

Selektive Herstellung Basen-stabilsierter Diborene und deren η^2 -Side-on-Koordination an Silber(I)**

Philipp Bissinger, Holger Braunschweig,* Alexander Damme, Thomas Kupfer und Alfredo Vargas

Professor Dieter Fenske zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Suche nach stabilen Alken- und Alkinanaloga homotomarer Gruppe-13- bis Gruppe-15-Elemente hat die Chemiker über Jahrzehnte hinweg intensiv beschäftigt, wobei die Realisierung derartiger niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen durchwegs mit präparativen Schwierigkeiten behaftet war. Letztlich wurden alle Anstrengungen jedoch belohnt, und Mehrfachbindungssysteme der schweren Gruppe-13- bis Gruppe-15-Elemente sind heute keine chemische Kuriosität mehr.^[1,2] Verwandte Diborspezies wurden dagegen lange Zeit als nicht zugänglich betrachtet, weil die elektronenarme Natur des Boratoms signifikant die Besetzung bindender Molekülorbitale erschwert. Neuere experimentelle^[3-6] und theoretische^[7] Arbeiten belegen indes eindeutig das Gegenteil, und gegenwärtig sind einige wenige Diborspezies mit einer Bindungsordnung größer als eins bekannt (Abbildung 1). All diese Moleküle erwiesen sich jedoch als hochreaktiv, weshalb ihre Generierung und Isolierung eine weitergehende Stabilisierung durch Tieftemperatur-Matrixisolationstechniken^[3] oder durch eine Besetzung

bindender B-B-Molekülorbitale infolge einer Reduktion oder Koordination von Lewis-Basen erforderte.^[4-6]

So berichteten Berndt et al. und Power et al. über die Herstellung von mono- und dianionischem **A** und **B**, denen trotz der negativen Ladung ein Mehrfachbindungscharakter mit formalen Bindungsordnungen von 1.5 bzw. 2 zugeschrieben werden kann.^[4] Erste Fortschritte auf dem Weg zu neutralen Bor-basierten Mehrfachbindungssystemen gelangen Robinson et al. unter Zuhilfenahme des Konzepts der Lewis-Basen-Stabilisierung des elektronenarmen Borzentrums durch sterisch anspruchsvolle N-heterocyclische Carbene (NHCs). Reduktion von $L:BBR_3$ ($L = NHC$) liefert hierbei zweifach Basen-stabilisierte Diborene $L:(H)B=B(H):L$ und Diborane $L:(H)_2B-B(H)_2:L$ in geringen Ausbeuten.^[5] Offenbar spielt hier die Wasserstoffabstraktion vom Reaktionsmedium durch Radikalzwischenstufen eine gewichtige Rolle im Verlauf der B-B-Bindungsknüpfung. Durch Verwendung von B_2Br_4 mit einer bereits vorhandenen B-B-Bindung als Diboran(4)-Vorstufe ist es uns kürzlich gelungen, diese „Nebenreaktion“ vollständig zu unterdrücken. Die stufenweise Reduktion von $L:(Br)_2B-B(Br)_2:L$ führt zur Bildung eines Brom-substituierten Diborens $L:(Br)B=B(Br):L$ und eines linearen Diborins $L:B\equiv B:L$ mit B-B-Dreifachbindung.^[6]

Beide Ansätze zur Generierung neutraler Diborene sind jedoch mit experimentellen Nachteilen behaftet. Während B_2Br_4 schwer zugänglich und handhabbar ist, scheint die reduktive Kupplung von Monoboranen $L:BR_nHal_{3-n}$ ($R = Ph, NiPr_2$; $Hal = Cl, Br$; $n = 0, 1$) wegen des sterischen Anspruchs des NHC-Liganden mit einem langsamen Dimerisierungsschritt verbunden zu sein, der offenbar Nebenreaktionen wie Wasserstoffabstraktion (siehe oben)^[5,8] oder C-H-Aktivierung durch intermediäre Borylenspezies begünstigt,^[8,9] wodurch Ausbeuten und Selektivitäten verringert werden. Der begrenzte Zugang zu Diborenen $L:(R)B=B(R):L$ verhinderte bislang auch eingehende Reaktivitätsstudien, weshalb auch noch keinerlei Informationen über die Folgechemie der B-B-Doppelbindung verfügbar sind.

Da die Wechselwirkung von Bor-basierten Liganden mit Übergangsmetallzentren ein wesentlicher Aspekt unserer Forschungsinteressen ist,^[10] haben wir intensiv an der Entwicklung eines verbesserten Zugangs zu Diborenen gearbeitet, um nachfolgende Studien zu deren Koordinationsverhalten signifikant zu vereinfachen. Im Hinblick auf Anwendungsbreite erschien uns hierbei die reduktive Kupplung von Monoboranen als die am besten geeignete Methode. Zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen legten wir ein besonderes Augenmerk auf den Entwurf der Ausgangsver-

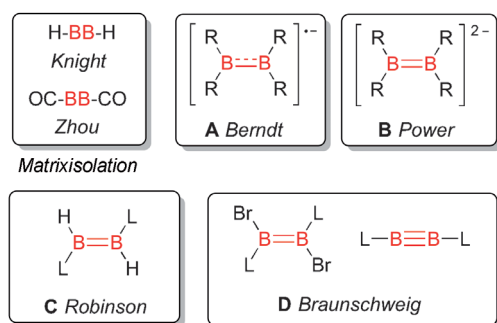


Abbildung 1. Bekannte B-B-Mehrfachbindungssysteme ($L = NHC$).

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

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204449> zu finden.

bindungen $L:BR_nHal_{3-n}$. Es zeigte sich, dass die NHC-stabilisierten Mesityl- und Durylborane **1** und **2** alle notwendigen Eigenschaften hierfür vereinen:

- 1) leichter Zugang und einfache Handhabung,
- 2) eine Ligandensphäre, die keine intramolekularen C-H-Aktivierungsprozesse unter Bildung von fünf- oder sechsgliedrigen Boracyclen ermöglicht,
- 3) kinetische Stabilisierung der resultierenden Diborene durch Arylsubstituenten,
- 4) verhältnismäßig kleine NHC-Donorliganden für einen schnellen Dimerisierungsprozess.

1 und **2** können durch Umsetzung der jeweiligen Borane mit *Ime* in Et_2O (*Ime* = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden) und direkte Filtration der Reaktionsmischung in Form farbloser Feststoffe in Ausbeuten von 84 bzw. 68% isoliert werden (Abbildung 2).^[11] Die Identifizierung von **1** und **2** gelingt

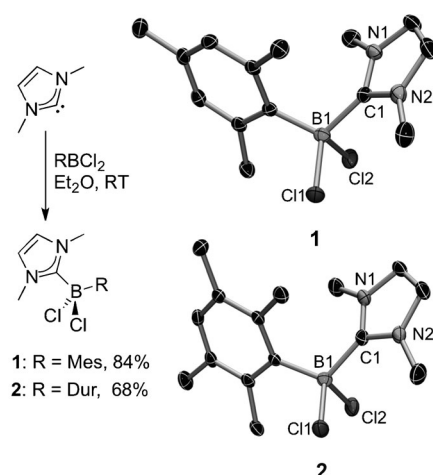
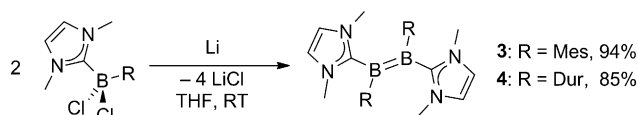


Abbildung 2. Links: Synthese von **1** und **2**; Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl. Rechts: Molekülstrukturen von **1** und **2** im Festkörper. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **1** B1–C1 1.627(3), B1–Cl1 1.878(2), B1–Cl2 1.917(2); Cl1–B1–Cl2 108.56(13), **2** B1–C1 1.624(3), B1–Cl1 1.879(2), B1–Cl2 1.915(3); Cl1–B1–Cl2 107.48(15).

problemlos durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie in Lösung (**1**: $\delta = 1.3$ ppm; **2**: $\delta = 1.4$ ppm) und Röntgenstrukturanalysen (Abbildung 2), die eindeutig die Adduktbildung und die Gegenwart von vierfach koordinierten Borzentren belegen. Die Festkörperstrukturen von **1** und **2** weisen hierbei keine Überraschungen auf, und alle Strukturparameter liegen in einem Bereich, der auch für andere bekannte NHC-Boran-Addukte beschrieben wurde.^[5,8,9b,12]

Die Umsetzung von **1** und **2** mit einem Überschuss an Lithiummetall in THF unter Normalbedingungen ist mit der umgehenden Rotfärbung der Reaktionsmischung verbunden, was auf eine rasche Bildung der Diborene **3** und **4** schließen lässt (Schema 1).^[11] Wie NMR-spektroskopische Studien belegen, verlaufen die Reduktionen mit hoher Selektivität, wobei üblicherweise innerhalb von 50 min vollständiger Umsatz zu **3** und **4** beobachtet wird. Die ^{11}B -NMR-Signale von **3** ($\delta = 24.1$ ppm) und **4** ($\delta = 24.7$ ppm) weisen hierbei eine Tieffeldverschiebung von ca. 23 ppm gegenüber ihren Vor-



Schema 1. Synthese der Diborene **3** und **4**.

stufen **1** und **2** auf. Die chemische Verschiebung ähnelt somit eher denen der verwandten Spezies $L:(H)B=B(H):L$ ($\delta = 25.3$ ppm)^[5] und $L:(Br)B=B(Br):L$ ($\delta = 20.0$ ppm).^[6] Es wurden keine Hinweise auf Nebenprodukte einer Wasserstoffabstraktion oder C-H-Aktivierung erhalten, die normalerweise scharfe Dublettsignale bei höherem Feld im ^{11}B -NMR-Spektrum bedingen.^[5,8,9a] Die Selektivität der Reduktionen wird auch durch die hohen Ausbeuten an isoliertem **3** (94%) und **4** (85%) unterstrichen. Es hat sich zudem herausgestellt, dass die Reaktionsbedingungen sehr stark variiert werden können, wobei **3** und **4** auch in anderen Lösungsmitteln wie Benzol und Et_2O oder unter Verwendung anderer Reduktionsmittel (Na, K, KC_8) äußerst selektiv gebildet werden.

Die höhere B-B-Bindungsordnung in den Diborenen **3** und **4** ist eindeutig aus den Festkörperstrukturdaten ersichtlich (Abbildung 3).^[11] Hierbei lassen die nahezu identischen

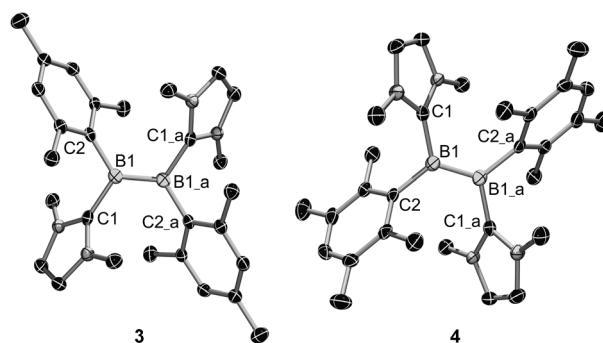


Abbildung 3. Molekülstrukturen von **3** und **4** im Festkörper. Symmetrieverwandte Atompositionen (–x, y, 0.5–z) sind mit _a gekennzeichnet. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **3**: B1–B1_a 1.593(5), B1–C1 1.569(3), B1–C2 1.606(3); C1–B1–B1_a 118.1(2), B1_a–B1–C2 128.6(2), C2–B1–C1 113.12(17). **4**: B1–B1_a 1.590(5), B1–C1 1.567(4), B1–C2 1.609(4); C1–B1–B1_a 117.7(3), B1_a–B1–C2 127.1(3), C2–B1–C1 115.05(19).

B1–B2-Abstände in **3** (1.593(5) Å) und **4** (1.590(5) Å) einen vergleichbaren Doppelbindungscharakter vermuten. Die B–B-Bindungslängen liegen zudem in einem Bereich, der auch für die verwandten Diborene $L:(H)B=B(H):L$ (1.561(18) Å) und $L:(Br)B=B(Br):L$ (1.546(6) Å) beschrieben wurde.^[5a] Die B–B-Bindungen in **3** und **4** sind jedoch deutlich kürzer als die der anionischen Diborene vom Typ **B** (1.623–1.706 Å).^[4] Eine überraschende Ausnahme ist das dianionische Tetra(amino)diboran(4) von Nöth et al. (1.56–1.59 Å).^[13] Erwartungsgemäß nehmen die Borzentren in **3** und **4** eine annähernd ideale trigonal-planare Anordnung ein (**3**: $\Sigma = 359.82^\circ$; **4**: $\Sigma = 359.85^\circ$).

Bemerkenswert ist die intensive rote Farbe der Diborene **3** und **4**, die bereits für $L:(H)B=B(H):L$ beobachtet wurde;^[5]

das Brom-substituierte Analogon $L:(Br)B=B(Br):L$ hingegen ist grün.^[6] Den elektronischen Hintergrund für dieses außergewöhnliche photophysikalische Verhalten haben wir experimentell mithilfe von UV/Vis-Spektroskopie in Et_2O sowie theoretisch mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) auf B3LYP/6-311G* Niveau untersucht.^[11] Die experimentell bestimmten UV/Vis-Spektren von **3** (Abbildung 4) und **4** weisen jeweils drei Absorptionsbanden in einem Bereich von $\lambda_{max} = 299–538\text{ nm}$ auf (Tabelle 1), wobei die zugehörigen elektronischen Übergänge mit TD-DFT identifiziert werden konnten. Der Spektrensimulation wurde eine Kombination der Oszillatorenstärken mit Gaußfunktionen der Halbwertsbreite 2500 cm^{-1} zugrunde gelegt. Wie aus Abbildung 4 ersichtlich ist, geben die Rechnungen das expe-

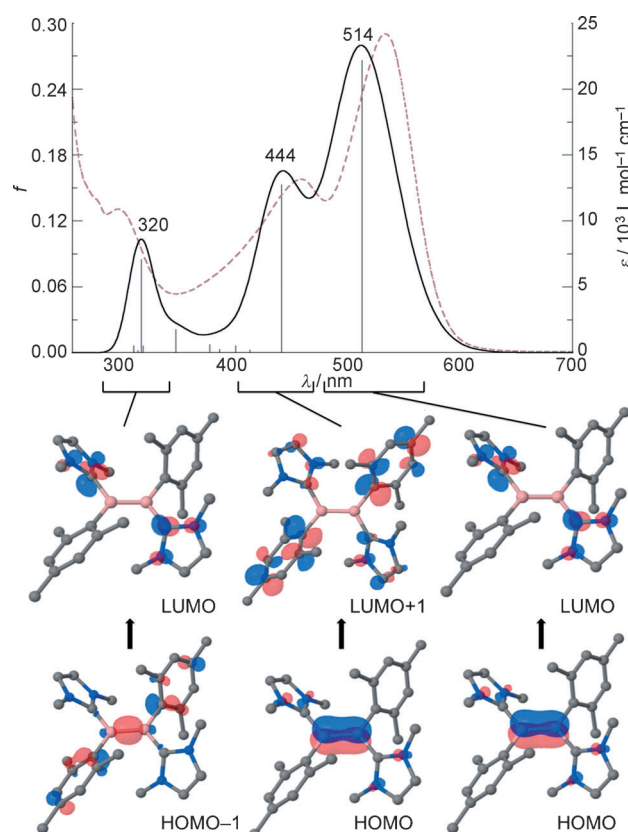


Abbildung 4. Experimentell bestimmte (-----) und berechnete (—) UV/Vis-Absorptionsspektren von **3** und ausgewählte elektronische Übergänge. f = Oszillatorenstärke.

Tabelle 1: Experimentell bestimmte^[a] und berechnete UV/Vis-Parameter von **3** und **4**.

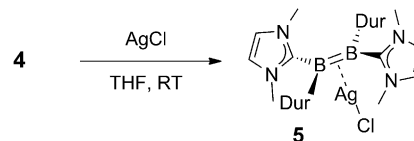
	λ [nm]	$\lambda_{ber.}$ [nm]	ϵ [$L\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$]	Übergang
3	535	514	10505	HOMO → LUMO
	461	444	5713	HOMO → LUMO + 1
	300	320	4723	HOMO-1 → LUMO
4	538	514	4126	HOMO → LUMO
	463	436	2200	HOMO → LUMO + 1
	299	319	1914	HOMO-1 → LUMO

[a] In Et_2O bei Raumtemperatur.

rimentell bestimmte Absorptionsprofil von **3** recht gut wieder. Da die elektronischen Strukturen von **3** und **4** sehr ähnlich sind, sind nur die berechneten Oszillatorenstärken und das simulierte UV/Vis-Spektrum von **3** graphisch dargestellt. Die entsprechenden Details zu **4** können den Hintergrundinformationen entnommen werden.

Die eingehende Auswertung der berechneten Daten belegt zweifelsfrei den Doppelbindungscharakter der B-B-Bindung. Demnach ist das HOMO ein bindendes B-B-Orbital von π -Symmetrie, wohingegen das HOMO-1 der B-B- σ -Bindung zugeordnet werden kann. Das LUMO weist überwiegend p-Charakter auf und ist am NHC-Liganden lokalisiert. Es zeigt sich zudem, dass die beobachteten UV/Vis-Absorptionsbanden hauptsächlich auf die Übergänge HOMO → LUMO, HOMO → LUMO + 1 und HOMO-1 → LUMO zurückzuführen sind.

Die Reaktion von **4** mit AgCl wurde zur Abschätzung des Koordinationsverhaltens der B-B-Doppelbindung und zur Herstellung Alken-artiger Übergangsmetallkomplexe von Diborenen herangezogen. Die Wechselwirkung zwischen Doppelbindungen und Übergangsmetallzentren wird im Allgemeinen am besten durch das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell beschrieben, das die Konzepte von Ligand → M- σ -Hinbindung und M → Ligand- π -Rückbindung vereint.^[14] Detaillierte Studien an Silber(I)-Alken-Komplexen lassen darauf schließen, dass die π -Rückbindungskomponente für Silber(I) vernachlässigbar ist.^[15] Die Umsetzung von festem AgCl mit einer Lösung von **4** in THF bei Raumtemperatur liefert innerhalb von vier Stunden nahezu quantitativ den η^2 -Silberkomplex **5** (Schema 2).^[11] Die ^{11}B -NMR-spektroskopi-



Schema 2. Synthese des η^2 -Silberkomplexes **5**.

sche Untersuchung des Reaktionsverlaufs belegt den allmählichen Umsatz des Diborens **4** ($\delta = 24.7\text{ ppm}$) und die Entstehung einer neuen Spezies mit einem breiten ^{11}B -NMR-Signal bei höherem Feld ($\delta = 18.1\text{ ppm}$). Die Koordination einer zweiten B-B-Doppelbindung an das Ag^I -Zentrum wird in keinem Fall beobachtet, selbst bei Verwendung eines Überschusses an **4**. Offensichtlich verhindert der sterische Anspruch von **4** eine weitergehende Koordination. Im Unterschied dazu sind für die entsprechenden Silber-Alken-Komplexe neutrale und kationische Derivate mit zwei und mehr koordinierten Doppelbindungen wohl bekannt, besonders für kleine oder chelatisierende Alkene.^[15]

Im Dunkeln ist gelbes **5** sowohl im Festkörper als auch in Lösung bei -25°C stabil, wohingegen bei Raumtemperatur und/oder Lichteinstrahlung innerhalb von Stunden Zersetzung zu elementarem Silber beobachtet wird. Weitere Zersetzungsprodukte konnten nicht identifiziert werden. Die Empfindlichkeit von **5** ist vermutlich für die eher geringen Ausbeuten an isoliertem Produkt von 28 % verantwortlich.

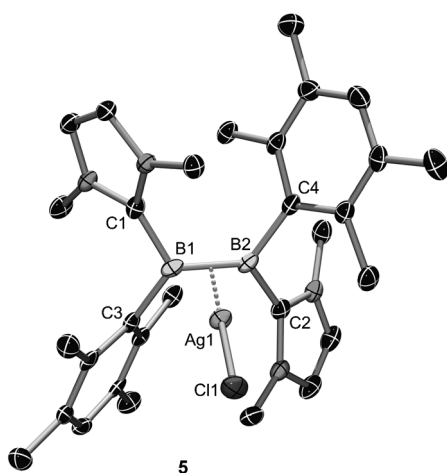


Abbildung 5. Molekülstruktur von **5** im Festkörper. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.645(6), B1–C1 1.594(6), B1–C3 1.629(6), B2–C2 1.588(6), B2–C4 1.614(6), B1–Ag1 2.318(4), B2–Ag1 2.366(4), Ag1–Cl1 2.4104(10); B1–Ag1–B2 41.10(15), B2–Ag1–Cl1 159.03(11), Cl1–Ag1–B1 159.69(12), Σ_{B1} 358.2, Σ_{B2} 358.7, Σ_{Ag1} 359.82.

Die η^2 -Koordination des Diborenligenanden an das Ag^I -Zentrum konnte durch Bestimmung der Molekülstruktur von **5** im Kristall bestätigt werden (Abbildung 5).^[11] Die Auswirkungen der Side-on-Koordination des B–B-Doppelbindungssystems sind überraschend klein und beeinträchtigen die Planarität des Diborenligenanden kaum (B1: $\Sigma = 358.2^\circ$; B2: $\Sigma = 358.7^\circ$; vgl. **4**: $\Sigma = 359.85^\circ$). Die B1–B2-Bindung (1.645(6) Å) ist gegenüber der in **4** zudem nur geringfügig verlängert. Diese Befunde lassen auf einen nahezu idealen η^2 -Koordinationsmodus mit purem σ -Hinbindungscharakter und einem nur geringen Beitrag einer Boracyclopropan-ähnlichen Struktur schließen. Erwartungsgemäß sind die B1–Ag1- und B2–Ag1-Abstände (2.318(4) und 2.366(4) Å) deutlich größer als in den Silberborylkomplexen von Segawa et al. (2.118(2) und 2.122(4) Å), den einzigen weiteren strukturell charakterisierten Spezies mit B–Ag-Wechselwirkungen.^[16]

Es ist uns gelungen, einen neuartigen und hochselektiven Zugang zu neutralen, NHC-stabilisierten Diborenen durch reduktive Kupplung von geeigneten Monoboranen zu realisieren. Bekannte Nebenreaktionen wie Wasserstoffabstraktion oder C–H-Aktivierung konnten hierbei durch Wahl einer geeigneten Ligandensphäre vermieden werden. Die Gegenwart von B–B-Doppelbindungen in den Diborenen **3** und **4** wurde experimentell (NMR-, UV/Vis-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse) und theoretisch (TD-DFT-Rechnungen) eindeutig belegt. Nachfolgend konnten auch erste Studien zum Koordinationsverhalten der B–B-Doppelbindung durchgeführt werden. So konnten wir durch Umsetzung von **4** mit AgCl den Silberkomplex **5** mit einem Diborenligenanden in einem präzedenzlosen η^2 -Koordinationsmodus isolieren. Die organische und metallorganische Reaktivität der B–B-Doppelbindungen wird derzeit untersucht.

Eingegangen am 8. Juni 2012

Online veröffentlicht am 3. September 2012

Stichwörter: Bor · Mehrfachbindungen · N-Heterocyclische Carbene · Reduktionen · Silber

- [1] Zahlreiche Übersichtsartikel sind zu diesem Thema erschienen. Aktuelle Übersichtsartikel: a) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213, zit. Lit.; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923, zit. Lit.
- [2] Siehe z. B.: a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344; b) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268–2274; c) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471–5472; d) A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 1755–1757; e) N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276–1279; f) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971; g) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071.
- [3] a) L. B. Knight, Jr., K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842–16848; b) M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936–12937.
- [4] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870–871; b) W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375; c) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083; d) A. Moezzi, M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717; e) P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 443–447; f) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236.
- [5] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.
- [6] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [7] a) S.-D. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2573–2579; b) L. C. Ducati, N. Takagi, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11693–11698; c) N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517–13525; d) M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168–2174.
- [8] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [9] a) W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [10] Ausgewählte Übersichtsartikel zu Übergangsmetall-Bor-Wechselwirkungen: a) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571; b) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133; c) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274; d) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389; e) H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *130*, 1–27; f) D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, 1157–1171; g) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chim. Oggi-Chem. Today* **2009**, *27*, 40–42; h) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [11] Detaillierte Informationen zu den Experimenten sowie analytische und kristallographische Daten können den Hintergrundinformationen entnommen werden. CCDC-885218 (**1**), -885219

- (2), -885220 (3), -885221 (4) und -885222 (5) 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.
- [12] a) S.-H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256–11262; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2010**, *29*, 3987–3990; c) P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4801–4804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.
- [13] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931–1937.
- [14] a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *79*, 18; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [15] Ag-Alken-Wechselwirkungen: J. Burgess, P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2094–2103, zit. Lit.
- [16] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6830–6833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713.