

Einfach-, Doppel-, Dreifachbindungen und Ketten: Knüpfung elektronenpräziser B-B-Bindungen

Holger Braunschweig* und Rian D. Dewhurst

Bor · Bor-Bor-Bindungen · Bor-zentrierte Liganden ·
Mehrfachbindungen · Übergangsmetalle

Trotz des großen präparativen Interesses an Diboranen und der hohen B-B-Bindungsenthalpie ist die Knüpfung von Bor-Bor-Bindungen immer noch schwierig, kaum zu kontrollieren und schlecht vorher-sagbar. Methoden zur Herstellung von B-B-Mehrfachbindungen sind sogar noch seltener. In den letzten Jahren gab es nun einige Fortschritte zur Lösung dieser Probleme, und dieser Kurzaufsatz unternimmt den Versuch, einen Überblick über die Geschichte der B-B-Bindungsbil-dung zu geben und neue Ergebnisse auf diesem Gebiet zusammen-zufassen.

1. Einleitung

Die Chemie elektronenpräziser Borketten (d. h. B_nR_{n+2}) ist in Bezug auf die Stabilität und Vielfalt der Produkte meilenweit hinter der Chemie der Kohlenstoffketten – der organischen Chemie – zurück. Es gibt eine Reihe von Hin-dernissen bei der Ausweitung der Chemie solcher Moleküle, vor allem im Zusammenhang mit der Stabilität und dem Aufbau der erforderlichen B-B-Bindungen. Die Bindungs-enthalpie der homonuklearen σ -Bindung von Bor ($D_0 = 293 \text{ kJ mol}^{-1}$) kommt dem Wert für Kohlenstoff nahe ($D_0 = 345 \text{ kJ mol}^{-1}$) und ist größer als die von Silicium ($D_0 = 222 \text{ kJ mol}^{-1}$) – zwei Elemente, die wohlbekannt dafür sind, Ketten zu bilden.^[1] Zwar ist die B-B-Bindung thermodyna-misch relativ stabil, jedoch wird ihr Bruch oft durch die Sta-bilität der Bindungen begünstigt, die Bor mit Sauerstoff (B-O: $D_0 = 536 \text{ kJ mol}^{-1}$), Stickstoff (B-N: $D_0 = 446 \text{ kJ mol}^{-1}$), Kohlenstoff (B-C: $D_0 = 372 \text{ kJ mol}^{-1}$) oder anderen Elemen-ten eingehen kann. Kinetisch stellt die B-B-Bindung ebenfalls Herausforderungen, da die beiden leeren, Bor-zentrierten p-Orbitale ein guter Angriffspunkt für Nukleophile sind; jedoch kann dies durch die Verwendung π -basischer Substituenten (z. B. Dialkylamino oder Alkoxy) am Boratom z. T. verhindert werden. Die Bedeutung dieses Konzepts der teilweisen Be-setzung leerer Atomorbitale wurde vor kurzem von Tiznado und Boldyrev demonstriert,^[2] deren rechnerische Prüfung der Geometrie von Boranen der Formel B_nH_{n+2} ($n = 2-5$) ergab, dass Bor sp^2 -Hybridisierung vermeidet und dass die Bevor-

zugung nicht-klassischer Molekül-strukturen mit der Kettenlänge zu-nimmt. Es überrascht daher nicht, dass die große Mehrheit der länger-kettigen Borane stark π -basische Amin-substituenten aufweist, die diese Orbitale

teilweise füllen und so den inheränten Elektronenmangel des Boratoms ausgleichen können.

Die Zahl der Methoden zum Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ist nahezu unbegrenzt, und ihre Knüpfung lässt sich außerordentlich gut kontrollieren. Ver-glichen damit wirkt das Syntheserepertoire zum Aufbau von B-B-Bindungen primitiv. Dies ist umso überraschender, wenn man bedenkt, dass die ersten Beispiele für die Knüpfung elektronenpräziser B-B-Bindungen fast ein Jahrhundert zu-rückliegen (Abbildung 1) und Diborane stetig wachsende Einsatzmöglichkeiten in der organischen Chemie finden.^[3]

Bahnbrechende Arbeiten von Stock aus dem Jahr 1925 beschreiben das Verhalten von BCl_3 in einem Lichtbogen zwischen einer Zn-Anode und einer Al-Kathode unter einer N_2 -Atmosphäre.^[4] Neben einem festen Rückstand aus ele-mentarem Bor und $ZnCl_2$ bestanden die gasförmigen Kom-ponenten überwiegend aus nicht abreagiertem BCl_3 sowie einem kleinen Anteil an B_2Cl_4 . Nachfolgend verbesserten Schlesinger und Mitarbeiter diese Synthese, indem sie BCl_3 über eine Glimmentladung zwischen zwei Hg-Elektroden leiteten.^[5] Die gleichen Autoren beobachteten später auch die spontane Umwandlung von B_2Cl_4 zu B_4Cl_4 bei ungefähr $0^\circ C$.^[6] Denkbar wäre, dass B_4Cl_4 entweder eine klassische (Cyclotetaboran, mit elektronenpräzisen B-B-Bindungen) oder eine nicht-klassische Struktur (Tetrahedran) annimmt. In diesem Sinne schlugen Kleier und Mitarbeiter auf der Basis quantenchemischer Rechnungen 1980 einen Tetrahedran-Cyclotetaboran-Tetrahedran-Isomerisierungsprozess vor.^[7] 1979 berichteten Morrison und Mitarbeiter über eine ähnl-iche Herstellung einer Mischung von B_2Cl_4 und B_4Cl_4 aus BCl_3 unter Verwendung von Radiofrequenz-Entladungen.^[8]

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. R. D. Dewhurst
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

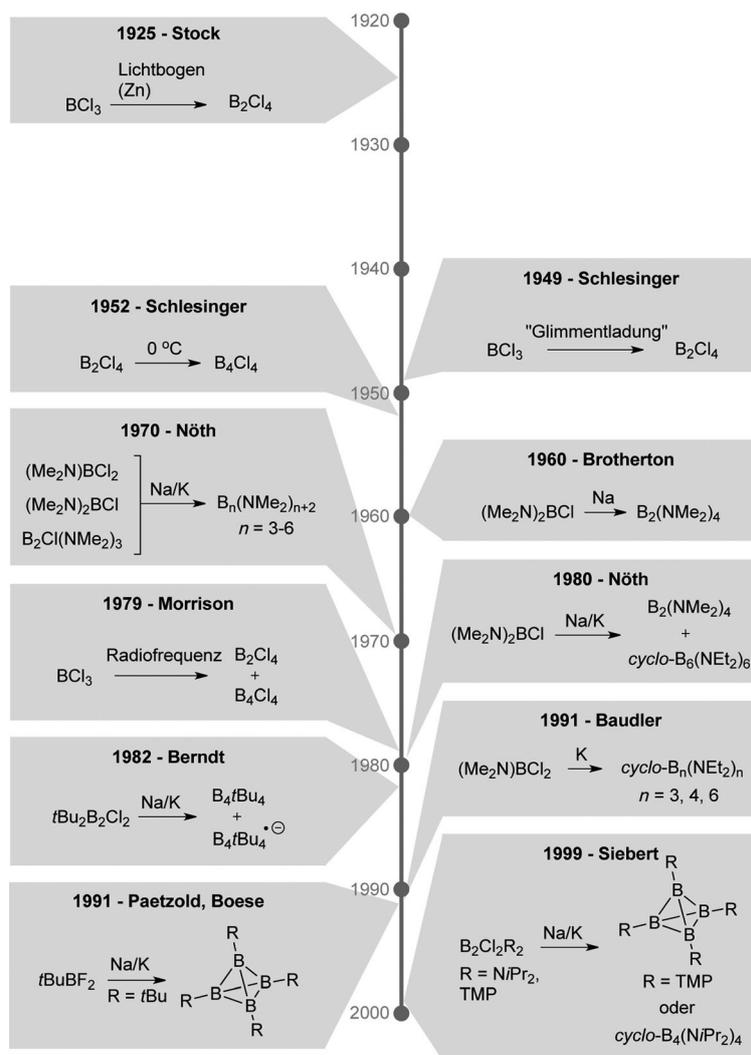


Abbildung 1. Meilensteine bei der Synthese elektronenpräziser Bor-Bor-Einfachbindungen im 20. Jahrhunderts.

Brothertons Bericht von 1960 über die reduktive Diamino(halogen)boran-Kupplung eröffnete Möglichkeiten zur bequemen Synthese von B-B-Bindungen in größerem Maßstab und demonstrierte die entscheidende Bedeutung von π -Donor-Substituenten für die Stabilisierung der in diesem

Verfahren auftretenden Intermediate und Produkte.^[9] Diese Kombination von reduktiver Kupplung mit π -Stabilisierung sollte zur Grundlage für die Knüpfung von B-B-Bindungen für mehr als ein halbes Jahrhundert werden. Unter Verwendung dieser Methoden gelang der Gruppe von Nöth 1970 die



Holger Braunschweig (geb. 1961 in Aachen) promovierte (1991) und habilitierte (1998) an der RWTH Aachen bei P. Paetzold und verbrachte ein Postdoktorat bei M. F. Lappert an der University of Sussex, Brighton. Nach zwei Jahren am Imperial College als Senior Lecturer und Reader wurde er 2002 auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an die Universität Würzburg berufen. 2009 erhielt er den Gottfried Wilhelm Leibniz Preis der DFG, wurde in die Bayerische Akademie der Wissenschaften aufgenommen und wurde 2011 Mitglied der Nationalen Akademie der Wissenschaften (Leopoldina). Seine Forschungsinteressen gelten der Borchemie sowie der metallorganischen Synthese und Katalyse.



Rian Dewhurst erhielt 2002 seinen B.Sc. (University of Canterbury, Neuseeland) und promovierte 2006 an der Australian National University bei Anthony F. Hill. Nach Postdoktoraten bei Guy Bertrand (University of California, Riverside) und Holger Braunschweig (Universität Würzburg, Alexander von Humboldt-Stipendium, 2007–2009) ist er seither als unabhängiger Forscher an der Universität Würzburg tätig.

Synthese elektronenpräziser Borketten mit bis zu sechs Atomen,^[10] sowie die Synthese eines Cyclohexaborans im Jahr 1980.^[11] 1982 reduzierten Berndt und Mitarbeiter Dichlordi-*tert*-butyldiboran(4) und erhielten sowohl das cyclische Tetraboran B_4tBu_4 als auch sein Radikalanion, $[B_4tBu_4]^-$, welches ESR-spektroskopisch charakterisiert wurde.^[12] Für letzteres postulierten die Autoren auf der Grundlage der beobachteten Hyperfeinkopplungskonstante eine (nicht-Cluster) Butterfly-Struktur des B_4 -Rings, und nachfolgend lieferte Paetzold den Strukturbeweis für die Tetrahedrangeometrie von B_4tBu_4 .^[13] Die Gruppen von Baudler und Siebert berichteten über die Synthese von Cyclotri-, Cycloetra- und Cyclohexaboranen durch reduktive Kupplung von Halogenboranen bzw. Dihalogendiboranen(4).^[14] Durch Reduktion eines Dibromborans mit einem großen Terphenylsubstituenten gelang ferner Power und Mitarbeitern die Isolierung eines ungewöhnlichen Diborat-Salzes im Jahr 1999.^[15]

Der Mechanismus der reduktiven Kupplung von Halogenboranen ist immer noch ungeklärt. Die beiden wahrscheinlichsten Mechanismen sind 1) die Zwei-Elektronen-Reduktion eines Borans zum Borylanion, das nachfolgend einen nukleophilen Angriff an einem weiteren Halogenboran eingeht (Weg A, Abbildung 2), und 2) die Kupplung zweier

chen Nachteilen behaftet. Das intermediäre Auftreten reaktiver Radikale erfordert die Verwendung sterisch anspruchsvoller und/oder π -donierender Substituenten am Bor. Oft bleibt die Kontrolle der Kettenlänge, der Ringgröße oder sogar die Selektivität in Bezug auf lineare, cyclische oder polyedrische Produkte mangelhaft. Viele Reduktionen liefern so eine ganze Reihe von Produkten, die überdies nicht chromatographiert werden können, sondern durch Destillation oder Kristallisation getrennt werden müssen. Dieser Kurzaufsatz fasst neue Anstrengungen zusammen, die von uns und anderen unternommen wurden, um die Knüpfung von B-B-Bindungen mit anderen Methoden als der einfachen Reduktion von Halogenboranen zu erreichen. Darüber hinaus werden neueste Ergebnisse zum Aufbau von B-B-Mehrfachbindungen präsentiert, einem Bereich, der ebenfalls von der Reduktionschemie geprägt ist.

2. B-B-Einfachbindungen über Borylenkupplung

2002 gab unser Bericht über die Kupplung von zwei Chlorborylenfragmenten (Abbildung 3 und Tabelle 1) einen

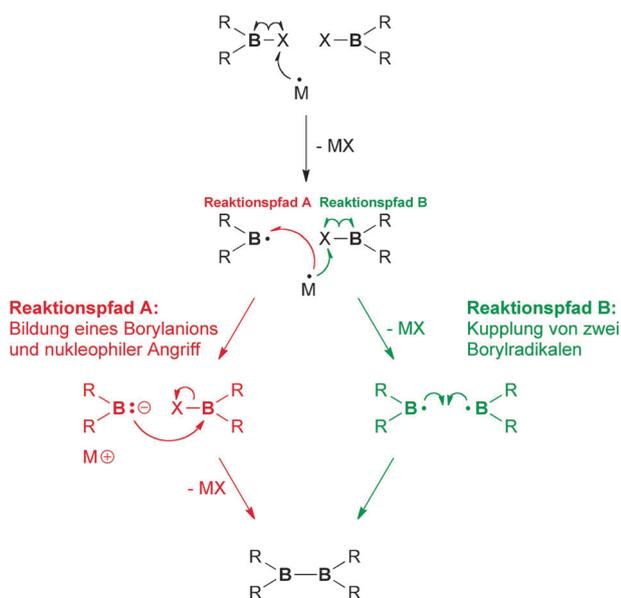
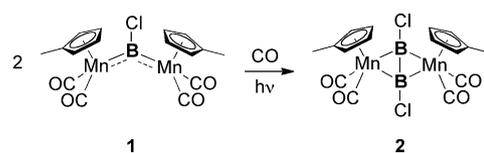


Abbildung 2. Zwei mögliche Wege für die reduktive Kupplung von Halogenboranen.

durch Ein-Elektronen-Reduktion von Halogenboranen erzeugter Borylradikale (Weg B, Abbildung 2). Beispiele für beide Schlüsselintermediate – Borylanionen bzw. Borylradikale – konnten mittlerweile isoliert werden.^[16] Die Anwesenheit von Produkten einer Wasserstoffabstraktion bei vielen dieser Reduktionen ist jedoch nicht eindeutig, da die Erzeugung von Radikalen bei beiden Wegen involviert ist.

Offensichtlich ist die Reduktion von Halogenboranen die bei weitem gängigste Methode zur Knüpfung elektronenpräziser B-B-Bindungen, allerdings ist sie auch mit zahlrei-

2002 (Braunschweig et al.)



2012 (Braunschweig et al.)

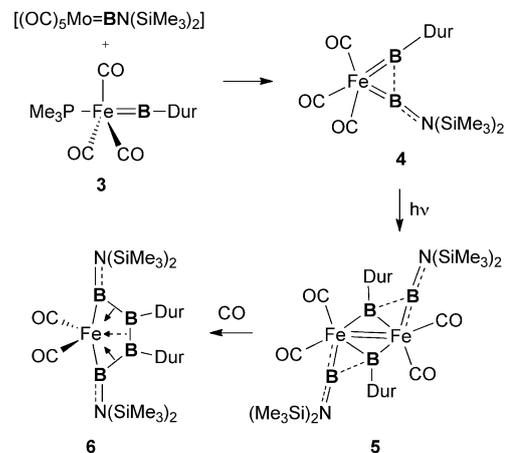
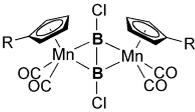
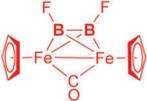
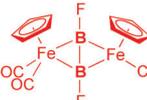
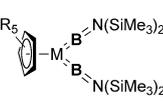
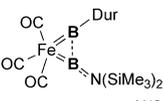
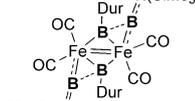
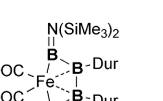


Abbildung 3. Aufbau von Bor-Bor-Einfachbindungen über die Kupplung von Borylenliganden. Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl.

ersten Hinweis auf das Potential einer Borylen-basierten B-B-Bindungsknüpfung, allerdings dauerte es weitere 10 Jahre, bis das nächste Beispiel einer solchen Reaktion bekannt wurde.^[17] Die Bestrahlung des verbrückten Chlorborylenkomplexes **1** unter einer CO-Atmosphäre führt zur nicht-klassischen Verbindung **2** (d_{BB} : 1.695(7) Å (exp.), 1.676 Å (ber.)), in der ein B_2Cl_2 -Ligand mit zwei Manganzentren eine Butterfly-Struktur bildet. Berechnungen von Pandey und uns zeigten,

Tabelle 1: Vergleich von ausgewählten strukturellen, spektroskopischen und berechneten Parametern von Multi(borylen)systemen an Übergangsmetallen.^[a]

		$d(\text{B-B})$ [Å]	δ_{B} [ppm]	B-B-Bindungsindex Wiberg/Mayer
	R = Me R = Me R = H	1.695(7) 1.676 1.702	142.4 168.9 –	– – –
		1.877 (B3LYP) 1.906 (BP86)	–	–
		1.876 (B3LYP) 1.878 (BP86)	–	–
	M = Ir, R = Me M = Co, R = H M = Rh, R = H M = Ir, R = H	2.358 2.179 2.373 2.517	69 – – –	– 0.43 (M) 0.49 (M) 0.21 (M)
		1.982(3) 1.994	129, 78 –	– 0.78 (W)
		2.102(3)	140, 86	–
	außen innen außen innen	1.792(6)/1.814(6) 1.686(6) 1.818/1.815 1.729	86 76 – –	– – 0.86/0.87 (W) 1.00 (W)

[a] Schwarz: experimentelle Werte; rot: theoretische Werte.

dass sowohl die Bildung eines intermediären terminalen Chlorborylenkomplexes als auch dessen Dimerisierung stark exotherme Prozesse in Gegenwart von CO sind.^[18] Später sagten Li und King auf Grundlage von Berechnungen die Anwesenheit von B-B-Bindungen in den Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}]_2(\mu\text{-}\eta\text{-B}_2\text{F}_2)(\mu\text{-CO})$ (d_{BB} : 1.877 Å (B3LYP), 1.906 Å (BP86)) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}]\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Fe}\}(\mu\text{-}\eta\text{-B}_2\text{F}_2)$ (d_{BB} : 1.850 Å (B3LYP), 1.878 Å (BP86)) voraus.^[19] Nachfolgende Versuche zur B-B-Kupplung von Borylenliganden waren jedoch zunächst erfolglos; die Einführung von zwei Borylenliganden in einen Komplex erwies sich als überaus schwierig und blieb auf ein zufälliges Einzelbeispiel beschränkt.^[20] Der doppelte Borylenttransfer von $[(\text{OC})_5\text{Mo}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ auf $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ lieferte schließlich den ersten einkernigen Bis(borylen)komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (Tabelle 1), allerdings zeigten die Borzentren mit einer linearen Ir-B-N-Achse und einem B-B-Abstand von 2.358 Å keine Anzeichen einer Wechselwirkung.^[21] Rechnungen von Pandey bestätigten eine vernachlässigbare B-B-Wechselwirkung in diesem Komplex, sagten

jedoch eine verstärkte Interaktion für analoge Verbindungen der leichteren Metalle der Gruppe 9 voraus, sofern der $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Ligand gegen die weniger elektronenschiebende $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Einheit ersetzt wird (Tabelle 1).^[22] Wir gingen jedoch davon aus, dass die starke π -Donierung der Bor-gebundenen Aminogruppen das größte Hindernis für eine B-B-Kupplung darstellt und somit der Einsatz von Borylenliganden ohne π -basische Substituenten größeren Erfolg versprechen sollte.

Während der letzten fünf Jahre konnten wir zeigen, dass der terminale Alkylborylenkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(=\text{B}t\text{Bu})]$ ^[23] leider keine Tendenz in Bezug auf einen intermetallischen Borylenttransfer aufweist, sondern stattdessen Metathesereaktionen bevorzugt.^[25] Die kürzlich erfolgte Synthese des Eisenarylborylenkomplexes **3** (Abbildung 3)^[26] veranlasste uns jedoch dazu, diese Verbindung als Borylenakzeptor gegenüber dem sehr wirksamen Borylenttransferreagens $[(\text{OC})_5\text{Mo}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ zu testen.^[20,27] Die beiden Borylenkomplexe reagierten unter leichtem Erwärmen zu dem unsymmetrischen Bis(borylen)eisentricarbonylkomplex **4** (Abbildung 3), der leicht abgewinkelte Fe-B-R-Einheiten (Fe-B-N 172.02(16)°, Fe-B-C 174.91(15)°) sowie eine B-B-Bindungslänge von 1.982(3) Å (Tabelle

1) aufweist, die deutlich kürzer ist als die überaus schwache B-B-Wechselwirkung in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (2.358 Å), aber immer noch länger als die vermutlich „ganze“ B-B-Bindung in **2** (1.695(7) Å).^[28] Der berechnete B-B-Abstand (1.994 Å) sowie der Wiberg-Bindungsindex (WBI, 0.78) für **4** stützen die Beschreibung einer teilweisen Bindung. Bestrahlung von **4** liefert unter Verlust eines CO-Liganden des Moleküls und Dimerisierung den Dieisen(Fe=Fe)tetra(borylen)komplex **5**. Die Durylborylenfragmente wirken hier als verbrückende Liganden, während die Aminoborylenliganden in **5** terminal gebunden verbleiben. Die Durylborylenliganden erhalten nun π -Rückbindung von zwei elektronenreichen, formal nullwertigen Eisenzentren und zeigen somit weniger Tendenz zur Wechselwirkung mit den Aminoborylenliganden, was im Vergleich zur Vorstufe **4** zu erheblich längeren B-B-Bindungen (2.102(3) Å) führt.

Ein seit langem verfolgtes Ziel unserer Forschung ist der Versuch, einen Bor-haltigen Liganden aus isolierten Metall-Bor-Komplexen abzuspalten, um die metallfreie Borspezies zu erhalten.^[29] Im Hinblick darauf wurde **5** unter einer CO-

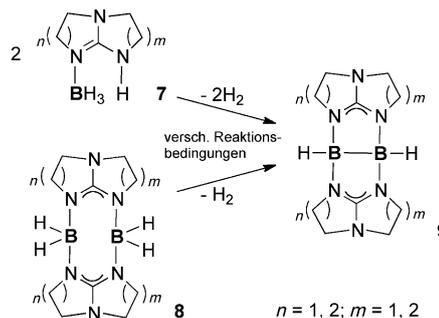
Atmosphäre auf 80 °C erhitzt, um so gegebenenfalls einen Borcyclus oder einen Cluster zu erhalten. Dieser Versuch war zumindest zur Hälfte erfolgreich: Ein Eisenzentrum wurde (vermutlich in Form von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$) abgespalten, während sich die Borliganden zu einer viergliedrigen, planaren „Tiara“ am verbliebenen Eisenzentrum unter Bildung des Komplexes **6** (Abbildung 3) verketteten. Der innere B-B-Abschnitt in **6** bildet eine klare Einfachbindung (d_{BB} : 1.686(6) Å (exp.), 1.729 Å (ber.); WBI: 1.00), während die äußeren B-B-Bindungen unvollständiger bleiben (d_{BB} : 1.792(6), 1.814(6) Å (exp.), 1.818, 1.815 Å (ber.); WBI: 0.86, 0.87) (Tabelle 1).^[28] Rechnungen zeigen, dass das HOMO dieses Moleküls aus einem in einer Ebene liegenden σ -Bindungsgerüst besteht, das die vier Boratome sowie das Eisenzentrum umschließt. Eine weitere bindende Wechselwirkung kommt durch σ -Bindungen ($\sigma_{\text{BB}} \rightarrow \text{Fe}$) zum Metall zustande, die für die äußeren B-B-Bindungen stärker ausgeprägt ist als für die zentrale B-B-Einheit. Dieser elektronendonierende Effekt ist wahrscheinlich die Ursache der für die äußeren B-B-Bindungen beobachteten reduzierten Bindungsordnung.

3. Bor-Bor-Einfachbindungen über Dehydrokupplung von Boranen

Die dehydrierende Kupplung von Aminboranen und Aminoboranen ist aufgrund ihrer Bedeutung für die Suche nach niedermolekularen Wasserstoffspeichermaterialien ein intensiv untersuchter Prozess,^[30] der jedoch ausschließlich Kopf-Schwanz-verknüpfte B-N-Kupplungsprodukte liefert, aber keine mit B-B-Bindungen. Seit 2007 haben Himmel et al. die Reaktivität von Boranaddukten (BH_3) bicyclischer Guanidine (**7**, Abbildung 4), in denen die Boratome zu B-B-statt B-N-Bindungen vororientiert sind, als alternative Systeme für die Aminoboran-Dehydrokupplung untersucht.^[31] Diese Addukte dimerisieren nach H_2 -Abspaltung zu **8**, in dem zwei BH_2 -Einheiten zwei Guanidinbasen verbrücken, wodurch jede Boreinheit formal zu einem Imin-stabilisierten Dihydroaminoboran wird. In siedendem Toluol oder mit katalytischen Mengen der Übergangsmetallkomplexe $[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$ (cod = Cyclooctadienyl) bzw. $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ verlieren diese Diborsysteme ein weiteres Äquivalent H_2 unter Bildung der Verbindung **9** mit Bor-Bor-Bindung.

Trotz des umfangreichen Einsatzes von Diboran(4)-Reagentien wie Bis(catechol)diboran(4) (Cat_2B_2) oder Bis(pinakol)diboran(4) (Pin_2B_2) in der organischen Chemie ist die Synthese dieser Verbindungen auf die reduktive Kupplung von zwei Aminohalogenboranen angewiesen und damit auf ein Verfahren, das seit dem Bericht von Brotherton aus dem Jahr 1960 nur geringfügige Verbesserungen erfahren hat.^[9] Dieser Weg stellt immer noch das kommerziell angewendete Standardverfahren zur Herstellung synthetisch bedeutender Diborane(4) dar, obwohl er über viele Stufen verläuft und 6 mol Halogen- bzw. Amin-haltige Nebenprodukte pro mol Produkt erzeugt. Aufgrund dieser Nachteile haben wir versucht, einen direkteren und atomeffizienteren Zugang zu Diboranen(4) zu entwickeln. In einleitenden Versuchen zur Dehydrokupplung von Catechol- bzw. Pinakolboran von eher bescheidenem Erfolg wurden die Hydroborane mit homoge-

2007–2011 (Himmel et al.)



2011, 2012 (Braunschweig et al.)

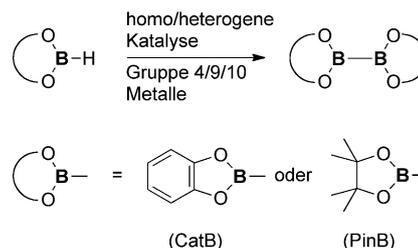
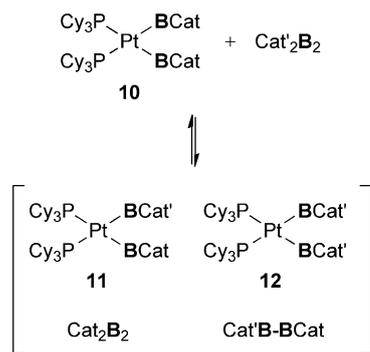


Abbildung 4. Neuere (katalytische und nicht-katalytische) Dehydrokupplungsreaktionen von Boranen von Himmel et al. und unserer Arbeitsgruppe.

nen Katalysatoren der Gruppe-10-Metalle vom Typ $[\text{MCl}_2(\text{P}_2)]$ (P_2 = chelatisierendes Diphosphan) erhitzt, was zu den gekuppelten Produkten mit Umsatzzahlen (turnover numbers, TONs) von bis zu 160 (Abbildung 4) führte.^[32] Der Wechsel zu heterogenen Katalysatoren führte zu einer Verbesserung der TON von bis zu 350 (Pt auf Aluminiumoxid). Aufgrund der Beobachtung, dass eine erhöhte Produktkonzentration im Reaktionsgemisch zu verringerten Ausbeuten führte, nahmen wir an, dass die oxidative Addition des gebildeten Diborans an den Metallkatalysator die Katalyse behindert. Deshalb wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem das Hydroboran kontinuierlich und selektiv aus dem Reaktionsgemisch in eine Soxhlet-Hülse, die den festen Katalysator enthält, destilliert werden kann, wodurch eine Trennung von Katalysator und Diboranprodukt erreicht wird. Diese Methode führte zu einer Verbesserung der TON von bis zu 11000 (bestimmt über GPC; Pt auf Aluminiumoxid, 20 h). Nachfolgend wurde gezeigt, dass homogene und heterogene Katalysatoren von Metallen der Gruppe 4 ebenfalls aktiv sind, jedoch wesentlich geringere TONs liefern.^[33]

In einem Versuch, diesen homogen-katalytischen Prozess zu verstehen, wurden mechanistische Studien unter Verwendung von Platinphosphankomplexen durchgeführt. Eine frühere Untersuchung hatte bereits gezeigt, dass eine schnelle Austauschreaktion zwischen dem Bis(catecholdiboranyl)komplex **10** (Abbildung 5) und einem Überschuss an substituierendem Catecholdiboran(4) $\text{Cat}'_2\text{B}_2$ ($\text{Cat}' = 4\text{-tert-Butylcatecholdiyl}$) stattfindet, die zwei neue Bis(boranyl)-Pt^{II}-Spezies, **11** und **12**, sowie Cat_2B_2 und das gemischte $\text{Cat}'\text{B}(\text{Cat})$ liefert.^[34] Diese Reaktion deutete auf die Möglichkeit höherkoordinierter

2011 (Braunschweig et al.)



2012 (Braunschweig et al.)

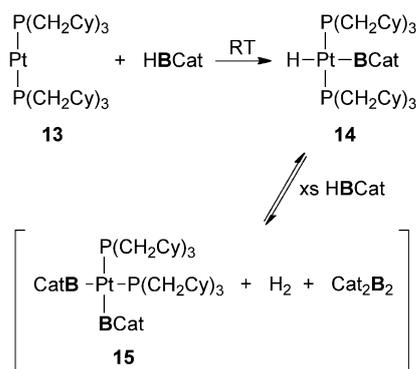


Abbildung 5. Mechanistische Untersuchungen im Zusammenhang mit der katalytischen Borandehydrokupplung.

Intermediate in höheren Oxidationsstufen bei diesem Prozess hin. Durch Einsatz einer zweifach koordinierten Pt^0 -Vorstufe mit dem speziell konzipierten Phosphanliganden $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$ (**13**, Abbildung 5), der einen hohen, aber flexiblen sterischen Anspruch hat, konnte der *trans*-Hydridoborylkomplex **14** isoliert werden.^[35] Durch Zugabe von überschüssigem Hydroboran konnte der *cis*-Bis(boryl)komplex **15** in Lösung detektiert und durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit denen einer unabhängig hergestellten Probe bestätigt werden. Der abschließende Schritt, die Knüpfung einer B-B-Bindung sowie die Freisetzung des Produkts und von H_2 , konnte ebenfalls beobachtet werden. Auf Grundlage dieser Reaktionen sowie weiterer DFT-Rechnungen wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der über ein sechsfach koordiniertes Platin(dihydrido)bis(boryl)intermediat verläuft.

4. B-B-Doppel- und Dreifachbindungen

4.1. Frühere Arbeiten

Es war ein seit langem verfolgtes Ziel, Borane zu reduzieren, um das freie p-Orbital zu besetzen und damit den inhärenten Elektronenmangel des Bors abzusättigen. In Diboranen(4) repräsentieren die beiden freien p-Orbitale quasi ein leeres, bindendes π -Orbital, dessen Besetzung die Bor-

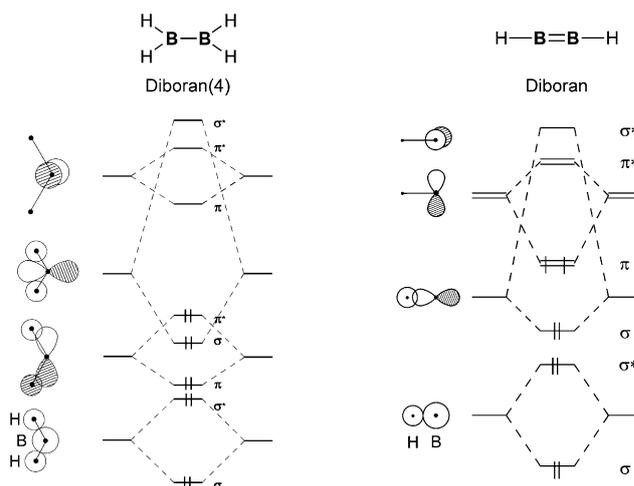


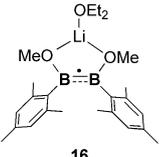
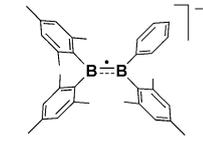
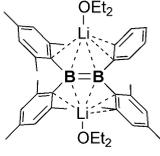
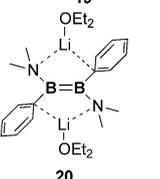
Abbildung 6. Vollständige MO-Diagramme für Diboran(4) (B_2H_4) und Diboren (B_2H_2).

Bor-Bindungsordnung erhöhen würde (Abbildung 6). 1981 publizierten Berndt und Mitarbeiter zwei Berichte über die Ein-Elektronen-Reduktion von Boranen bzw. Diboranen, in denen die Radikalanionen $[\text{Np}_2\text{BBNp}_2]^-$, $[\text{Np}(\text{tBu})\text{BB}(\text{tBu})\text{Np}]^-$ sowie $[(\text{MeO})(\text{tBu})\text{BB}(\text{tBu})(\text{OMe})]^-$ (Np = Neopentyl) isoliert und mithilfe von ESR-Spektroskopie charakterisiert wurden.^[36] Nachfolgend brachte die Gruppe von Power Röntgendiffraktometrie auf die verwandten Radikalanionen **16–18** (Tabelle 2) zur Anwendung und belegten so, dass die Reduktion zu einer geringfügigen Kontraktion der B-B-Bindung (**16**: 1.636(7) Å; **18**: 1.649(11) Å) im Vergleich zu der normaler Diborane(4) führt, die gewöhnlich um 1.7 Å liegt.^[37] In einigen Fällen kam es zur Zwei-Elektronen-Reduktion der Diborane(4), was zu den Dianionen **19** und **20** führte, in denen die beiden assoziierten Lithiumkationen locker an die Borsubstituenten bzw. im Fall von **19** an die Boratome selbst gebunden sind. Trotz der höheren formalen B-B-Bindungsordnung von **19** und **20** (2.0 gegenüber 1.5 in **16–18**) wurden nur unwesentlich kürzere B-B-Abstände gefunden (**19**: 1.636(11) Å; **20**: 1.627(9) Å).

4.2. Neuere Arbeiten

2007 wandten Robinson und Mitarbeiter die Stabilisierung durch Carbene als vielversprechende Methode^[38] auf die Reduktion von Halogenboranen und die Synthese von Bor-Bor-Mehrfachbindungen an.^[39] Durch Reduktion von NHC-stabilisiertem Tribromboran **21** (Abbildung 7, NHC = N-heterocyclisches Carben) mit Kaliumgraphit wurde das neutrale, Bis(Carben)-stabilisierte Diboren **23** hergestellt und isoliert. Die sehr kurze B-B-Bindung von **23** (1.561(18) Å, Tabelle 3) war ein klares Indiz für die Anwesenheit einer Doppelbindung zwischen diesen beiden Atomen. Die vollständige Dehalogenierung von **21** unter Bildung einer Verbindung mit B-B-Dreifachbindung war offensichtlich ein Ziel dieser Arbeit, jedoch legt die Beobachtung des als Nebenprodukt resultierenden Tetrahydrodiborans **22** na-

Tabelle 2: Radikalanionen und -dianionen mit B-B-Mehrfachbindungscharakter von Power et al.^[a]

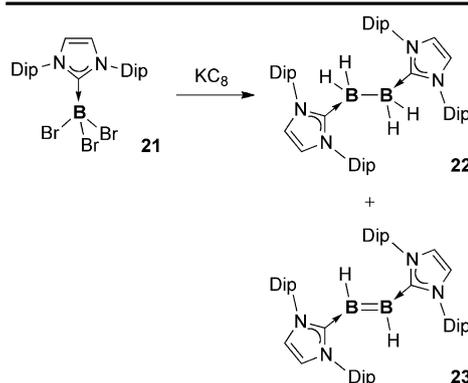
Radikalanion	<i>d</i> (B-B) [Å]	δ_B [ppm]
	1.636(7)	–
	1.649(11) (18)	–
$K^+(DME)_3$ oder $K^+(18C6)(THF)_2$		
17	18	
Dianionen	<i>d</i> (B-B) [Å]	δ_B [ppm]
	1.636(11)	24
	1.627(9) Mittelwert	33

[a] DME = 1,2-Dimethoxyethan. 18C6 = [18]Krone-6.

he, dass dieses durch Radikalabstraktion von Wasserstoff aus dem Lösungsmittel verhindert wurde.

Der Aufbau einer Bor-Bor-Dreifachbindung war seit geraumer Zeit ein Ziel in der Chemie. Die Reduktion von Dihalogenboranen mit großen, auf Terphenylen basierenden Arylsubstituenten wurde von Power und Mitarbeitern bereits 1996 versucht, jedoch führte dies lediglich zu den Produkten einer formalen Boryleninsertion in C-C-Bindungen der Terphenylsubstituenten.^[15] Ein Jahr später erwies sich diese Strategie jedoch als erfolgreich bei der Synthese von Digallinen mit Ga-Ga-Dreifachbindung durch Robinson und Mitarbeiter.^[40] Die gleiche Methode wurde 2006 von Power und Mitarbeitern für die Synthese von Dialumininen ($Al\equiv Al$) genutzt.^[41] 2002 berichteten jedoch Zhou, Xu und Mitarbeiter über die Stabilisierung durch Basen – hier unter Verwendung von Laser-verdampften Boratomen und CO – als einem alternativen Konzept, das nachfolgend Einfluss auf die konventionelle Synthese solcher Moleküle unter Normalbedingungen haben sollte.^[42] Sie beobachteten die Verbindung OCBBCO mit B-B-Dreifachbindung in einer Argonmatrix bei 8 K und lieferten Belege aus Rechnungen für eine sehr kurze B-B-Bindung (1.453–1.468 Å) in diesem Molekül. Diesem folgte 2008 ein Bericht von Li und Wang über die Isolierung des dianionischen Moleküls $[OB\equiv BBO]^{2-}$ in der Gasphase, das einen berechneten B-B-Abstand zwischen 1.481 und 1.504 Å aufweist.^[43] Diese Berichte wurden von theoretischen Studien der Gruppen von Mavridis^[44] und

2007 (Robinson et al.)



2012 (Braunschweig et al.)

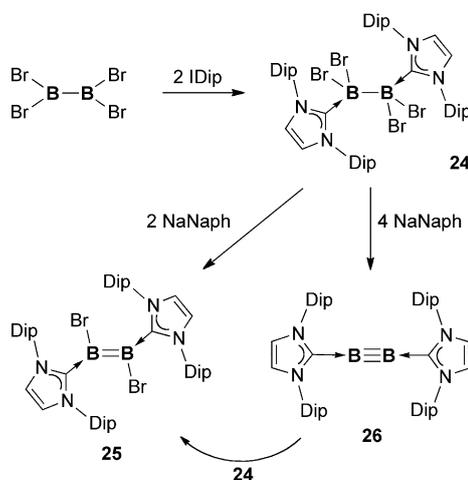
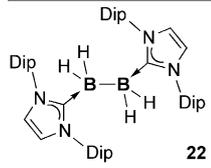
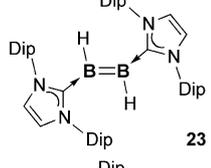
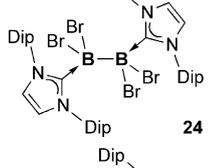
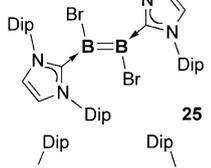
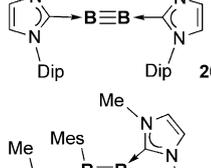
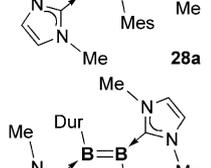
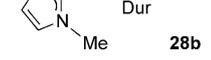


Abbildung 7. Synthese NHC-stablierter Verbindungen mit B-B-Doppel- und B-B-Dreifachbindungen. Dip = 2,6-Diisopropylphenyl; IDip = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden; NaNaph = Natriumnaphthalid.

Frenking^[43b] begleitet, die eine Reihe von Donoren wie Edelgasatome, CO, CS und N_2 zur Stabilisierung der B_2 -Einheit untersuchten und diese kurzen B-B-Abstände bestätigten.

Mit rechnerischen Untersuchungen an Verbindungen vom Typ $L \rightarrow B\equiv B \leftarrow L$ erweiterten Mitoraj^[45] und Frenking^[46] 2011 das Konzept der Donorstabilisierung um synthetisch zugänglichere und sterisch veränderbare Donorsysteme wie Phosphane, NHCs und Germylene. Im Fall der Carben- und Phosphan-stabilisierten Systeme ergaben sich B-B-Abstände im Bereich zwischen 1.45 und 1.470 Å. In Anbetracht der Wasserstoffabstraktion, die in Robinsons Reduktion eines NHC-Tribromboranaddukts vorherrschte, nahmen wir an, dass die Vermeidung des Schritts der B-B-Bindungsknüpfung die vollständige Reduktion in ähnlichen Systemen erlauben könnte. Auf der Grundlage dieser Hypothese versuchten wir die Reduktion eines verwandten NHC-stabilisierten Systems mit vorgeformter B-B-Bindung. Aufgrund der ausgeprägten Neigung zur thermischen Zersetzung von Tetrahalogenidboranen(4) wurde das freie Carben IDip (1,3-Bis(2,6-diisopro-

Tabelle 3: B-B-Abstände und ^{11}B -NMR-Parameter einiger Carben-stabilisierter Diboranene, Diborene und Diborine von Robinson et al. und unserer Arbeitsgruppe.

	$d(\text{B-B})$ [Å]	δ_{B} [ppm]
	1.828(4)	-31.6
	1.561(18)	25.3
	–	-4.8
	1.546(6)	20
	1.449(3)	39
	1.593(5)	24.1
	1.590(5)	24.7

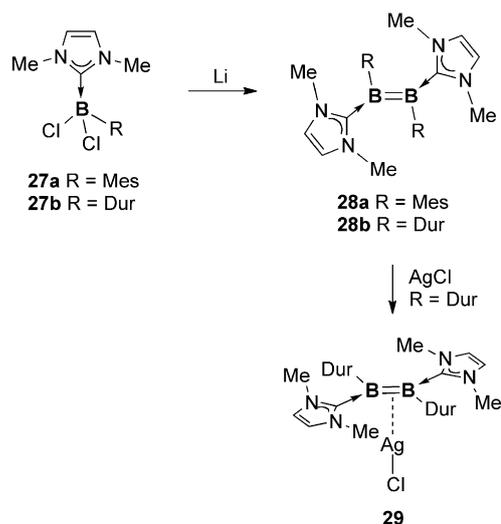
pylphenyl)imidazol-2-yliden) unmittelbar zu einer in situ hergestellten Lösung von Tetrabromdiboran(4) unter Bildung des Bis(NHC)tetrabromdiborans(4) **24** gegeben (Abbildung 7).^[47] Zugabe von zwei Äquivalenten des starken, löslichen Reduktionsmittels Natriumnaphthalid zu **24** führte zu dem entsprechenden Bis(NHC)-stabilisierten Dibromdiborenen **25** mit einem B-B-Abstand von 1.546(6) Å, der vergleichbar ist mit dem des Dihydrodiborens **23** von Robinson (Tabelle 3). Andererseits führt die Zugabe von vier Äquivalenten Natriumnaphthalid zu **24** zu einer ^{11}B -NMR-Resonanz bei 39 ppm und der ersten bei Raumtemperatur stabilen Verbindung mit einer Bor-Bor-Dreifachbindung, dem Diborin **26**.^[47-48] Der B-B-Abstand in **26** (1.449(3) Å) erwies sich als bislang kürzester für eine strukturell gesicherte B-B-Bindung. Wie von den oben genannten Berechnungen voraus-

gesagt, ist das Ausmaß einer *trans*-Abwinklung^[49] der $\text{L} \rightarrow \text{B} \leftarrow \text{B} \leftarrow \text{L}$ -Achse in **26** (C-B-B-Winkel: 173.0(2)°, 173.3(2)°), die einen Tripletcharakter anstelle einer wahren Dreifachbindung in diesem Molekül andeuten würde, im Vergleich zu dem Winkel dianionischer Dialumine und Digalline klein.^[40] Weiterhin lieferte eine Komproportionierungsreaktion äquimolarer Mengen von **24** und **26** zwei Äquivalente des Diborens **25**.

4.3. Koordinationschemie von B-B-Doppelbindungen

Zwei sehr neue Publikationen aus unseren Laboratorien haben erstmals auf die Koordinationschemie sowohl Basen-stabilisierter als auch Basen-freier Bor-Bor-Mehrfachbindungen gegenüber Übergangsmetallen hingewiesen. Die erste berichtet über Einzelheiten der reduktiven Kupplung zweier NHC-stabilisierter Aryldichlorborane **27** (Abbildung 8) mit Lithium unter Bildung der ersten Diaryldiborene **28**.^[50] Das Durylderivat **28b** reagierte mit Silber(I)-chlorid unter Bildung des „side-on“- π -Komplexes **29** mit einem B-B-Abstand von 1.645(6) Å, was einer Bindungsaufweitung von lediglich 3 % im Vergleich zum freien Diborenen **28b** entspricht.

2012 (Braunschweig et al.)



2012 (Braunschweig et al.)

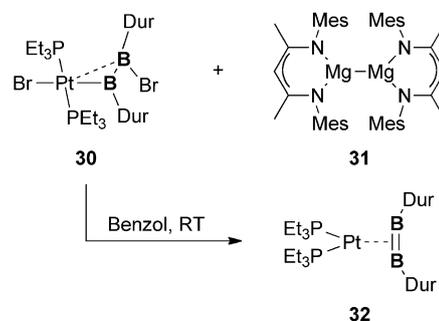


Abbildung 8. Koordinationschemie von Base-stabilisierten und Base-freien B-B-Doppelbindungen.

Die trigonal planare Geometrie der Boratome sowie ihr „out-of-plane“- π -Orbital machen die zweifach Basen-stabilisierten Diborene zu Olefinanaloga, und somit stellt der π -Komplex **29** ein Boranalogon der wohlbekanntenen Klasse von Übergangsmetall- π -Olefin-Komplexen dar.

Vor kurzem gelang uns die glatt verlaufende Zwei-Elektronen-Reduktion des verzerrten σ -Diboran(4)yl-Komplexes^[51] **30** (Abbildung 8) mithilfe des von Jones entwickelten Mg^I/Mg^I -Reduktionsmittels **31**.^[52] Trotz einer sehr geringen Ausbeute, bedingt durch rasche Zersetzung und hohe Löslichkeit, konnte der NHC-freie π -Diborenkomplex **32** isoliert und strukturell sowie spektroskopisch charakterisiert werden.^[53] Im Vergleich zum NHC-stabilisierten Diborenkomplex **29** kann die nicht-stabilisierte Verbindung **32** in Analogie zu Übergangsmetall- π -Alkin-Komplexen betrachtet werden. Seine nahezu linearen C-B-B-Winkel (166.0(8), 164.2(8)°), die kurze B-B-Bindung (1.510(14) Å) sowie die senkrechte Koordination der B=B-Einheit führten uns zu der Beschreibung von **32** als einem ersten Komplex, in dem π -Rückbindung vom Übergangsmetall – die üblicherweise mit Bindungsschwächung und -aktivierung einhergeht – tatsächlich zur Stärkung der koordinierten Element-Element-Bindung führt. Freie Diborene sind erwartungsgemäß lineare Triplett-Spezies, was auf die entarteten, halb-besetzten π -Bindungsorbitale (Abbildung 6) zurückzuführen ist. Die Abwinkelung der R-B-B-R-Achse aufgrund der Koordination an ein Übergangsmetall hebt jedoch die Entartung dieser Orbitale auf, was zu je einem besetzten und einem freien bindenden π -Orbital führt. In dem π -koordinierten Diboren **32** gibt das gefüllte π -Orbital Elektronendichte an das Metall ab, während die π -Rückbindung vom Metall das freie, bindende π -Orbital populierte – eine bindungsverstärkende Rückbindung. Dieses Konzept wurde weiter mithilfe von Rechnungen untersucht, die zeigten, dass die Rückbindung im HOMO-1-Niveau zum Ausdruck kommt (Abbildung 9).

5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kurzaufsatz werden neue Methoden zur Bildung von Bor-Bor-Einfachbindungen auf der Grundlage von Borylenkupplungen und Borandehydrokupplungen beschrieben, u. a. die Metall-unterstützte Verknüpfung von vier Boratomen zu einer Kette. Ausführlich behandelt werden außerdem Fortschritte bei der Verwendung von Carbenen zur Stabilisierung von Bor-Bor-Mehrfachbindungen einschließlich der kürzlich gelungenen Synthese einer Verbindung mit Bor-Bor-Dreifachbindung. Die Dehydrokupplung von Boranen ist wahrscheinlich die einzige hier beschriebene Methode, die gegenwärtig eine praktische Anwendbarkeit im größeren Maßstab bietet. Obwohl diese Methode Vorteile gegenüber der kommerziellen Standardsynthese von Diboranen in Bezug auf die Anzahl der Schritte und Atomeffizienz aufweist, erfordert die Herstellung der Hydroboran-Ausgangsverbindungen eine Boranquelle (BH_3), was diesen Weg zurzeit unrentabel macht. Wir hoffen, dass die Borylenkupplung auf andere Systeme ausgeweitet werden kann und untersuchen die Möglichkeit, die Borkette zu verlängern und/oder vom Metall abzuspalten, sowie als langfristiges Ziel die Synthese

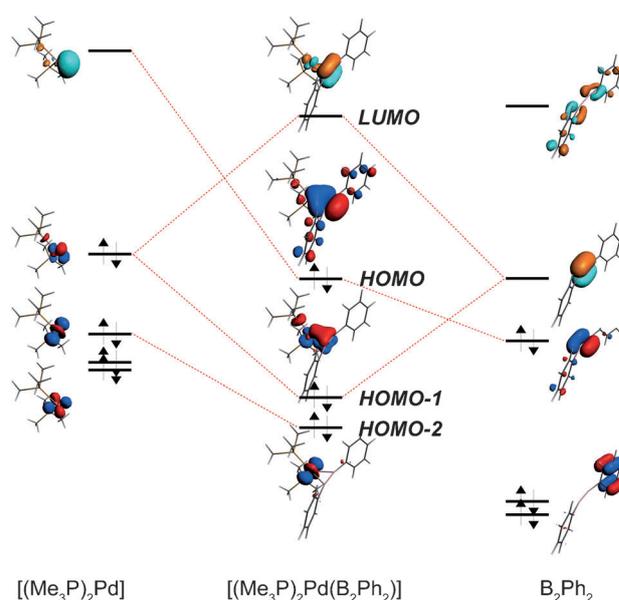


Abbildung 9. Molekülorbitaldiagramm des Palladium- π -Diborenkomplexes $[(Et_3P)_2Pd(B_2Dur_2)]$ (als Modell), welches die Kombination der vororganisierten (d. h. nicht-linearen) Diboren- und Palladiumfragmente zeigt. Die Nichtlinearität des Diborenfragments hebt die Entartung der beiden halbbesetzten Orbitale des freien Triplett-Diborens auf, was zu einem Singulettzustand führt. Die bindungsverstärkende Rückbindung zeigt sich als HOMO-1-Niveau.

hochmolekularer Polyborylene vom Typ $(BR)_n$. Die Diborene von Robinson sowie unser neues dreifach-gebundenes Diborin versprechen eine reichhaltige Folgechemie, in deren zukünftige Entwicklung wir große Hoffnungen setzen.

Wir danken dem European Research Council, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 11. Oktober 2012

Online veröffentlicht am 30. Januar 2013

- [1] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4. Aufl., Prentice Hall, Upper Saddle River, **1997**.
- [2] E. Osorio, J. K. Olson, W. Tiznado, A. I. Boldyrev, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9677–9681.
- [3] a) T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73; b) I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.
- [4] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 643–657.
- [5] a) T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265–3266; b) G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293–5298.
- [6] a) G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5809–5809; b) G. Urry, H. I. Schlesinger, A. G. Garrett, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 396–400.
- [7] a) D. A. Kleier, J. Bicerano, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 216–218; b) J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35–48.
- [8] T. Davan, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3194–3197.
- [9] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.

- [10] K. H. Hermannsdörfer, E. Matejckikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.
- [11] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481–482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 482–483.
- [12] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C17–C19.
- [13] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173–175.
- [14] a) M. Baudler, K. Rockstein, W. Oehlert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1149–1152; b) C. J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1772–1774; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1666–1668.
- [15] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988.
- [16] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; 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) D. P. Curran, A. Boussoumiere, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1634–1637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1602–1605; d) J. C. Walton, M. M. Brahm, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacote, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312–10321; e) H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3031–3034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977–2980.
- [17] H. Braunschweig, M. Colling, C. H. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1415–1417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1359–1361.
- [18] K. K. Pandey, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2045–2056.
- [19] L. C. Xu, Q. S. Li, R. B. King, H. F. Schaefer III, *Organometallics* **2011**, *30*, 5084–5087.
- [20] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [21] S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9707–9710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517–9520.
- [22] K. K. Pandey, *Organometallics* **2011**, *30*, 5851–5858.
- [23] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787.
- [24] H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8217–8219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071–8073.
- [25] H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355.
- [26] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2701–2703.
- [27] a) H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6070–6072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981–5983; b) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [28] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [29] a) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463; b) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernandez, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8989–8999.
- [30] a) T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8262–8264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118; b) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424–9434; c) C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9776–9785.
- [31] a) O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534; b) O. Ciobanu, S. Leingang, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 322–329; c) O. Ciobanu, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3565–3572; d) N. Schulenberg, M. Jakel, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4809–4819; e) N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210; f) O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5482–5493; g) O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H. J. Himmel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646–5649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541.
- [32] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12821–12824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613–12616.
- [33] H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706*, 144–145.
- [34] H. Braunschweig, R. Bertermann, P. Brenner, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11828–11837.
- [35] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605–8609.
- [36] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870–871; b) A. Berndt, H. Klusik, K. Schluter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, c25–c27.
- [37] a) A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717; b) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236; c) P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*, 443–447; d) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375; e) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082–1083.
- [38] Y. Z. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [39] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [40] J. R. Su, X. W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471–5472.
- [41] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6099–6102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5953–5956.
- [42] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. A. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936–12937.
- [43] 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.
- [44] A. Papakondylis, E. Miliordos, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4335–4340.
- [45] M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168–2174.
- [46] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517–13525.
- [47] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [48] G. Frenking, N. Holzmann, *Science* **2012**, *336*, 1394–1395.
- [49] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [50] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [51] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7317–7320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7179–7182.
- [52] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [53] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2012**, DOI: 10.1038/NCHEM.1520.