zeitraum von nahezu 50 Jahren beschäftigt. Das Ziel der Forschungsarbeiten war es, niedrig koordinierte, radikalische oder anionische Borverbindungen herzustellen. Die relativ leichte Synthese elektronisch verwandter Carbene^[1] sowie die Existenz eines stabilen, zweifach koordinierten Gallidions^[2] hatten bis vor kurzem die Unzugänglichkeit eines analogen „Borylanions“ umso verdächtiger erscheinen lassen. Versuche zur Reduktion von B-X-Bindungen^[3] endeten in der Regel mit Produkten, die sich von Radikalreaktionen mit Solvensmolekülen (Wasserstoffabstraktion, C-O- oder C-N-Bindungsspaltung),^[3j] C-H-Insertion^[3i] oder radikalischer Homokupplung und/oder Umlagerung ableiten.^[3a,c,j,4] Die einfache Zweielektronenreduktion der B-X-Bindung eines Monoborans, bei der keinerlei solche Reaktionen auftreten, ist gegenwärtig auf das Borolsystem von Yamashita und Nozaki und deren Boryllithium- bzw. Borylmagnesiumkomplexe beschränkt.^[5] Entsprechende Studien zur Reduktion metallgebundener B-X-Einheiten finden sich jedoch nicht in der Literatur, was auf die wohl begründete Annahme zurückzuführen ist, dass Boryl- oder Borylenkomplexe von Übergangsmetallen weniger stabil sind als analoge metallfreie Halogenborane.^[6] Als Ergänzung zu den kationischen Eisenborylenkomplexen von Aldridge^[7] konnten wir kürzlich eine Reihe erstaunlich stabiler kationischer Komplexe mit M-B-Bindungen isolieren (Schema 1);^[8] entsprechende anionische Verbindungen mit borzentrierten Liganden sind jedoch sehr selten und auf einfache Borylkomplexe beschränkt.^[9]

Die ersten Vertreter der mittlerweile etablierten Dimanganborylenkomplexe $[(L(OC)_2Mn)_2BA]$ (**1**: A = NMe₂; **2**: A = tBu; **a**: L = η^5 -C₅H₅; **b**: L = η^5 -C₅H₄Me) wurden 1995 synthetisiert,^[10a] und insbesondere die Aminoborylenkomplexe zeichnen sich durch eine beispiellose Stabilität und unbegrenzte Lagerfähigkeit unter Normalbedingungen aus (Schema 2).^[10] Die entsprechenden Chlorborylenkomplexe **3** (A = Cl), hergestellt aus den Aminoborylenspezies durch Reaktion mit wasserfreiem HCl, waren deutlich weniger stabil, aber kurzzeitig an Luft handhabbar.^[10b] Die Amino-



Schema 1. Ausgewählte kationische Komplexe mit Metall-Bor-Bindungen. A = Amino, Aryl; R = H, Me; X = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃ (Ar^F), C₆F₅; Fc = Ferrocenyl; Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.



Schema 2. Oben: ausgewählte bekannte (1–3) und neue (6b) Dimanganborylenkomplexe. Unten: Synthese des anionischen Komplexes 5b.

borylene **1** reagieren lediglich mit starken Säuren glatt, und die Verbindungen **3** konnten mit einer Reihe verschiedener Nucleophile umgesetzt werden, während der schwieriger zugängliche Komplex **2a** bereits mit dem schwächeren Nucleophil PCy₃ zu dem terminalen Borylenkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Mn=BiBu]$ (**4**) reagiert.^[10g] Die ausgeprägte Stabilität der Chlorborylene **3** ließ uns vermuten, dass die chemische Reduktion stabile anionische Spezies liefern könnte.

Das Röhren einer Mischung von Lithiumsand in großem Überschuss und **3a** in 1,2-Dimethoxyethan (DME), zunächst

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. M. Burzler, Dr. R. D. Dewhurst, 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 und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. R.D.D. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

bei -10°C und dann bei RT, führte zu einer Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von $\delta = 134$ nach 195 ppm. Nach Filtration über Kieselgur und Entfernen des Lösungsmittels wurde das verbleibende, schwach gefärbte Öl mit Hexan überschichtet und zur Kristallisation bei -30°C in einer Glovebox gelagert. Durch Dekantieren des Lösungsmittels wurde **5b**, welches das neue ^{11}B -NMR-Signal in C_6D_6 -Lösung zeigte, in Form weißer Kristalle erhalten. Die im Vergleich zu dem Chlorborylenkomplex **3b** schwache Färbung und schlechte Löslichkeit von **5b** deuten auf das Vorliegen einer ionischen Verbindung hin. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Signale für drei Äquivalente DME, und die Aufspaltung der weiteren Resonanzen in den ^1H - und $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren belegt eine einheitliche Umgebung für die $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ -Ringe sowie die Carbonylliganden. Das IR-Spektrum von **5b** zeigt drei Banden bei $\tilde{\nu} = 1911, 1881$ und 1831 cm^{-1} (letztere mit einer schwachen Schulter), die gegenüber den Banden von **3b** ($\tilde{\nu} = 1969, 1941, 1912 \text{ cm}^{-1}$) zu deutlich niedrigeren Frequenzen verschoben sind.

Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals (**3b**: $\delta = 134 \text{ ppm}$, **5b**: $\delta = 195 \text{ ppm}$) ist ermutigend, da Yamashita und Nozaki bei der Reduktion ihres Diaminoborols einen ähnlichen Effekt beobachteten ($\delta = 19 \text{ ppm}$ für B-Br und 45 ppm für B-Li).^[5a] Außerdem sind derart stark entschirmte Resonanzen typisch für M-B-M-Einheiten, in denen die zweifach koordinierten Borzentren ausschließlich an Metalle gebunden sind. Ähnlich tieffeldverschobene ^{11}B -NMR-Signale wurden für die kationischen Komplexe $\{[(\text{OC})_5\text{Mn}]_2(\mu\text{-B})\}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($\delta = 224.9 \text{ ppm}$), $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}]_2(\mu\text{-B})\}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($\delta = 191.2 \text{ ppm}$), $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Fe}]_2(\mu\text{-B})\}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ($\delta = 193.7 \text{ ppm}$)^[8c] sowie für den Silylborylenkomplex $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ ($\delta = 204.3 \text{ ppm}$) und den Metallborylenkomplex $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{B}=\text{Cr}(\text{CO})_4]\}$ ($\delta = 204.6 \text{ ppm}$)^[11] gefunden.

Aus der ^1H -NMR-spektroskopisch belegten Anwesenheit von drei DME-Molekülen wurde für das Lithiumkation eine Koordinationszahl von 6 sowie eine Trennung vom Gegenion abgeleitet. Auf der Grundlage aller experimentellen Daten kann **5b** als das Salz $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}]_2\text{B}\}^-[\text{Li}(\text{dme})_3]^+$ beschrieben werden (Schema 2).

Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **5b** zeigte ein anionisches Mn_2B -Fragment, das – anders als im Fall des Borylanions auf Borolbasis – vom Gegenion (hier $[\text{Li}(\text{dme})_3]^+$) getrennt vorliegt (Abbildung 1).^[5a] **5b** kristalli-

siert in der triklinen Gruppe $\bar{P}\bar{1}$ in Form farbloser Blöcke. In der kristallographisch asymmetrischen Einheit wurden ein ganzes C_2 -symmetrisches Anion sowie zwei getrennte Molekülhälften gefunden, deren Boratome auf Inversionszentren liegen (Hinweis auf C_{2h} -Symmetrie). Da die Kristallsymmetrie in den Molekülhälften eine perfekt lineare Mn-B-Mn-Einheit vorgibt, wird die Diskussion der geometrischen Parameter auf das C_2 -symmetrische Anion beschränkt.

Die Mn-B-Mn-Einheit ist nahezu linear (176.1°), und die $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}]_2\text{B}\}$ -Einheiten sind um 147.5° gegeneinander verdreht. Die kleinen Mn-B-Abstände ($1.8812(14)$ und $1.8809(14) \text{ \AA}$) stimmen mit dem verwandten terminalen Borylenkomplex **4** ($1.810(1) \text{ \AA}$) überein und sind deutlich geringer als in der Vorstufe **3b** ($1.976(9)$ – $2.039(11) \text{ \AA}$).^[10b] Dies deutet auf zwei Borylen-ähnliche Mn-B-Bindungen hin, die denen in der kationischen Spezies $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{B}\}^+$ vergleichbar sind.^[8c]

Um die Nucleophilie des Borzentrums von **5b** zu prüfen, wurde ein Überschuss an Iodmethan zu einer Lösung des Anions in DME gegeben, was zu einem Farbumschlag nach Dunkelrot führte. Nach Abtrennung von LiI wurden aus einer Hexanolösung rote Kristalle des Methylborylens **6b** erhalten, dessen NMR-Spektren die erwarteten Signale für die borgebundene Methylgruppe aufwiesen ($\delta(^1\text{H}) = 2.05 \text{ ppm}$ und $\delta = (^{13}\text{C}[^1\text{H}]) 25.8 \text{ ppm}$, breit). Eine Röntgenstrukturanalyse belegte, dass es sich bei **6b** um ein Methylanalogon der *t*Bu-Borylenkomplexe **2a,b** handelt.^[10a] Die Struktur von **6b** entspricht grundsätzlich derjenigen von **2a** (Abbildung 2),

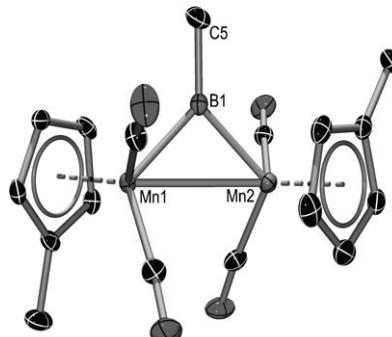


Abbildung 2. Molekülstruktur von **6b**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: B1-Mn1 2.000(3), B1-Mn2 1.989(3), B1-C5 1.567(4); Mn1-B1-Mn2 88.74(11).

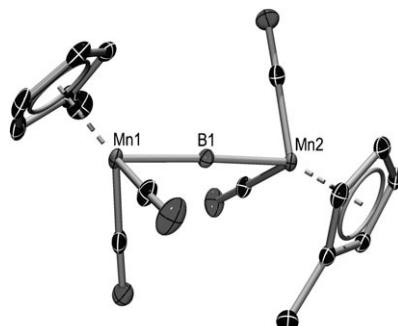


Abbildung 1. Struktur des Anions $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{OC})_2\text{Mn}]_2\text{B}\}^-$ aus **5b**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: B1-Mn1 1.8812(14), B1-Mn2 1.8809(14); Mn1-B1-Mn2 176.11(9).

jedoch sind die B-Mn- und B-C-Abstände etwas kleiner (**6b**: B1-Mn1 2.000(3), B1-Mn2 1.989(3), B1-C5 1.567(4); **2a**: B1-Mn1 2.029(2), B1-Mn2 2.031(2), B1-C 1.610(2)). Damit ist **6b** nach den verbrückten Derivaten **2a,b**^[10a] und dem terminalen Borylen **4**^[10g] der vierte bekannte Alkylborylenkomplex und der erste Komplex dieser Art mit einer Methylgruppe.

Aufgrund der linearen Koordination des Boratoms in **5b** sowie seiner erheblichen sterischen Abschirmung kann man davon ausgehen, dass dieses Anion deutlich weniger nucleophil ist als die Spezies, die Yamashita und Nozaki beschrieben.^[5] Die Reaktion von **5b** mit MeI belegt jedoch eine gewisse Nucleophilie des Borzentrums. Der Aufbau ungewöhnlicher Borylenspezies durch einen einfachen nucleo-

phil Angriff des Borzentrum ist zurzeit Gegenstand unserer Untersuchungen.

Experimentelles

5b: Ein Schlenk-Rohr wurde mit Lithium (105 mg, 15.1 mmol) und **3b** (480 mg, 1.13 mmol) gefüllt und auf ca. -30°C gekühlt, bevor unter starkem Röhren DME (30 mL) zugegeben wurde. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt und danach über Kieselgur filtriert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck wird ein hellorangefarbenes Öl erhalten, das in der Glovebox mit dem dreifachen Volumen Hexan überschichtet und über Nacht bei -30°C gelagert wurde. Nach Entfernen des Überstands mit einer Pasteur-Pipette erhielt man **5b** in Form weißer Kristalle, die gründlich getrocknet wurden (Ausbeute 540 mg; 72%). $^1\text{H-NMR}$ (25°C , C_6D_6): $\delta = 4.89$ (s, 4H, CH), 4.80 (s, 4H, CH), 3.24 (s, 18H, OCH_3), 3.15 (s, 12H, CH_2), 2.27 ppm (s, 6H, CCH_3). $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (25°C , C_6D_6): $\delta = 232.9$ (CO), 99.1 (CCH_3), 83.1 (CH), 81.2 (CH), 70.8 (CH), 59.0 (OCH_3), 14.9 ppm (CCH_3). $^{11}\text{B-NMR}$ (25°C , C_6D_6): $\delta = 195.3$ ppm. $^{7}\text{Li-NMR}$ (25°C , C_6D_6): $\delta = -1.83$ ppm. IR (DME): $\nu = 1911$ (br), 1881 (s), 1831 (br, sh) cm^{-1} .

6b: Zu einer gerührten Lösung von **5b** (50 mg, 0.075 mmol) in DME (5 mL) wurde Iodmethan (13 mg, 5.6 μL , 0.090 mmol) gegeben. Die Farbe vertiefte sich nach Rot, und die flüchtigen Bestandteile wurden nach 1 h entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan extrahiert und durch Kieselgur filtriert. Nach Einengen im Vakuum wurde das Filtrat in einem offenen Gefäß in der Glovebox bei -30°C gelagert. Nach Entfernen des Überstands mit einer Pasteurpipette und Trocknen des Rückstands erhielt man **6b** in Form roter Kristalle (Ausbeute 11 mg; 36%). $^1\text{H-NMR}$ (25°C , C_6D_6): $\delta = 4.17$ (d, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 4H, CH), 4.11 (d, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 4H, CH), 2.05 (s, 3H, BCH_3), 1.91 (s, 6H, CCH_3) ppm. $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (25°C , C_6D_6): $\delta = 228.6$ (CO), 101.3 (CCH_3), 84.1 (CH), 83.4 (br, CH), 25.8 (br, BCH_3), 12.0 ppm (CCH_3). $^{11}\text{B-NMR}$ (25°C , C_6D_6): $\delta = 158.4$ ppm. C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BMn}_2\text{O}_4$: C 50.29, H 4.22; gef.: C 50.46, H 4.07.

Die Kristalldaten für **5b** und **6b** wurden auf einem X8 APEX-Diffraktometer mit CCD-Flächenzähler und Mehrschichtspiegel mit monochromatisierter MoK_{α} -Strahlung erhalten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, mit dem SHELX-Softwarepaket (G. 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 **5b**: $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{BLiMn}_2\text{O}_{10}$, $M_r = 668.26$, farbloser Block, $0.30 \times 0.25 \times 0.15$ mm 3 , triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.1624(4)$, $b = 18.5299(7)$, $c = 20.5143(9)$ Å, $\alpha = 108.663(2)$, $\beta = 96.256(2)$, $\gamma = 94.629(2)^{\circ}$, $V = 3255.3(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.364$ g cm $^{-3}$, $\mu = 0.826$ mm $^{-1}$, $F(000) = 1400$, $T = 100(2)$ K, $R_1 = 0.0491$, $wR^2 = 0.0791$, 19695 unabhängige Reflexe [$2\sigma \leq 64.32^{\circ}$] und 776 Parameter.

Kristalldaten für **6b**: $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BMn}_2\text{O}_4$, $M_r = 406.00$, rotes Plättchen, $0.04 \times 0.14 \times 0.19$ mm 3 , orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 9.1760(4)$, $b = 12.0603(5)$, $c = 14.9120(5)$ Å, $V = 1650.24(11)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.634$ g cm $^{-3}$, $\mu = 1.547$ mm $^{-1}$, $F(000) = 824$, $T = 100(2)$ K, $R_1 = 0.0505$, $wR^2 = 0.1191$, 6408 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 69.2^{\circ}$] und 221 Parameter.

CCDC-685485 und -685486 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.

Eingegangen am 21. April 2008
Online veröffentlicht am 20. Juni 2008

Stichwörter: Bor · Borylenliganden · Mangan · Nucleophilie · Reduktionen

- [1] a) *Carbene Chemistry* (Hrsg.: G. Bertrand), Marcel Dekker, New York, **2002**; b) *Carbenoide, Carbene, Houben-Weyl, Vol. E19b* (Hrsg.: M. Regitz), Thieme, Stuttgart, **1989**; c) C. Wentrup, *Reactive Molecules*, Wiley, New York, **1984**, Kap. 4; d) R. A. Moss, M. Jones, Jr., *Carbenes Vol. I*, Wiley, New York, **1973**, R. A. Moss, M. Jones, Jr., *Carbenes, Vol. II*, Wiley, New York, **1975**; e) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York, **1971**.
- [2] R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3844–3850.
- [3] a) R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245; b) V. W. Kuchen, R.-D. Brinkman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *325*, 225–236; c) R. J. Brotherton in *Progress in Boron Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: H. Steinberg, A. L. McCloskey), Pergamon, New York, **1964**, Kap. 1; d) T. D. Coyle, J. J. Ritter, *J. Adv. Organomet. Chem.* **1972**, *10*, 237; e) H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481–482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 482–483; f) J. D. Odom in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**, Kap. 5.1; g) T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 909–909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 899–900; h) T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Blaser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173–175; i) W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988; j) L. Weber, M. Schneider, P. Lönncke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3459–3464; k) N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2003**, *22*, 365–369.
- [4] a) R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 779–781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 788–790; b) R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 961–963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 961–963; c) C. Wieczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 435–436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 398–399; d) J. Allwohn, M. Pilz, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1084–1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1032–1033; e) D. Scheschkewitz, M. Menzel, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, G. Geiseler, W. Massa, K. Harms, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3116–3119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2936–2939; f) C. Präsang, Y. Sahin, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3063–3073.
- [5] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; b) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6830–6833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 6710–6713; c) M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570–9571. Highlights: d) T. B. Marder, *Science* **2006**, *314*, 69–70; e) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1990–1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 1946–1948.
- [6] Übersichten zu Übergangsmetallen in der Borchemie: a) G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722; b) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; c) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; 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, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192; g) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571; h) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.

- [7] a) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357; b) D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [8] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654; b) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4054–4057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982; c) H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5009–5011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933.
- [9] X. He, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1996**, *15*, 400–407.
- [10] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826; b) H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298; c) H. Braunschweig, M. Koster, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 231–234; d) H. Braunschweig, M. Colling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*–615, 18–26; e) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 941–943; f) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1822–1828; g) H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787; h) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1415–1417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1359–1361; i) H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 163–167.
- [11] a) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200; b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1661; c) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133.