

# Kombination aus Boryl- und dativer Pt-B-Bindung: ein unerwarteter Koordinationsmodus für den Diboran(4)yl-Liganden\*\*

Holger Braunschweig,\* Alexander Damme und Thomas Kupfer

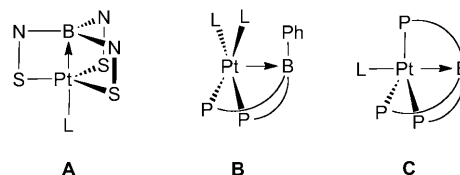
In den letzten 15 Jahren haben Diborane(4) zunehmend an Bedeutung als wertvolle Reagentien in der katalytischen Funktionalisierung ungesättigter organischer Substrate gewonnen.<sup>[1]</sup> Die hier im Allgemeinen beobachtete Reaktivität der Diborane gegenüber der katalytisch aktiven Spezies, üblicherweise niedervalente Metallkomplexe, beruht auf der oxidativen Addition der B-B-Bindung unter Bildung einer *cis*-Bis(boryl)spezies.<sup>[1]</sup> Beispielsweise ist die oxidative Addition von Tetraalkoxydiboranen(4) an Pd<sup>0</sup>- oder Pt<sup>0</sup>-Zentren weit verbreitet, um verschiedene Substrate für Suzuki-Miyaura-Kupplungen zu erhalten. Neben der B-B-Bindungsspaltung bieten halogenierte Diborane(4) prinzipiell die Möglichkeit zur oxidativen Addition einer Bor-Halogen-Bindung unter Bildung von Übergangsmetall-Diboran(4)yl-Komplexen. Der letztere Prozess läuft für eine Reihe verschieden substituierter Halogenborane XBR<sub>2</sub> glatt ab und wurde daher ausgiebig zur Synthese von Borylkomplexen genutzt.<sup>[2]</sup>

Dagegen sind entsprechende Reaktivitätsstudien an halogenierten Diboranen(4) immer noch selten, was im Hinblick auf die große Bedeutung von Diboranen(4) in der organischen Synthese verwundert. Lediglich eine relevante Studie findet sich in der Literatur: 1999 untersuchte die Gruppe von Norman die Reaktivität von B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegenüber [(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. In diesem Fall gab es jedoch keine Hinweise auf eine oxidative Addition der B-Cl-Bindung, und die erhaltenen Produkte *cis*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt{B(NMe<sub>2</sub>)(Cl)}<sub>2</sub>] und *trans*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl){B(NMe<sub>2</sub>)(Cl)}] weisen auf eine selektive Aktivierung der B-B-Bindung hin.<sup>[3]</sup> Ein alternativer Zugang zu Übergangsmetall-Diboran(4)yl-Komplexen wurde von unserer Gruppe entwickelt: Wir zeigten, dass die Diboran(4)yl-Einheit glatt über Salzeliminierungsreaktionen von B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)X<sub>2</sub> (X = Cl,<sup>[4]</sup> Br,<sup>[5]</sup> I<sup>[6]</sup>) mit anionischen Halbsandwich-Carbonyl-Spezies M'[CpM(CO)<sub>n</sub>] (M' = Na, K; M = Mo, W, Fe, Ru) eingeführt werden kann.

Aufgrund unseres anhaltenden Interesses an der Übergangsmetall-Bor-Chemie haben wir vor kurzem die Reaktivität von halogenierten Diboranen(4) gegenüber niedervalenten

Platinkomplexen wieder aufgegriffen und uns der Frage gewidmet, ob eine selektive oxidative Addition einer B-X-Bindung in Gegenwart einer B-B-Bindung gelingt. Im Hinblick auf die Ergebnisse von Norman und Mitarbeitern erschienen uns Diborane(4) mit reaktiveren B-Br-Bindungen für diesen Zweck besser geeignet. Diese Annahme erwies sich als richtig, und nachfolgend gelang es, *trans*-[(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br){B(Mes)B(Mes)(Br)}] (**1**) und *trans*-[(iPr<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Br){B(NMe<sub>2</sub>)B(NMe<sub>2</sub>)(Br)}] (**2**) durch oxidative Addition einer B-Br-Bindung an die jeweiligen Platinvorstufen zu erhalten. **1** weist im festen Zustand bisher unbekannte Bindungsverhältnisse für einen Diboran(4)yl-Liganden auf, nämlich eine zusätzliche dative Pt-B-Bindung zum zweiten Boratom, womit zwei Arten elektronenpräziser Pt-B-Wechselwirkungen in einem Molekül realisiert werden konnten.

Aufgrund des Elektronenmangels von Borzentren haben dative Metall-Bor-Bindungen eine wichtige Rolle bei der Entwicklung des Konzepts der Basizität von Übergangsmetallen gespielt.<sup>[1f,2d,7]</sup> Obwohl solche Wechselwirkungen bereits in den 1960er Jahren postuliert wurden, konnte eine verbrückte dative M-B-Bindung erst 1999 am Beispiel des Rutheniumboratrans [HRu{B(mt)<sub>3</sub>}(PPh<sub>3</sub>)] (mt = 2-Sulfanyl-1-methylimidazol) strukturell belegt werden,<sup>[8]</sup> während entsprechende Beweise für unverbrückte dative M-B-Bindungen immer noch ausstehen. Während der letzten Dekade konnte eine große Zahl verbrückter Spezies mit verschiedenen Metallzentren und Ligandarchitekturen strukturell charakterisiert werden.<sup>[2d,7c-e]</sup> Im Fall von Platin ist die Zahl bekannter Beispiele relativ eingeschränkt, und bis heute wurde nur über wenige Platinboratrans berichtet, in denen das Borzentrum Teil eines starren Tris(methimazolyl)borat- (κ<sup>4</sup>-SSSB, **A**),<sup>[9]</sup> Diphosphanylboran- (κ<sup>3</sup>-PPB, **B**)<sup>[10]</sup> oder Triphosphanylboran-Gerüsts (κ<sup>4</sup>-PPPB, **C**)<sup>[11]</sup> ist. Wie die Pt-B-Bindungs-



gen (2.1–2.5 Å) andeuten, schwankt die Stärke der dativen Pt-B-Bindung in Abhängigkeit des Ligandengerüsts über einen größeren Bereich. Die starre Ligandstruktur bedingt jedoch eine räumliche Nähe zwischen Bor- und Metallzentrum und begünstigt so die dative Wechselwirkung. Dieses Merkmal kann nicht für die dative Pt-B-Bindung in **1** ausschlaggebend sein, weil in diesem Komplex die

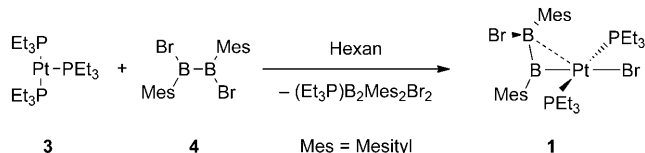
[\*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dipl.-Chem. A. Damme, Dr. T. Kupfer  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de  
Homepage: <http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/>  
Braunschweig/

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102593> zu finden.

Flexibilität des Diboran(4)yl-Liganden zumindest prinzipiell noch erhalten ist.

Wie die Multikern-NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigten, führt die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**3**) mit zwei Äquivalenten  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$  (**4**) zur selektiven Addition einer B-Br-Bindung an das  $\text{Pt}^0$ -Zentrum unter Bildung von *trans*- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Mes})\text{B}(\text{Mes})(\text{Br})\}]$  (**1**; Schema 1).<sup>[12]</sup> Bei der

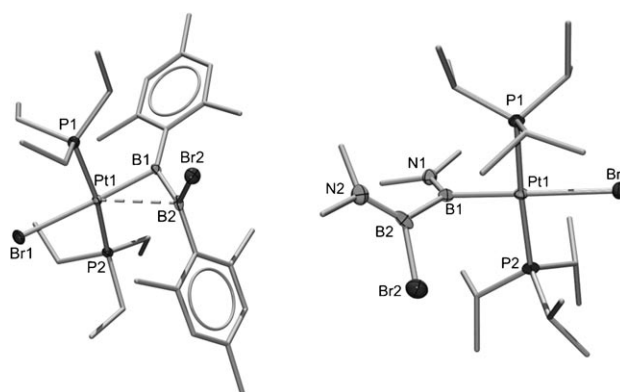


**Schema 1.** Synthese von **1** durch selektive oxidative Addition.

Reaktion wird jedoch ein Äquivalent  $\text{PEt}_3$  freigesetzt, was zur Bildung der reaktiven Spezies  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  führt. Freies  $\text{PEt}_3$  reagiert nachfolgend mit **4** unter Bildung eines Phosphan-Diboran(4)-Addukts, was den Einsatz von zwei Äquivalenten **4** für einen vollständigen Umsatz bedingt. Die oxidative Addition erfolgt spontan, und die Umsetzung zu **1** läuft quantitativ innerhalb von Sekunden ab. Nach Aufarbeitung wurde **1** als rot-orangefarbenes Material in lediglich 17% Ausbeute isoliert. Höhere Ausbeuten wurden durch die schwierige Abtrennung des Phosphan-Diboran(4)-Begleitprodukts durch fraktionierende Kristallisation verhindert.

Die Konstitution von **1** konnte zweifelsfrei durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse belegt werden.<sup>[12]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** in Lösung ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) weist zwei gut aufgelöste Signalsätze für zwei chemisch nicht-äquivalente  $\text{PEt}_3$ -Gruppen auf ( $\delta = 0.75$ , 1.52 ppm und  $\delta = 0.92$ , 2.10 ppm). In ähnlicher Weise zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei deutliche Resonanzen bei  $\delta = 9.29$  und 9.12 ppm für die Methylgruppen der  $\text{PEt}_3$ -Liganden, deren Zuordnung durch 2D-NMR-Experimente belegt werden konnte. Übereinstimmend weist das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **1** das Signalmuster eines ABX-Spinsystems auf. Hier werden zwei Dubletts bei  $\delta = 5.32$  und 8.56 ppm mit Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{P-Pt}} = 2919$  Hz ( $^2J_{\text{P-P}} = 333$  Hz) und 2862 Hz ( $^2J_{\text{P-P}} = 333$  Hz) beobachtet. Wie erwartet werden auch zwei Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **1** bei  $\delta = 56$  und 108 ppm beobachtet, die im Vergleich zu  $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Br}_2$  ( $\delta = 86$  ppm) zu hohem bzw. tiefem Feld verschoben sind.<sup>[13]</sup> Die chemischen Verschiebungen beider Resonanzen sind in völligem Einklang mit der Festkörperstruktur von **1**. Während das Signal bei  $\delta = 108$  ppm auf eine metallgebundene Boryleinheit hindeutet, weist die ausgeprägte Hochfeldverschiebung des zweiten Signals ( $\delta = 56$  ppm) bereits auf eine dative Pt-B-Wechselwirkung sogar in Lösung hin.

Die Besonderheit der Molekülstruktur von **1** im Festkörper (Abbildung 1) liegt im Beweis der dativen Pt-B-Bindung zum zweiten Borzentrum ( $\text{Pt1} \rightarrow \text{B2}$ ), die in einem kleinen  $\text{Pt1-B2}$ -Abstand (2.531(3) Å) und in spitzen Bindungswinkeln  $\text{Pt1-B1-B2}$  (86.05(15)°) und  $\text{B1-Pt1-B2}$  (40.52(10)°) zum Ausdruck kommt. Im Vergleich mit der  $\text{Pt1-B1}$ -Bindung (2.038(3) Å), die im typischen Bereich für Platin-Boryl-



**Abbildung 1.** Molekülstrukturen von **1** (links) und **2** (rechts) im Festkörper (ohne Wasserstoffatome).

Spezies liegt, ist die  $\text{Pt1-B2}$ -Bindung (2.531(3) Å) um 25% aufgeweitet. Dieser Abstand ist vergleichbar mit dem im  $\kappa^3$ -PPB-Platinaboratran  $[\text{PtCl}_2(\text{dpb})]$  ( $\text{dpb} = \text{PhB}[2-(\text{P}(\text{Pr})_2)\text{-C}_6\text{H}_4]_2$ , Typ **B**), wo eine Pt-B-Wechselwirkung belegt wurde.<sup>[11b]</sup> Das Platinatom weist eine verzerrt quadratisch pyramidale Ligandenumgebung mit dem an der dativen Bindung beteiligten Boratom B2 in apikaler Position auf. Während die Atome  $\text{Pt1}$ ,  $\text{Br1}$ ,  $\text{P1}$ ,  $\text{B1}$  und  $\text{P2}$  eine nahezu regulär quadratische basale Ebene bilden ( $\Sigma_{\text{Pt}} = 360.1^\circ$ ), weicht das apikale B2 deutlich von einer idealen Position ( $\text{B1-Pt1-B2}$  40.52(10)°;  $\text{B2-Pt1-Br1}$  138.64(6)°) ab, was auf die Starrheit des Diboran(4)yl-Liganden zurückzuführen ist. Die orthogonale Anordnung des  $\text{PtBB}$ -Dreiecks in Bezug auf die Basis ( $\text{P1-Pt1-B1-B2}$  97.02(13)°;  $\text{P2-Pt1-B1-B2}$  -91.12(13)°) ist ebenfalls erwähnenswert. Die Strukturparameter der Diboran(4)yl-Einheit ändern sich durch die oxidative Addition an das  $\text{Pt}^0$ -Zentrum nur wenig ( $\text{B1-B2}$  1.649(4) Å,  $\text{B2-Br2}$  2.027(3) Å; vergleiche **4**:  $\text{B-B}$  1.65 Å,  $\text{B-Br}$  1.93 Å).<sup>[13]</sup> Der *trans*-Einfluss des Diboran(4)yl-Liganden in **1** kann durch Vergleich der Daten mit denen der verwandten Monoborylspezies *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{Br})(\text{R})\}]$  [ $\text{R} = \text{NMe}_2$  (**5**),  $\text{Mes}$  (**6**),  $t\text{Bu}$  (**7**)] abgeschätzt werden.<sup>[2b]</sup> Die  $\text{Pt1-Br1}$ - (2.6210(4) Å) und  $\text{Pt1-B1}$ -Abstände (2.038(3) Å) in **1**, die denen in **5-7** ( $\text{Pt-Br}$  2.61–2.65 Å;  $\text{Pt-B}$  1.98–2.01 Å) ähneln, legen nahe, dass die Diboran(4)yl-Einheit ebenfalls einen starken *trans*-Einfluss ausübt.

Weitere Belege für das Vorliegen einer dativen Pt-B-Bindung ergeben sich aus DFT-Rechnungen.<sup>[12]</sup> Dabei wurde zusätzlich zu Einzelpunktrechnungen an **1** unter Zuhilfenahme der Strukturkoordinaten (**1<sub>CS</sub>**) eine Geometrieoptimierung ohne Symmetrieeinschränkung (**1<sub>OPT</sub>**) auf B3LYP-Niveau durchgeführt. Um die Stärke der dativen Pt-B-Bindung zu untersuchen, haben wir mit **8** und **9** (Abbildung 2) zwei Modellsysteme untersucht, in denen eine dative Wechselwirkung unterbunden ist. Bei **8** wurde der Mesitylligand an B2 durch eine  $\text{NMe}_2$ -Gruppe ersetzt, was zur Besetzung des freien  $p_z$ -Orbitals an B2 durch eine  $\text{B}=\text{N}-\pi$ -Bindung ohne größere Veränderung der Borumgebung führt. Weiterhin haben wir das Lewis-Säure-Base-Addukt von **1** mit  $\text{HCN}$  (**9**) gewählt, um strukturelle und elektronische Eigenschaften der  $\text{Pt1-B2}$ -Wechselwirkung durch Veränderung der Hybridisierung von B2 von  $\text{sp}^2$  nach  $\text{sp}^3$  zu erfassen, die eine dative

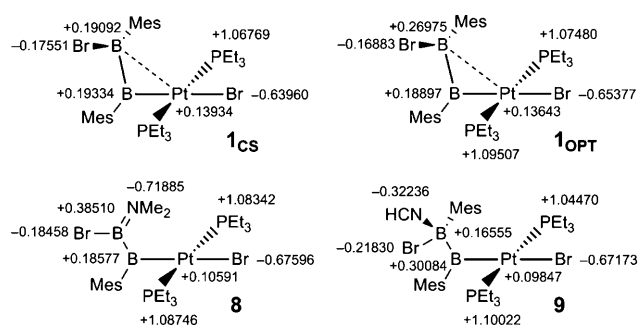


Abbildung 2. Natürliche Ladungen der Komplexe **1<sub>CS</sub>**, **1<sub>OPT</sub>**, **8** und **9**.

Wechselwirkung ausschließen. Die relative Stärke der Pt1-B2-Bindung in **1** wurde nachfolgend durch Vergleich relevanter Wiberg-Bindungsindizes (WBI, Tabelle 1) beurteilt.

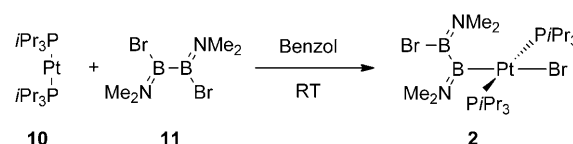
Tabelle 1: Berechnete WBI der Komplexe **1<sub>CS</sub>**, **1<sub>OPT</sub>**, **8** und **9**.

	Pt1-B1	Pt1-B2	B1-B2
<b>1<sub>CS</sub></b>	0.6163	0.2384	1.1457
<b>1<sub>OPT</sub></b>	0.6730	0.1652	1.1082
<b>8</b>	0.7566	0.0404	1.0156
<b>9</b>	0.7830	0.0214	0.9168

Während die WBI der Pt1-B1-Bindungen für alle untersuchten Komplexe ähnlich waren, unterscheiden sich die WBI der Pt1-B2-Bindungen erheblich für die Verbindungen **1<sub>CS</sub>**/**1<sub>OPT</sub>** (0.2384/0.1652) sowie **8/9** (0.0404/0.0214). Diese Ergebnisse weisen eindeutig auf eine merkliche dative Pt1-B2-Bindung in **1<sub>CS</sub>** und **1<sub>OPT</sub>** hin. Wie erwartet ist diese Wechselwirkung im festen Zustand (**1<sub>CS</sub>**) deutlich stärker ausgeprägt als in der Gasphase (**1<sub>OPT</sub>**).

Die Bestimmung der natürlichen Ladungen (Abbildung 2) bestätigt diese Annahmen. Übereinstimmend mit der stärkeren dativen Pt1-B2-Bindung in **1<sub>CS</sub>** im Vergleich zu **1<sub>OPT</sub>** trägt B2 deutlich weniger positive Ladung in **1<sub>CS</sub>** (+0.19092; vergleiche **1<sub>OPT</sub>**: +0.26975), was eine verstärkte Übertragung von Elektronendichte vom Platinzentrum auf das elektronenarme B2 andeutet. Im Fall der Modellverbindungen **8** und **9** zeigt sich das Fehlen einer dativen Pt1-B2-Bindung in einer deutlich verminderten positiven Ladung am Pt (**8** +0.10591, **9** +0.09847; vgl. **1<sub>CS</sub>** +0.13934). Entsprechend sind die Pt-Atome in **8** und **9** nicht in der Lage, Elektronendichte an B2 abzugeben, da dessen  $p_z$ -Orbital nicht wie in **1** unbesetzt, sondern bereits mit Elektronen gefüllt ist.

Um die Ergebnisse der Rechnungen weiter zu stützen, haben wir eine zu **8** ähnliche Diboran(4)yl-Verbindung synthetisiert, die nach theoretischen Vorhersagen keine dative Pt1-B2-Bindung aufweist. Die Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{Pr})_3)_2]$  (**10**) mit einem Äquivalent  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2$  (**11**) lieferte die Zielverbindung  $\text{trans}-[(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Br})\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\text{B}(\text{NMe}_2)(\text{Br})\}]$  (**2**) in 72 % Ausbeute (Schema 2).<sup>[12]</sup> Die Umsetzung verlief glatt bei Raumtemperatur, und die NMR-Spektren der Reaktionslösung belegen eine selektive oxidative Addition einer B-Br-Bindung an das  $\text{Pt}^0$ -Zentrum.



Schema 2. Reaktion von **10** mit  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2$ .

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten von **2** in Lösung sind unauffällig und in voller Übereinstimmung mit der erwarteten Struktur. Schlüssige Hinweise auf das Fehlen einer dativen Pt1-B2-Wechselwirkung liefert die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie. Während die beiden  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen von **1** entweder hoch- (B2) oder tieffeldverschoben (B1) in Bezug auf das eingesetzte Diboran(4) erscheinen, sind beide  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von **2** (B2:  $\delta = 41$  ppm; B1  $\delta = 51$  ppm) um 3 bzw. 13 ppm bezogen auf **11** ( $\delta = 38$  ppm) entschirmt.<sup>[14]</sup> Somit wird eine für die Bildung der dativen Pt1-B2-Bindung in **1** charakteristische Hochfeldverschiebung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz von B2 im Fall von **2** nicht beobachtet, was auf das Fehlen einer solchen Wechselwirkung hindeutet.

Dies wird weiterhin durch die Ergebnisse einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2** belegt.<sup>[12]</sup> Wie in Abbildung 1 gezeigt, weist die Molekülstruktur von **2** im Festkörper ein quadratisch-planar umgebenes Pt-Zentrum ( $\Sigma_{\text{Pt}} = 360.7^\circ$ ) ohne Anzeichen einer dativen Pt1-B2-Bindung auf. Mit 3.298 Å ist der Pt1-B2-Abstand deutlich gegenüber dem in **1** (2.531(3) Å) aufgeweitet, was dative Wechselwirkungen sehr unwahrscheinlich macht. Dies ist ebenfalls am Winkel B2-B1-Pt1 ( $119.4(3)^\circ$ ) erkennbar, der deutlich größer ist als der entsprechende Winkel in **1**. Das PtBB-Dreieck ist jedoch wiederum nahezu senkrecht zur Ebene Pt1, P1, P2, B1 und Br1 (P1-Pt1-B1-B2  $92.7(3)^\circ$ ; P2-Pt1-B1-B2  $-80.5(3)^\circ$ ) angeordnet. Die weiteren auf Pt1 bezogenen Strukturparameter sind unauffällig, und alle Bindungslängen und -winkel liegen in dem für *trans*-Bisphosphan-Platin(II)-Komplexe typischen Bereich.<sup>[2b]</sup> Innerhalb der Diboran(4)yl-Einheit fällt der aufgeweitete B-B-Abstand auf (1.742(8) Å; vergleiche **1**: 1.649(4) Å), der offensichtlich auf die  $\text{NMe}_2$ - $\pi$ -Donorfunktionen am Bor zurückzuführen ist.

Wir haben hier einen neuen Bindungsmodus des Diboran(4)yl-Liganden aufgeklärt, der zwei unterschiedliche elektronenpräzise Pt-B-Wechselwirkungen („Boryl-“ und dativ) aufweist. Dazu wurde im Fall von **4** und **11** die im Allgemeinen beobachtete Reaktivität von Diboranen(4) gegenüber niedervalenten Platinspezies – die Aktivierung der B-B-Bindung – zugunsten einer selektiven oxidativen Addition einer Bor-Halogen-Bindung unterdrückt. Dieser Zugang, der bisher in der Übergangsmetall-Bor-Chemie unbekannt war, lieferte die vollständig charakterisierten Diboran(4)yl-Komplexe **1** und **2**. Die Analyse der Struktur von **1** ergab das Vorliegen einer ungewöhnlichen dativen Pt-B-Wechselwirkung zum zweiten Borzentrum des Diboran(4)yl-Liganden, was bereits durch NMR-Spektroskopie in Lösung angedeutet wurde. Die relative Stärke dieser dativen Bindung wurde mithilfe von DFT-Rechnungen abgeschätzt, die auch das Fehlen einer solchen Wechselwirkung nach Einführung von  $\pi$ -Donorfunktionalitäten am Boratom vorhersagten. Mit der Synthese von **2**, das keine Anzeichen einer dativen Pt-B-

Bindung aufweist, wurden diese Vorhersagen experimentell bestätigt. Eine Ausweitung dieser neuen Reaktivität auf andere  $\text{Pt}^0$ - sowie Diboran(4)-Spezies wird zurzeit intensiv von uns untersucht.

Eingegangen am 14. April 2011

Online veröffentlicht am 16. Juni 2011

**Stichwörter:** Bor · Diboran(4) · Diboran(4)yl-Liganden · Platin

- [1] Siehe z.B.: a) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyauro, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019; b) T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, N. Miyauro, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720; c) T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73; d) 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; e) T. Ishiyama, N. Miyauro, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392–402; f) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; g) H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647–5651; h) H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217–8220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048–8051; i) H. Braunschweig, T. Kupfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4242–4243; j) H. Braunschweig, M. Kaupp, C. J. Adams, T. Kupfer, K. Radacki, S. Schinzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11376–11393.
- [2] Siehe z.B.: a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttin-ger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654; b) H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttin-ger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171–7176; c) H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345–347; d) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [3] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Star-buck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1687–1694.
- [4] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099–1101.
- [5] H. Braunschweig, M. Koster, R. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 415–416.
- [6] a) H. Braunschweig, M. Koster, K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2368–2370; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2229–2231; b) H. Braunschweig, K. W. Klinkhammer, M. Koster, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1303–1309.
- [7] Siehe z.B.: a) H. Werner, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 177–188; b) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; c) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274; d) A. Am-goune, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 859–871; e) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 549–558.
- [8] A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2920–2923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761.
- [9] a) I. R. Crossley, A. F. Hill, *Organometallics* **2004**, *23*, 5656–5658; b) I. R. Crossley, A. F. Hill, *Dalton Trans.* **2008**, 201–203; c) I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2008**, *27*, 312–315.
- [10] S. Bontemps, M. Sircoglou, G. Bouhadir, H. Puschmann, J. A. K. Howard, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 731–740.
- [11] a) S. Bontemps, G. Bouhadir, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1503–1506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1481–1484; b) M. Sircoglou, S. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffron, K. Miqueu, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729–16738.
- [12] Experimentelle Vorgehensweise, Einzelheiten zu den Röntgen-strukturanalysen und theoretischen Untersuchungen sowie analytische Daten aller Verbindungen finden sich in den Hintergründinformationen. CCDC-821339 (**1**) und CCDC-821340 (**2**) 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [13] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1519–1527.
- [14] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2429–2434.