

## Ein isolierbares Borol-basiertes Radikalanion\*\*

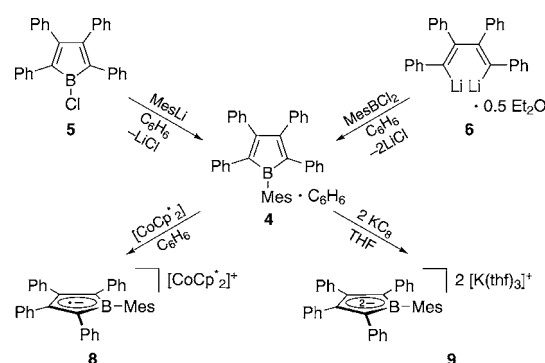
Holger Braunschweig,\* Vladimir Dyakonov, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Katharina Kraft,  
Ivo Krummenacher, Krzysztof Radacki, Andreas Sperlich und Johannes Wahler

Das Element Bor kann seinen Elektronenmangel bekanntlich auf verschiedene Weise ausgleichen. Die Aufnahme eines Elektronenpaares (Lewis-Acidität) bietet Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse<sup>[1]</sup> oder zur Aktivierung von Element-Element-Bindungen (frustrierte Lewis-Paare).<sup>[2]</sup> Die Kombination mit  $\pi$ -donierenden Substituenten (z.B.  $\text{BF}_3$ ) oder die Einbindung in ein organisches  $\pi$ -konjugiertes System ermöglicht die Einbeziehung des freien  $p_z$ -Orbitals am Boratom in  $\pi$ -Bindungen oder  $\pi$ -Konjugation, und letzteres führt zu optoelektronischen Materialien mit ungewöhnlichen Eigenschaften.<sup>[3]</sup> Die Abwesenheit  $\pi$ -stabilisierender Substituenten am Borzentrum kann zu Mehrzentrenbindungen unter Bildung nichtklassischer Gerüste wie  $\text{B}_2\text{H}_6$  oder Clustern führen. Darüber hinaus neigen Organoborane und -diborane(4) zur Aufnahme einzelner Elektronen durch chemische Reduktion.<sup>[4]</sup> In ähnlicher Weise kann die Abstraktion von Wasserstoffatomen aus NHC-stabilisierten Boranen ( $\text{NHC-BH}_3$ ; NHC = N-heterocyclisches Carben) zu neutralen, persistenten<sup>[4f]</sup> Borylradikalen des Typs  $\text{NHC-BH}_2^\bullet$  führen,<sup>[5]</sup> die mithilfe von Cyclovoltammetrie, EPR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Abfangreaktionen nachgewiesen wurden.<sup>[4–6]</sup> Beispiele für isolierte Borradikale sind jedoch wegen deren hoher Reaktivität selten, und über ihre Struktureigenschaften ist nur wenig bekannt. Sterische Abschirmung des Borzentrums in Verbindung mit Spindelokalisierung über die organischen Substituenten wie im Fall von Mesitylgruppen ( $\text{Mes} = 2,4,6$ -Trimethylphenyl), hat gelegentlich die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von Radikalanionen, wie in  $[\text{Li}([12]\text{Krone-4})_2][\text{BMes}_3]$  (**1**) oder  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{thf})_2][\text{Mes}_2\text{BB}(\text{Ph})\text{Mes}]$  (**2**), ermöglicht.<sup>[7]</sup>

Vor Kurzem haben wir ein persistentes Radikalanion als ein Intermediat der schrittweisen Reduktion von 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**3**) untersucht.<sup>[8]</sup> Borole sind Antiaromaten mit interessanten chemischen und photophysikalischen Eigenschaften,<sup>[9,10]</sup> die bekanntlich zur Aufnahme

von zwei Elektronen unter Bildung aromatischer Boroldianionen neigen.<sup>[11,12]</sup> Ermutigt durch diese neuen Ergebnisse zum Radikalanion **[3]**<sup>–</sup>, die auf ein sehr ungewöhnliches  $\text{C}_4\text{B}$ - $\pi$ -System mit fünf Elektronen hinwiesen,<sup>[8]</sup> haben wir uns die Isolierung und strukturelle Charakterisierung eines stabilen Borolradikals zur Aufgabe gemacht. Wie wir hier berichten, gelingt dies durch den gezielten Einsatz sterischer Abschirmung sowie eines geeigneten Reduktionsmittels.

Die Synthese von  $\text{MesBCl}_2\text{Ph}_4$  (1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol, **4**) über den sonst üblichen Zinn-Bor-Austausch<sup>[11–14]</sup> scheiterte an der zu geringen Reaktivität der Dihalogen(mesityl)borane ( $\text{MesBX}_2$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Jedoch konnte **4** durch Funktionalisierung des Borzentrums von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**5**) über nucleophile Substitution des Chlorliganden mit  $\text{MesLi}$  in Ausbeuten von 41 % erhalten werden (Schema 1).<sup>[14b]</sup> Mit Ausbeuten von 66 % bietet sich die Salzeliminierungsreaktion von  $\text{MesBCl}_2$  mit



**Schema 1.** Synthese von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**4**), seine Ein-Elektronen-Reduktion mit  $[\text{CoCp}^*]_2$  zum Radikalanion **8** sowie die Zwei-Elektronen-Reduktion zum Dianion **9**.

1,4-Dithio-2,3,4,5-tetraphenylbuta-1,3-dien (**6**) als effizientere Alternative an, wobei keine Bildung eines Lewis-Addukts mit  $\text{Et}_2\text{O}$ , wie im Fall von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**7**), beobachtet wurde,<sup>[13]</sup> was bereits auf die erwünschte höhere sterische Abschirmung des Boratoms schließen lässt. Beide Methoden lieferten **4** als dunkelgrünen kristallinen Feststoff, der ein Äquivalent Benzol enthält, wie  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse zeigten. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **4** ( $\delta = 79.4$  ppm) ist gegenüber dem von **7** ( $\delta = 65.4$  ppm) deutlich entschirmt.<sup>[14a]</sup> Außerdem ist die grüne Farbe von **4** eher unerwartet für die gewöhnlich blauen Pentaarylborole (**7**:  $\lambda_{\text{max}} = 560$  nm) und ist auf eine längstwellige elektronische Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 578$  nm ( $\epsilon = 871 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), eine weniger gut aufgelöste Absorption bei ca.  $\lambda = 425$  nm sowie ein zweites Maximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 365$  nm

[\*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. J. O. C. Jimenez-Halla, Dr. K. Kraft, Dr. I. Krummenacher, Dr. K. Radacki, J. Wahler  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Prof. Dr. V. Dyakonov, A. Sperlich  
Experimentelle Physik VI  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201108632> zu finden.

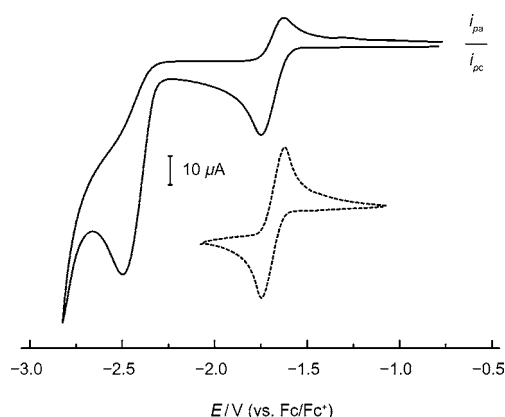
( $\varepsilon = 8181 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; siehe Hintergrundinformationen) zurückzuführen.

Die Röntgenstrukturanalyse von **4** zeigt Bindungslängen und -winkel für die zentrale  $\text{C}_4\text{B}$ -Einheit (Tabelle 1), die mit denen anderer Borole übereinstimmen,<sup>[12,14a]</sup> und weist keine Kontakte zwischen Nachbarmolekülen auf, wie sie in der Festkörperstruktur von **7** gefunden wurden,<sup>[14a]</sup> was als weiteres Indiz für die effektive sterische Abschirmung gewertet werden kann. Erwartungsgemäß ist der Torsionswinkel von  $68.7(1)^\circ$  zwischen den Ausgleichsebenen von Mesityl- und  $\text{C}_4\text{B}$ -Ring größer als bei sterisch weniger anspruchsvollen Arylsubstituenten.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **4**, **8** und **9**.

Bindungslänge	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
B1-C1	1.586(2)	1.553(4)	1.531(4)
B1-C4	1.575(2)	1.553(4)	1.527(4)
B1-C5	1.560(2)	1.585(4)	1.609(4)
C1-C2	1.356(2)	1.393(3)	1.468(4)
C2-C3	1.537(2)	1.480(3)	1.427(4)
C3-C4	1.351(2)	1.397(3)	1.443(4)
Winkel	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
C1-B1-C4	105.2(1)	104.4(2)	104.7(2)
C1-B1-C5	127.7(1)	127.9(2)	129.3(2)
C4-B1-C5	126.8(1)	127.4(2)	126.0(2)
B1-C1-C2	106.0(1)	107.4(2)	107.5(2)
C1-C2-C3	110.7(1)	110.4(2)	109.2(2)
C2-C3-C4	111.3(1)	110.5(2)	110.7(2)
C3-C4-B1	105.9(1)	107.2(2)	107.9(2)

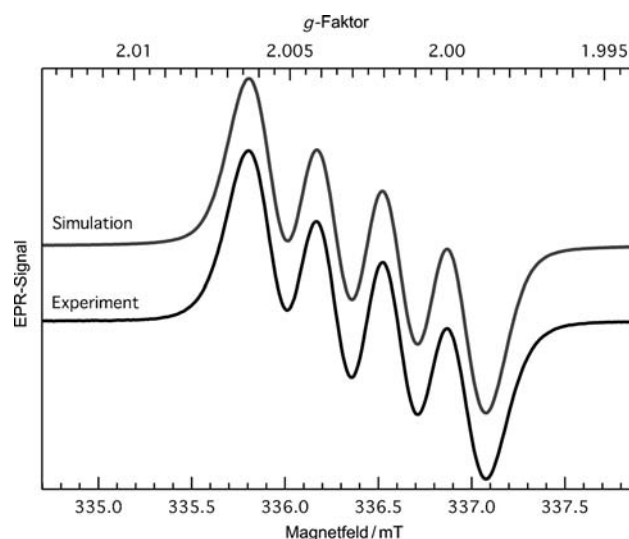
Um nähere Einzelheiten über die Redox Eigenschaften von **4** in Erfahrung zu bringen, wurden Cyclovoltammogramme in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, die zwei gut aufgelöste Reduktionswellen zeigen (Abbildung 1). Der erste Reduktionsschritt bei  $E_{1/2} = -1.69 \text{ V}$  (gegen Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )) konnte als reversible Bildung des Radikalanions  $[\mathbf{4}]^{\cdot-}$  identifiziert werden. Bemerkenswerterweise ist dieses



**Abbildung 1:** Cyclovoltammogramm von **4** in  $0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur. Vorschubgeschwindigkeit:  $150 \text{ mV s}^{-1}$ ; Potential gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  als interner Standard. Der Ausschchnitt (gestrichelt) zeigt die Reversibilität der Ein-Elektronen-Reduktion.

Reduktionspotential deutlich weniger negativ als das von **3** ( $E_{1/2} = -1.96 \text{ V}$ )<sup>[8]</sup> oder von 9-Borafluorenen ( $E_{1/2} = -2.04$  bis  $-2.28 \text{ V}$ ).<sup>[15]</sup> Über ein ähnliches Reduktionspotential wurde kürzlich für ein polycyclisches Thiophen-Borolsystem ( $E_{1/2} = -1.72 \text{ V}$ ) berichtet.<sup>[16]</sup> Der zweite Reduktionsprozess liegt bei  $E_{1/2} = -2.54 \text{ V}$  und ist irreversibel, womit er der Bildung des aromatischen Dianions  $[\mathbf{4}]^{2-}$  entspricht, dessen Redoxpotential dem von **3** ( $E_{1/2} = -2.56 \text{ V}$ ) gleicht. Die Irreversibilität ist wahrscheinlich auf Folgereaktionen mit dem halogenierten Solvens zurückzuführen.

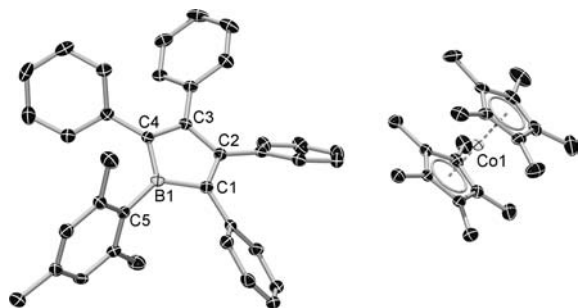
Die chemische Ein-Elektronen-Reduktion von **4** konnte mit Decamethylcobaltocen ( $[\text{CoCp}^*_2]$ ;  $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = -1.9 \text{ V}$ ) als Reduktionsmittel erzielt werden.<sup>[17]</sup> Umsetzung eines geringen Überschusses an **4** mit  $[\text{CoCp}^*_2]$  in Benzol bei Raumtemperatur liefert glatt  $[\text{CoCp}^*_2][\text{MesBC}_4\text{Ph}_4]$  (**8**), das als analysenreiner rotbrauner Feststoff in 85 % Ausbeute erhalten wurde. Unter Inertgasatmosphäre zeigt festes **8** keine Zersetzungserscheinungen bei Raumtemperatur und erweist sich als mäßig stabil in THF bei  $-30^\circ\text{C}$ . Das UV/Vis-Spektrum in THF zeigt ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ , das vergleichbar ist mit dem von  $[\mathbf{3}]^{\cdot-}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 541 \text{ nm}$ ) und gegenüber dem des neutralen Borols **4** leicht blauverschoben ist. Die radikalische Natur von **8** konnte über EPR-Spektroskopie belegt werden (Abbildung 2). Das EPR-Signal



**Abbildung 2:** Experimentelles und simuliertes EPR-Spektrum (X-Band) von **8** in THF-Lösung bei 295 K.

von **8** zeigt in THF bei 295 K vier Linien mit einem Schwerpunkt bei  $g_{\text{iso}} = 2.0025$ . Das experimentelle Spektrum wurde unter Berücksichtigung der Kopplung eines ungepaarten Elektrons zu den Isotopen  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ ; Häufigkeit: 80.1 %) und  $^{10}\text{B}$  ( $I = 3$ ; Häufigkeit: 19.9 %) durch Simulation reproduziert (siehe Hintergrundinformationen für Einzelheiten). Die resultierenden Hyperfeinkopplungskonstanten  $A$  für  $^{11}\text{B}$  und  $^{10}\text{B}$  betragen 3.43 bzw. 1.08 G und entsprechen somit denen von  $[\mathbf{3}]^{\cdot-}$  ( $A(^{11}\text{B}) = 3.73 \text{ G}$ ), was auf eine erhebliche Spindelokalisierung schließen lässt.<sup>[4f]</sup>

Die Röntgenstrukturanalyse von **8** im Festkörper zeigt ein getrenntes Ionenpaar ohne Wechselwirkung zwischen be-



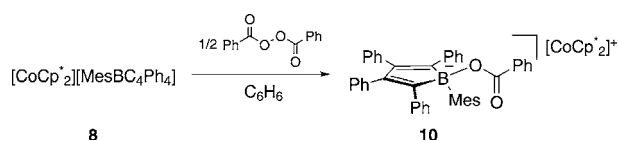
**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **8** im Festkörper. Wasserstoffatome und Solvensmoleküle (THF) sind nicht gezeigt. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

nachbarten Radikalzentren (Abbildung 3). Das C<sub>4</sub>B-Gerüst ist im Wesentlichen planar, und die vier Phenylgruppen zeigen wie in **4** eine propellerartige Anordnung. Der Torsionswinkel von 68.4(1)° zwischen Mesityl- und Borolring ist nahezu identisch mit dem von **4**. Durch die Reduktion verkürzen sich die Einfachbindungen zwischen B1-C1, B1-C4 sowie C2-C3 leicht, während sich die C1-C2- und C3-C4-Doppelbindungen aufweiten (Tabelle 1). Somit ergibt sich für die Boroleinheit von **8** eine leichte Abnahme der Bindungslängenalternanz wegen einer erhöhten Delokalisierung im  $\pi$ -System, was mit dem EPR-Spektrum konsistent ist. Im Unterschied zu **1**, wo alle drei B-C-Bindungen kürzer sind als im neutralen Boran (Mes<sub>3</sub>B),<sup>[7a]</sup> ist die exocyclische B1-C5-Bindung von **8** etwas länger als die im neutralen Borol **4**. Dies ist in Einklang mit einer Delokalisierung der erhöhten Elektronendichte des Borzentrums über den C<sub>4</sub>B-Ring und nicht über die externe Mesitylgruppe.

Für ein besseres Verständnis der elektronischen Struktur von **8** wurden dichtefunktionaltheoretische (DFT-)Rechnungen auf PBE0/6-311 + G(d,p)-Niveau durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten). Die energieminierte Struktur des Radikalanions von **8** stimmt gut mit den experimentellen Daten überein. Die Betrachtung der Elektronendichteverteilung des SOMO zeigt, dass die Ladung – unter Beteiligung des benachbarten Butadiengerüsts – im Wesentlichen auf dem Borzentrum lokalisiert ist. Weiterhin belegt die Aufnahme des elektrostatischen Potentials, dass die Gesamtladungsdichte auf dem Borolfragment, hier aber überwiegend im Butadienrückgrat, liegt. Die Analyse der Natural-Bond-Orbital(NBO)-Ladungen der Atome des zentralen Borolrings zeigt eine mit der Zahl der zugefügten Elektronen (von **4** über [4]<sup>•−</sup> bis [4]<sup>2−</sup>) steigende Delokalisierung über die  $\pi$ -Orbitale.

Dianionische Borolsysteme sind einschließlich strukturell charakterisierter Beispiele seit über 30 Jahren bekannt.<sup>[11,12]</sup> Trotzdem haben wir das Boroldianion **9** hergestellt, da es ein zu **8** entsprechendes Substitutionsmuster aufweist. Die Synthese von **9** ( $\delta(^{11}\text{B}) = 30.2$  ppm) gelang durch Reduktion von **4** mit Kaliumgraphit unter Bildung röntgentauglicher Einkristalle. Wie erwartet, zeigen die Befunde der Strukturanalyse eine weitere Abnahme der Bindungsalternanz gegenüber den Verhältnissen in **8** (Tabelle 1) nach Aufnahme von zwei Elektronen (**9**) durch das Borol **4**. Dies ist in Einklang mit einem hohen Maß an Ladungsdelokalisation über das  $\pi$ -

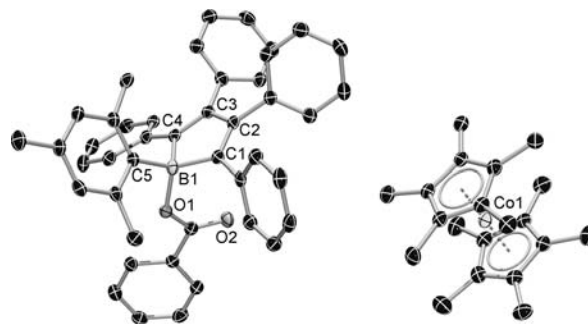
System, wie es für eine Verbindung mit aromatischem Charakter typisch ist.<sup>[12]</sup> Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die Strukturen von **9** und allen weiteren bislang bekannten Boroldianionen durch die ausgeprägte Koordination der Gegenionen beeinflusst sein könnten und keine freien aromatischen Einheiten sind. Untersuchungen zur Reaktivität der offenschaligen Spezies **8** wurden mit einem Abfangreagens durchgeführt. Dazu wurde **8** mit Dibenzoylperoxid (DBPO) umgesetzt, das bekanntlich nach thermischer oder photochemischer Anregung unter homolytischer Spaltung der O-O-Bindung als Radikalinitiator reagieren kann.<sup>[18]</sup> Tatsächlich reagiert **8** glatt mit DBPO bei Raumtemperatur in heterogener Suspension zu einer Boratverbindung (**10**; Schema 2) unter formaler Rekombination des Borolradikal-anions **8** mit einem Benzoyloxyradikal.



**Schema 2.** Abfangreaktion von **8** mit Dibenzoylperoxid unter Bildung von **10**.

**10** wurde über Multikern-NMR-Spektroskopie, Elementar- und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $\delta = 4.9$  ppm liegt im typischen Bereich für vierfach koordiniertes Bor. Die Festkörperstruktur bestätigt eine verzerrt-tetraedrische Koordination des Borzentrums, wie sie bereits für Borol-basierte Lewis-Säure-Base-Addukte beobachtet wurde (Abbildung 4).<sup>[10,14b-d]</sup> Diese Befunde belegen eine Bor-zentrierte Reaktivität des Radikal-anions, obwohl das Boratom die sterisch am meisten gehinderte Position des Heterocyclus besetzt. Die beobachtete Selektivität der Reaktion spiegelt die berechnete Spindichte des SOMO wider. Somit kann **8** als Bor-zentriertes Radikalanion beschrieben werden, das überwiegend durch Ladungsdelokalisation innerhalb des fünfgliedrigen Borolrings und weniger durch die sterische Abschirmung der Mesitylgruppe stabilisiert wird.

Hier haben wir über die Synthese und Ein-Elektronen-Reduktion von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**4**) sowie die vollständige Charakterisierung des daraus resultierenden



**Abbildung 4.** Molekülstruktur von **10** im Festkörper. Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sind nicht gezeigt. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

Radikalanions **8** berichtet. Dessen Struktur- und EPR-spektroskopische Daten ( $g_{\text{iso}} = 2.0025$ ;  $A(^1\text{B}) = 3.44$  G) sowie die DFT-Rechnungen sind in Einklang mit einer planaren Geometrie mit ausgeprägter Delokalisierung der fünf  $\pi$ -Elektronen über den Borolring. Weiterhin wurde das Radikalanion **8** durch Dibenzoylperoxid unter Bildung des Borats **10** abgefangen. Die Bor-zentrierte Reaktivität zeigt, dass das Boratom trotz seiner Substitution mit einer großen Mesitylgruppe zugänglich bleibt. Weitere Untersuchungen verwandter Radikalspezies und ihrer Reaktivität sind in Arbeit.

Eingegangen am 7. Dezember 2011

Online veröffentlicht am 14. Februar 2012

**Stichwörter:** Borate · Borole · Dianionen · Radikationen · Reduktionen

- [1] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [2] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [3] a) S. Yamaguchi, A. Wakamiya, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1413–1424; b) F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022; c) E. Januszewski, A. Lorbach, R. Grewal, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12696–12705; d) Y.-L. Rao, H. Amarne, S.-B. Zhao, T. M. McCormick, S. Martic, Y. Sun, R.-Y. Wang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12898–12900.
- [4] a) E. Krause, H. Polak, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 777–785; b) H. C. Brown, V. H. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2302–2306; c) B. G. Ramsey, L. M. Isabelle, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 179–182; d) A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1863–1868; e) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236; f) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–809; g) W. Kaim, N. S. Hosmane, S. Zalis, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5184–5193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5082–5091; h) A. E. Ashley, T. H. Herrington, G. G. Wildgoose, H. Zaher, A. L. Thompson, N. H. Rees, T. Krämer, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14727–14730.
- [5] a) S.-H. Ueng, A. Solov'yev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256–11262; b) J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solov'yev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358; c) J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312–10321.
- [6] P. A. Chase, P. E. Romero, W. E. Piers, M. Parvez, B. O. Patrick, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 2098–2105.
- [7] a) M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235–4236; b) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.
- [8] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9159–9162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8975–8978.
- [9] a) J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575–4577; b) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044; c) C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2999–3002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2955–2958; d) C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604–9606.
- [10] K. Ansorg, H. Braunschweig, C.-W. Chiu, B. Engels, D. Gamon, M. Hügel, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2885–2888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2833–2836.
- [11] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259.
- [12] a) C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496–3501; b) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, J. Wahler, K. Radacki, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12229–12233.
- [13] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385.
- [14] a) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1977–1980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954; b) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487–4489; c) H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4250–4252; d) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Frenkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210–3216.
- [15] A. Wakamiya, K. Mishima, K. Ekawa, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2008**, 579–581.
- [16] A. Iida, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6952–6955.
- [17] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [18] B. Barnett, W. E. Vaughan, *J. Phys. Colloid. Chem.* **1947**, *51*, 926–955.