

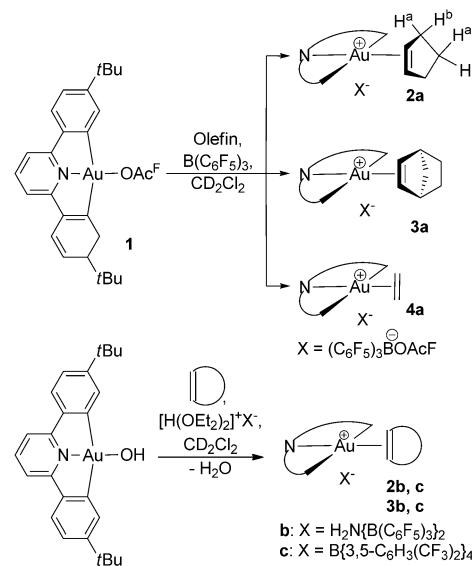
Gold(III)-Olefin-Komplexe**

Nicky Savjani, Dragoș-Adrian Roșca, Mark Schormann und Manfred Bochmann*

Der erste Bericht über Zeises Salz, $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, erschien 1827, und seither gilt dieser Komplex als das klassische Beispiel eines Übergangsmetall-Olefin-Komplexes.^[1] Die quadratisch-planare Struktur^[2] ist typisch für schwerere Übergangsmetalle mit d^8 -Elektronenkonfiguration und wird bei zahlreichen Olefinkomplexen von Elementen der Cobalt- und Nickeltriaden gefunden. Es überrascht daher, dass analoge Olefinkomplexe des isostrukturellen und isoelektronischen Nachbarelements in Periodensystem, Gold(III), bisher unbekannt waren. Dahingegen konnten Alken- und Alkinkomplexe von Gold(I) schon in den 1960er und 1970er Jahren isoliert werden, hauptsächlich durch Hüttel und Mitarbeiter.^[3] Das Interesse an Goldkomplexen ist in den letzten Jahren enorm gewachsen, angeregt durch die Bedeutung von Goldkomplexen in der Katalyse, wo Gold-Alken- oder Gold-Alkin-Komplexe häufig als Einstieg in den Katalysezyklus postuliert werden.^[4] Gold(III)-Katalysatoren oder -Katalysatorvorstufen werden bei einer Vielzahl von Reaktionen verwendet, z.B. bei inter- und intramolekularen nucleophilen Additionen an C-C-Doppel- und Dreifachbindungen, C-H-Aktivierungen und Hydrierungen, meist in Form von $AuCl_3$ oder $AuBr_3$.^[5-9] Diese Reaktionen lassen sich nur dann plausibel erklären, wenn man als ersten Schritt eine Koordination des Alkens oder Alkins an das Metallzentrum postuliert. Andererseits waren frühere Versuche, Gold(III)-Olefin-Komplexe herzustellen, nicht von Erfolg gekrönt, und die Reaktionen mit typischen Gold(III)-Ausgangsverbindungen wie $AuCl_3$, $AuBr_3$, $H[AuCl_4]$ oder $Na[AuCl_4]$ mit Olefinen oder Dienen führten ausnahmslos zur Reduktion zu Gold(I) oder Metallniederschlägen,^[3] was vielleicht angesichts der stark positiven Standardpotentiale von Au^{3+} ($Au^{3+}/Au^+ = 1.36$ V; $Au^{3+}/Au^0 = 1.52$ V) nicht überrascht.^[10] Wir haben die Analogie zwischen Platin(II)- und Gold(III)- π -Komplexen erneut untersucht und berichten hier über die Synthese und Reaktionen von Gold(III)-Olefin-Komplexen.

Erste Experimente in diese Richtung schienen die früheren Erfahrungen zu bestätigen: So ließen sich die Et_2O -Liganden im bekannten Gold(III)-Kation $[(C_6F_5)_2Au(OEt_2)_2]^+$ ^[11] nicht durch Norbornen oder 1,5-Cyclooctadien verdrängen, während Chloridabstraktion von $[(C_6F_5)_2AuCl_2]^-$

mit $AgSbF_6$ in Gegenwart von Norbornen hauptsächlich zu $[Au(Norb)_3]^+$ führte, zusammen mit Perfluor biphenyl als Produkt der reduktiven Eliminierung. Als aussichtsreicher erwiesen sich reduktionsresistente Goldkomplexe von $(C^N^C)^*$ -Pincer-Liganden [$(C^N^C)^* = 2,6\text{-Bis}(4-tBuC_6H_3)\text{pyridin}\text{-Dianion}$]. So ergab die Reaktion des Trifluoracetat(OAc^F)-Komplexes **1**^[12] mit Cyclopenten und $B(C_6F_5)_3$ in Dichlormethan bei $-40^\circ C$ den entsprechenden Olefinkomplex **2a** (Schema 1). Die Norbornen- und Ethylenkomplexe **3a** und **4a** wurden auf analoge Weise erhalten.



Schema 1. Synthese von Gold(III)-Alken-Komplexen.

Alternativ können solche Verbindungen auch durch Umsetzen des Gold(III)-hydroxids $(C^N^C)^*AuOH$ mit $[H(OEt_2)_2]^+X^-$ [$X = H_2N\{B(C_6F_5)_3\}_2$ oder $B[3,5-C_6H_3(CF_3)_2]_4$] in Gegenwart von Olefinen unter sonst gleichen Bedingungen hergestellt werden. In diesem Fall wurde eine geringen Menge 4-Å-Molekularsieb zugesetzt, um das entstehende Wasser zu binden. Die Ausbeuten waren in allen Fällen praktisch quantitativ.

Die Cyclopenten- und Ethylenkomplexe waren in Lösung bis etwa $0^\circ C$ bzw. $-20^\circ C$ stabil; oberhalb dieser Temperaturen ließen sich Veränderungen im Muster der Liganden im NMR-Spektrum nachweisen. Der Norbornenkomplex ist thermisch bei $20^\circ C$ stabil. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten bei $-30^\circ C$ (**2a**, **4a**) oder unterhalb von $0^\circ C$ (**3a**) ließen sich die Komplexe als gelbe, unter Stickstoff stabile Pulver isolieren; **3c** wurde in Form gelber Nadeln isoliert. In fester Form zeigen die Verbindungen über Stunden hinweg weder bei Raumtemperatur noch bei Luftkontakt Veränderungen. Bisher konnten trotz Verwendung einer Reihe ver-

[*] Dr. N. Savjani, D.-A. Roșca, Dr. M. Schormann, Prof. Dr. M. Bochmann
Wolfson Materials and Catalysis Centre
School of Chemistry, University of East Anglia
Norwich, NR4 7TJ (Großbritannien)
E-Mail: m.bochmann@uea.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom Leverhulme Trust und von Johnson Matthey plc. N.S. und D.A.R. danken der University of East Anglia für Stipendien.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201208356> zu finden.

schiedener Anionen und Kristallisationsmethoden keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.

Die Koordination von Cyclopenten führt zu einer Tieffeldverschiebung des Olefinsignals von $\delta = 5.74$ nach 6.3 ppm sowie zum Verlust der Äquivalenz der Methylenprotonen, die als vier Multiplets auftreten.^[13] Dagegen zeigt der Norbornenkomplex **3a** eine geringe Verschiebung der Olefinsignale in die entgegengesetzte Richtung, von $\delta = 6.02$ nach 5.8 ppm. Bekanntlich weist Norbornen eine höhere Ringspannung auf als Cyclopenten, was sowohl die C=C-Koordination als auch die Rückbindung stärkt.^[14] Die geringe Veränderung der chemischen Verschiebung der Olefinsignale in **3a** gegenüber denen von freiem Norbornen lässt sich daher als die Summe zweier entgegengesetzter Trends verstehen, wobei sich die dative Wechselwirkung mit dem Metallkation und die Rückbindung fast ausgleichen. Ein eindeutiger Nachweis für die Norbornenkoordination wird dagegen sowohl von den Brückenkopf-H-Atomen erbracht, die sich von $\delta = 2.84$ nach 3.49 ppm verschieben, als auch von den H-Atomen in 5- und 6-Position (Verschiebung von $\delta = 1.62$ nach 1.97 ppm). Diese Signalpositionen bleiben über den Temperaturbereich von -40 bis $+20^\circ\text{C}$ unverändert.^[15] Weder **2a** noch **3a** geben Anzeichen für Rotation der Olefinliganden oder Ligandaustausch. In allen Fällen lassen sich die gebundenen Olefine allerdings leicht durch SMe₂ unter Bildung von $[(\text{C}^{\text{N}}\text{C})^*\text{Au}(\text{SMe}_2)]^+$ und freiem Alken substituieren.

Die Koordination von Ethylen in **4a** bei -40°C resultiert in einer Verschiebung des ¹H-NMR-Signals von $\delta = 5.38$ ppm in freiem C₂H₄ nach $\delta = 6.29$ ppm. In Gegenwart eines Ethylenüberschusses verbreitern sich die Signale bei Erwärmung von -70 auf -10°C als Folge von Ligandenaustausch, während in Abwesenheit von überschüssigem Ethylen ein temperaturunabhängiges, scharfes Ethylenignal beobachtet wird. Die Bildung eines Ethylenkomplexes wurde ferner durch Verwendung von ¹³C₂H₄ bestätigt; das ¹³C¹H-NMR-Signal des koordinierten Olefins wurde bei $\delta = 108.9$ ppm beobachtet (zum Vergleich: $\delta = 122.8$ ppm für freies Ethylen), während die C-H-Kopplungskonstante von 156 auf 166 Hz zunahm. Ähnliche J_{CH} -Werte wurden auch für Gold(I)-Ethylen-Komplexe gefunden, wenngleich in diesen Fällen größere Veränderungen von mehr als 60 ppm in der ¹³C-chemischen Verschiebung registriert wurden.^[16,17] In Tabelle 1 sind die wichtigsten NMR-spektroskopischen Parameter von Au^I-, Au^{III}- und Pt^{II}-Ethylen-Komplexen einander gegenübergestellt. Die Daten lassen auf etwa vergleichbare π -Donor- und Rückbindungswechselwirkungen in Gold- und Platinkomplexen schließen.

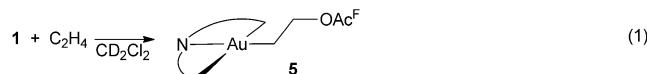
Ein anderer Reaktionsverlauf wurde beobachtet, wenn man **1** bei Raumtemperatur 14–72 h mit Ethylen in Abwesenheit von B(C₆F₅)₃ zur Reaktion brachte: Es erfolgte eine quantitative Umsetzung unter Insertion in die Au-OAc^F-

Tabelle 1: Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten ausgewählter Gold(I)-, Platin(II)- und Gold(III)-Ethylenkomplexe und entsprechender Cyclopentenkomplexe.^[a]

Verbindung	$\delta^1\text{H}$	$\Delta\delta(\text{H})$	$\delta^{13}\text{C}$	$\Delta\delta(\text{C})$	$J_{\text{CH}}^{[b]}$	Lit.
C ₂ H ₄	5.38		122.8		156	
[Au(C ₂ H ₄) ₃]SbF ₆	4.94	-0.44	92.7			[17]
[HB(pz ^{CF₃}) ₃ Au(C ₂ H ₄)] ^[c,d]	3.81	-1.6	63.7	-59.8	165	[16]
[(2-R-bipy)Au(C ₂ H ₄)]PF ₆ ^[e]	3.09	-2.3	61.6	-55.2		[18]
K[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)] ^[f]	4.83	-0.55	67.1	-55.7		[19, 22]
[(py)PtCl ₂ (C ₂ H ₄)]PF ₆ ^[g]	4.93	-0.45				[20]
[MePt(PMe ₂ Ph) ₂ (C ₂ H ₄)]PF ₆ ^[g]	4.12	-1.26	84.8	-38.4		[21, 22]
4a	6.29	0.91	108.9	-13.9	166	diese Arbeit
[(py)PtCl ₂ (cyclopenten)] ^[g]	6.23	0.49				[20]
2a	6.30	0.56				diese Arbeit

[a] In CD₂Cl₂, sofern nicht anders angesagt. [b] In Hz. [c] pz^{CF₃} = 3,5-(CF₃)₂C₃N₂. [d] In CDCl₃. [e] R = 2,6-Me₂C₆H₃; bipy = Bipyridyl. [f] In 1 M Salzsäure in Methanol. Die chemische Verschiebung von freiem C₂H₄ in diesem Lösungsmittel ist $\delta = 5.37$. [g] trans-Isomer; py = Pyridin.

Bindung zu **5** [Gl. (1)]. Umkristallisieren führte zu einer kleinen Kristallausbeute von **5**·3AgOAc^F, das durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (Abbildung 1).



Nachfolgende Überprüfung (¹⁹F-NMR) zeigte, dass in der betreffenden Probe von **1** bei der Herstellung etwa 6 Mol-% AgOAc^F zurückgeblieben waren, was die geringe Ausbeute an Kristallen erklärt. Die Struktur von **5** entspricht generell der Erwartung, überraschend dagegen ist, dass der Komplex an ein Band von polymerem Silbertrifluoracetat gebunden ist (Abbildung 2). Dieses Band hat eine ähnliche Struktur^[23] wie [AgOAc^F]_n, mit subtilen Abweichungen (siehe Hintergrundinformationen).

„Metallophile“ Wechselwirkungen zwischen elektronenreichen Schwermetallen wurden vielfach beschrieben. Sie sind häufig anzutreffen bei Elementen mit vollbesetzten d-Orbitalen und sind ein besonderes Merkmal von Gold(I)-

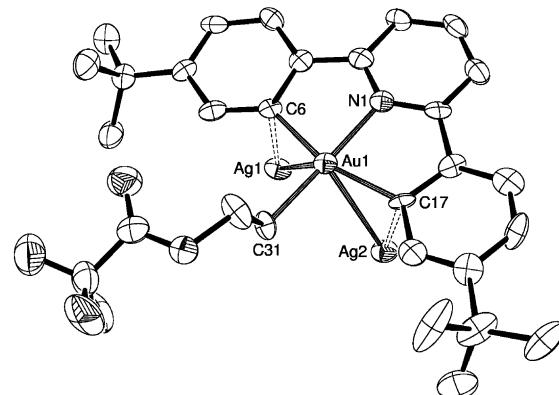


Abbildung 1. Teil der Struktur von **5**·3AgOAc^F, mit Au^{III}-Ag-Wechselwirkungen. Ellipsoide repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasseroftatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au1–N1 2.048(10), Au1–C31 2.055(11), Au1–C6 2.063(10), Au1–C17 2.080(10), Au1–Ag2 2.9367(10), Au1–Ag1 3.0789(10); N1–Au1–C(31) 178.4(4), C6–Au1–C17 162.0(4), N1–Au1–C6 80.9(4), C31–Au1–C6 97.8(5), N1–Au1–C17 81.1(4), C31–Au1–C17 100.2(4), C6–Au1–Ag2 122.6(3), C17–Au1–Ag2 58.0(3), C6–Au1–Ag1 51.3(3), C17–Au1–Ag1 128.7(3), Ag2–Au1–Ag1 72.07(3).

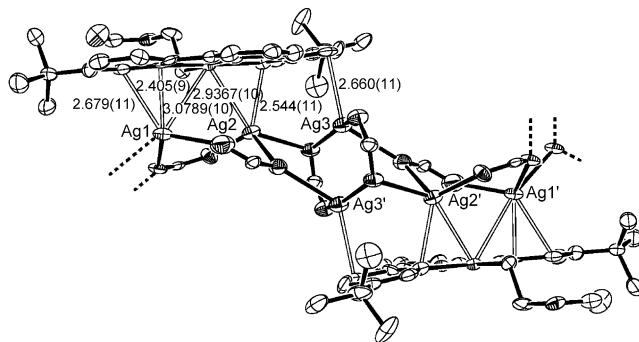


Abbildung 2. Die Seitenansicht von $5 \cdot \text{AgOAc}^{\text{F}}$ zeigt die Bindung von **5** an das polymere AgOAc^{F} -Band durch Ag-Au- und Ag-Aren- π -Wechselwirkungen.

Verbindungen. Hinweise auf ihr Vorhandensein in Falle des kleineren und weniger elektronenreichen Au^{III} sind dagegen selten;^[24] so ergab eine Suche in der CCDC-Datenbank keine Beispiele für kristallographisch belegte Au^{III} -Ag-Wechselwirkungen. Jedes Goldatom in $5 \cdot \text{AgOAc}^{\text{F}}$ hat zwei $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Ag}$ -Kontakte von $2.9367(10)$ und $3.0789(10)$ Å, die man als metallophile $\text{Au}^{\text{III}} \cdots \text{Ag}$ -Bindungen interpretieren könnte. Diese $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Ag}$ -Abstände sind nur wenig größer als die Längen der $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Ag}$ -Bindungen in einer ganzen Reihe von Silbertrifluoracetat enthaltenden Goldclustern.^[25] Die Assoziation von **5** mit Silberionen wird darüber hinaus noch verstärkt durch η^1 - und η^2 -Bindungen von Ag^+ an das π -Elektronensystem des aromatischen $\text{C}^{\text{N}}\text{N}^{\text{C}}\text{C}^{\text{*}}$ -Liganden. Die Ag-C-Abstände von $2.405(9)$ bis $2.679(11)$ Å sind sehr ähnlich zu den entsprechenden Bindungslängen in Silber-Benzol-Komplexen.^[26] Die Struktur von $5 \cdot \text{AgOAc}^{\text{F}}$ lässt sich daher gut als ein Modell für die Adsorption eines planaren aromatischen Moleküls an die Oberfläche eines polaren Trägers interpretieren. Zur Abschätzung der relativen Beiträge von π -Bindung an Ag^+ und metallophilen $\text{Au}^{\text{III}} \cdots \text{Ag}^+$ -Wechselwirkungen bedarf es weiterer Untersuchungen; dipolare Wechselwirkungen sind sicherlich wichtige Faktoren bei dieser Assoziation.

Während der Versuche, Kristalle von Alkenkomplexen zu erhalten, wurden auch andere Synthesemethoden verwendet, so die Reaktion von $(\text{C}^{\text{N}}\text{N}^{\text{C}}\text{C}^{\text{*}})\text{AuCl}$ mit AgSbF_6 in Gegenwart von Norbornen. Das Produkt wurde kristallographisch als der Norbornolylkomplex $6 \cdot \text{SbF}_6$ identifiziert (Abbildung 3). Offensichtlich haben hier Spuren von H_2O zu einem nucleophilen Angriff von OH^- auf das koordinierte Olefin geführt, während gleichzeitig eine Gold-Phenyl-Bindung durch H^+ gespalten wurde. Die Struktur von $6 \cdot \text{SbF}_6$ legt nahe, dass in **3a** das Norbornen *exo*-gebunden ist. Die elektrophile Spaltung des dreizähnigen Liganden in $(\text{C}^{\text{N}}\text{N}^{\text{C}}\text{C}^{\text{*}})\text{Au}$ -Chelatkomplexen konnten wir schon kürzlich beobachten, aber nur in Gegenwart starker Säuren.^[27] Die Reaktion ist als Demonstration der Hydratisierung eines Alkens durch Goldkomplexe interessant, die im Unterschied zur goldkatalysierten Hydratisierung von Alkinen bisher kaum beachtet wurde. Gemische von $(\text{C}^{\text{N}}\text{N}^{\text{C}}\text{C}^{\text{*}})\text{AuOH}$, $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$, Norbornen und Wasser ergeben in hoher Ausbeute $6 \cdot \text{BAr}^{\text{F}}_4$, während Methanol zum Methyletherprodukt **7** führt (Schema 2).

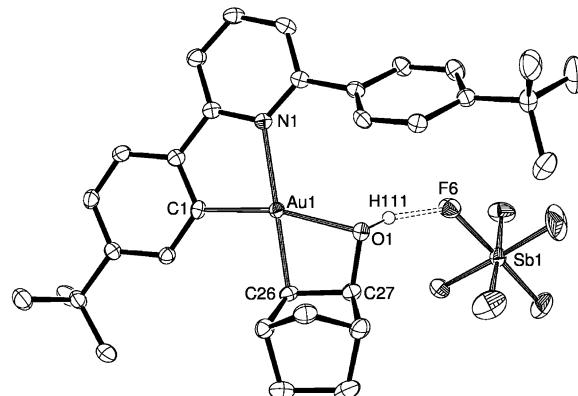
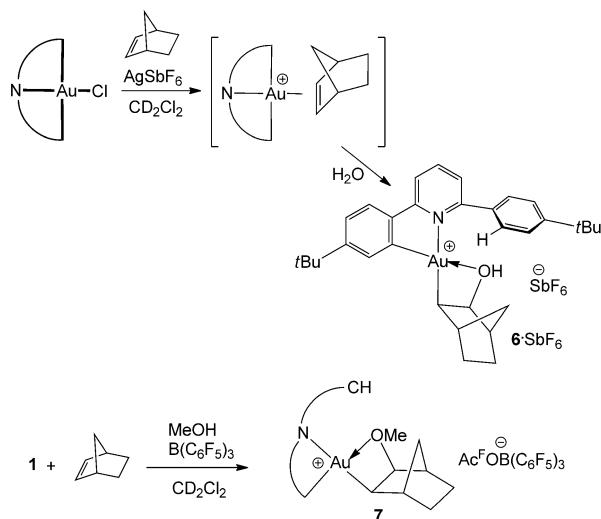


Abbildung 3. Molekülstruktur von $6 \cdot \text{SbF}_6$. Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au–C1 1.995(3), Au–C26 2.049(3), Au–O1 2.159(2), Au–N1 2.180(2); C1–Au–C26 98.23(11), C1–Au–O1 166.31(10), C1–Au–N1 81.20(10), N1–Au–C26 179.26(10), O1–Au–N1 112.42(8).



Schema 2. Nucleophiler Angriff an Gold(III)-Norbornen-Komplexe.

Die Alkenhydratisierung sollte sich im Prinzip katalytisch durchführen lassen, sofern sich die Gold-Alkyl-Bindung genügend schnell protolysieren lässt. In der Praxis war dies nicht der Fall. Wie kürzlich gezeigt wurde, hängt die Protolysegeschwindigkeit von $\text{Au}^{\text{I}}\text{-C}$ -Bindungen stark von der Donorstärke des Liganden in *trans*-Position ab,^[28] und wir vermuten, dass der Pyridinligand in 6^+ die $\text{Au}^{\text{I}}\text{-C}$ -Bindung nicht stark genug aktiviert. Dies wurde durch die mangelnde Reaktivität der Gold-Alkyl-Bindung mit einem Überschuss an HOAc^{F} oder $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$ bestätigt.

Es konnte damit erstmals gezeigt werden, dass sich Gold(III)-Alken-Komplexe herstellen und isolieren lassen, 185 Jahre nach den wohlbekannten isoelektronischen Platin(II)-Analoga. Voraussetzung ist ein Liganden-System, das gegen reduktive Eliminierung genügend resistent ist. Die Goldkomplexe sind thermisch weniger stabil als die Platin-Ethylen-Verbindungen und werden als Kationen leicht auch von schwachen Nucleophilen wie Trifluoracetat angegriffen. Die resultierenden Gold-Alkyl-Verbindungen sind stabil

gegen Protolyse. Kristallographische Untersuchungen ergeben außerdem ein seltenes Beispiel eines Komplexes mit möglichen $\text{Au}^{\text{III}}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkungen.

Eingegangen am 17. Oktober 2012,
veränderte Fassung am 8. November 2012
Online veröffentlicht am 23. November 2012

Stichwörter: Auophile Bindung · Ethylen · Gold ·
Homogene Katalyse · Koordinationschemie

- [1] W. C. Zeise, *Poggendorfs Ann. Phys.* **1827**, 9, 632; W. C. Zeise, *Poggendorfs Ann. Phys.* **1831**, 21, 497.
- [2] J. A. Wunderlich, D. P. Mellor, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 130; G. B. Bokii, G. A. Kukina, *Zh. Strukt. Khim.* **1965**, 5, 706; J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, P. G. Owston, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, 27, 366–372; M. Black, R. H. B. Mais, P. G. Owston, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1969**, 25, 1753–1759; R. A. Love, T. F. Kortz, G. J. B. Williams, L. C. Andrews, R. Bau, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2653–2657.
- [3] Übersicht: H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2010**, 29, 2.
- [4] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2004**, 37, 51–65; b) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7150–7154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6990–6993; c) A. S. K. Hashmi, R. Salathé, T. M. Frost, L. Schwarz, J.-H. Choi, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 238–246; d) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7896–7936; e) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3410–3449; f) X. Sun, W. Sun, R. Fan, J. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2151–2155; g) Z. Li, C. Brower, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3239–3265; h) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3266–3325; i) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3326–3350; j) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3351–3378; k) N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1776–1782; l) A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3208–3221; m) N. D. Shapiro, F. D. Toste, *Synlett* **2010**, 675–691; n) H. Schmidbaur, A. Schier, *Z. Naturforsch. B* **2011**, 66, 329–350; o) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6536–6544; p) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2448–2462; q) M. Bandini, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1358–1367; r) A. Leyva-Pérez, A. Corma, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 636–658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 614–635; s) L. Liu, G. B. Hammond, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3129–3139.
- [5] Übersicht: H. Schmidbaur, A. Schier, *Arabian J. Sci. Eng.* **2012**, 37, 1187–1225.
- [6] Hydrierungen mit Au^{III} : a) A. Comas-Vives, C. Gonzalez-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, G. Ujaque, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4756–4765; b) A. Corma, P. Concepción, P. Serna, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7404–7407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7266–7269; c) A. Corma, P. Serna, H. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6358–6359; d) M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, S. González, F. Illas, P. Serna, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 16230–16237; e) X. Zhang, H. Shi, B. Q. Xu, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7294–7297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7132–7135.
- [7] Hydrosilylierungen: a) D. Lantos, M. Contel, S. Sanz, A. Bodor, I. T. Horvath, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1799–1805; b) A. Corma, C. González-Arellano, M. Iglesias, F. Sánchez, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7966–7968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7820–7822.
- [8] Isomerisierungen: a) C. M. Ting, Y. L. Hsu, R. S. Liu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6577–6579; b) M. Muuronen, J. E. Pereira, M. Nieger, M. Patzschke, J. Helaja, *Organometallics* **2012**, 31, 4320–4330.
- [9] C-H-Aktivierungen: a) A. S. K. Hashmi, S. Schäfer, M. Wölfle, C. D. Gil, P. Fischer, A. Laguna, M. C. Blanco, M. C. Gimeno, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6297–6300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6184–6187; b) Z. Li, D. A. Capretto, R. O. Rahaman, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12058–12059; c) J. Xie, H. Li, J. Zhou, Y. Cheng, C. Zhu, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1278–1281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1252–1255.
- [10] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, New York, **1985**.
- [11] R. Usón, A. Laguna, M. L. Arese, *Synth. Commun.* **1984**, 14, 557–567.
- [12] a) D.-A. Roșca, D. A. Smith, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7247–7249; b) D.-A. Roșca, D. A. Smith, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10795–10798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10643–10646.
- [13] Ein ähnliches ^1H -NMR-Spektrum von koordiniertem Cyclopenten wurde für $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{cyclopenten})_2]$ beobachtet: M. Jaroszewski, T. Szymańska-Buzar, M. Wilgocki, J. J. Ziolkowski, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 509, 19–28.
- [14] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2780–2789.
- [15] Die beobachtete Konvergenz der olefinischen ^1H -NMR-Signale von freiem und gebundenem Norbornen bei Erwärmung von -40 auf $+20^\circ\text{C}$ ist ein Temperatureffekt und führt zu zufälliger Überlappung, während die anderen Norbornensignale in diesem Temperaturbereich keine Veränderungen zeigen (siehe Hintergrundinformationen).
- [16] a) H. V. R. Dias, J. Wu, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7960–7962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7814–7816; b) J. A. Flores, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4448–4450; c) H. V. R. Dias, J. Wu, *Organometallics* **2012**, 31, 1511–1517.
- [17] H. V. R. Dias, M. Fianchini, T. R. Cundari, C. F. Campana, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 566–569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 556–559.
- [18] M. A. Cinelli, G. Minghetti, F. Cocco, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, M. Arca, *Dalton Trans.* **2006**, 5703–5716.
- [19] D. B. Powell, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2519–2521; R. Cramer, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 445–447.
- [20] W. Partenheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2779–2784.
- [21] M. H. Chisholm, H. C. Clark, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 991–998.
- [22] M. H. Chisholm, H. C. Clark, L. E. Manzer, J. B. Stothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5087–5089.
- [23] E. V. Karpova, A. I. Boltalin, Y. M. Korenev, S. I. Troyanov, *Russ. J. Coord. Chem.* **1999**, 25, 65–68.
- [24] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1931–1951; H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 370–412.
- [25] Siehe z. B.: E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, R. C. Puelles, J. C. Saenz, *Dalton Trans.* **2005**, 1162–1164; E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. C. Puelles, *Organometallics* **2007**, 26, 5931–5939; E. J. Fernández, C. Hardacre, A. Laguna, M. C. Lagunas, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, R. C. Puelles, E. Sánchez-Forcada, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6222–6233; T. Lasanta, M. E. Olmos, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16358–16361.
- [26] E. A. H. Griffith, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 743; K. Shelly, D. C. Finster, Y. J. Lee, R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5955; K. Ogawa, T. Kitagawa, S. Ishida, K. Komatsu, *Organometallics* **2005**, 24, 4842.
- [27] D. A. Smith, D.-A. Roșca, M. Bochmann, *Organometallics* **2012**, 31, 5998–6000.
- [28] W. Wang, G. B. Hammond, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5697–5705.