

Ein Side-on-Superoxonickel-Komplex $[\text{LNi}(\text{O}_2)]$ mit quadratisch-planarem, vierfach koordinierten Nickel(II)-Zentrum und seine Umwandlung in $[\text{LNi}(\mu\text{-OH})_2\text{NiL}]^{**}$

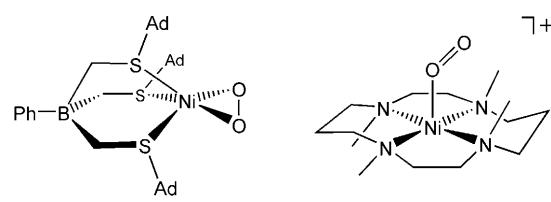
Shenglai Yao, Eckhard Bill, Carsten Milsmann, Karl Wieghardt und Matthias Driess*

In memoriam Professor Dieter Sellmann

Sauerstoffaktivierung an Übergangsmetallzentren ist für eine große Zahl von stöchiometrischen und katalytischen Umwandlungen in biologischen^[1] und industriellen Prozessen^[2] von großer Bedeutung. Die Verwendung von molekularem Sauerstoff als primärem Oxidationsmittel (aerobe Oxidation) ist vielversprechend, da Disauerstoff kostengünstig und umweltfreundlich ist. Allerdings ist der Einsatz von molekularem Sauerstoff in vielzähligen synthetischen Systemen bisher nur schwer steuerbar. Es ist daher von besonderem Interesse, Metall-Disauerstoff-Verbindungen zu entwickeln, die für eine chemoselektive C-H-Bindungsfunktionalisierung geeignet sind und gleichzeitig eine Autoxidation und Überoxidationen der Substrate verhindern. Prominente Beispiele umfassen zweikernige Fe-, Co- und Cu-Komplexe, die Superoxo- (O_2^-), Peroxo- (O_2^{2-}), Hydroperoxo- (O_2H^-) und Oxo-Liganden (O^{2-}) als aktive Spezies enthalten.^[3] Viele der wichtigsten Beispiele für metallvermittelte Oxidationskatalyse durch aerobe Oxidation organischer Substrate in industriellem Maßstab basieren auf Palladium-Oxidase-Systemen, die teilweise schon seit mehr als einem Jahrhundert bekannt sind (Wacker-Prozess).^[4] Der häufige Einsatz von stöchiometrischen und katalytischen Pd-vermittelten Oxidationsprozessen macht die Entwicklung von analogen kostengünstigeren Nickel-Reagentien zu einer reizvollen und zugleich anspruchsvollen Aufgabe.

Angesichts der Tatsache, dass $\{\text{NiO}_2\}$ -Intermediate als hochreaktive Spezies bereits in verschiedenen C-H-Bin-

dungstransformationen postuliert wurden,^[5] ist es überraschend, dass bisher vergleichsweise wenig über Nickel-Disauerstoff-Komplexe bekannt ist. Da Ni^{II} -Komplexe im Allgemeinen inert gegen O_2 sind, ist der am weitesten verbreitete Ansatz die Reaktion von H_2O_2 mit Nickel(II)-Salzen zu Hydroperoxo- und Peroxokomplexen.^[6] Eine vielversprechende Alternative für die Synthese von $\{\text{NiO}_2\}$ -Peroxokomplexen bietet die Zweielektronenreduktion von O_2 durch Nickel(0)-Komplexe.^[7] Kürzlich berichteten Riordan et al. über die Synthese der außergewöhnlichen Superoxonickel-Komplexe **A**^[8] und **B**^[9] mit fünfach koordinierten Nickel(II)-Zentren, die durch Einelektronenreduktion von O_2 bei der Umsetzung mit den entsprechenden Nickel(I)-Vorstufen bei tiefen Temperaturen gebildet wurden (Schema 1). Da **A** und **B** nur bei



A: Ad = Adamantyl

B

Schema 1. Die labilen Superoxonickel-Komplexe **A** und **B** mit Side-on- bzw. End-on- O_2 -Koordination.^[8,9]

tiefen Temperaturen stabil sind, konnten beide Komplexe nur durch spektroskopische Untersuchungen und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen charakterisiert werden. Hierbei zeigte sich, dass **A** und **B** eine ähnliche elektronische, aber unterschiedliche räumliche Struktur mit Side-on- bzw. End-on-Koordination der O_2 -Gruppe am Nickel-Zentrum aufweisen. Unseres Wissens gibt es bisher keine Strukturdaten für Superoxonickel-Komplexe.

Wir berichten hier über die unerwartet einfache Synthese und Isolierung sowie die Reaktivität des neuartigen, paramagnetischen Superoxonickel-Komplexes **1** mit vierfach koordiniertem, quadratisch-planarem Nickel(II)-Zentrum und einem ungepaarten Elektron, das praktisch vollständig auf dem Superoxo-Liganden lokalisiert ist. **1** ist der erste röntgenkristallographisch charakterisierte Superoxonickel-Komplex.

Die Reaktion des β -Diketiminato(toluol)nickel-Komplexes **2** als Nickel(I)-Vorstufe^[10a] mit trockenem O_2 führt zu einem sofortigen Farbwechsel der Lösung von Rotbraun nach

[*] Dr. S. Yao, Prof. Dr. M. Driess

Technische Universität Berlin

Institut für Chemie: Metallorganik und Anorganische Materialien
Sekr. C2, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)

Fax: (+49) 30-314-29732

E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de

Homepage: <http://www.driess.tu-berlin.de>

Dr. E. Bill, C. Milsmann, Prof. Dr. K. Wieghardt

Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie

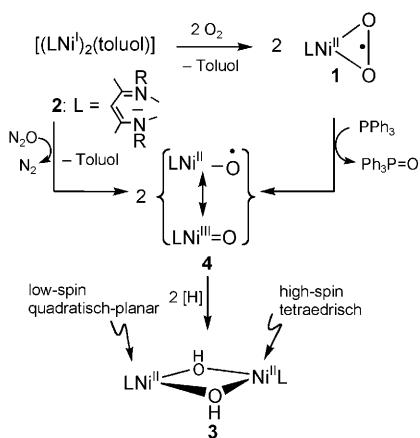
Stiftsstraße 34–36, 45470 Mülheim/Ruhr (Deutschland)

Fax: (+49) 208-306-3951

E-Mail: bill@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Wir danken Prof. P. Hildebrandt und Dr. U. Kuhlmann (TU Berlin) für Resonanz-Raman-Messungen, Prof. H. Schwarz (TU Berlin) für eine $^{18}\text{O}_2$ -Probe und dem Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (EXC 314/1) der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. L = β -Diketimato.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200802234> zu finden.



Schema 2. Bildung des Superoxonickel(II)-Komplexes **1** aus **2** und seine Umwandlung in **3** über das vorgeschlagene Intermediat **4**.
 $R = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

Grün, was auf die Bildung des neuartigen $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_2]$ -Komplexes **1** schließen lässt (Schema 2). Durch fraktionierende Kristallisation aus der Reaktionslösung erhält man grüne Kristalle von **1**, die in 84 % Ausbeute isoliert werden konnten.^[11] Die Zusammensetzung von **1** wurde durch EI-Massenspektrometrie und C,H,N-Analyse bestätigt. Der Komplex ist empfindlich gegen protische Lösungsmittel, aber in Hexan bei 60 °C stabil.

Eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse von **1**^[11] ergab, dass der Komplex einen beinahe planaren $\{\text{C}_3\text{N}_2\text{Ni}\}$ -Sechsring enthält. Das Nickel-Atom ist planar vierfach koordiniert, was auf eine Low-Spin- Ni^{II} -Konfiguration hinweist (Abbildung 1). Die Ni-N-Abstände von 184.7(2) und 184.9(2) pm sind deutlich kleiner als in **2** und ähnlichen Nickel(II)-Komplexen,^[10b-c] was auf stärkere Ni-N- π -Wechselwirkungen in **1** schließen lässt. Die Ni-O-Abstände von 181.7(2) und 184.0(2) pm ähneln denen in einem $\{(\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-OH})_2\}$ -Komplex mit vierfach koordiniertem Nickel-Zentrum^[10d] und in einem $\{(\text{Ni}^{\text{III}})_2(\mu\text{-O})_2\}$ -Komplex mit fünffach koordiniertem Nickel-Zentrum^[12] sowie dem aus Ni-EXAFS-Messungen erhaltenen

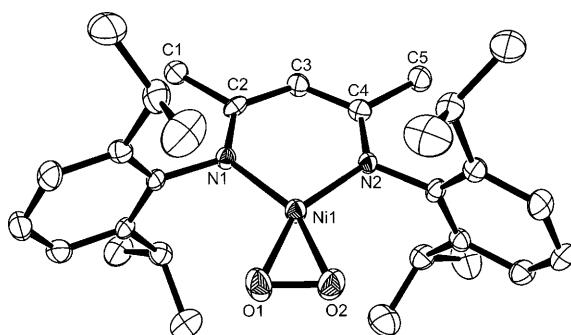


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ni1–O2 181.7(2), Ni1–O1 184.0(2), Ni1–N1 184.7(2), Ni1–N2 184.9(2), O1–O2 134.7(2), N1–C2 133.4(3), N2–C4 134.2(3); O2–Ni1–O1 43.23(7), O2–Ni1–N1 153.55(9), O1–Ni1–N1 110.34(9), O2–Ni1–N2 108.91(9), O1–Ni1–N2 152.13(9), N1–Ni1–N2 97.52(9), O2–O1–Ni1 67.5(1), O1–O2–Ni1 69.3(1).

Ni-O-Abstand von 185 pm in **A**.^[8] Das auffälligste Merkmal der Struktur ist jedoch der kleine O-O-Abstand von 134.7(2) pm, der einen Superoxo-Charakter nahe legt, da Peroxo-Liganden O-O-Abstände größer als 140 pm aufweisen.^[13] Dies wurde durch spektroskopische Messungen und DFT-Rechnungen bestätigt (siehe unten).^[11] Auch die IR-spektroskopisch bestimmte ^{16}O – ^{18}O -Valenzstreckschwingung bei 917 cm^{-1} ($\nu(^{18}\text{O}–^{16}\text{O}) = 919 \text{ cm}^{-1}$) ist sehr gut in Einklang mit der Beschreibung als Superoxo-Spezies.^[11,13]

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** zeigt paramagnetisch verschobene Signale. X-Band-EPR-Messungen an **1** in gefrorener Toluol-Lösung bei 50 K lassen deutlich den paramagnetischen Grundzustand von $S = 1/2$ erkennen (Abbildung 2).

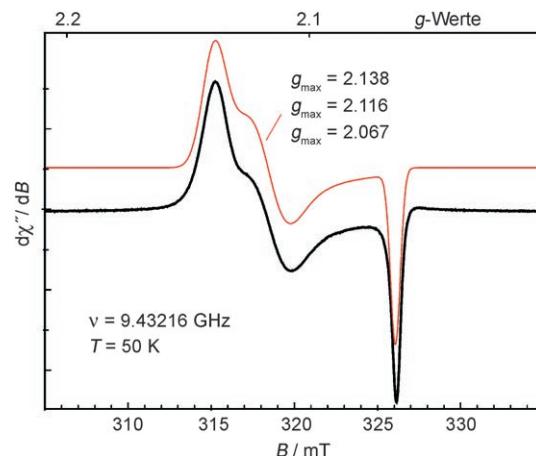


Abbildung 2. X-Band-EPR-Spektrum von **1** in gefrorenem Toluol bei 50 K.^[11] Die rote Linie zeigt die Pulversimulation mit den angegebenen anisotropen g -Werten.

Das rhombische Spektrum weist g -Werte von 2.138, 2.116 und 2.067 auf, und der mittlere g -Wert von $g_{\text{av}} = 2.107$ ist in Einklang mit dem im Feststoff gemessenen, effektiven magnetischen Moment im Temperaturbereich von 20–300 K ($\mu_{\text{eff}} = 1.8 \mu\text{B}$, entspricht $g_{\text{av}} = 2.08$).^[11] Die anisotropen g -Werte ähneln denen von „freiem“ O_2^- in Wasser mit $g = [2.10, 2.00, 1.98]$.^[14] Wir folgern daraus, dass der Spin auf dem Superoxo-Liganden lokalisiert ist und dass das Nickel(II)-Ion wegen seiner planaren Koordinationssphäre auch in Lösung diamagnetisch bleibt. Der Side-on-Superoxo-Komplex **A** von Riordan et al. hat ein ähnliches rhombisches EPR-Spektrum, jedoch mit einer deutlich größeren g -Anisotropie [2.24, 2.19, 2.01]. **A** enthält allerdings ein fünffach koordiniertes High-Spin-Nickel(II)-Ion, was eine andere elektronische Struktur zur Folge hat, in der das ungepaarte Elektron überwiegend im d_{z^2} -Orbital des Nickel-Zentrums lokalisiert ist.^[8]

Die aus den Struktur- und magnetischen Eigenschaften von **1** abgeleitete elektronische Struktur wurde zusätzlich durch DFT-Rechnungen bestätigt (Abbildung 3).^[11] Die DFT-berechneten, energieminierten Strukturparameter von **1** stimmen mit den röntgenographisch erhaltenen gut überein. Interessanterweise ist das hypothetische Isomer **1'** mit einem tetraedrisch koordinierten High-Spin-Nickel(II)-Ion um $19.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ungünstiger. Die Rechnungen erga-

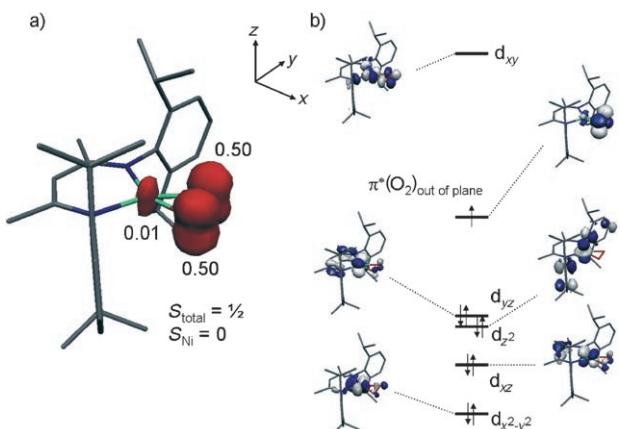


Abbildung 3. a) DFT-berechnete Spindichte für **1** aus einer Mulliken-Populationsanalyse; b) DFT-berechnete Grenzorbitale von **1**.

ben, dass das HOMO von **1** ein vollständig auf dem O_2 -Liganden lokalisiertes π^* -Orbital ist; mit anderen Worten: Komplex **1** ist ein „echtes“ Superoxid. Im Unterschied dazu wird der paramagnetische Grundzustand von $S = \frac{1}{2}$ im hypothetischen Isomer **1'** mit tetraedrisch koordiniertem Nickel-Zentrum (analog zur Situation in **A**^[8]) durch antiferromagnetische Kopplung eines High-Spin-Nickel(II)-Ions mit einem O_2^- -Radikal erreicht.^[11] Dadurch ist der Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$ beinahe komplett auf dem Nickel-Atom lokalisiert.

Wie zu erwarten, wirkt **1** als mildes Oxygenierungsreagens. Dies zeigt sich in der Reaktion von **1** mit PPh_3 , die zu $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ und dem homovalenten $\{(\text{Ni}^{II})_2(\mu\text{-OH})_2\}$ -Komplex **3** führt (Schema 2). Die Zusammensetzung von **3** wurde durch EI-Massenspektrometrie sowie C,H,N-Analyse bestätigt. **3** hat eine ungewöhnliche Molekülstruktur und ist paramagnetisch, wie durch Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse bzw. magnetische Messungen gezeigt wurde.^[11] Das Dimer besteht aus zwei strukturell verschiedenen β -Diketiminato-Nickel(II)-Hälften, die durch zwei μ -Hydroxo-Liganden verbrückt sind. Eine Seite des Dimers enthält ein planar vierfach koordiniertes Nickel(II)-Ion (Ni1), die andere ein tetraedrisch koordiniertes (Ni1') (Abbildung 4). Dies unterscheidet sich von der Situation in einem ähnlichen $\{(\text{Ni}^{II})_2(\mu\text{-OH})_2\}$ -Komplex mit zwei annähernd planar vierfach koordinierten Nickel(II)-Zentren.^[10d]

Die unterschiedliche Koordination von Ni1 und Ni1' und ihre bemerkenswert unterschiedlichen Ni-O-Abstände von 186.1(2) bis 196.3(2) pm haben vermutlich sterische Gründe. Tatsächlich führt eine Verringerung des sterischen Anspruchs durch kleinere Arylsubstituenten an den Stickstoffatomen zu einem $\{(\text{Ni}^{II})_2(\mu\text{-OH})_2\}$ -Derivat, in dem beide Nickel(II)-Zentren beinahe planar koordiniert sind und einheitliche Ni-O- und Ni-N-Bindungslängen aufweisen.^[10d] Die Koexistenz eines planaren und eines tetraedrischen Nickel-Zentrums macht **3** zu einem außergewöhnlichen Beispiel für einen homovalenten Komplex mit einem paramagnetischen Grundzustand, der nicht durch ferromagnetische Kopplung hervorgerufen wird. Das effektive magnetische Moment zeigt ein breites Hochtemperaturplateau bei ca. $\mu_{\text{eff}} = 3 \mu\text{B}$, was auf einen Spin-Triplettzustand schließen lässt. Die Temperatur-

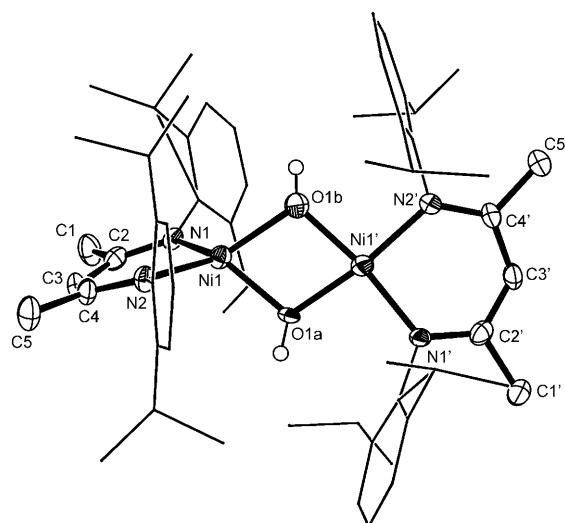


Abbildung 4. Molekülstruktur von **3**. Die thermischen Ellipsoide (C1–C5, C1'–C5', N1, N2, N1', N2', Ni1, Ni1', O1a und O1b) repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome (ausgenommen die an O1a und O1b) sind nicht abgebildet. Die Kennzeichnung der Atome mit Apostroph (') bedeutet, dass sich diese Atome auf äquivalenten Positionen befinden ($-x+1, y, -z+\frac{1}{2}$). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ni1–O1a 186.1(7), Ni1–O1b 186.5(7), Ni1'–O1a 190.8(7), Ni1'–O1b 196.3(7), Ni1–N2 192.0(4), Ni1–N1 193.1(4); N2–Ni1–N1 94.0(2), N1–Ni1–O1a 94.0(2), O1a–Ni1–O1b 77.3(3), O1a–Ni1'–O1b 73.9(3), O1a–Ni1'–N2' 112.2(2).

abhängigkeit von $\mu_{\text{eff}}(T)$ konnte mit einem einzelnen Spin von $S = 1$, einem mittleren g -Wert $g_{\text{av}} = 2.18$ sowie einem großen axialen Nullfeldaufspaltungsparameter $D = 66(2) \text{ cm}^{-1}$ simuliert werden. Vergleichbare Werte wurden auch für andere, *einkernige* tetraedrische Nickel(II)-Komplexe, z. B. mit Thiolat-Schiff-Base-Liganden, beobachtet ($g = 2.09$, $D = 34–53 \text{ cm}^{-1}$).^[15] Der Magnetismus von **3** wird somit komplett von den Eigenschaften der tetraedrischen Hälften bestimmt, wohingegen die planare Hälften, wie zu erwarten, diamagnetisch ist; dies wurde auch durch DFT-Rechnungen bestätigt.^[11] Wir schlagen vor, dass **3** das Produkt einer kurzlebigen Nickel-Oxo-Spezies **4** ($[\text{LNiO}]$) ist, die offenbar ein Wasserstoffatom abstrahieren und anschließend dimerisieren kann. In Übereinstimmung damit kann **3** auch als einziges isolierbares Produkt aus der Reaktion von **2** mit N_2O erhalten werden. Auch die Monooxygenierung von **2** durch **1** bei der Reaktion von **2** mit **1** im molaren Verhältnis von 1:1 führt zu **3**.^[11]

DFT-Rechnungen ergeben für die vorgeschlagene reaktive Zwischenstufe **4** eine kurze Ni-O-Bindung von 164 pm mit hoher Spindichte auf dem terminalen Oxo-Liganden. Beide Merkmale ähneln denen anderer Metall-Oxo-Spezies, wie der $\{\text{Fe}^{IV}=\text{O}\}$ -Einheit in Häm- und Nicht-Häm-Eisenkomplexen.^[16] Die Spindichte auf dem Sauerstoffatom kann als Resultat eines hohen Beitrags der Nickel(II)-Oxyl-Konfiguration zum elektronischen Grundzustand interpretiert werden. Die Rechnungen zeigen ebenfalls fast identische Energien für die beiden alternativen Spingrundzustände des Intermediats **4**, $S = \frac{1}{2}$ und $S = \frac{3}{2}$. In beiden Fällen wird eine hohe Spindichte auf dem Sauerstoff beobachtet.^[11] Ein direkter Vorgänger von **4** ist das isolierbare Nickel(III)-Imid-Analogon $[\text{LNi=NR}]$ ($\text{R} = \text{Adamantyl}$). Dieser Komplex hat

Radikalcharakter auf dem Imino-N-Atom, das mit H-Atom-donoren rasch das entsprechende Nickel(II)-Amid bildet.^[17]

Wir haben hier über die einfache Synthese und strukturelle Charakterisierung eines „echten“, paramagnetischen $\{\text{NiO}_2\}$ -Komplexes **1** mit planar vierfach koordiniertem Nickel(II)-Zentrum berichtet. **1** ist der erste Komplex dieser Art, der bei Raumtemperatur stabil ist und in dem das ungepaarte Elektron überwiegend auf dem side-on koordinierten O_2 -Liganden lokalisiert ist. Die $\{\text{NiO}_2\}$ -Einheit in **1** ist ein neues, vielversprechendes, mildes Oxidationsmittel, das zugleich einen Zugang zu dem ungewöhnlichen, homovalenten $\{(\text{Ni}^{II})_2(\mu\text{-OH})_2\}$ -Komplex **3** mit planaren und tetraedrischen Nickel(II)-Zentren eröffnet. Als Intermediat dieser Reaktion schlagen wir die Nickel-Oxo-Spezies $\{\text{LNiO}\}$ (**4**) vor, die einen Ausgangspunkt für die Entwicklung von Reaktionssystemen zur aufeinander folgenden Oxygenierung und C-H-Aktivierung durch das gleiche Reagens bieten könnte. Untersuchungen zum Nachweis von **4** und zum Einsatz von **1** für die Ermittlung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in Oxygenierungen und C-H-Aktivierungen sind im Gange.

Eingegangen am 13. Mai 2008

Online veröffentlicht am 31. Juli 2008

Stichwörter: β -Diketiminate · Magnetische Eigenschaften · Nickel · Peroxo-Liganden · Sauerstoff

- [1] a) S. Miller-Ferguson, G. T. Babcock, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2889; b) E. Kim, M. E. Helton, I. M. Wasser, K. D. Karlin, S. Lu, H.-W. Huang, P. Moenne-Loccoz, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, M. Honecker, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 3623; c) A. Decker, E. I. Solomon, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2005**, *9*, 152.
- [2] a) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175; b) A. E. Martell, D. T. Sawyer, *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*, Plenum, New York, **1988**, S. 1–341; c) T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329; d) Sonderband von *Chem. Rev.* zu Metall-Sauerstoff-Komplexen: *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 567; e) K. H. Theopold, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *22*, 17; f) J. Piera, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3558.
- [3] a) L. Que, Y. Dong, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 190; b) W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 227; c) L. Que, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3933; d) A. M. Valentine, S. L. Lippard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3925; e) C. Biancini, R. W. Zoellner, *Adv. Inorg. Chem.* **1996**, *44*, 263; f) E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Sukulan, Y.-S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235; g) X. Dai, P. Kapoor, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4798.
- [4] a) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176; Übersichtsartikel: b) A. Heumann, K. L. Jens, M. Réglier, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 483; c) S. S. Stahl, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3400, zit. Lit.; siehe auch Lit. [2e].
- [5] a) D. Chen, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9411; b) C. C. Cheng, J. Gulia, S. E. Rokita, C. J. Burrows, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *113*, 379.
- [6] a) S. Hikichi, M. Yoshizawa, Y. Sasakura, M. Akita, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10567; b) K. Shire, S. Ogo, S. Fujinami, H. Hayashi, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 254; c) J. Cho, H. Furutachi, S. Fujinami, M. A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3300; d) E. J. Brown, E. A.-K. Duhme-Klair, M. I. Elliott, J. E. Thomas-Oates, P. L. Timmins, P. H. Walton, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1392.
- [7] a) S. Takahashi, K. Sonogashira, N. Hagiwara, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *87*, 610; b) G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 62; c) S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6994.
- [8] a) K. Fujita, R. Schenker, W. Gu, T. C. Brunold, S. P. Cramer, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3324; b) M. T. Kieber-Emmons, C. G. Riordan, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 618.
- [9] M. T. Kieber-Emmons, J. Annaraj, M.-S. Seo, K. M. VanHeuvelen, T. Tosh, T. Kitagawa, T. C. Brunold, W. Nam, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14230; siehe auch Lit. [8b].
- [10] a) G. Bai, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, *24*, 5901; b) A. Panda, M. Stender, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. Klaivins, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3909; c) P. L. Holland, T. R. Cundari, L. L. Perez, N. A. Eckert, R. J. Lachicotte, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14416; d) Y. Li, L. Jiang, L. Wang, H. Gao, F. Zhu, Q. Wu, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 181.
- [11] Details zu den Experimenten, Rechnungen und Röntgenstrukturanalysen von **1** und **3** sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt.
- [12] N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5496; siehe auch Lit. [6a].
- [13] C. J. Cramer, W. B. Tolman, K. H. Theopold, A. L. Rheingold, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 3635.
- [14] B. Ramdhanie, J. Telser, A. Caneschi, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2515.
- [15] H. Frydendahl, H. Toftlund, J. Becher, J. C. Dutton, K. S. Murray, L. F. Taylor, O. P. Anderson, E. R. T. Tiekkink, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4467.
- [16] a) J. C. Schoneboom, H. Lin, N. Reuter, W. Thiel, S. Cohen, F. Ogliaro, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8142; b) S. Sinnecker, N. Svensen, E. W. Barr, S. Ye, J. M. Bollinger, Jr., F. Neese, C. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6168.
- [17] E. Kogut, H. L. Wienko, L. Zhang, D. E. Cordeau, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11248.