

Reduktion von Ferrocenylborol**

Holger Braunschweig,* Frank Breher,* Ching-Wen Chiu, Daniela Gamon, Dominik Nied und Krzysztof Radacki

Auf dem Gebiet der funktionalisierten Metallocene haben borylierte Ferrocenderivate große Aufmerksamkeit auf sich gezogen, insbesondere wegen ihrer möglichen Anwendung als Elektronenschwämme,^[1] chemische Anionsensoren^[2] und redoxaktive Makromoleküle.^[3] So wurde beispielsweise gezeigt, dass die elektrochemische Stimulation des Fe^{II}/Fe^{III}-Redoxpaars mit ausgeprägten Veränderungen der Molekülstruktur^[4] und der Rezeptoreigenschaften des Systems bezüglich bestimmter Anionen einhergehen kann.^[5] Ein besonderes Strukturmerkmal borylierter Ferrocene ist die signifikante Abwinklung der Borylgruppe in Richtung des Eisenzentrums. Sowohl experimentelle als auch theoretische Studien lassen hierbei auf eine direkte „through-space“-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der besetzten 3d-Orbitale am Eisenzentrum mit dem leeren 2p-Orbital am Borzentrum schließen.^[4a,6] Dieser Neigungswinkel, oder auch „dip“-Winkel, kann durch Einführung von π -Donorsubstituenten am Boratom, Koordination von Lewis-Basen, Erhöhung der Zahl der Borylfunktionen am Cyclopentadienyl(Cp)-Ring oder durch Oxidation der Ferroceneinheit zum Ferroceniumkation entscheidend verkleinert werden.^[4a,6] Dagegen wurde den Strukturveränderungen, die auf die Reduktion der Borylgruppe zurückzuführen sind, bislang kaum Aufmerksamkeit geschenkt.^[7]

Im Rahmen gefinanzierter Studien zur chemischen Reduktion von Organoboranen konnte andererseits eine Reihe hochinteressanter Bor-zentrierter Radikale nachgewiesen und isoliert werden, wobei das Reduktionspotential des Borzentrums durch Einführung fluorierter Arylgruppen,^[8] einer zweiten Boryleinheit^[9] oder kationischer Funktionen^[10] sowie durch Einbindung des Boratoms in ein antiaromati-

sches Ringsystem gezielt beeinflusst werden konnte.^[11] Zwei unserer Forschungsschwerpunkte sind seit längerem die antiaromatischen Borheterocyclen und die Metallocene. In diesem Zusammenhang berichten wir nun über die chemische Reduktion von 1-Ferrocenylborol sowie die Isolierung der entsprechenden reduzierten Spezies.

Das hervorstechendste Strukturmerkmal von 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**1**) ist der relativ große „dip“-Winkel von 29.4°,^[12] der eindrucksvoll die Stärke der Fe-B-Wechselwirkung, bedingt durch die antiaromatische Natur der Boroleinheit,^[13] veranschaulicht. Das gleichzeitige Vorliegen eines redoxaktiven Ferrocenfragments und einer Boroleinheit regte uns dazu an, detaillierte elektrochemische Studien durchzuführen. Das Redoxverhalten von **1** in Lösung wurde durch Cyclovoltammetrie in Dichlormethan und THF untersucht (Referenzpotential: Fc/Fc⁺-Paar). Das Cyclovoltammogramm von **1** in CH₂Cl₂ zeigt einen irreversiblen Oxidationsprozess bei $E_{pa} = 0.5$ V an (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Somit ist das Oxidationsverhalten von **1** grundlegend anders als das von 9-Ferrocenylborafluoren, für das ein reversibler Fe^{II}/Fe^{III}-Redoxprozess bei 0.01 V (gegen Fc/Fc⁺) gefunden wird.^[4b] Die Oxidation von **1** ist demnach deutlich anodisch verschoben, was eine stärkere Fe-B-Wechselwirkung in **1** vermuten lässt. Des Weiteren ist der Oxidationsprozess signifikant stärker anodisch verschoben als für das Ferrocenylbordikation ($E^0_{1/2} = 0.24$ V), in dem der Einfluss auf das Fe^{II}/Fe^{III}-Redoxpaar ausschließlich auf induktive Effekte zurückzuführen ist.^[14] Den Untersuchungen an 9-Ferrocenylborafluoren zufolge ist die Einelektronenoxidation mit der Bildung des entsprechenden Ferroceniumkations und einer Verkleinerung des „dip“-Winkels von 25.5° auf 6.3° verbunden.^[4b] Der hierbei verwendete experimentelle Ansatz ist jedoch nicht auf die Synthese eines analogen Ferrocenumborols übertragbar, da der Übergang von einem neutralen Borol zu einem kationischen Derivat mit einer weiteren deutlichen Verstärkung des Elektronenmangels und der Lewis-Acidität des Borzentrums einhergeht, wodurch ein unerwünschtes Koordinationsverhalten und/oder eine Zersetzung der resultierenden, kationischen Spezies bedingt werden.^[15]

Als besonders aufschlussreich hat sich die Beobachtung zweier klar getrennter Reduktionsbanden für **1** in THF-Lösung erwiesen. Wie in Abbildung 1 veranschaulicht, wird für **1** bei $E^0_{1/2} = -1.96$ V ein quasireversibler Reduktionsprozess detektiert, was die Bildung des stabilen Borolradikalions [**1**]⁻ vermuten lässt. Während die Boroldianionen bereits im Detail untersucht wurden,^[16] wurde das paramagnetische 5π-Elektronen-Radikal anion von Borol bislang noch nicht beschrieben. Lediglich ein Beispiel des Borafluorens ist bekannt, dessen Grundkörper allerdings ein anelliertes Mole-

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. C.-W. Chiu, D. Gamon, Dr. K. Radacki
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
Homepage: <http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/Braunschweig/index.html>

Prof. Dr. F. Breher, D. Nied
Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-7021
E-Mail: breher@kit.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Graduiertenkolleg GRK1221 unterstützt.
C.-W. Chiu dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein
Forschungsstipendium.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201003611> zu finden.

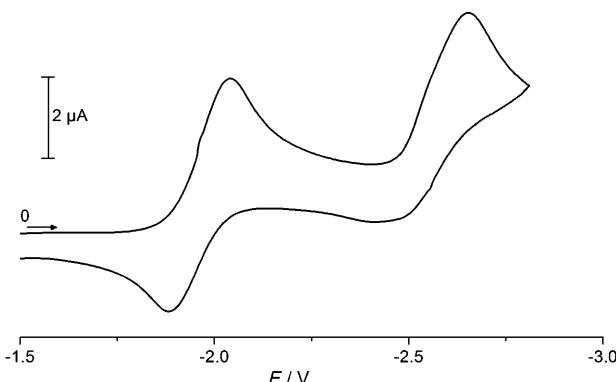
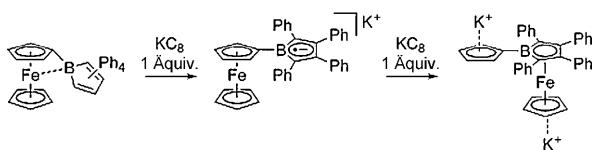


Abbildung 1. Cyclovoltammogramm von **1** bei Raumtemperatur in THF. Vorschubgeschwindigkeit 100 mVs^{-1} , Pt/[nBu₄N][PF₆]/Ag, Potential gegen Fc/Fc⁺ als internen Standard. Beide Redoxprozesse zeigen das gleiche Verhalten bei einem zweiten CV-Zyklus; nur ein Zyklus ist dargestellt. Zusätzlich konnte ein Oxidationsprozess geringer Intensität bei ca. -1.3 V im Potentialrücklauf beobachtet werden, möglicherweise als Resultat der Bildung von Zersetzungspunkten.

külrückgrat enthält.^[11,17] Die erste Reduktion von **1** erfolgt hierbei deutlich stärker anodisch verschoben als bei Triarylboranen, die üblicherweise reversible Reduktionsprozesse bei ca. $E_{1/2}^0 = -2.7 \text{ V}$ aufweisen.^[8] Dieser Befund ist in Einklang mit dem stärkeren Elektronenmangel am Boratom in **1**, bedingt durch die 4π -Elektronen-Antiaromatisität. Das Reduktionspotential ist zudem signifikant positiver als jenes von 9-(2,4,6-Tris-*tert*-butylphenyl)borafluoren ($E_{1/2}^0 = -2.2 \text{ V}$ gegen Fc/Fc⁺), was die Unterschiede im Ausmaß der Antiaromatisität zwischen nichtanellierten und anellierten Borolen verdeutlicht.^[11] Dem zweiten Reduktionsprozess bei -2.56 V (Abbildung 1) liegt eine deutlich andere Elektronentransferkinetik zugrunde. Folglich scheint die Reduktion $[\mathbf{1}]^- + e^- \rightarrow [\mathbf{1}]^{2-}$ mit tiefgreifenden Strukturveränderungen einherzugehen (Schema 1).^[18]

Zum besseren Verständnis der elektronischen Eigenchaften von $[\mathbf{1}]^-$ sowie der Strukturveränderungen bei dessen Transformation in das Dianion $[\mathbf{1}]^{2-}$ wurden weitere



Schema 1. Ein- und Zweielektronenreduktion von **1**.

experimentelle und EPR-spektroskopische Studien durchgeführt. Zwar gelangen weder die Isolierung noch die strukturelle Charakterisierung von $[\mathbf{1}]^-$, allerdings konnten einige spektroskopische Daten der Verbindung erhalten werden. Die Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent KC₈ in THF geht mit einem augenblicklichen Farbwechsel der Reaktionslösung von Hellorange ($\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$) nach Tiefviolettfarben ($\lambda_{\max} = 541 \text{ nm}$) einher (siehe Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen). Zudem gelang es, $[\mathbf{1}]^-$ *in situ* durch Reduktion von **1** bei 200 K in THF in einem teilweise mit einem Kalium-

umspiegel überzogenen EPR-Rohr herzustellen und sein EPR-Signal zu detektieren. Das im EPR-Spektrum von $[\mathbf{1}]^-$ detektierte Vierliniensignal ($g_{\text{iso}} = 2.0037$) ist in Einklang mit einer Kopplung eines ungepaarten Elektrons mit einem ¹¹B-Kern ($I = \frac{3}{2}$; Abbildung 2). Diese Hypothese wird durch die Simulation des EPR-Signals bestätigt, und die Hyperfein-

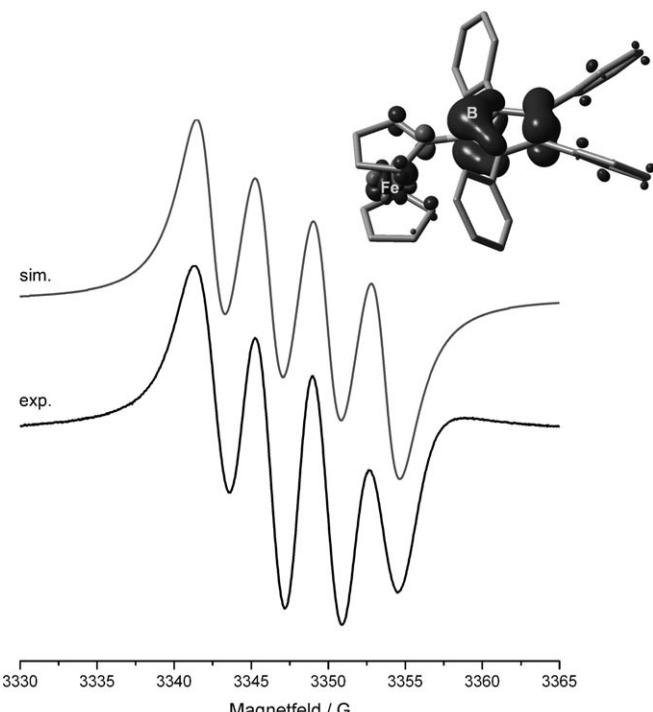


Abbildung 2. Experimentelles (exp.) EPR-Spektrum von $[\mathbf{1}]^-$ in THF bei 200 K und simuliertes (sim.) EPR-Spektrum von $[\mathbf{1}]^-$. Einschub: Berechnete SpindichteVerteilung (Isowert = 0.004) der optimierten Struktur von $[\mathbf{1}]^-$.

Kopplungskonstante wurde zu $A(^{11}\text{B}) = 3.73 \text{ G}$ bestimmt. Dieser Wert liegt somit in einem Bereich, wie er für 9-Aryl-borafluorenradikalionen gefunden wurden (3.1–4.5 G),^[11] ist aber deutlich kleiner als für Triarylboranradikalionen wie $[\text{Ph}_3\text{B}]^-$ (7.84 G) oder $[\text{Mes}_3\text{B}]^-$ (10.32 G),^[19] was vermutlich auf eine stärker ausgeprägte Delokalisierung innerhalb des C₄B-Rings zurückzuführen ist. Der relativ kleine Wert für $A(^{11}\text{B})$ in $[\mathbf{1}]^-$ lässt darauf schließen, dass die Elektronendichte mit einem 2p-Orbital des Boratoms assoziiert ist und zudem eine planare Geometrie wahrscheinlicher ist als eine pyramidal.^[20] Diese Hypothese wäre mit dem Fehlen jeglicher Fe-B-Wechselwirkung nach Reduktion von **1** zu $[\mathbf{1}]^-$ vereinbar.

Weitere Belege für diese Vermutung konnten mithilfe von dichtefunktionaltheoretischen (DFT)-Rechnungen an $[\mathbf{1}]^-$ auf dem B3LYP- (6-31g* für C, B und H; Stuttgart ECP für Fe) und BP86/def2-TZVP-Niveau erhalten werden (siehe Hintergrundinformationen). Wie aus den Strukturparametern der optimierten Struktur von $[\mathbf{1}]^-$ hervorgeht, nimmt der „dip“-Winkel der Boroleinheit nahezu den Wert null an. Der Fe-B-Abstand (DFT-Rechnung: 3.334 Å) ist gegenüber jenem in **1** (Röntgenkristallographie: 2.664 Å) deutlich ver-

größert, und das Boratom befindet sich in $[1]^{2-}$ in einer trigonal-planaren Umgebung. Die Berechnung der Spindichte in $[1]^{2-}$ lässt auf eine Lokalisierung des ungepaarten Elektrons vornehmlich innerhalb des C_4B -Rings schließen (Abbildung 2). Die Mulliken-Spindichten am Borzentrum und am Butadienrückgrat wurden in Übereinstimmung mit den EPR-spektroskopischen Daten zu 0.39 bzw. 0.45 bestimmt. Des Weiteren zeigten die Rechnungen, dass die Struktur von $[1]^{2-}$ mit einem freien, nichtkoordinierten C_4B -Ring, d.h. $[CpFe(\eta^5-C_5H_4-BC_4Ph_4)]^{2-}$, um 41.6 kJ mol⁻¹ energetisch gegenüber der isomeren Form $[CpFe(\eta^5-Ph_4C_4B-C_5H_4)]^{2-}$ mit einem η^5 -koordinierten C_4B -Ring begünstigt ist (siehe die Hintergrundinformationen). Die genaue Analyse der Spindichteverteilung in diesem hypothetischen Molekül ergab zudem, dass das ungepaarte Elektron hauptsächlich an den Kohlenstoffatomen der nicht am Eisenion gebundenen C_5H_4 -Einheit ohne jegliche Beiträge des Borzentrums lokalisiert ist. Diese Befunde decken sich demnach mit denjenigen der elektrochemischen und EPR-spektroskopischen Studien.

In weiterführenden Experimenten gelang es uns, die zweifach reduzierte Spezies $[1]^{2-}$ herzustellen und zu isolieren. Eine chemische Reduktion von **1** mit einem Überschuss an KC_8 in THF lieferte $[1]^{2-}$ in 61 % Ausbeute. Das ^{11}B -NMR-Signal von $[1]^{2-}$ ($\delta = 11.7$ ppm) ist gegenüber jenem von $[Ph_4C_4BPh]^{2-}$ ($\delta = 26$ ppm)^[16a] signifikant zu höherem Feld verschoben und liegt in einem für η^5 -koordinierte Borol-Metall-Komplexe (vgl. $[CpFe(C_4H_4BPh)]$: $\delta = 13.8$ ppm) charakteristischem Bereich.^[21]

Die Bestimmung der Molekülstruktur von $[1]^{2-}$ im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse an roten Einkristallen offenbart eine ungewöhnliche, reduktionsbedingte Wanderung eines $[CpFe]$ -Fragments von einem C_5H_4 -Ring zum Borolring (Abbildung 3).^[25] $[1][K(\text{thf})_2]_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/c$ in Form eines Kalium-verbrückten Dimers. Innerhalb der dimeren Einheit werden die beiden Moleküle durch Kation- π -Wechselwirkungen zwischen den Kaliumatomen und jeweils einem Borol-gebunde-

nen Cp-Ring der einen Einheit und einem Fe-gebundenen Cp-Ring der zweiten Einheit verknüpft. Die Boroleinheit ist in beiden Molekülen durch eine η^5 -Koordination an das Eisenzentrum gebunden, wobei der Abstand zwischen dem Centroid des Borolrings und dem Eisenatom (1.663 Å) nur geringfügig größer ist als der zwischen Cp und Fe (1.645 Å).

Die oben beschriebene Verknüpfung der Boroleinheiten durch Kation- π -Wechselwirkungen resultiert zudem in der Bildung einer zweidimensionalen Kettenstruktur im Kristall, in der die verschiedenen Ferrocenylborole durch π -Metall- π -Metall-Wechselwirkungen verknüpft vorliegen.^[22] Obwohl redoxinduzierte Änderungen in der Haptizität von Übergangsmetallkomplexen mit polyaromatischen Ringsystemen sowie Isomerisierungen in verwandten Cyclooctatetraen-(COT)-Komplexen detailliert untersucht wurden,^[18a,23] sind Beispiele für die intramolekulare Wanderung eines Metallfragments zwischen zwei Ringsystemen bisher verhältnismäßig rar.^[24] Möglicherweise bedingt der relative Elektronenreichtum der $[C_4Ph_4BR]^{2-}$ -Einheit eine bessere π -Donorfähigkeit als bei Cp^- , woraus letztlich eine stärkere Bindung zum Eisenzentrum resultiert. Demnach führt die Zweielektronenreduktion von **1** anfangs vermutlich zur Bildung einer $[CpFe(\eta^5-C_5H_4-BC_4Ph_4)]^{2-}$ -Spezies, die anschließend einer intramolekularen Wanderung des $[CpFe]$ -Fragments unter Bildung von $[CpFe(\eta^5-Ph_4C_4B-C_5H_4)]^{2-}$ ($[1]^{2-}$) unterliegt. Bei der stöchiometrischen Umsetzung von Ferrocen mit $[C_4Ph_4BPh]K_2$ in THF konnte kein analoger intermolekularer Ligandenaustrauschprozess beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass die Boroleinheit bereits vor der Reduktion in das System eingebunden sein muss.

Die chemische Reduktion des Ferrocenylborols **1** liefert in zwei Einelektronenprozessen zuerst das Borolradikal anion $[1]^{2-}$ und letztlich das entsprechende η^5 -Borol-Fe-Cp-Dianion ($[1]^{2-}$). Die Befunde von EPR-spektroskopischen Experimenten in Kombination mit Spindichteberechnungen lassen eine Delokalisierung der 5 π -Elektronen innerhalb C_4B -Rings von $[1]^{2-}$ vermuten. Während die Einelektronenreduktion von **1** zur Bildung eines persistenten Radikal anions führt, resultiert die Zweielektronenreduktion in einer intramolekularen Wanderung des $[CpFe]$ -Fragments. Weiterführende Untersuchungen an verwandten Systemen sind derzeit Gegenstand unserer Forschungen.

Eingegangen am 14. Juni 2010,
veränderte Fassung am 3. August 2010
Online veröffentlicht am 12. Oktober 2010

Stichwörter: Borole · Metallocene · Migration · Radikal anionen · Reduktionen

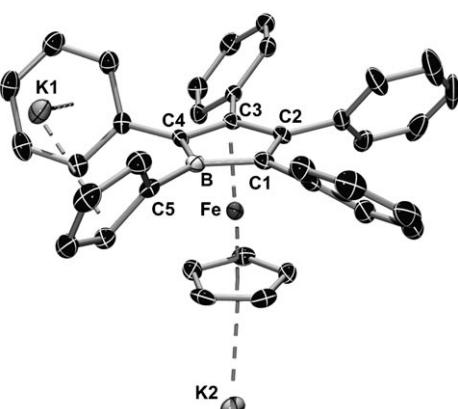


Abbildung 3. Molekülstruktur von $[1][K(\text{thf})_2]_2$ im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit). H-Atome und Solvensmoleküle sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: B–C1 1.537(4), B–C4 1.553(4), C1–C2 1.455(3), C2–C3 1.440(3), C3–C4 1.448(3), B–C5 1.581(4), Fe–B 2.200(3), Fe–C1 2.111(2), Fe–C2 2.030(2), Fe–C3 2.031(2), Fe–C4 2.067(2); C1–B–C4 102.1(2), C1–B–C5 130.5(2), C4–B–C5 127.4(2).

- [1] a) F. Fabrizi de Biani, T. Gmeinwieser, E. Herdtweck, F. Jäkle, F. Laschi, M. Wagner, P. Zanotto, *Organometallics* **1997**, *16*, 4776–4787; b) L. Ding, K. Ma, F. Fabrizi de Biani, M. Bolte, P. Zanotto, M. Wagner, *Organometallics* **2001**, *20*, 1041–1043; c) K. Ma, F. Fabrizi de Biani, M. Bolte, P. Zanotto, M. Wagner, *Organometallics* **2002**, *21*, 3979–3989.

- [2] a) C. Bresner, S. Aldridge, I. A. Fallis, C. Jones, L.-L. Ooi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3672–3675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3606–3609; b) C. Bresner, J. K. Day, N. D. Coombs,

- I. A. Fallis, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2006**, 3660–3667; c) A. E. J. Broomsgrove, D. A. Addy, A. Di Paolo, I. R. Morgan, C. Bresner, V. Chislett, I. A. Fallis, A. L. Thompson, D. Vidovic, S. Aldridge, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 157–173.
- [3] a) M. Grosche, E. Herdtweck, F. Peters, M. Wagner, *Organometallics* **1999**, *18*, 4669–4672; b) R. E. Dinnebier, M. Wagner, F. Peters, K. Shankland, W. I. F. David, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1400–1405; c) R. E. Dinnebier, L. Ding, K. Ma, M. A. Neumann, N. Tanipat, F. J. J. Leusen, P. W. Stephens, M. Wagner, *Organometallics* **2001**, *20*, 5642–5647; d) K. Parab, F. Jäkle, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4002–4007; e) J. B. Heilmann, M. Bolte, H.-W. Lerner, T. Kretz, F. Jaekle, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundaraman, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 934–939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 920–925; f) M. Scheibitz, H. Li, J. Schnorr, A. Sanchez Perucha, M. Bolte, H.-W. Lerner, F. Jaekle, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16319–16329.
- [4] a) M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584–603; b) L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6215–6221.
- [5] C. Dusemund, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 333–334.
- [6] a) A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188–1194; b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, *23*, 5545–5549.
- [7] K. Venkatasubbaiah, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5564–5569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5428–5433.
- [8] S. A. Cummings, M. Iimura, C. J. Harlan, R. J. Kwaan, I. V. Trieu, J. R. Norton, B. M. Bridgewater, F. Jäkle, A. Sundaraman, M. Tilset, *Organometallics* **2006**, *25*, 1565–1568.
- [9] a) W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 611–612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 615–616; b) A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1863–1868; c) J. Fiedler, S. Zalis, A. Klein, F. Hornung, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3039–3043; d) J. D. Hoefelmeyer, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9054–9055; e) J. D. Hoefelmeyer, S. Solé, F. P. Gabbaï, *Dalton Trans.* **2004**, 1254–1258; f) H. Wang, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2005**, *24*, 2898–2902.
- [10] a) C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1753–1755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1723–1725; b) C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Dalton Trans.* **2008**, 814–817; c) C.-W. Chiu, Y. Kim, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 60–61.
- [11] A. Wakamiya, K. Mishima, K. Ekawa, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2008**, 579–581.
- [12] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1977–1980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954.
- [13] J. Köhler, S. Lindenmeier, I. Fischer, H. Braunschweig, T. Kupfer, D. Gamon, C.-W. Chiu, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 636.
- [14] H. Braunschweig, M. Kaupp, C. Lambert, D. Nowak, K. Radacki, S. Schinzel, K. Uttinger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7456–7458.
- [15] B. E. Carpenter, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 857–867.
- [16] a) G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259; b) C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496–3501.
- [17] P. A. Chase, P. E. Romero, W. E. Piers, M. Parvez, B. O. Patrick, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 2098–2105.
- [18] a) W. E. Geiger, *Organometallics* **2007**, *26*, 5738–5765; b) D. H. Evans, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2113–2144.
- [19] a) J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6825–6830; b) C. Elschenbroich, P. Kühlkamp, A. Behrendt, K. Harms, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 859–869.
- [20] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–809.
- [21] G. E. Herberich, B. Hessner, D. P. J. Koeffer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 243–257.
- [22] a) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990; b) H. A. Ilkhechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J. M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656–10666; c) J. J. Morris, B. C. Noll, G. W. Honeyman, C. T. O'Hara, A. R. Kennedy, R. Alaln, R. E. Mulvey, K. W. Henderson, W. Kenneth, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4418–4432.
- [23] a) W. E. Geiger, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 351–357; b) M. E. Stoll, P. Belanzoni, M. J. Calhorda, M. G. B. Drew, V. Félix, W. E. Geiger, C. A. Gamelas, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, L. F. Veiros, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10595–10606; c) J. A. Reingold, K. L. Virkaitis, G. B. Carpenter, S. Sun, D. A. Swiegart, P. T. Czech, K. R. Overly, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11146–11158; d) A. Garg, D. M. Nemer, H. Choi, J. B. Sheridan, W. E. Geiger, *Organometallics* **2006**, *25*, 275–282; e) E. O. Fischer, C. Elschenbroich, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 162–172; f) R. D. Rieke, J. S. Arney, W. E. Rich, B. R. Willford Jr., B. S. Poliner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5951–5953; g) D. R. Tyler, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 325–331; h) M. J. Shaw, J. Hyde, C. With, W. E. Geiger, *Organometallics* **2004**, *23*, 2205–2208.
- [24] a) A. Ceccon, A. Gambaro, F. Gottardi, S. Santi, A. Venzo, V. Lucchini, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 67–80; b) K. Chaffee, P. Huo, J. B. Sheridan, A. Barbieri, A. Aistars, R. A. Lalancette, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1900–1907; c) J. Dubarle Offner, R. Fröhlich, O. Kataeva, F. Rose-Munch, E. Rose, K. H. Dötz, *Organometallics* **2009**, *28*, 3004–3011.
- [25] CCDC-780514 ($[\mathbf{1}][\mathbf{K}(\text{thf})_2]$) enthält 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.