

Ein elektronenpräziser μ_3 -Boridkomplex mit tetraedrischer Struktur**

Philipp Bissinger, Holger Braunschweig,* Alexander Damme, Thomas Kupfer und Krzysztof Radacki

Jüngste Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Übergangsmetall-Bor-Chemie bescheinigen Bor-basierten Liganden eine außergewöhnliche Vielfalt an Bindungsmodi (Abbildung 1). Eine Klassifizierung wurde hierbei anhand der Zahl Bor-gebundener Substituenten und Übergangsmetallzentren vorgenommen.^[1] Während experimentelle und theoretische Studien Boran- (**I**) und Borylkomplexen (**II**) eindeutig eine klassische Bindungssituation mit 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen zusprechen, verschwimmen die Grenzen zwischen elektronenpräzisen und nicht-klassischen Strukturen beim Übergang zu Borylen- (**III–V**) und Boridliganden (**VI**) zunehmend.

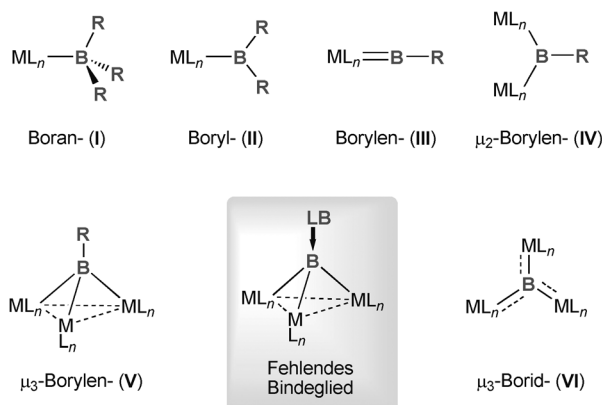
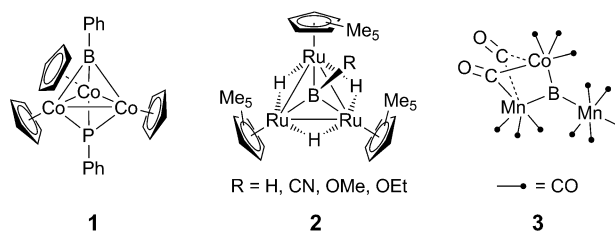


Abbildung 1. Bindungsmodi Bor-basierter Liganden (LB = Lewis-Base).

Diverse experimentelle Ansätze ermöglichten bislang die Isolierung terminaler (einkernig) und μ_2/μ_3 -verbrückter Borylenkomplexe (zwei- bzw. dreikernig), welche üblicherweise einer kinetischen Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Liganden am Übergangsmetallzentrum oder durch elektronschiebende Substituenten am Boratom bedürfen.^[2] Dreikernige μ_3 -verbrückte Borylenkomplexe stellen jedoch immer noch eine verhältnismäßig exotische Verbindungs-

klasse dar, und es sind nur wenige strukturell charakterisierte Vertreter bekannt. So berichteten Fehlner und Rheingold über die Synthese eines Phosphacobaltaborans (**1**) mit einem μ_3 -BPh-Liganden (Schema 1).^[3] Knapp zehn Jahre später



Fehlner, Rheingold (1988) Suzuki (2001) Braunschweig (2009)

Schema 1. Beispiele für die Koordination von Boratomen an drei Übergangsmetalle.

gelang Suzuki et al. die Synthese der dreikernigen Rutheniumspezies **2** ($R = H, CN$), wobei deren Molekülstruktur nicht durch Röntgenbeugung aufgeklärt wurde.^[4] Umsetzung des B-H-Derivats mit protischen Reagentien (MeOH, EtOH) war hier mit der Eliminierung von H_2 verbunden und lieferte die entsprechenden Alkoxyborylene **2** ($R = OMe, OEt$), was einen hydridischen Charakter der B-H-Einheit nahe legt. Folglich können die dreikernigen Borylene **2** auch als Trimetalloboratkompexe beschrieben werden, wodurch die Schwierigkeiten in der exakten Beschreibung solch ungewöhnlicher Spezies verdeutlicht werden. Nichtsdestotrotz fungieren die Borylenliganden in **1** und **2** stets als Zweielektronendonoren innerhalb einer nicht-klassischen Clusterstruktur. Eine elektronenpräzise Bindungssituation ist hingegen nur in Abwesenheit eines kovalent gebundenen Exoliganden am Borzentrum des M_3B -Kernfragments zugänglich.

Im günstigsten Fall gelingt dies formal durch Entfernen des Bor-gebundenen Substituenten R unter Bildung von dreikernigen μ_3 -Boridkomplexen, in denen das Boratom ausschließlich an Übergangsmetalle koordiniert ist. Bisher konnten einige wenige Beispiele dieser Verbindungsklasse realisiert werden, welche sich in Struktur (T-förmig, Y-förmig, trigonal) und M-B-Bindungsordnung unterscheiden.^[1,5] Der Übergang von μ_3 -Borylen- zu μ_3 -Boridkomplexen ist jedoch mit einer Umhybridisierung des Borzentrums von sp^3 zu sp (T-förmig, Y-förmig) bzw. sp^2 (trigonal) und dem Verlust der tetraedrischen M_3B -Struktur verbunden. So weist die dreikernige Spezies **3**, welche dem Ideal einer elektronenpräzisen Trimetalloboridstruktur sehr nahe kommt, beispielsweise eine fast trigonal-planare Geometrie auf (Winkelsumme: 359.3°).^[5e]

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

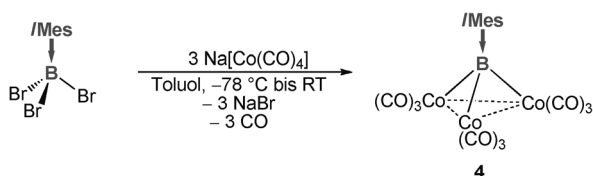
[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302828> zu finden.

Demzufolge ist ein elektronenpräziser μ_3 -Boridkomplex mit tetraedrischer Struktur nur unter Absättigung des Borzentrums durch eine nicht-kovalente Wechselwirkung realisierbar. Das „fehlende Bindeglied“ zwischen tetraedrischen μ_3 -Borylenen (**V**) und planaren Trimetalloboriden (**VI**) scheint somit eine Lewis-Basen-stabilisierte Spezies zu sein (Abbildung 1). Bis heute ist jedoch kein endgültiger Beweis für die Existenz dieses Strukturmotivs erbracht worden, wobei uns nur zwei Veröffentlichungen zu diesem Thema bekannt sind. Schmid et al. zufolge führt die Umsetzung von NET_3 und BBr_3 mit $\text{Ti}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ zur Bildung von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3(\mu_3\text{-B-NEt}_3)]$ in Form eines braunen Feststoffs. Die postulierte tetraedrische Konstitution konnte jedoch nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse untermauert werden. Die beobachtete ^{11}B -NMR-Resonanz ($\delta = -2$ ppm) liegt vielmehr in einem äußerst ungewöhnlichen Bereich für ein dreifach Metall-substituiertes Boratom.^[6] Im Gegensatz dazu konnte die Molekülstruktur des verwandten Boraketenylen-Clusters $[(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9\text{Os}_3(\mu_3\text{-BCO})]$ zwar aufgeklärt werden, dessen Bindungssituation ist aber dennoch nur schwer zu beschreiben. Während die spektroskopischen Parameter und die Reaktivität der CO-Gruppe auf die Gegenwart einer C-O-Dreifachbindung und demnach einer reinen Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung hinweisen, deuten Festkörperstruktur, Photoelektronenspektroskopie und quantenchemische Rechnungen einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter der B-C-Bindung an.^[7]

Unser Ansatz zur Realisierung eines elektronenpräzisen μ_3 -Boridkomplexes mit tetraedrischer Geometrie um das Borzentrum greift auf die ausgeprägte Fähigkeit N-heterocyclischer Carbene (NHC) zur Stabilisierung ungewöhnlicher Hauptgruppenelement- und Übergangsmetallverbindungen zurück.^[8] Nach eingehender Überlegung erwies sich IMes-BBr_3 ($\text{IMes} = 1,3\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$)^[8b] als ideale Vorstufe, da 1) die tetraedrische Geometrie bereits vorgebildet und die Lewis-Base an das Boratom koordiniert ist, 2) ein selektiver Reaktionspfad über stöchiometrische Salzeliminierung denkbar ist, und 3) das Borzentrum elektronisch und kinetisch effektiv durch den sperrigen NHC-Liganden stabilisiert werden kann.

Die Umsetzung von IMes-BBr_3 mit drei Äquivalenten $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ erfolgt in Toluol bei -78°C . Nach Erwärmen auf Raumtemperatur verläuft die Reaktion hochselektiv und quantitativ innerhalb von 10 Stunden unter Bildung der μ_3 -Boridspezies **4** (Schema 2).^[9] NMR-spektroskopische Studien an der Reaktionslösung belegen den allmählichen und vollständigen Übergang der ^{11}B -NMR-Resonanz von IMes-BBr_3 in ein neues Signal für **4** bei $\delta = 89$ ppm. Die chemische Verschiebung von **4** überrascht hierbei nicht und steht im Einklang mit der Koordination von drei Übergangsmetallen



Schema 2. Synthese des tetraedrischen μ_3 -Boridkomplexes **4**.

und eines Exoliganden an das Borzentrum. So werden die verwandten μ_3 -Borylene **1** ($\delta = 144$ ppm)^[3] und **2** ($\delta = 131$ ppm, $\text{R} = \text{H}$; $\delta = 117$ ppm, $\text{R} = \text{CN}$; $\delta = 88$ ppm, $\text{R} = \text{OEt}$; $\delta = 78$ ppm, $\text{R} = \text{OMe}$)^[4] in einem ähnlichen Bereich in den ^{11}B -NMR-Spektren aufgefunden. Die Koordination der Lewis-Base IMes in **4** verursacht im Vergleich zum planaren Trimetalloborid **3** ($\delta = 196$ ppm) erwartungsgemäß eine deutliche Verschiebung zu hohem Feld.^[5e] Dagegen unterscheidet sich die ^{11}B -NMR-Verschiebung von **4** grundlegend von dem für $[(\text{CO})_9\text{Co}_3(\mu_3\text{-B-NEt}_3)]$ erhaltenen Wert ($\delta = -2$ ppm),^[6] weshalb die ursprünglich postulierte Struktur fragwürdig erscheint. Nach Aufarbeitung wird **4** in Form von tiefroten Kristallen in mäßigen Ausbeuten erhalten (28 %), welche bei Raumtemperatur unter Inertbedingungen stabil sind. Obwohl ^{11}B -NMR-Spektroskopie eine saubere und vollständige Umsetzung von IMes-BBr_3 in **4** anzeigt, können die Ausbeuten nicht gesteigert werden. Die Zusammensetzung von **4** wird eindeutig durch NMR/IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenbeugung bestätigt (Abbildung 2).^[9]

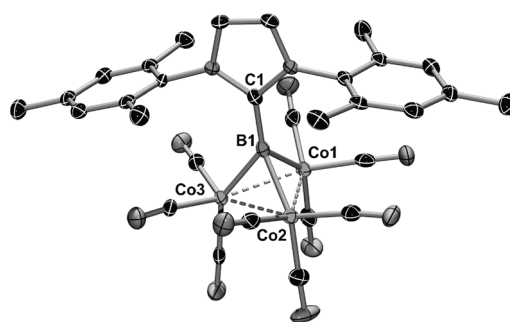


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-B1 1.569(5), B1-Co1 2.024(4), B1-Co2 2.031(4), B1-Co3 2.029(3), Co1-Co2 2.510(2), Co2-Co3 2.487(2), Co3-Co1 2.491(2); Co1-B1-Co2 76.5(1), Co3-B1-Co2 75.5(1), Co1-B1-Co3 75.8(1), C1-B1-Co1 132.6(2), C1-B1-Co2 134.3(2), C1-B1-Co3 137.1(2), Co3-Co1-Co2 59.6(1), Co3-Co2-Co1 59.8(1), Co2-Co3-Co1 60.6(1).

Die Festkörperstruktur veranschaulicht das μ_3 -verbückende Strukturmotiv des Boridkomplexes **4** mit einem NHC-stabilisierten Borzentrum, welches in symmetrischer Umgebung oberhalb eines Co_3 -Dreirings lokalisiert ist. Weiterhin ist jedes dieser Cobaltatome von drei terminalen Carbonylliganden umgeben. Diese Anordnung wird auch in den verwandten Gruppe-14-Spezies aufgefunden, den μ_3 -Carbin-^[10] und μ_3 -Silylidinkomplexen.^[11] Die C1-B1-Bindungsachse ist nahezu senkrecht zur Co_3 -Ebene ausgerichtet und weist nur eine geringe Neigung in Richtung der Co1-Co2-Bindung auf. Die B-Co-Abstände sind alle recht ähnlich (2.024(4)–2.031(4) Å) und erinnern hierbei stark an die von **1** (2.018(8)–2.065(8) Å).^[3] Die Werte sind jedoch signifikant größer als in den zwei- (μ_2) und dreikernigen (μ_3) Cobalt-Borylenkomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (1.913(3) Å), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}]_2[\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (1.952(2) Å)^[21] und **3** (1.903(2) Å)^[5e] bzw. kleiner als in

$[\text{Co}(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BH-PMc}_3)]$ (2.108(11)–2.112(9) Å),^[12] Die Co-Co-Bindungen (2.487(2)–10(2) Å) in **4** sind relativ kurz und in derselben Größenordnung wie in **1** (2.473(2)–2.561(1) Å)^[3] und $[\text{Co}(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BH-PMc}_3)]$ (2.486(2) Å),^[12] was auf die Gegenwart von Metall-Metall-Bindungen hinweist. Der im Vergleich zu einer typischen B-C-Einfachbindung (1.61 Å) verhältnismäßig kleine B1-C1-Abstand (1.569(5) Å) deutet indes zumindest partiellen Doppelbindungscharakter an (vergleiche die ELF).

Alle weiteren spektroskopischen Parameter von **4** in Lösung (C_6D_6) sind ebenfalls mit der Festkörperstruktur vereinbar, wobei eine einzige ^{13}C -NMR-Resonanz für die Carbonylliganden ($\delta = 206.2$ ppm) fluktuierendes Verhalten vermuten lässt. Im IR-Spektrum von **4** (Toluol) werden sechs $\nu(\text{CO})$ -Banden im Bereich von 1963 bis 2098 cm^{-1} beobachtet, was im Einklang mit den isostrukturellen μ_3 -Carbin- und μ_3 -Silylidinkomplexen ist.^[10,11]

Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in **4** wurden DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) herangezogen.^[9] Die Optimierung der Geometrie auf def2-SV(P)/B3LYP-Niveau lieferte jedoch eine Struktur mit drei verbrückenden Carbonylliganden, weshalb für die detaillierte Analyse der Bindungssituation die experimentell bestimmte Geometrie **4'** mit optimierten Positionen der Wasserstoffatome verwendet wurde. Die Kohn-Sham-Orbitale zeigen, dass sowohl σ - als auch π -artige Orbitale an der Ausbildung der Co-B-Bindungen beteiligt sind. So veranschaulicht das HOMO–26 die bindende σ -artige Wechselwirkung eines sp_z -Hybrids des Boratoms mit d_{z^2} -artigen Orbitalen der Cobaltatome. Die bindende π -Wechselwirkung der p_x - und p_y -Orbitale des Bors mit den Metall-d-Orbitalen wird indes durch die fünf HOMOs verdeutlicht (Abbildung 3 zeigt das HOMO als repräsentatives Beispiel). Eine NBO-Analyse von **4'** offenbart eine an den Metallzentren lokalisierte positive natürliche Ladung (0.44–0.46), während das Borzentrum eine negative Ladung trägt (–0.39). Dieser Befund erscheint zunächst überraschend, da elektronenpräzise Übergangsmetall-Bor-Verbindungen im Allgemeinen eine entgegengesetzte Ladungsverteilung aufweisen.^[13] Allerdings muss in diesem Fall die Koordination einer Lewis-Base an das Borzentrum berücksichtigt werden. Kürzlich erschienene theoretische Arbeiten belegen, dass eine solche dative Wechselwirkung mit dem Aufbau einer negativen natürlichen Ladung am Boratom verbunden ist.^[14] Die Wiberg-Bindungsindizes^[15] (WBI) der B-Co-Bindungen (0.51–0.58) sind relativ hoch, was deren kovalente Natur unterstreicht. Die WBIs der Co-Co-Bindungen fallen hingegen deutlich kleiner aus (ca. 0.20). Der elektronenpräzise Charakter der Co-B-Wechselwirkungen wird durch die Topologie der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) weiter untermauert.^[16] So lassen die auf den Co-B-Bindungsachsen liegenden Attraktoren einen 2-Elektronen-2-Zentren-Charakter dieser Bindungen vermuten (Abbildung 3). Die Elliptizität der disynaptischen Basins (B,C) sowie deren hoher Besetzungsgrad (2.7 e) zeigt jedoch, dass zusätzlich auch die π -Komponenten der C-B-Bindung für die Beschreibung der Bindungssituation berücksichtigt werden müssen.

Überraschenderweise konnte dieser experimentelle Ansatz bisher nicht auf weitere NHC-BBr₃-Addukte über-

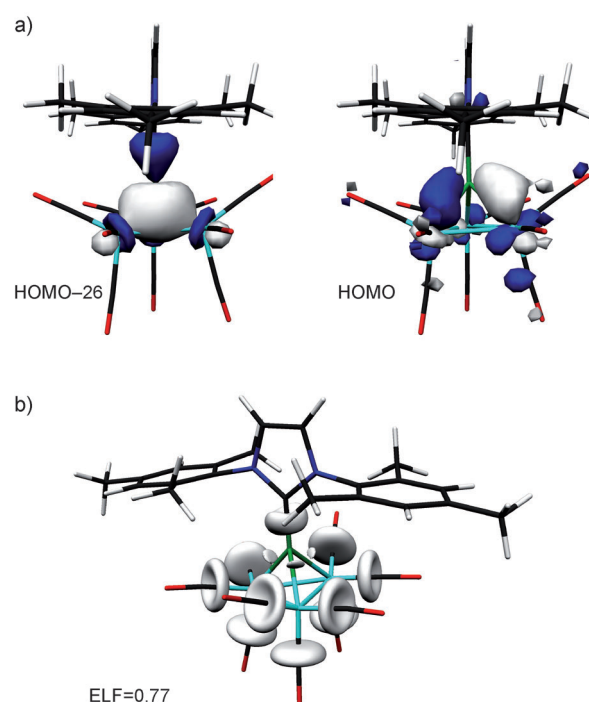


Abbildung 3. a) Kohn-Sham-Orbitale der σ - (HOMO–26) und π -Komponenten (HOMO) der bindenden B-Co₃-Wechselwirkung. b) Graphische Darstellung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF=0.77) für **4'**. Die ELF-Beiträge der äußeren Ligandensphäre sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

tragen werden. So kann bei Verwendung des kleineren /Me-BBr₃ (/Me = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden) kein Borhaltiges Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Offensichtlich spielt die Größe des NHC-Liganden und damit dessen Fähigkeit zur kinetischen Stabilisierung des Produkts eine entscheidende Rolle. Der sterische Anspruch der Lewis-Base darf jedoch auch nicht zu groß werden (/Dip-BBr₃; /Dip = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden), da sonst die Reaktion mit Na[Co(CO)₄] komplett ausbleibt.

Somit ist uns die Isolierung des tetraedrischen μ_3 -Boridkomplexes **4** mit elektronenpräziser Bindungssituation gelungen. Unter Ausnutzung des Konzepts der Lewis-Basen-Stabilisierung (NHC) konnte die tetraedrische Geometrie des μ_3 -B-Co₃-Kernfragments in **4** beibehalten werden, was für eine Trimetalloboridspezies höchst ungewöhnlich ist. Die Gegenwart elektronenpräziser Bindungsverhältnisse wurde weiterhin durch DFT-Rechnungen gestützt. Somit kann **4** als „fehlendes Bindeglied“ zwischen tetraedrischen μ_3 -Borylen- (nicht-klassisch) und planaren μ_3 -Boridkomplexen (elektronenpräzise) angesehen werden.

Eingegangen am 5. April 2013
Online veröffentlicht am 3. Juni 2013

Stichwörter: Bor · Boridliganden · Borylenliganden · Carbene · Cobalt

- [1] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957; b) G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722; c) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274; d) D. L. Kays, S. Aldridge, *Struct. Bonding* **2008**, *130*, 29–122; e) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559; f) D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, 1157–1171; g) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571; h) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51.
- [2] a) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133; b) H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler, *Struct. Bonding* **2008**, *130*, 1–29; c) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180; d) D. L. Kays (née Coombs), A. Rossin, J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2006**, 399–410; e) D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7623–7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460; f) D. L. Kays (née Coombs), S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926; g) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357; h) S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6264–6268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118–6122; i) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826; j) H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 163–167; k) P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Organometallics* **2010**, *29*, 3987–3990; l) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5307–5310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214.
- [3] a) J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 400–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 424–426; b) K. J. Deck, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2794–2795; c) K. J. Deck, P. Brenton, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 554–558.
- [4] R. Okamura, K.-i. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772–4774.
- [5] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1685–1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1661; b) H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5009–5011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933; c) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653; d) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069; e) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5951–5954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5837–5840; f) H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Müller, S. Östreicher, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9916–9919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9735–9738.
- [6] G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt, R. Pfeil, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 257–262.
- [7] a) S. G. Shore, D. Y. Jan, L. Y. Hsu, W. L. Hsu, S. Kennedy, J. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5923–5924; b) R. D. Barreto, T. P. Fehlner, L. Y. Hsu, D. Y. Jan, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3572–3581; c) D. Y. Jan, D. P. Workman, L. Y. Hsu, J. A. Krause, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5123–5131; d) J.-H. Chung, E. P. Boyd, J. Liu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4778–4781; e) D. J. H. Emslie, B. E. Cowie, K. B. Kolpin, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1101–1117.
- [8] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299; c) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337; d) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862–892; e) D. P. Curran, A. Solov'ev, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476–10500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317.
- [9] Detaillierte Informationen zu den Experimenten sowie analytische, kristallographische und quantenchemische Daten können den Hintergrundinformationen entnommen werden.
- [10] a) B. R. Penfold, B. H. Robinson, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 73–80; b) G. H. Worth, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1992**, *11*, 3863–3874; c) M. Pizzotti, C. Zucchi, A. Chiesi-Villa, R. Boese, G. Pályi, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4740–4744; d) W. Cen, K. J. Haller, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 995–1000.
- [11] P. Gusbeth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1143–1153.
- [12] M. Shimoi, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223.
- [13] a) G. Frenking, N. Froehlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774; b) Y. Chen, G. Frenking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 434–440; c) H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787; d) K. Pandey, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2045–2056.
- [14] a) T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1769–1772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1727–1730; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289; c) J. Hioe, A. Karton, J. M. L. Martin, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6861–6865.
- [15] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [16] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.