

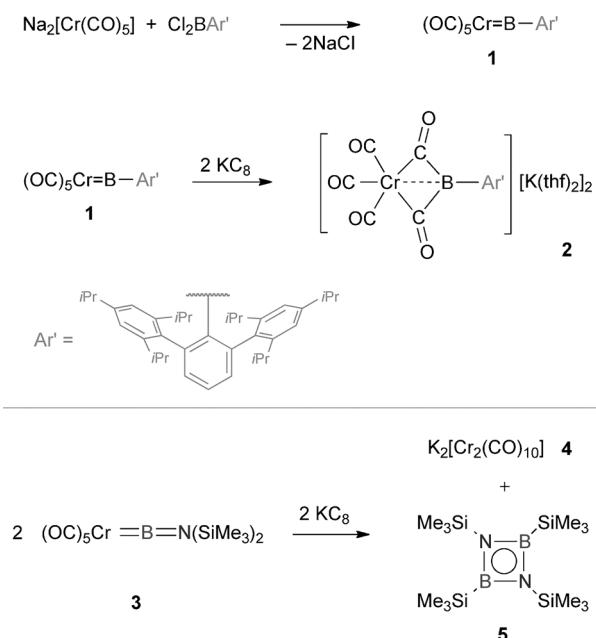
# Reduktive Borylen-CO-Kupplung an einem sterisch anspruchsvollen Arylborylenkomplex\*\*

Holger Braunschweig,\* Rian D. Dewhurst, Christian Hörl, Krzysztof Radacki, Christopher W. Tate, Alfredo Vargas und Qing Ye

Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

Walter Hiebers grundlegende Arbeiten zu Metallcarbonylen haben diese nicht nur als eine der wichtigsten Substanzklassen der Metallorganik etabliert, sondern auch bedeutende Reaktivitätsmuster aufgeklärt – allen voran die so genannte Hiebersche Basenreaktion, die den Zugang zu anionischen Carbonylkomplexen eröffnet.<sup>[1]</sup> Solche Carbonylate, wie  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  (Collmans Reagens)<sup>[2]</sup> oder  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ <sup>[3]</sup> haben breite Anwendung in der organischen und metallorganischen Synthese gefunden, besonders für die Bildung von Metall-Element-Bindungen wie bei Silylen- ( $\text{L}_x\text{M}=\text{SiR}_2$ ),<sup>[4]</sup> Gallylen- ( $\text{L}_x\text{M}=\text{GaR}$ )<sup>[5]</sup> oder Borylenkomplexen.<sup>[6]</sup> Die letztgenannten haben in der zurückliegenden Dekade großes Interesse wegen ihrer isoelektronischen Beziehung zu Carbonylen<sup>[7]</sup> und ihrer Bedeutung für Borylen-basierte Funktionalisierungen wie Transmetallierung,<sup>[8]</sup> Transfer auf ungesättigte organische Substrate,<sup>[9]</sup> Kupplungsreaktionen<sup>[10]</sup> oder Metathese<sup>[11]</sup> auf sich gezogen. Angesichts der wachsenden Zahl solcher Reaktivitätsmuster sowie der Bedeutung der oben genannten Carbonylate ist es erstaunlich, dass keine Versuche zur Synthese anionischer Borylenkomplexe gemacht wurden. Hier berichten wir über die Herstellung eines ungewöhnlich sperrigen, terminalen Arylborylens  $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{BAr}')]^{2-}$  { $\text{Ar}' = 2,6-(2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ } und vergleichen seine Bindungsverhältnisse und präzedenzlose Reduktionschemie mit denen des besser bekannten Aminoborylens  $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2)]$ .

Umsetzung von  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  mit  $\text{Cl}_2\text{BAr}'$  führte in einer glatten Salzeliminierung zur Bildung und nachfolgenden Isolierung von  $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{BAr}')]^{2-}$  (**1**) in Form eines gelben, kristallinen Feststoffes in 75 % Ausbeute (Schema 1). Diese Route war mit  $\text{Br}_2\text{BAr}'$  ebenfalls erfolgreich, führte aber zu niedrigeren Ausbeuten von 23 % an isoliertem Produkt. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 150$  ppm fällt zwischen die Werte entsprechender Chromamino- ( $\delta = 92$  ppm)<sup>[6a]</sup> und Hypersilylborylene ( $\delta = 204$  ppm)<sup>[12]</sup> und ist vergleichbar mit denen



**Schema 1.** Oben: Synthese und Reduktion des Borylenkomplexes **1**; unten: Reduktion des Borylenkomplexes **3**.

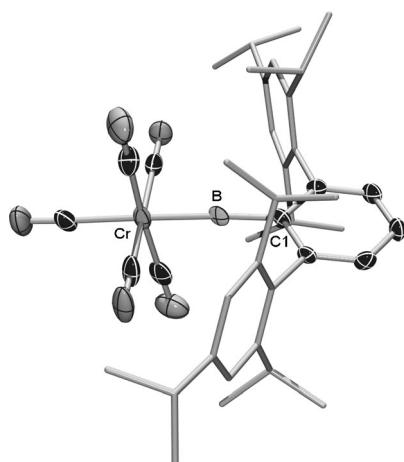
von *trans*- $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{BDur})]$  ( $\delta = 146$  ppm; Dur = 2,3,4,5- $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}$ )<sup>[13]</sup> und  $[\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BMes})]^+[\text{BAr}'_4]^-$  ( $\delta = 145$  ppm;  $\text{Ar}' = 3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ , Mes = Mesityl).<sup>[6c]</sup> Um die Identität von **1** zu bestätigen, wurde seine Molekülstruktur mithilfe einer Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 1). Komplex **1** weist im Kristall  $C_{2v}$ -Symmetrie auf. Der Cr1-B1-Abstand beträgt 190.4(5) pm, und der Cr1-B1-C1-Winkel von 175.9(4) $^\circ$  zeigt, dass die Anordnung der drei Atome nur unwesentlich von der Linearität abweicht.

Die Anfälligkeit des Boratoms in Borylenkomplexen für einen nucleophilen Angriff, der zur Spaltung der M-B-Bindung führen kann, ist gut dokumentiert.<sup>[10a, 11a,b, 14]</sup> Ähnliches ist von den isoelektronischen Carbinkomplexen bekannt, wobei hier alternativ auch ein erster Angriff am Metallzentrum stattfinden kann.<sup>[15]</sup> Vor diesem Hintergrund wollten wir die Reaktivität der Titelverbindung gegenüber der Addition von Elektronen untersuchen und mit der Reduktionschemie des Aminoborylens  $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2)]$  vergleichen. Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten  $\text{KC}_8$  in THF lieferte nach Aufarbeitung eine leuchtend rote Verbindung in quantitativer Ausbeute ohne nachweisbare Nebenprodukte (Schema 1). Die Verbindung erwies sich als überaus luft- und

[\*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. R. D. Dewhurst, Dipl.-Chem. C. Hörl, Dr. K. Radacki, Dr. C. W. Tate, Dr. A. Vargas, Dr. Q. Ye  
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 dem Europäischen Forschungsrat für finanzielle Unterstützung (ERC Advanced Grant an H.B.).

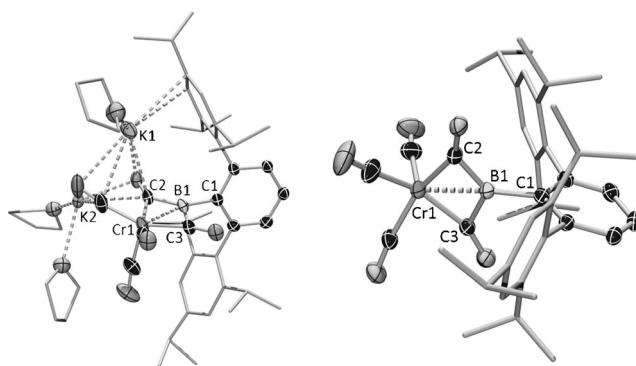
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303798> zu finden.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von  $[(OC)_5Cr(Bar')]$  (1) (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht gezeigt; einige Gruppen sind vereinfacht dargestellt. Die Bezeichnung der Atome unterscheidet sich von der in der CIF-Datei, und es ist nur eines der beiden unabhängigen Moleküle gezeigt. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ): Cr1–B1 190.4(5), B1–C1 153.7(6); Cr1–B1–C1 175.9(4).

feuchtigkeitsempfindlich und lediglich in Gegenwart von THF als stabil. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum zeigte ein einzelnes Signal bei  $\delta = 23$  ppm, was im typischen Bereich für 3/4-koordiniertes Bor liegt, und das  $^1H$ -NMR-Spektrum wies mit einem einfachen Signalsatz für die Ligandensignale auf eine glatte Umsetzung hin. Eine IR-spektroskopische Analyse zeigte mehrere CO-Schwingungen an, deren Werte sich von denen eines typischen Metallpentacarbonylfragments ( $\bar{\nu} = 1907, 1766, 1645, 1514 \text{ cm}^{-1}$ ) unterschieden. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegte die Konstitution des Produktes gemäß  $[K(\text{thf})_2]_2[(OC)_5Cr\{\eta^3-\text{C}(\text{O})\text{B}(\text{Ar}')\text{C}(\text{O})\}]$  (2).

Im Unterschied zur bekannten Reduktion von  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ <sup>[16]</sup> oder dem analogen Ammindererivat  $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{NMe}_3)]$ <sup>[17]</sup> belegt die Molekülstruktur von 2, dass es hier nicht zur Abspaltung eines Metall-gebundenen Liganden gekommen ist. Die Elementarzelle enthält drei Untereinheiten, von denen jede das  $[(OC)_5Cr\{\eta^3-\text{C}(\text{O})\text{B}(\text{Ar}')\text{C}(\text{O})\}]^{2-}$ -Dianion als gemeinsames Strukturmotiv aufweist (Abbildung 2.) Alle fünf CO-Einheiten blieben erhalten: drei in terminaler Position und zwei als Brücken zum Arylborylen-fragment. Der durchschnittliche Cr1-B1-Abstand (206.7 pm) ist größer als der in 1 (190.4(5) pm). Die hier beobachtete Heterokupplung des Borylens mit den Carbonylliganden ist nur von wenigen vollständig charakterisierten Beispielen her bekannt<sup>[10a]</sup> und ist präzedenzlos für Chrom. Die B-CO-Bindungen (150.4–170.4 pm) in 2 sind deutlich kürzer als entsprechende Wechselwirkungen in vergleichbaren Mangankomplexen,<sup>[10a, 18]</sup> während die durchschnittliche B-C-Bindung zwischen Bor und dem aromatischen Terphenylliganden (157.5 pm) etwas länger ist als die entsprechende Bindung in 1 (153.7(6) pm). Das Dianion ist eng mit zwei Kaliumkationen über die C- und O-Atome der verbrückenden und terminalen CO-Liganden sowie den zentralen Phenylring des Ar'-Substituenten verbunden. Diese Kation-Anion-Wechsel-



**Abbildung 2.** Molekülstruktur des Dianions von 2. Es ist nur eine der drei aggregierten Untereinheiten gezeigt, die Bezeichnung der Atome weicht von der in der CIF-Datei ab. Links: Abbildung mit Kaliumkationen und THF-Molekülen; rechts: Ansicht des Dianions ohne Kationen (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Solvensmoleküle sind nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ): Cr1–B1 206.7(4), B1–C1 157.4(5), B1–C2 155.5(5), B1–C3 163.8(5), Cr1–C2 193.9(4), Cr1–C3 188.4(4); C1–B1–C2 130.1(4), C1–B1–C3 107.2(3), C2–B1–C3 122.6(3).

wirkungen führen insgesamt zu einem eindimensionalen Netzwerk im Kristall.

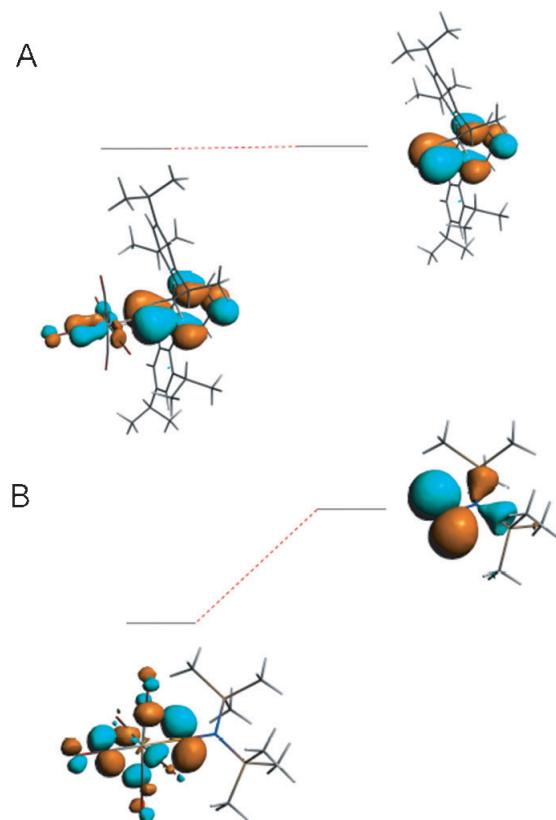
Unter Anwendung der üblichen Formalismen sowie Beschreibung der Bor-gebundenen CO-Gruppen als zwei anionische Liganden (d. h. ein „Bisacyl“-Ligand) würden sich eine Valenzelektronenzahl von 16 sowie eine formale Oxidationsstufe des Chromzentrums von 0 ergeben. Offensichtlich ist die wahre elektronische Struktur dieser Verbindung jedoch komplexer, vor allem in Hinblick auf die Einzelheiten der Cr-B-Wechselwirkung, weshalb wir versucht haben, die elektronische Struktur mit DFT-Methoden aufzuklären. Wegen der bekannten Mängel der DFT-Methoden bei mehrfach negativ geladenen Spezies blieb dies jedoch erfolglos. Berücksichtigt man die kleine Cr-B-Separierung von 206.7 pm, die nur wenig größer ist als eine typische 3d-Metall-Bor-Einfachbindung,<sup>[7]</sup> ist eine nicht vernachlässigbare Cr-B-Wechselwirkung anzunehmen. Dies wird durch weitere DFT-Rechnungen an 1 in seinem angeregten Triplettzustand, dessen Struktur der von 2 ähnlich ist, gestützt (siehe Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten).

Die entsprechende Reduktion des Aminoborylenkomplexes  $[(OC)_5Cr\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (3) wurde mit  $\text{KC}_8$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  durchgeführt (Schema 1). Die nahezu quantitative Bildung einer neuen Bor-haltigen Spezies wurde durch ein neues Signal bei  $\delta_B = 48$  ppm im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum sowie zwei Singulette bei  $\delta_H = 0.06$  und  $-0.03$  ppm im Verhältnis von ca. 1:1 im  $^1H$ -NMR-Spektrum angezeigt. Diese NMR-spektroskopischen Daten, vor allem das  $^{11}B$ -Signal, implizieren ein bemerkenswert unterschiedliches Reduktionsverhalten von 3 und 1. Nach Aufarbeitung konnten farblose Kristalle des Borfreien, zweikernigen Komplexes  $\text{K}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]\text{·THF}_2\text{·}([18]\text{Krone-6})_2$  (4) in 70% Ausbeute isoliert werden. Dieser Befund weist auf die selektive Abspaltung der Boryleneinheit  $\text{·BN}(\text{SiMe}_3)_2$  hin, die jedoch nur als kurzlebige Spezies betrachtet werden kann. Frühere Rechnungen zeigten, dass ein Wasserstoffatom des Borylnitrens  $\text{·NBH}_2$  vom Bor- zum Stickstoffatom wandern kann und dabei im Übergangszu-

stand eine verbrückende Position einnimmt.<sup>[19]</sup> Wir vermuten hier eine analoge Umlagerung des Borylens  $\text{:BN}(\text{SiMe}_3)_2$  unter Wanderung einer  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe von N zum benachbarten B unter Bildung eines side-on-koordinierten Iminoborans, das nachfolgend der für diese Verbindungen bekannten Cyclodimerisierung unterliegen könnte.<sup>[20]</sup> Berücksichtigt man den Einfluss der Bor-gebundenen Silylgruppe auf die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung (z. B.  $\delta_{\text{B}} = 65$  ppm für  $\text{Cl}_2\text{B}(\text{CMe}_2\text{iPr})$ <sup>[21]</sup> und  $\delta_{\text{B}} = 79$  ppm für  $\text{Cl}_2\text{B}(\text{SiMe}_3)$ ),<sup>[22]</sup> dann sprechen das beobachtete  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta_{\text{B}} = 48$  ppm<sup>[20b]</sup> wie auch das oben genannte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für das postulierte Diazadiboretidin *cyclo*- $\text{B}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_4$  (**5**). Wegen seiner ölichen Konsistenz und Instabilität (langsame Zersetzung während der Aufarbeitung) scheiterten alle Versuche, diese Bor-haltige Verbindung aus der Mutterlauge zu isolieren. GC-MS-Untersuchungen zeigten jedoch ein oxidiertes Produkt  $\text{B}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_4\text{O}$ , das vermutlich auf die Labilität der B-Si-Bindung zurückgeht.

Die Gasphasenstrukturen von **1** und **3** wurden ohne Vereinfachungen mithilfe der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (DFT) optimiert. Ausgewählte geometrische Parameter, Bindungsordnungen sowie molekulare elektrostatische Potentiale (MEP) der durch die *trans*-CO-Cr-B-C(Ar)-Einheit definierten Molekülebene sind für **1** in Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen wiedergegeben. Dort sind auch die Bindungsverhältnisse sowie die elektronische Struktur von **1** mit allen Einzelheiten zu den Rechnungen hinterlegt.

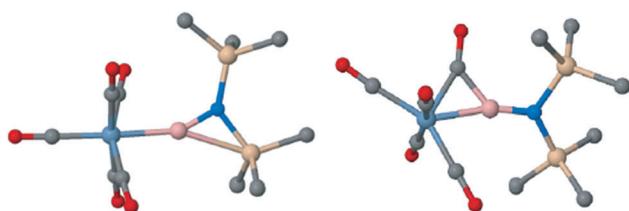
Ein merklicher Unterschied zwischen **1** und **3** betrifft ihr Verhalten bei Reduktion: Während es bei **3** zur Abspaltung des Bor-haltigen Liganden kommt, ist die Veränderung bei **1** auf eine strukturelle Umlagerung beschränkt, nämlich die Wanderung zweier Carbonylliganden in eine verbrückende Position zwischen Cr und B (siehe oben). Eine Erklärung für diese Beobachtungen fußt auf der elektronischen Struktur jedes Systems. So ist das LUMO in **1** im Wesentlichen ein nichtbindendes Orbital, das überwiegend auf der  $[\text{BAr}']$ -Einheit lokalisiert (Abbildung 3). Betrachtet man diese  $[\text{BAr}']$ -Einheit als unabhängiges Fragment, ist ihr LUMO quasi energiegleich mit dem des Moleküls (siehe Abbildung S4 der Hintergrundinformationen), d. h. es ist nichtbindend. Somit resultiert eine Populierung dieses Orbitals (z. B. durch Ein-/Zweielektronenreduktion oder durch Anregung in den Triplettzustand), im Unterschied zum Verhalten des Aminoborylensystems (siehe unten), nicht in der glatten Abspaltung des Borylens. Vielmehr führt die Populierung dieses Orbitals zu a) Wanderung zweier CO-Gruppen in eine verbrückende Position ( $2\text{e}^-$ -Reduktion, Abbildung 2, oder Anregung den niedrigsten  $^3\text{A}$ -Triplettzustand, Abbildung S5 der Hintergrundinformationen) oder b) einer dazwischenliegenden Struktur, in der die beiden Carbonylliganden zum Borylen hingeneigt sind ( $1\text{e}^-$ -Reduktion, Abbildung S5 der Hintergrundinformationen); weitere Einzelheiten zur theoretischen Charakterisierung der verbrückenden Spezies finden sich in den Hintergrundinformationen. In jedem Fall wirkt das freie p-Orbital am Boratom, das koplanar zu den beiden CO-Einheiten steht, als wirksamer Elektronenakzeptor für die beiden äquatorialen CO-Liganden.



**Abbildung 3.** A) LUMO von **1** (links) und seine energetische Verwandtschaft mit dem  $[\text{BAr}']$ -Fragment (rechts). B) Entsprechende energetische Beziehung von **3** (links) mit dem  $[\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Fragment. Im ersten Fall ist das LUMO nichtbindend, während im zweiten das LUMO nicht energiegleich mit dem Aminoborylenfragment ist.

Auf der anderen Seite ist das LUMO von **3** kein nichtbindendes Orbital und ist außerdem – anders als bei **1**, wo es fast ausschließlich auf dem Arylborylen lokalisiert ist – über das ganze Molekül ausgedehnt (Abbildung 3 sowie Abbildung S6 der Hintergrundinformationen). Somit kann erwartet werden, dass jede Zugabe von Elektronen, wie oben beschrieben, wahrscheinlich in der Spaltung der Cr-B-Bindung resultiert. Zudem führte eine rechnerische Energieminimierung des  $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2)]^-$ -Anions zu einer Struktur, die der Wanderung einer  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe zum benachbarten Boratom entspricht (Abbildung 4). Es ist erwähnenswert, dass die experimentellen Befunde zu  $\text{K}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  (**4**) und *cyclo*- $[\text{B}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_4]$  (**5**) in Einklang mit einer  $2\text{e}^-$ -Reduktion sind, was erstmals die Beobachtung einer intramolekularen B-N-Si-Ringbildung in der Koordinationsphäre von Cr ermöglichte. Schließlich zeigen Rechnungen zum Triplettzustand von  $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2)]$  eine Wanderung von CO-Einheiten in eine verbrückende Position an, wie sie analog oben für  $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{BAr}')]$  beschrieben wurde. Dies weist klar auf die Reaktivität des Bor-zentrierten p-Orbitals als Akzeptor hin, was dem Boratom gewisse Übergangsmetallähnliche Eigenschaften verleiht.

Wir haben hier über das Dianion **2** in Form seines Kaliumsalzes berichtet, das durch Zweielektronenreduktion des sperrigen Arylborylenkomplexes **1** unter Borylen-CO-Kupplung erhalten wurde. Diese Reaktivität kann teilweise



**Abbildung 4.** Berechnete Struktur von  $[(OC)_5Cr\{BN(SiMe_3)_2\}]^-$  (links) und  $[(OC)_5Cr\{BN(SiMe_3)_2\}]$  im Triplettzustand (rechts). Pink B, grau C, dunkelblau N, rot O, gelb Si, hellblau Cr. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

auf das LUMO von **1** zurückgeführt werden, das überwiegend auf der  $[BAr']$ -Einheit des Komplexes lokalisiert ist. Im Unterschied dazu verläuft die Reduktion des Aminoborylenkomplexes **3**, dessen LUMO antibindende Wechselwirkungen enthält und das um das ganze Metallzentrum herum ausgeweitet ist, unter Abspaltung des Bor-haltigen Liganden vom Chromgerüst. Während die Reduktion von **3** bekannte Reaktivitätsmuster von  $[Cr(CO)_6]$  und  $[(OC)_5Cr(NMe_3)]$  widerspiegelt, zeigt **2** ein ungewöhnliches Verhalten für diese Substanzklasse, was darauf hinweist, dass das Reduktionsverhalten von Chromborylenen durch Veränderung der Bor gebundenen Substituenten gesteuert werden kann.

Eingegangen am 3. Mai 2013,  
veränderte Fassung am 20. Juni 2013  
Online veröffentlicht am 25. Juli 2013

**Stichwörter:** Borylen · Chrom · Metallcarbonyle · Reduktionen · Terphenyl

- [1] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *204*, 145–164.
- [2] a) J. P. Collman, J. N. Cawse, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5905–5906; b) M. P. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6080–6082; c) W. O. Siegl, J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2516–2518; d) J. P. Collman, S. R. Winter, R. G. Komoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 249–250; e) J. P. Collman, R. G. Komoto, W. O. Siegl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2389–2390; f) J. P. Collman, N. W. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2689–2691; g) H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2434–2439.
- [3] a) M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814–2819; b) R. Imwinkelried, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1998**, *7*, 702–706.
- [4] a) C. Zybill, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 683–684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 669–670; b) R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712–719; c) B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 40–62.
- [5] a) J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittenden, C. F. Campana, G. H. Robinson, *Organometallics* **1997**, *16*, 4511–4513; b) C. Boehme, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2184–2190; c) T. Muraoka, H. Motohashi, H. Tomura, K. Ueno, *Organometallics* **2013**, *32*, 643–648; d) T. Muraoka, H. Motohashi, Y. Kazuie, A. Takizawa, K. Ueno, *Organometallics* **2009**, *28*, 1616–1617.
- [6] a) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180; b) A. H. Cowley, V. Lomelí, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402; c) D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [7] a) C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249–276; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957; d) H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler, *Struct. Bonding* **2008**, *130*, 1–27.
- [8] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. Whittell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5304–5306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214.
- [9] a) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5307–5310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218; b) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. Crawford, R. Ward, T. Marder, I. Fernández, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8989–8999; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Herbst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6067–6069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5978–5980; d) H. Braunschweig, Q. Ye, T. Kupfer, J. Wolf, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9634–9638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9462–9466; e) H. Braunschweig, T. Herbst, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1702–1704.
- [10] a) H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, C. W. Tate, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 757–761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 729–733; b) H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [11] a) H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8217–8219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071–8073; b) D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldrich, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7623–7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460; c) S. De, G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, E. D. Jemmis, S. Aldrich, *Organometallics* **2009**, *28*, 2961–2975.
- [12] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198–4200.
- [13] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701–2703.
- [14] a) G. A. Pierce, S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, N. D. Coombs, D. J. Wilcock, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2089–2092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2043–2046; b) D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, S. Aldridge, R. W. Harrington, W. Clegg, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3593–3596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3513–3516.
- [15] a) A. C. Filippou, D. Wossner, G. Kociok-Kohn, I. Hinz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 333–343; b) A. Mayr, S. M. Holmes, C. M. Bastos, *Organometallics* **1992**, *11*, 4358–4362; c) E. O. Fischer, W. Schambeck, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, C27–C30; d) E. O. Fischer, W. Schambeck, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 311–318.
- [16] Siehe Lit. [3].
- [17] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cope, *Organometallics* **1985**, *4*, 1354–1361.
- [18] a) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1875–1879; b) H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932–7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787.
- [19] H. F. Bettinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5188–5195.
- [20] a) H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664–1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1603–1622; b) P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schaefer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [21] H. C. Brown, B. Nazer, J. S. Cha, J. A. Sikorski, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5264–5270.
- [22] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2289–2296.