

Metall-vermittelte Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborin**

Holger Braunschweig,* Alexander Damme, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Bernd Pfaffinger, Krzysztof Radacki und Justin Wolf

Seit der Entdeckung von Borazin – dem „anorganischen Benzol“ – durch Stock und Pohland im Jahr 1926^[1] haben BN-Analoga des Benzols großes Interesse geweckt.^[2] Der formale Austausch einer C-C-Doppelbindung in Benzol gegen eine isoelektronische und isostrukturelle B-N-Bindung führt zu 1,2-Azaborinen, zu denen es noch zwei weitere Strukturisomere gibt. Quantenchemische Rechnungen sagen vorher, dass die thermodynamische Stabilität dieser Isomere in der Reihe 1,2 > 1,4 > 1,3 abnimmt.^[3] Die Chemie substituierter 1,2-Azaborine ist bereits seit den 1960er Jahren gut untersucht, und es wurden zahlreiche mono- und polycyclische Derivate^[2] synthetisiert, und auch in den letzten Jahren gab es noch bemerkenswerte Beiträge, vor allem von Liu et al., die von der Synthese und Isolierung der Stammverbindung 1,2-Dihydro-1,2-azaborin berichteten.^[4] Dagegen blieb das 1,3-Azaborin bis vor Kurzem, wahrscheinlich wegen seiner niedrigen thermodynamischen Stabilität, unbekannt.^[5] Auch vom 1,4-Azaborin waren – obwohl es stabiler ist als sein 1,3-Pendant – bislang lediglich einige benzanellierte polycyclische Derivate bekannt.^[6] Da der Zugang zu allen Azaborinen spezielle Mehrstufensynthesen erfordert, haben wir nach einer allgemeineren und bequemeren Syntheseroute gesucht.

[2+2+2]-Cyclotrimerisierungen wurden bereits zur Benzol^[7] und Pyridinsynthese^[8] eingesetzt. Die Anwendungsmöglichkeiten sind zahlreich, da eine Reihe funktionseller Gruppen toleriert wird und eine Vielzahl geeigneter Katalysatoren bereitsteht. So können z. B. Alkynylboronate^[9] oder Diborylacetylene^[10] als Reagentien und Metallaborane als Katalysatoren eingesetzt werden.^[11] Deshalb zogen wir Cyclisierungen als eine Möglichkeit zur Azaborinsynthese in Betracht.

Als Reaktanten wählten wir Acetylen und das leicht handhabbare isoelektronische Iminoboran *t*BuB≡N*t*Bu (**1**). Iminoborane sind im Allgemeinen reaktiver in Bezug auf Cyclooligomerisierung oder Polymerisierung als Alkine.^[12] Weitere Reaktionen von B-N-Dreifachbindungen sind z. B. die 1,2-Addition polarer Substrate sowie [2+1]-, [2+2]- und [2+3]-Cycloadditionen.^[12] Bemerkenswerterweise sind

[2+2]-Cycloadditionen mit unpolaren Substraten wie Alkinen wegen der stark polaren Natur der B-N-Dreifachbindung bislang unbekannt.^[12a] Das Iminoboran **1** wird oft für diese Umsetzungen verwendet, das es leichter (*t*_{1/2} ca. 3 Tage bei 50 °C) als andere Iminoborane handhabbar, aber dennoch genügend reaktiv ist.^[13]

Reaktionen von Iminoboranen mit Übergangsmetallen sind eher auf Einzelbeispiele beschränkt, umfassen jedoch die Koordination an ein oder zwei Metallzentren,^[14] Metall-induzierte Cyclisierung,^[15] Hydrozirconierung der B-N-Dreifachbindung^[16] sowie einige Cycloadditions- und Metathesereaktionen.^[17] Außer den „organischen“ Iminoboranen RB≡NR' ist noch eine Reihe von Übergangsmetall(iminoboryl)-Komplexen [L_xM(B≡NSiMe₃)]^[18] (M = Rh, Pd, Pt) bekannt, die eine ausgeprägte Reaktivität gegen Lewis- und Brønsted-Säuren aufweisen.^[21]

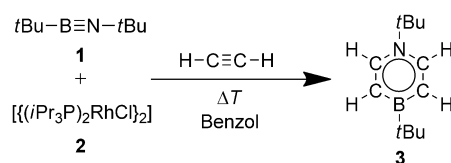
Das 14-Elektronenäquivalent [(*i*Pr₃P)₂RhCl]₂ (**2**) zeichnet sich durch seine vielfältigen Möglichkeiten zur Reaktion mit Alkinen aus.^[19] So liefert die Reaktion mit Acetylen einen Komplex, in dem Acetylen side-on an das Metallzentrum koordiniert ist.^[20] Dieser Komplex vermag seine Koordinationszahl zu erhöhen und reagiert reversibel mit Stickstoffbasen wie Pyridin unter Bildung eines Hydrido(σ-alkinyl)-Komplexes.^[21] Da die Reaktivität von Iminoboranen gegen Lewis-Säuren auf den leicht basischen Charakter des dreifach gebundenen Stickstoffs zurückgeht, schien **2** ein aussichtsreicher Kandidat zu sein, um eine Reaktion zwischen C-C- und B-N-Dreifachbindungen zu vermitteln, worüber wir hier berichten wollen.

Azaborin **3** wurde durch Reaktion von [(*i*Pr₃P)₂RhCl]₂ (**2**) mit einem Überschuss an *t*BuB≡N*t*Bu (**1**) in siedendem Benzol unter Acetylenatmosphäre erhalten und nach Aufarbeitung als farbloser Feststoff isoliert (Schema 1). Die Ausbeute lässt darauf schließen, dass **2** als Katalysator mit Umsatzzahlen von 3–6 wirkt. Das ¹B-NMR-Signal von **3** erscheint bei δ = 48 ppm als Singulett und ist im Vergleich zu den Signalen der anderen Isomere (1-*tert*-Butyl-2-diphenylamin-1,2-azaborin^[22] (**4**): δ_B = 32 ppm; 1-Methyl-3-diisopropyl-1,3-azaborin^[5] (**5**): δ_B = 29.5 ppm) entschirmt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** enthält zwei Singuletts bei δ = 1.49 und 0.9 ppm für die *tert*-Butylgruppen, ein breites Multiplett bei

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, A. Damme, Dr. J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, Dr. K. Radacki, Dr. J. Wolf
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/index.html>

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205795> zu finden.



Schema 1. Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborin (**3**).

$\delta = 7.55\text{--}7.51$ ppm, das nach ^{11}B -Entkopplung schärfer wird, sowie ein weiteres bei $\delta = 6.75\text{--}6.71$ ppm. IR-Spektroskopie am Festkörper zeigt eine starke Bande bei 1578 cm^{-1} (ber. 1686 cm^{-1}) für die C=C-Streckschwingung und eine bei 1189 cm^{-1} (ber. 1072 cm^{-1}) für eine deformierte Ringatmungsschwingung. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum weist λ_{max} bei 257 nm ($15007\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) auf, was relativ zum Wert von 1,2-Dihydro-1,2-azaborin^[4] (269 nm) leicht blauverschoben ist. Das 1,4-Azaborin ist überaus stabil: Es zeigt keine Reaktivität gegen Luft, Wasser oder Trifluoressigsäure und ist nach Differentialthermoanalyse bis 320°C ohne Zersetzung beständig.

Erstaunlicherweise lieferte die Reaktion nicht das 1,2-, sondern das 1,4-Isomer, das nur unter Spaltung der B-N-Dreifachbindung gebildet werden kann. Ein solcher Bindungsbruch ist präzedenzlos und schien wegen der B-N-Bindungsenergie der Stammverbindung ($\text{HB}\equiv\text{NH}$) von $176.9\text{ kcal mol}^{-1}$,^[23] die nur geringfügig kleiner als die der C-C-Dreifachbindung in Acetylen ($193.8\text{ kcal mol}^{-1}$) ist,^[24] unwahrscheinlich zu sein. Nach unserem Wissen findet die Alkincyclotrimerisierung nicht unter Spaltung der C-C-Dreifachbindung statt, sondern über einen Mechanismus, der über die Addition eines dritten Alkins an ein planares metallacyclisches Intermediat verläuft.^[25] Dieser Prozess ermöglicht keine C-C-Bindungsspaltung, und eine Übertragung auf unser System würde auch keine B-N-Spaltung zur Folge haben. Die beobachtete Teilung der B-N-Dreifachbindung lässt vielmehr auf eine η^4 -Azaboracyclobutadien(1,2-Azaborret)-Spezies als mögliches Intermediat schließen, in der die B-N-Bindung durch Addition eines Alkins gespalten werden könnte.

Farblose Kristalle von **3**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch Sublimation an einen wassergekühlten Finger bei 26°C und 1×10^{-3} bar erhalten werden. **3** kristallisiert als Zwilling in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 1).^[33] Der Azaborinring ist fast planar und weist eine durchschnittliche Abweichung der

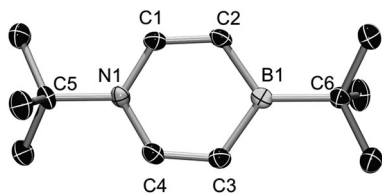


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3**. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel $^\circ$: B1–C3 1.519(3), B1–C2 1.516(3), N1–C1 1.367(3), N1–C4 1.368(3), C1–C2 1.365(3), C3–C4 1.358(3); C2–B1–C3 $111.44(19)$, C1–N1–C4 $119.1(18)$.

Ringatome von der BC_4N -Ebene nach oben um 0.05 Å auf. Bor und Stickstoff nehmen eine trigonal-planare Geometrie an, wie die Summen der Bindungswinkel von 359.9° bzw. 358.8° belegen. Die Längen der endocyclischen Bindungen sind ähnlich zu denen der 1,2- und 1,3-Isomere (**4** und **5**; Tabelle 1).

Tabelle 1: Bindungslängen [Å] in ausgewählten Azaborinen.

	3	4 ^[22]	5 ^[5]
B-C	1.519(3) 1.516(3)	1.518(2)	1.525(2) 1.526(2)
N-C	1.368(3)	1.383(2)	1.350(2)
C-C	1.367(3) 1.358(3) 1.365(3)	1.356(2) 1.363(2) 1.412(2)	1.353(2) 1.387(2) 1.369(2)

Um die elektronische Struktur von **3** besser zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen auf M06-2X/6-311G(d)-Niveau durchgeführt. Die energieminierte Struktur von **3** ist in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Struktur, was auf eine erhebliche elektronische Delokalisierung hindeutet. Der aromatische Charakter von **3** wird durch $\text{NICS}(0) = -4.51$ ppm und $\text{NICS}(1) = -17.40$ ppm ($\text{NICS} = \text{nucleus-independent chemical shift}$) für den Ring bestätigt (Abbildung 2). Die Rechnungen zeigten außerdem, dass die formale $[2+2+2]$ -Cycloaddition von einem Molekül **1** und zwei Molekülen Acetylen mit $\Delta H = -419.4\text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta G = -313.4\text{ kJ mol}^{-1}$ stark exotherm verläuft.

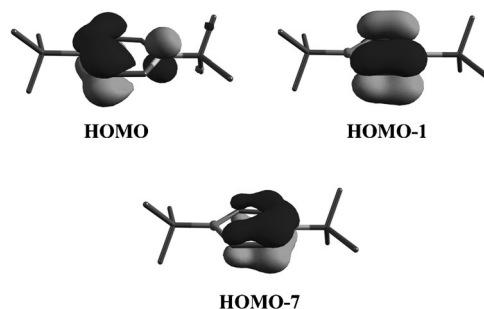
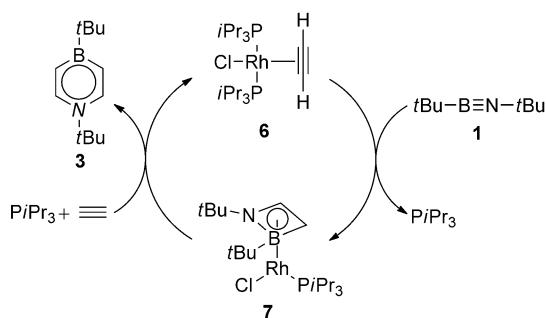


Abbildung 2. Grenzorbitale des konjugierten aromatischen 6π -Elektronensystems in **3** (Isofläche = 0.06 a.u.).

Nachdem wir nun einen bequemen Zugang zum neuartigen 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborin (**3**) eröffnet hatten, wandten wir uns dem Mechanismus zu und versuchten, mögliche Intermediate dieser Reaktion zu isolieren. Da **2** alleine nicht mit **1** reagiert, setzten wir **6** mit **1** in THF um, was zu einer roten Lösung führte. Reaktionskontrolle durch NMR-Spektroskopie zeigte die Bildung von einem neuen Produkt **7** ($\delta_{\text{B}} = 24.7$ ppm, $\delta_{\text{P}} = 63.8$ ppm, $^1J_{\text{Rh-P}} = 196.4\text{ Hz}$) sowie von freiem $\text{P}(\text{tBu})_3$ an. Nach vollständigem Verbrauch von **6** wurde Acetylen durch die Reaktionslösung geleitet, die sich unmittelbar aufhellte. NMR-spektroskopische Untersuchungen belegten die Bildung von **3** und **6** (Schema 2).

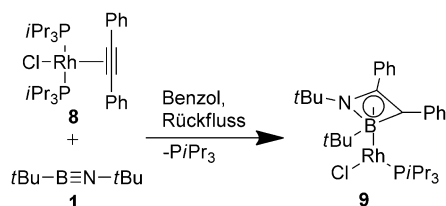
In einem weiteren Experiment wurde **7** wie oben hergestellt und als rotbrauner Feststoff isoliert, der die oben genannten Signale in den ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigte. Im ^1H -NMR-Spektrum konnten die erwarteten Signale der Iso-



Schema 2. Synthese und Reaktivität von **7**.

propylgruppen ($\delta = 1.1$, 2.06 ppm), zwei Singulets für die *tert*-Butylgruppen ($\delta = 1.30$, 1.29 ppm) sowie Signale bei $\delta = 3.03$ und 5.25 ppm für die Ringprotonen gefunden werden. Wegen der hohen Löslichkeit von **7** in gängigen Lösungsmitteln und seiner Instabilität konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden.

Um die Anwendungsbreite der Synthese zu prüfen und das vermutete Klavierhocker-Intermediat strukturell zu charakterisieren, erhitzen wir den schwerer löslichen Komplex **8** mit **1** in Benzol zum Sieden, was zu einer dunkelorange-farbenen Lösung führte. NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte die Bildung von einem neuen Produkt **9** ($\delta_B = 24.6$ ppm, $\delta_P = 46.6$ ppm, $^1J_{Rh-P} = 188.6$ Hz) sowie von freiem $PiPr_3$ an (Schema 3). Nach Aufarbeitung wurde **9** als orangefarbener Feststoff isoliert, der sich als recht beständig



Schema 3. Synthese von **9**.

erwies (Schmp. 192 °C, Zers. 264 °C). In Lösung ist **9** jedoch nur in der Kälte stabil und zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur. Röntgentaugliche Einkristalle von **9** wurden binnen dreier Tage bei –35 °C aus einer THF/Hexan-Lösung erhalten (Abbildung 3). Komplex **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.^[33] Der viergliedrige Ring weicht leicht von der Planarität ab und zeigt eine durchschnittliche Auslenkung der Ringatome von 0.024 (0.04) Å aus der Ringebene. Der Rh-B-Abstand (2.300(8) Å) ist größer als die Rh-N- (2.114(5) Å), Rh-C1- (2.064(7) Å) und Rh-C2-Abstände (2.211(7) Å) und zeigt damit den für Metall-koordinierte Borheterocyclen typischen Befund.^[5,26] Somit sind diese Werte vergleichbar mit denen in $[(\eta^4\text{-BuBN}t\text{Bu})_2\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (Cr-B = 2.351(4), 2.361(4) Å; Cr-N = 2.21, 2.205(2) Å),^[15] aber auch mit den Rh-C-Abständen (2.10(1) Å) in $[\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$.^[27] Bor und Stickstoff sind trigonal-planar koordiniert, wie die Winkelsummen von 359.6° bzw. 356.2° zeigen. Der B-N-Abstand (1.530(10) Å) ist typisch für eine

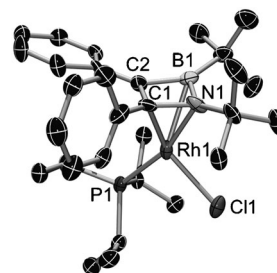


Abbildung 3. Molekülstruktur von **9**. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1–N1 1.530(10), B1–C2 1.54(11), N1–C1 1.46(9), C1–C2 1.451(9), Rh1–B1 2.300(8), Rh1–N1 2.114(5), Rh1–C1 2.064(7), Rh1–C2 2.211(7); C2–B1–N1 89.7(6), B1–N1–C1 87.0(5), N1–C1–C2 96.2(5), C1–C2–B1 86.9(6).

Einfachbindung zwischen dreifach koordinierten B- und N-Atomen und ist gegenüber den B-N-Abständen in $[(\eta^4\text{-BuBN}t\text{Bu})_2\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (durchschn. 1.479 Å) aufgeweitet. Die B-C2-Bindung (1.54(11) Å) ist länger als die (1.489(12) Å) im bekannten η^2 -1-Aza-2-borabutatrienkomplex des Rhodiums^[28] und vergleichbar mit denen eines 1,3-Azaborin-Klavierhockerkomplexes.^[5] Die N-C1-Bindung (1.46(9) Å) ist ähnlich zur N-CH₂-Bindung (1.446(5) Å) in einem Rhodaa-zacyclopropankomplex^[29] und den N-C-Bindungen in kleinen, gespannten N-Heterocyclen wie 1,2-Dihydroazeten (1.454–1.468 Å)^[30] oder Aziridinen (1.440–1.471 Å).^[31] Die C-C-Bindungslänge (1.451(9) Å) stimmt mit denen in Cyclobutadienkomplexen (ca. 1.46 Å) überein.^[32]

Wir haben hier einen glatten und katalytischen Weg zur Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborin (**3**) vorgestellt. Die Synthese verläuft über formale und bislang unbekannte [2+2]- und [2+2+2]-Cycloadditionen eines Iminoborans mit Alkinen und erfordert die Spaltung der B-N-Dreifachbindung. Solche Spaltungen sind bislang weder für die B-N- noch für C-C-Dreifachbindungen etwa in Alkintrimerisierungen bekannt, was darauf schließen lässt, dass der Mechanismus unseres Systems von der gewöhnlichen Cyclootrimerisierung abweicht und besser als Tandem-[2+2]/[2+4]-Cycloadditionssequenz zu beschreiben ist. Bei der Titelverbindung handelt es sich um das erste isolierte, nicht benzanellierte 1,4-Azaborin. Sie zeigt eine beachtliche Stabilität, und experimentelle sowie berechnete Daten belegen ihren aromatischen Charakter. Abfangreaktionen des Reaktionsintermediats zeigten weiterhin, dass nicht nur antiaromatische Cyclobutadiene in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls stabilisiert werden, sondern auch die isoelektronischen und zuvor unbekannten 1,2-Azaboret. Laufende Untersuchungen beschäftigen sich mit der Ausweitung dieser Metall-vermittelten Azaborinsynthese auf andere Systeme.

Eingegangen am 23. Juli 2012

Online veröffentlicht am 5. September 2012

Stichwörter: Acetylen · Bor · Borheterocyclen · Cyclisierungen · Rhodium

- [1] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 2210–2215.
- [2] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6074–6092.
- [3] M. Kranz, T. Clark, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5492–5500.
- [4] A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 991–995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 973–977.
- [5] S. Xu, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20152–20155.
- [6] a) P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc.* **1961**, 425–430; b) M. Kranz, F. Hampel, T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1247–1248; c) T. Agou, H. Arai, T. Kawashima, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 612–613; d) T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2009**, 1894–1896; e) T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5056–5062.
- [7] a) S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2901–2915; b) Y. Yamamoto, *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 503–519.
- [8] a) P. R. Chopade, J. Louie, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 2307–2327; b) B. Heller, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1085–1094; c) J. A. Varela, C. Saá, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3787–3801; d) J. A. Varela, C. Saá, *Synlett* **2008**, 2571–2578.
- [9] a) Y. Yamamoto, J. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9625–9631; b) L. Iannazzo, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, V. Gandon, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3283–3292; c) V. Gandon, D. Leca, T. Aechtner, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3405–3407; d) Y. Yamamoto, J. I. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3712–3713; e) Y. Yamamoto, K. Hattori, J. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh, *Chem. Commun.* **2005**, 4438–4440.
- [10] a) C. Ester, A. Maderna, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1177–1184; b) A. Goswami, C. J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2635–2645.
- [11] K. Geetharani, S. Tussupbayev, J. Borowka, M. C. Holthausen, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 8482–8489.
- [12] a) P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 123–170; b) P. Paetzold, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 93, 39–50.
- [13] P. Paetzold, C. von Plötho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1089–1102.
- [14] a) P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2552–2553; b) H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 859–861.
- [15] K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2994–2999.
- [16] D. Männig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 979–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 998–999.
- [17] a) B. Hessner, I. Manners, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1065–1067; b) P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1724–1725; c) H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 485–487; d) H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1571–1577; e) H. Braunschweig, P. Paetzold, T. P. Spaniol, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1565–1569; f) H. Braunschweig, I. Manners, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 1453–1454; g) I. Manners, P. Paetzold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 183–185; h) E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 964–965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 958–959.
- [18] a) H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7974–7983; b) H. Braunschweig, F. Matz, K. Radacki, A. Schneider, *Organometallics* **2010**, 29, 3457–3462; c) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, A. Schneider, F. Seeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10350–10351; d) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 169–172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 162–165.
- [19] H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 45–55.
- [20] F. J. G. Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 401–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 406–408.
- [21] a) H. Werner, J. Wolf, F. J. G. Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 336, 397–411; b) J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 428–429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 414–416.
- [22] E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7250–7252.
- [23] P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela, R. Gargano, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 103, 659–684.
- [24] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, W. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [25] Y. Yamamoto, T. Arakawa, R. Ogawa, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12143–12160.
- [26] G. Huttner, B. Krieg, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3437–3444.
- [27] G. G. Cash, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 277–285.
- [28] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9634–9638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9462–9466.
- [29] P. Maire, A. Sreekanth, T. Büttner, J. Harmer, I. Gromov, H. Rüegger, F. Breher, A. Schweiger, H. Grützmaier, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3343–3347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3265–3269.
- [30] P. Binger, S. Leininger, M. Regitz, U. Bergsträßer, J. Bruckmann, C. Kruger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 215–221.
- [31] S. Brückner, L. Malpezzi, A. V. Prosyani, S. V. Bondarenko, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, 41, 215.
- [32] A. Efraty, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 691–744.
- [33] CCDC 887792 (3) und 887791 (9) 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.