

Reversible Insertion von Platin in Münzmetall-Halogen-Bindungen**

Jürgen Bauer, Holger Braunschweig,* Alexander Damme und Krzysztof Radacki

Die Insertion von Übergangsmetall(ÜM)-Komplexen in Element-Halogen-Bindungen ist eines der grundlegenden Konzepte der Übergangsmetallchemie. Die bekanntesten Beispiele finden sich für Hauptgruppenelementverbindungen wie Alkyl-[^[1-3]] oder Borylhalogenide.^[4-7] Hier verläuft die Insertion unter Oxidation des ÜM, also unter oxidativer Addition, die ein entscheidender Schritt in der ÜM-Katalyse ist. Eine andere, wesentlich seltener mögliche Möglichkeit ist die Insertion eines Hauptgruppenmetalls wie Zinn in eine ÜM-Halogen-Bindung, wobei die Oxidationsstufe des ÜM unverändert bleibt.^[8-11] Hier beschäftigen wir uns mit einer Kombination der oben genannten Reaktionsmuster, d.h. der Insertion von ÜMs in eine ÜM-Halogen-Bindung als eine vielseitige Synthesemethode für heterodinukleare Platin-Münzmetall-Komplexe.

Es gibt zahlreiche Studien zur Bindungssituation in homo- und heterodinuklearen ÜM-Komplexen. Zu den frühesten Beispielen zählen homodinukleare Spezies von d⁸-d⁸- und d¹⁰-d¹⁰-Systemen (Typ **B**; Abbildung 1).^[12-15] Kombinationen von Platin und Gold sind jedoch auf gemischtvalerente Systeme wie d⁸-d¹⁰ (**A**) oder d⁷-d⁹ beschränkt,^[16-19] im Unterschied zur hier beschriebenen Route, die heterodinukleare d¹⁰-d¹⁰-Komplexe

liefert. Außerdem weisen nahezu alle bekannten Komplexe dieses Typs als auffallendstes Merkmal chelatisierende Liganden auf, die eine Metall-Metall-Wechselwirkung erzwingen. Wir berichten hier dagegen über Verbindungen mit ÜM-ÜM-Bindungen, die nicht durch zusätzliche Brücken stabilisiert werden. Solche Bindungen sind zwar relativ selten,^[20] jedoch sollten einige Beispiele mit d⁸-d¹⁰-Wechselwirkungen (**C**) erwähnt werden.^[21] Unseres Wissens wurde der einzige Komplex mit d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkung (**D**) ohne Brückengligand zwischen Platin und einem Münzmetall 1998 von Sharp et al. beschrieben,^[22] jedoch ohne Hinweis auf eine Insertionsreaktion.

Im Unterschied dazu gehen wir bei unserem Synthesearnsatz von der wohlbekannten ÜM-Lewis-Base [(Cy₃P)₂Pt] (**1**) und dem Goldkomplex [(Cy₃P)AuCl] (**2**) aus und beschreiben eine präzedenzlose, reversible Insertion des Lewisbasischen Platinfragments in Münzmetall-Halogen-Bindungen. Die Insertionsprodukte wurden durch Multikern-NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgendiffraktometrie charakterisiert. Weiterhin präsentieren wir einen möglichen Mechanismus dieser Insertion auf Basis von Dichtefunktionalrechnungen.

Reaktion des sterisch und elektronisch ungesättigten Platinkomplexes [(Cy₃P)₂Pt] (**1**) mit einer stöchiometrischen Menge [(Cy₃P)AuCl] (**2**) führt unmittelbar zu einem Gleichgewicht der beiden Ausgangsverbindungen mit einer neuen Verbindung **3**, wie aus ³¹P{¹H}NMR-spektroskopischen Daten hervorgeht. Die Signale von **1** ($\delta = 62.2$ ppm, mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten von 4155 Hz) und **2** ($\delta = 53.1$ ppm) werden von den Resonanzen von **3** bei $\delta = 42.7$ ($J = 3157$ Hz) und 38.2 ppm ($J = 1295$ Hz) begleitet. Die Gegenwart von ¹⁹⁵Pt-Satelliten in beiden letzteren Signalen deutet auf einen Heterodimetallkomplex hin, in dem die kleinere Kopplungskonstante von 1295 Hz vermutlich auf eine ²J-Kopplung zurückzuführen ist.

Weitere Informationen über die Konstitution von **3** in Lösung liefert das ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum. Außer der Resonanz von **1** ($\delta = -6505$ ppm) wurde noch eine weitere bei $\delta = -4531$ ppm als Triplet ($J = 3157$ Hz) von Doublets ($J = 1295$ Hz) detektiert. Somit schlagen wir die Formel *trans*-[Cl-(Cy₃P)₂PtAu(PCy₃)] für **3** vor (Tabelle 1). Das Verhältnis zwischen Produkt und Ausgangsverbindungen beträgt ungefähr 1:1, jedoch führt Zugabe von **2** im Überschuss zu einer Verschiebung des Gleichgewichts hin zu **3**.

Die Reaktion des verwandten Bromokomplexes [(Cy₃P)AuBr] (**4**) mit **1** führt zum analogen Heterodimetallkomplex *trans*-[Br(Cy₃P)₂PtAu(PCy₃)] (**5**). Entsprechend liegen die Signale in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren sowie die ¹⁹⁵Pt-NMR-Kopplungskonstanten im selben Bereich ($\delta = 42.0$ ppm, $J = 3161$ Hz und $\delta = 36.2$ ppm, $J = 1345$ Hz). Hier scheint die Äquilibrierung jedoch schneller zu verlaufen als im Fall des Chlorokomplexes **3**, wie die sehr breiten Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum anzeigen (Tabelle 1). Die Existenz

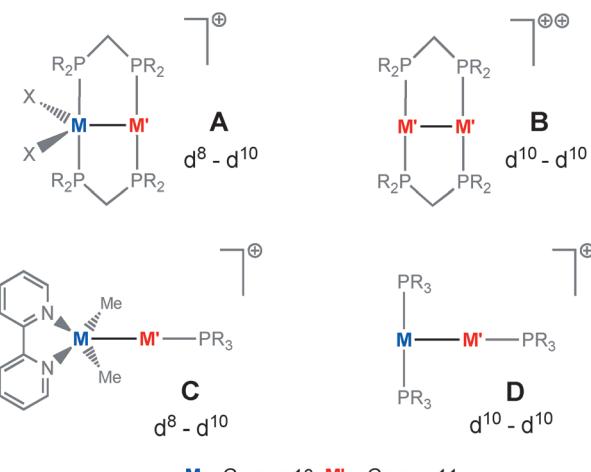


Abbildung 1. Ausgewählte Dimetallstrukturmotive.

[*] J. Bauer, Prof. Dr. H. Braunschweig, A. Damme, Dr. K. Radacki
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. J. Bauer dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Chemiefonds-Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205438> zu finden.

Tabelle 1: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Parameter von **1–5**.

	$^{31}\text{P}_{(\text{P},\text{Pt})}^{[a]}$	$^{31}\text{P}_{(\text{P},\text{Au})}^{[a]}$	$^1J_{\text{Pt-P}}^{[b]}$	$^2J_{\text{Pt-P}}^{[b]}$
1	62.2	—	4155	—
2	—	53.1	—	—
3	42.7	38.2	3157	1295
4	—	57.3	—	—
5	42.0	36.2	3161	1345

[a] δ in ppm. [b] J in Hz.

tenz eines Gleichgewichts und somit die Reversibilität der Insertion wurden durch weitere Kontrollexperimente bestätigt.^[23] Außerdem wurden temperaturabhängige NMR-spektroskopische Experimente durchgeführt, um die Gleichgewichtskonstante bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. So wurde bei -30°C lediglich das Insertionsprodukt **3** beobachtet, während bei 70°C nur die Ausgangsverbindungen **1** und **2** detektiert wurden.

Röntgendiffraktive Einkristalle von **3** und **5** wurden aus gesättigten Lösungen in Fluorbenzol bei Raumtemperatur erhalten. Beide Komplexe zeigen eine quadratisch-planare Koordination des Platinzentrums und ein lineare Umgebung des Goldzentrums. Das Halogenatom steht in beiden Fällen in *trans*-Position zum Goldzentrum und weist somit auf eine Insertion des Lewis-basischen Platinfragments in die Gold-Halogen-Bindung hin (Abbildung 2).

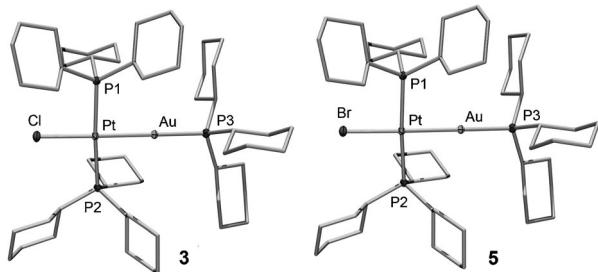


Abbildung 2. Molekülstrukturen von *trans*-[Cl(Cy₃P)₂PtAu(PCy₃)] (**3**) und *trans*-[Br(Cy₃P)₂PtAu(PCy₃)] (**5**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: **3**: Pt–Au 2.569(1), Pt–Cl 2.494(1); Pt–Au–P3 176.0(1), P1–Pt–P2 172.2(1), Cl–Pt–Au 176.5(1); **5**: Pt–Au 2.600(1), Pt–Br 2.634(1); Pt–Au–P3 177.7(1), P1–Pt–P2 168.4(1), Br–Pt–P1 178.6(1). Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ellipsoide der Liganden, Wasserstoffatome und Solvensmoleküle wurden weggelassen.

Ähnlich wie bei vergleichbaren Platinborylkomplexen wie *trans*-[Br(Cy₃P)₂Pt(BBr₂)] (**6**)^[24] versuchten wir das Halogenid vom Platinzentrum zu abstrahieren, um zu entsprechenden T-förmigen Komplexen zu gelangen. Tatsächlich liefert die Zugabe eines Äquivalents Na[B(C₈H₃Cl₂)₄] in einem polaren Solvens wie Fluorbenzol den T-förmigen Komplex *trans*-[(Cy₃P)₂PtAu(PCy₃)][B(C₈H₃Cl₂)₄] (**7**). Die Signale im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen bei 60.4 (mit ^{195}Pt -Satelliten von $J = 3005$ Hz) und 29.6 ppm ($J = 1709$ Hz). Die $^3J_{\text{P,P}}(\text{cis})$ -Kopplung ist, anders als bei **3** und **5**, aufgelöst; deshalb erscheint das Signal bei 60.4 ppm für die beiden an das Platinzentrum gebundenen PCy₃-Liganden als Dublett ($J = 3$ Hz), während das Signal der Gold-gebundenen PCy₃-Gruppe bei 29.6 ppm als Triplett ($J = 3$ Hz) erscheint. Im

^{195}Pt -NMR-Spektrum wird ein Triplet (J = 3005 Hz) von Dubletts (J = 1709 Hz) bei -4619 ppm detektiert. Die Ein-kristallröntgenstrukturanalyse von **7** lieferte eine weitere Bestätigung der vorgeschlagenen Struktur (Abbildung 3).

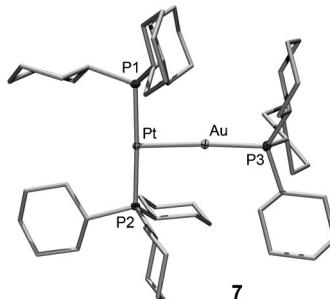


Abbildung 3. Molekülstruktur von *trans*-[(Cy₃P)₂PtAu(PCy₃)][B(C₆H₃Cl₂)₄] (**7**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pt–Au 2.541(1); Pt–Au–P3 175.3(1), P1–Pt–P2 176.6(1). Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ellipsoide der Liganden, das [B(C₆H₃Cl₂)₄]-Gegenion, Wasserstoffatome und Solvensmoleküle wurden weggelassen.

Um die Reaktivität der leichten Münzmetalle zu untersuchen, wurden die Komplexe [(Cy₃P)AgCl] (**8**) und [(Cy₃P)CuCl] (**9**) mit stöchiometrischen Mengen von [(Cy₃P)₂Pt] (**1**) umgesetzt. Bemerkenswerterweise geben Multikern-NMR-Spektren keinen Hinweis auf die Bildung von *trans*-[Cl(Cy₃P)₂PtAg(PCy₃)] (**10**) bzw. *trans*-[Cl(Cy₃P)₂PtCu(PCy₃)] (**11**), was vermutlich auf die schlechtere Löslichkeit von **8** und **9** (sogar in Fluorbenzol) gegenüber der von **3** und **5** zurückzuführen ist. Die Zugabe eines Äquivalents Na[B(C₆H₃Cl₂)₄] zu den Reaktionsmischungen von **1** mit **8** oder **9** lieferte jedoch die T-förmigen Komplexe *trans*-[(Cy₃P)₂PtAg(PCy₃)][B(C₆H₃Cl₂)₄] (**12**) und *trans*-[(Cy₃P)₂PtCu(PCy₃)][B(C₆H₃Cl₂)₄] (**13**). Deren Signale in den $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind vergleichbar mit denen von **7**. So zeigt z. B. **12** zwei Sätze von Signalen: einen bei $\delta = 62.7$ ppm für die Platin-gebundenen Phosphane (mit ^{195}Pt -Satelliten von $J = 3092$ Hz), das wegen der $^3J_{\text{P,P}}$ - und $^2J_{\text{P-Ag}}$ -Kopplungen (je $J = 2$ Hz) in ein Dublett von Dubletts aufspaltet, sowie ein weiteres bei $\delta = 32.2$ ppm. Letzteres erscheint als zwei separate Dubletts ($J = 502$ Hz für ^{107}Ag und $J = 579$ Hz für ^{109}Ag), von denen jedes wegen der $^3J_{\text{P,P}}$ Kopplung ($J = 2$ Hz) weiter zu einem Triplet aufspaltet. Weiterhin wurden ^{195}Pt -Satelliten mit einer $^2J_{\text{Pt-P}}$ -Kopplungskonstanten von $J = 1018$ Hz detektiert (Tabelle 2). Im Unterschied dazu wurden im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** die Kopplungen zum Kupferzentrum ($I = 3/2$ für ^{63}Cu und ^{65}Cu) nicht aufgelöst und lediglich zwei breite Signale bei $\delta = 62.1$ ppm ($^1J_{\text{Pt-P}} = 3091$ Hz) und 19.5 ppm ($^2J_{\text{Pt-P}} = 918$ Hz) detektiert.

Tabelle 2: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Parameter von **7**, **12** und **13**.

	$^{31}\text{P}_{(\text{P},\text{Pt})}^{[a]}$	$^{31}\text{P}_{(\text{P},\text{M})}^{[a,b]}$	$^1J_{\text{Pt-P}}^{[c]}$	$^2J_{\text{Pt-P}}^{[c]}$
7	60.4	29.6	3005	1709
12	62.7	32.2	3092	1018
13	62.1	19.5	3091	918

[a] δ in ppm. [b] M = Au, Ag, Cu. [c] J in Hz.

Röntgenstrukturanalysen der drei T-förmigen Verbindungen **7**, **12** und **13** zeigten große Ähnlichkeit: Alle drei kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, und die Platin-Metall-Abstände nehmen mit dem Kovalenzradius der Münzmetalle von Kupfer (239.4(1) pm) über Gold (254.1(1) pm) nach Silber (256.6(1) pm) um rund 15 pm zu (Abbildung 4).

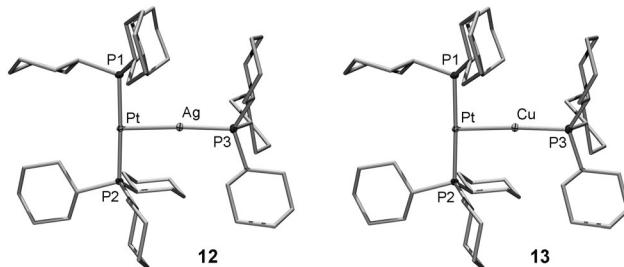


Abbildung 4. Molekülstrukturen von *trans*-[$(Cy_3P)_2PtAu(PCy_3)$]- $[B(C_6H_3Cl_2)_4]$ (**12**) und *trans*-[$(Cy_3P)_2PtAu(PCy_3)$] $[B(C_8H_3Cl_2)_4]$ (**13**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: **12**: Pt–Ag 2.566(1); Pt–Ag–P3 174.3(1), P1–Pt–P2 174.7(1); **13**: Pt–Cu 2.394(1); Pt–Cu–P3 176.3(1), P1–Pt–P2 174.4(1). Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Elipsoide der Liganden, das $[B(C_6H_3Cl_2)_4]$ -Gegenion, Wasserstoffatome und Solvensmoleküle wurden weggelassen.

Dichtefunktionalrechnungen (DFT-Rechnungen) wurden durchgeführt, um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Insertionsreaktionen zu erhalten.^[23] Um Rechenzeit einzusparen, wurden dabei die Cyclohexyl- durch Methylgruppen ersetzt. Zunächst wurden die elektronischen Energien der Reaktionen von $[(Me_3P)_2Pt]$ (**1'**) mit $[(Me_3P)AuCl]$ (**2'**), $[(Me_3P)AuBr]$ (**4'**), $[(Me_3P)AgCl]$ (**8'**) und $[(Me_3P)CuCl]$ (**9'**) durch Vergleich der SCF-Energien von Ausgangsverbindungen und Produkten bestimmt. Die Bildung von $[Cl(Me_3P)_2PtAu(PMe_3)]$ (**3'**) zeigt dabei den höchsten negativen Wert (-47 kJ mol^{-1}), gefolgt vom Bromokomplex $[Br(Me_3P)_2PtAu(PMe_3)]$ (**5'**) mit -46 kJ mol^{-1} . Die Reaktionsenergien von $[Cl(Me_3P)_2PtAg(PMe_3)]$ (**10'**; -20 kJ mol^{-1}) und $[Cl(Me_3P)_2PtCu(PMe_3)]$ (**11'**; 1 kJ mol^{-1}) sind deutlich kleiner. Diese Befunde sind in guter Übereinstimmung mit den Experimenten, bei denen die Insertionsprodukte von Silber und Kupfer nicht detektiert werden konnten. Außerdem stimmt im Fall des Goldkomplexes **3** die berechnete Energie überraschend gut mit der experimentell über VT-NMR-Spektroskopie bestimmten Reaktionsenthalpie von ebenfalls 47 kJ mol^{-1} überein.^[23]

Weiterhin wurden die elektronischen Grundzustände der kationischen Spezies $[(Me_3P)_2PtAu(PMe_3)]^+$ (**7'**), $[(Me_3P)_2PtAg(PMe_3)]^+$ (**12'**) und $[(Me_3P)_2PtCu(PMe_3)]^+$ (**13'**) berechnet. Das Ausmaß der Orbitalwechselwirkungen wurde über die „natural bond orbital“ (NBO)-Methode abgeschätzt. Offensichtlich hat dabei die Abstraktion des Halogenids keinen ausgeprägten Einfluss auf die Wiberg-Bindungsindex (WBI) der Pt-M-Bindungen ($M = Cu, Ag, Au$). Die Analyse der natürlichen Ladungen kommt jedoch zu aussagekräftigeren Ergebnissen. Hier nimmt die negative Teilladung der Platinzentren mit abnehmender Elektronegativität der Münzmetalle (d.h. von Cu nach Au) zu. Die Neu-

tralverbindungen zeigen demnach eine kleine Ladungstrennung zwischen Platin und den anderen Metallen (**3'**: Δ0.04, **5'**: Δ0.12; **10'**: Δ0.37, **11'**: Δ0.46). Im Unterschied dazu zeigen die kationischen Spezies eine deutliche Trennung, wobei die geringste für Gold (**7'**: Δ0.53), gefolgt von Silber (**12'**: Δ0.84) und Kupfer (**13'**: Δ0.86; Tabelle 3) gefunden wird. Das negativ

Tabelle 3: Ausgewählte berechnete Parameter.

	3'	5'	10'	11'
WBI ^[a] (Pt-M) ^[b]	0.45	0.44	0.46	0.45
nat. Ladung Pt	-0.08	-0.11	-0.17	-0.20
nat. Ladung M ^[b]	-0.04	0.01	0.20	0.26
	14	7'	12'	13'
WBI ^[a] (Pt-M) ^[b]	—	0.41	0.38	0.37
nat. Ladung Pt	-0.31	-0.32	-0.40	-0.41
nat. Ladung M ^[b]	—	0.21	0.44	0.45

[a] Wibergscher Bindungsindex. [b] M = Au, Ag, Cu.

geladene Platinzentrum ist somit vergleichbar mit dem in neutralen, allein aus Metallen bestehenden „metal-only Lewis pairs“ (MOLPs),^[25] z.B. $[(Cy_3P)_2Pt(AlCl_3)]$ (**14**; -0.31),^[25] was darauf schließen lässt, dass das Münzmetallfragment in den Titelverbindungen als Lewis-Säure fungiert. Um weitere Belege für die Beschreibung der kationischen Komplexe als MOLPs zu finden, wurden die Orbitalwechselwirkungen analysiert. Die Bindung zwischen den beiden ÜMs kann demnach als dative Bindung zwischen dem HOMO des Platinzentrums und dem LUMO des Goldfragments beschrieben werden.^[23] Der bedeutendste Beleg für diese Beschreibung wird durch die Reaktion von **7**, **12** und **13** mit einem Äquivalent PCy₃ geliefert, die in allen Fällen den neutralen Platin(0)-Komplex $[(Cy_3P)_2Pt]$ (**1**) und die kationischen Bis(phosphan)münzmetall-Verbindungen (bestimmt über ³¹P/¹H)-NMR-Spektroskopie) liefert.^[23]

Wir haben die reversible Insertion des Übergangsmetallkomplexes $[(Cy_3P)_2Pt]$ (**1**) in Gold-Halogen-Bindungen beobachtet, die Produkte über Multikern-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Einkristallröntgendiffraktometrie charakterisiert sowie Rechnungen ausgeführt. Weiterhin haben wir drei Heterodimetallkomplexe ohne Brückenliganden synthetisiert, die als „transition metal-only Lewis pairs“ (MOLPs) beschrieben werden können, und so einen bequemen Zugang zu gemischten d¹⁰-d¹⁰-Komplexen eröffnet.

Eingegangen am 10. Juli 2012

Online veröffentlicht am 7. September 2012

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Heterodimetallkomplexe · Insertion · Lewis-Paare · Übergangsmetalle

[1] J. P. Collman, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1969**, 7, 53–94.

[2] L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 335–344.

[3] H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 932–954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 927–949.

- [4] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345–347.
- [5] J. Bauer, H. Braunschweig, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10641–10644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10457–10460.
- [6] 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.
- [7] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [8] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 278–281.
- [9] A. L. Balch, H. Hope, F. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6936–6941.
- [10] J. F. Young, R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5176–5189.
- [11] D. M. T. Chan, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 436–437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 442–443.
- [12] C. M. Che, H. L. Kwong, V. W. W. Yam, K. C. Cho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 885–886.
- [13] K. H. Leung, D. L. Phillips, M. C. Tse, C. M. Che, V. M. Miszkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4799–4803.
- [14] S. S. M. Ling, I. R. Jobe, A. J. McLennan, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 566–567.
- [15] V. K. Jain, L. Jain, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 3075–3197.
- [16] G. R. Cooper, A. T. Hutton, C. R. Langrick, D. M. McEwan, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 855–862.
- [17] B. H. Xia, H. X. Zhang, C. M. Che, K. H. Leung, D. L. Phillips, N. Zhu, Z. Y. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10362–10374.
- [18] T. R. Cook, A. J. Esswein, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10094–10095.
- [19] C. Xu, G. K. Anderson, L. Brammer, J. Braddock-Wilking, N. P. Rath, *Organometallics* **1996**, *15*, 3972–3979.
- [20] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4329–4346.
- [21] M. E. Moret, *Top. Organomet. Chem.* **2011**, *35*, 157–184.
- [22] H. Shan, A. James, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5727–5732.
- [23] Experimentelle Einzelheiten, Details zur Röntgenstrukturanalyse und Rechnungen sowie analytische Daten zu allen Verbindungen finden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC 890995 (**3**), 890996 (**5**), 890997 (**7**), 890998 (**12**) und 8909959 (**13**) 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.
- [24] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [25] a) H. Braunschweig, P. Brenner, K. Kraft, K. Radacki, K. Schwab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11985–11992; b) H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7929–7931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7782–7784.