

Phosphan-induzierte Verkettung von :BR und CO an einem Eisenatom**

Holger Braunschweig,* Qing Ye, Alfredo Vargas, Krzysztof Radacki und Alexander Damme

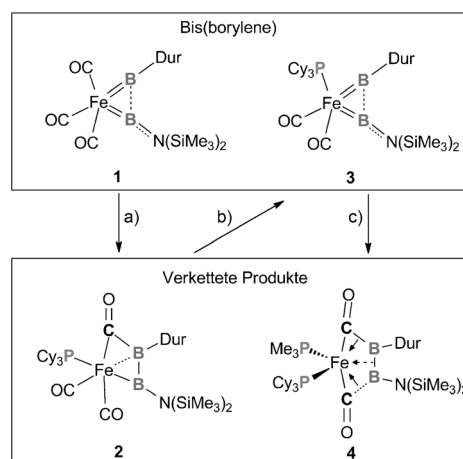
Seit dem frühen 19. Jahrhundert ist bekannt, dass CO unter Einwirkung von geschmolzenem Kalium reduktiv zu den Kaliumsalzen von Croconat $[\text{C}_5\text{O}_5]^{2-}$ oder Rhodizonat $[\text{C}_6\text{O}_6]^{2-}$ gekuppelt werden kann.^[1] Gegen Ende des 20. Jahrhunderts konnten solche Kupplungsreaktionen um intramolekulare C-C-Verknüpfungen zwischen zwei Metall-koodinierten CO-Liganden erweitert werden.^[2] Zur Stabilisierung dieser Produkte wurden Lewis-Säuren eingeführt, die starke Bindungen zum Sauerstoffatom bilden, und so wurden die ansonsten instabilen Alkine vom Typ $\text{ROC}\equiv\text{COR}$ ($\text{R} = \text{H}$, Trialkylsilyl, BF_3) in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen generiert. Kürzlich zeigte sich, dass CO mit einigen U^{III} -Komplexen $[\text{U}]\text{OC}\equiv\text{CO}[\text{U}]$ -Komplexe^[3] bildet und mit U^{IV} -Fragmenten zu cyclisch stabilisierten (C_nO_n) -Einheiten ($n = 3, 4$) kuppelt.^[4]

Borylene „:BR“ sind deutlich reaktiver als das isoelektronische CO, sodass es bis heute keinen eindeutigen Beleg für die Existenz freier Borylene gibt. Die Herstellung von Borylenen – meist unter drastischen Bedingungen – stützt sich auf Abfangversuche,^[5] die, abgesehen von einigen Carben-stabilisierten Beispielen,^[5j,k,6] meist unselektiv sind. Somit bleibt auch die kontrollierte Kupplung von zwei oder mehr Borylenen unter Bildung von Diborenen $\text{RB}=\text{BR}$ oder entsprechenden Boracyclen $(\text{BR})_n$ eine anspruchsvolle Aufgabe. Allerdings vermögen Metall-koodinierte Borylenliganden unter Bildung von B-B-Bindungen zu kuppeln. Bereits 2002 berichteten wir über eine erste intermolekulare Borylenkupplung zweier terminaler, Mn-koodinierter BCL-Liganden unter Bildung eines zweikernigen *nido*- Mn_2B_2 -Clusters, in dem das B_2Cl_2 -Fragment einen nicht-klassischen Dichlordiborenenliganden darstellt.^[7] Es dauerte jedoch eine ganze Dekade, bis das nächste Beispiel einer solchen Reaktion synthetisiert wurde: die Koordination von vier Borylenliganden an ein $\{\text{Fe}(\text{CO})_2\}$ -Fragment unter Borylenkupplung und Bildung einer eindimensionalen $(1\text{D})\text{-B}_4\text{R}_4$ -Kette ($\text{R}_4 = \text{Dur}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$; Dur = Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) mit drei elektronenpräzisen B-B- σ -Bindungen.^[8] Kürzlich belegten Reaktivitätsstudien an terminalen Borylenkomple-

zen $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{BtBu}]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)^[9] und $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BAr}']$ ($\text{Ar}' = 2,6\text{-(2,4,6-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$)^[10] intramolekulare Borylen-CO-Kupplungen nach Reaktion mit Isonitrilen bzw. KC_8 .

Frühere Arbeiten zum Eisen-Bis(borylen)-Komplex **1** haben gezeigt, dass die Borylenliganden in **1** wegen der starken Elektronendonation aus der besetzten B-B- σ -Bindung in ein leeres Orbital am Fe-Zentrum nicht vollständig gekuppelt sind.^[8a] Hier beschreiben wir Versuche zur Populierung dieses freien Orbitals unter Verwendung von Phosphanen als starken σ -Donorliganden, um das Ausmaß der Wechselwirkung der B-B- σ -Bindung mit dem Fe-Zentrum zu verringern und so die B-B-Kupplung zu verstärken.

Eine rote Lösung des Eisen-Bisborylen-Komplexes **1** in Hexan wurde dazu mit einem Äquivalent PCy_3 bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 1). Die Reaktionsmischung



Schema 1. Schrittweise Verkettung von CO und :BR am Eisenzentrum. Reagentien und Bedingungen: a) PCy_3 (1.2 Äquiv.), Benzol, RT, 4 Tage; b) $h\nu$, Hexan, 2 Tage; c) PMe_3 (1 Äquiv.), Benzol, RT, 4 h.

verfärbte sich innerhalb von vier Tagen violett, und eine nahezu quantitative Umsetzung der Reaktanten in eine neue, Bor- und Phosphor-haltige Spezies wurde durch entsprechende ^{11}B - bzw. ^{31}P -NMR-Signale bei $\delta_{\text{B}} = 74$ (BN), 51 (BDur) sowie $\delta_{\text{P}} = 68.2$ angezeigt. Die NMR-spektroskopischen Daten, besonders die deutlich abgeschirmten ^{11}B -NMR-Signale, lassen auf eine verstärkte B-B- σ -Bindung schließen. Entsprechendes wurde mit dem kleineren Phosphan PMe_3 beobachtet, jedoch war die Reaktion deutlich schneller und führte bereits nach wenigen Minuten zu vollständigem Umsatz (siehe Hintergrundinformationen).

Die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2** bestätigen teilweise die postulierte Struktur.^[14] Wie in

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. Q. Ye, Dr. A. Vargas, Dr. K. Radacki, Dr. A. Damme
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/>

[**] Dank gilt dem Europäischen Forschungsrat (ERC Advanced Grant für H.B.) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201304972> zu finden.

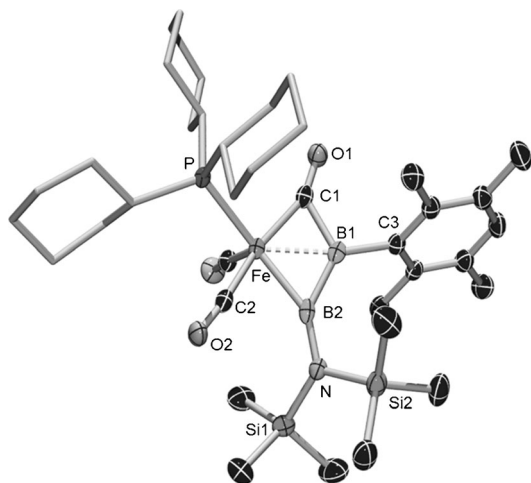


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Ellipsoide der Cyclohexylgruppen sind weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe–C1 1.819(2), Fe–B1 2.015(3), Fe–B2 1.993(3), Fe–C2 1.779(2), C1–B1 1.658(3), B1–B2 1.646(4); Fe–C1–O1 155.14(19), Fe–C2–O2 174.1(2), Fe–C1–B1 70.65(12), Fe–B2–B1 66.45(13).

Abbildung 1 gezeigt, ist der B1–B2-Abstand (1.646(4) Å) deutlich kleiner als derjenige in der Ausgangsverbindung **1** (1.982(3) Å) und ist somit vergleichbar mit dem der zentralen B–B-Bindung im FeB_4 -Komplex $[(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{BDur})_2]$ (**5**; 1.686(6) Å).^[8a] Weiterhin kam es zu einer gleichzeitigen [BDur]–[CO]-Kupplung, worauf der B1–C1-Abstand von 1.658(3) Å sowie die deutliche Beugung der Fe–C1–O1-Achse (155.14(19)°) hinweisen, was auch für einen verbrückenden Koordinationsmodus der C1O1-Gruppe spricht. Diese Beobachtung wird durch eine deutlich rotverschobene Absorptionsbande bei 1763 cm^{-1} (verbrückendes CO) sowie weitere Banden bei 1974 und 1901 cm^{-1} (terminales CO) im IR-Spektrum weiter gestützt. Die Fe–B2-Bindung ist mit 1.993(3) Å ca. 8% länger als die entsprechende Bindung im Startmaterial **1**, was auf die erhöhte Koordinationszahl am Boratom zurückzuführen ist. Die B1–C1-Bindung in **2** ist ca. 6% länger als die B–C-Einfachbindung (1.578(2) Å) zwischen sp^2 -hybridisierten Bor- und Kohlenstoffatomen^[11] und ist somit vergleichbar mit B–C-Abständen in den Übergangszuständen der Pt-vermittelten B–C-Bindungsaktivierung von $\text{H}_3\text{C-B(OH)}_2$ (1.687–1.756 Å).^[12] Diese Strukturdaten lassen auf eine Side-on- σ -Koordination der B1–C1-Bindung an das elektronisch ungesättigte (formal $16e^-$) Eisenzentrum schließen. Die kleinen Fe–C1–B1- (70.65(12)°) und Fe–B2–B1-Winkel (66.45(13)°) sowie die Fe–B1-Separierung (2.015(3) Å) stützen diese Vermutung. Der zentrale Fe–B2–B1–C1-Ring ist mit einer Innenwinkelsumme von 359.7° planar. Im Unterschied zu **5** mit seiner B_4 -Kette^[8a] wird hier eine 1D-B–B–C-Kette gebildet. Es fällt auf, dass das N-gebundene Boratom nur schwach mit dem benachbarten CO-Liganden wechselwirkt, was im großen B2–C2-Abstand von 2.133(3) Å zum Ausdruck kommt; letzterer ist jedoch deutlich kleiner als die berechneten B–C-Abstände (2.336–2.611 Å) in $\text{cis-}[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B(OH)}_2\}(\text{CH}_3)]$ ($\text{R}_3 = \text{H}_3, \text{H}_2\text{Me}, \text{H}_2\text{Et}$).^[12] Die Wibergschen Bindungsindizes (WBI) belegen

die Gegenwart vollständig gebildeter B1–B2- (1.05) und B1–C1-Einfachbindungen (0.91), während die B2–C2-Wechselwirkung einen WBI von lediglich 0.45 aufweist. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) setzt sich aus konventionellen B1–B2- und B1–C1- σ -Bindungen sowie einer halb gebildeten B2–C2- σ -Bindung zusammen (siehe Abbildung 4a weiter unten).

Frühere Rechnungen am FeB_4 -Komplex **5** zeigten, dass die Aufweitung der äußeren B–B-Bindungen gegenüber der inneren B–B-Bindung hauptsächlich auf merkliche σ -Donation der erstgenannten zum Metallzentrum zurückzuführen ist. Um die halb gebildete B2–C2-Bindung in **2** zu verstärken, versuchten wir, die Elektronendichte am Eisenatom durch Austausch eines Carbonylliganden gegen einen starken Donorliganden wie Trialkylphosphan zu erhöhen. Photolyse einer Hexanlösung von **2** bei Raumtemperatur führte unter Verlust eines Äquivalents CO zur Bildung des neuen Bis(borylen)-Komplexes **3**, wie die neuen ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Signale bei $\delta_{\text{B}} = 124$ (BDur) 81 (BN) und $\delta_{\text{P}} = 84.2$ anzeigten. Die Konstitution von **3** wurde durch eine nachfolgende Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 2).^[14]

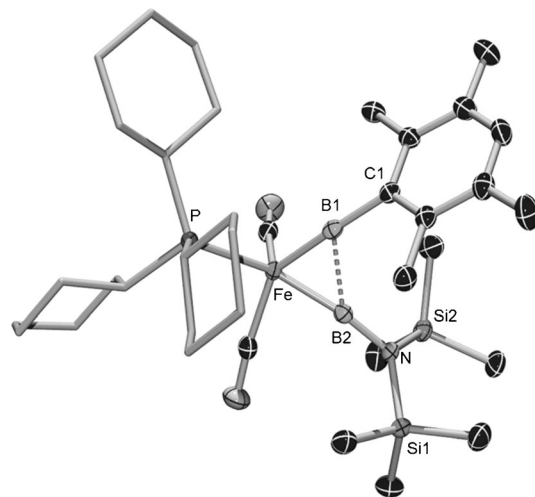


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoide der Cyclohexylgruppen sind weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe–B1 1.805(2), Fe–B2 1.823(2), B1–B2 1.972(3); B1–Fe–B2 65.84(10).

Komplex **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und nimmt eine ähnliche Geometrie wie der Phosphan-freie Bis(borylen)-Komplex **1** ein, besonders in Bezug auf den spitzen B1–Fe–B2-Winkel (65.84(10)°) sowie den kleinen B1–B2-Abstand (1.972(3) Å).

Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs der Umsetzung von einer Lösung von **3** in C_6D_6 mit einer äquimolaren Menge PMe_3 bei Raumtemperatur mithilfe von Multikern-NMR-Spektroskopie zeigte eindeutig den allmählichen Verbrauch der Reaktanten und die erwartete Bildung des Bis(phosphan)-Komplexes **4**. Für **4** werden dementsprechend neue NMR-Signale bei $\delta_{\text{B}} = 67$ (BN), 49 (BDur) und $\delta_{\text{P}} = 63.5$ (PCy_3), 13.8 (PMe_3) beobachtet. Anders als bei **2** und **3** zeigt das ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale für die $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ - ($\delta_{\text{H}} =$

0.48 und 0.22) wie auch die *o*-Me-Substituenten der Durylgruppe ($\delta_{\text{H}}=2.37$ und 1.99) bei Raumtemperatur, was auf eine höhere Rotationsbarriere in Bezug auf die B-N- und B-Dur-Bindungen hindeutet. Dies könnte durch die vergrößerte sterische Belastung innerhalb der C-B-B-C-Kette erklärt werden. Besonders auffällig ist, dass das ^{11}B -NMR-Signal des N-gebundenen Boratoms um 7 ppm stärker abgeschirmt ist als in **2**, was eine verstärkte [N]B-CO-Bindung widerspiegelt, während sich das Signal der B-Dur-Einheit kaum verschiebt. Weitere Hinweise dafür ergeben sich aus 1) einem ^{13}C -NMR-Signal für [N]B-CO ($\delta_{\text{C}}=228$), das zwischen denen von DurB-CO ($\delta_{\text{C}}=238$) und [N]B-CO ($\delta_{\text{C}}=217$) in **2** liegt, sowie 2) dem Festkörper-IR-Spektrum, das ausschließlich rotverschobene CO-Absorptionsbanden bei 1853 und 1738 cm^{-1} zeigt, was das Vorhandensein terminaler CO-Gruppen ausschließt.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab eine Struktur von **4** analog zu jener des FeB_4 -Komplexes **5**: Zwei Boryleneinheiten wurden durch zwei isoelektronische Carbonylgruppen ersetzt, sodass eine 1D-OC-B-B-CO-Kette am Eisenzentrum entsteht (Abbildung 3).^[14] Der zentrale Fe-C1-

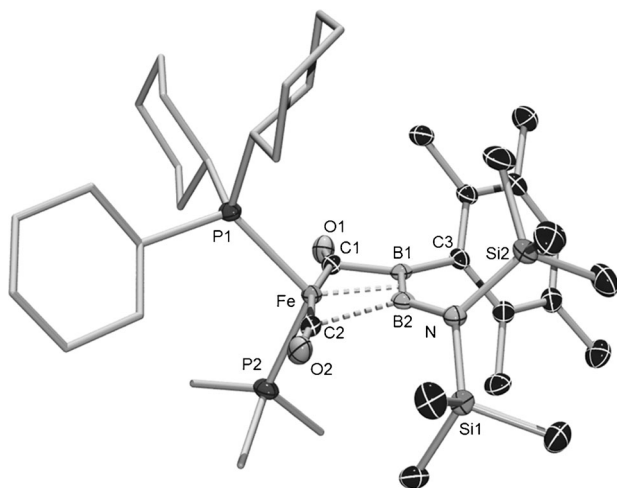


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoide der Cyclohexylgruppen sind weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe-C1 1.803(3), Fe-C2 1.759(3), C1-B1 1.692(5), B1-B2 1.655(5), B2-C2 2.030(5), Fe-B1 1.987(3), Fe-B2 1.985(4); Fe-C1-B1 69.19(17), Fe-C2-B2 62.70(14), C1-Fe-C2 167.35(14), Fe-C1-O1 158.1(3), Fe-C2-O2 170.4(3).

B1-B2-C2-Ring ist planar, wie die Winkelsumme von 540.0° innerhalb des Fünfrings zeigt. Allerdings weicht dieser Ferroheterocyclus signifikant von einem regulären Fünfeck ab, wie die spitzen Fe-C1-B1- (69.19(17)°) und Fe-C2-B2-Winkel (62.70(14)°) sowie der stumpfe C1-Fe-C2-Winkel (167.35(14)°) belegen. Somit wird die B-B-Bindung in die Nähe des Eisenatoms gebracht, was eine Side-on- σ -Bindungskoordination nahelegt. Im Vergleich mit **2** fällt besonders auf, dass die B1-C1- (1.692(5) Å) und B1-B2-Bindungslängen (1.655(5) Å) kaum vom Austausch des CO-Liganden gegen PMe_3 beeinflusst werden, während der B2-C2-Abstand (2.030(5) Å) um ca. 10 pm verkleinert ist. Er ist jedoch immer noch größer als der experimentell beobachtete B-C-Abstand

(1.89(1) Å) im Platin-Boriren-Addukt $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}\{(\sigma\text{-B,C-cyclo-PhB(PhCCMe}_3)\}]]$ (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl), dem einzigen Beispiel für einen nicht-agostischen B-C- σ -Komplex.^[13]

Um weiteren Einblick in die Bindungsverhältnisse von **4** zu erhalten, wurden Kohn-Sham-Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen auf OLYP/TZVP-Niveau durchgeführt. Die berechnete Struktur von **4** stimmt gut mit der experimentellen überein und erinnert an den FeB_4 -Komplex **5**.^[8a] Tatsächlich zeigt die Bindung innerhalb der OC-B-B-CO-Kette dasselbe Muster, was nicht überrascht, da CO isoelektronisch und isolobal zu Borylenen ist. Das HOMO von **4** zeigt ein σ -Gerüst aus drei konventionellen B-C- und B-B- σ -Bindungen (Abbildung 4c,e). Auch die WBI belegen das Vorhandensein

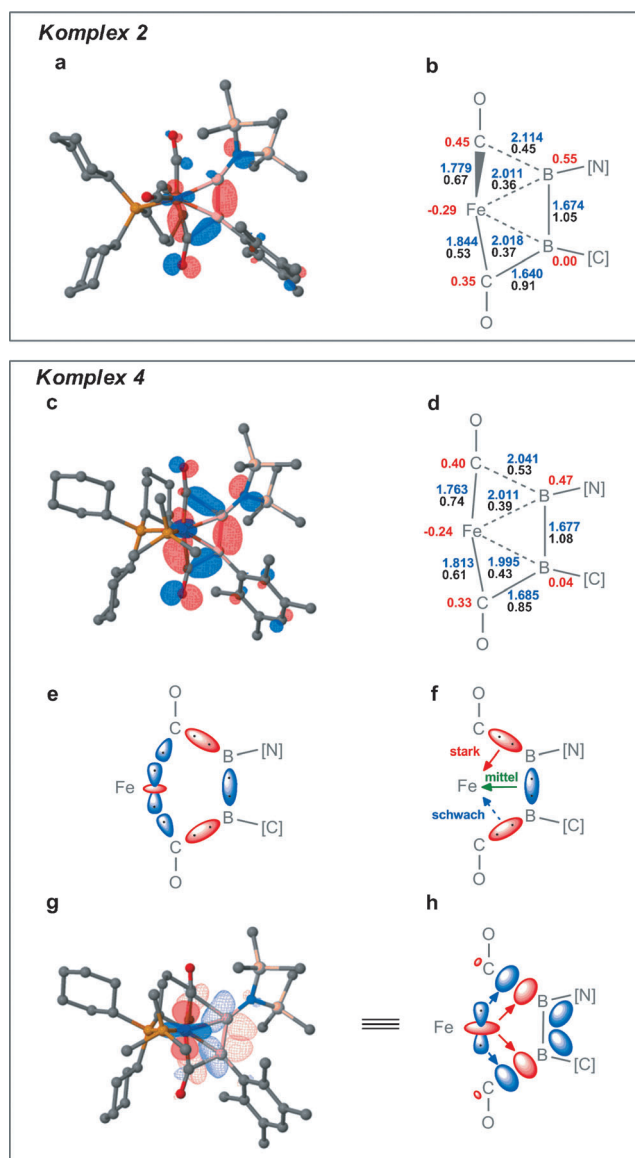


Abbildung 4. Ergebnisse der DFT-Rechnungen an **2** und **4**: a) HOMO von **2**; b) für **2** berechnete Geometriedaten; c, e) σ -Bindungsgerüst in der FeB_2C_2 -Ebene; d) für **4** berechnete Geometriedaten; f) σ -Bindungsgerüst in der FeB_2C_2 -Ebene; g, h) Rückbindung von Fe in die antibindenden B-C-Orbitale; Bindungslängen in Blau (Å), WBI in Schwarz und natürliche Ladungen in Rot.

vollständig gebildeter B1-B2- (1.08) und B1-C1-Einfachbindungen (0.85) sowie eine verstärkte B2-C2-Wechselwirkung (0.53; Abbildung 4d). Obwohl die Fe-B-Separierungen (B1: exp. 1.987(3) Å, ber. 1.995 Å; B2: exp. 1.985(4) Å, ber. 2.011 Å) im erwarteten Bereich für Fe-B-Einfachbindungen liegen, werden keine klassischen σ -Bindungen zwischen den Boratomen und dem Eisenzentrum beobachtet. Eine Störungsanalyse zweiter Ordnung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen innerhalb des NBO-Gerüsts bestätigt die Sideron- σ -Koordination aller drei B-B- und B-C-Bindungen an das Metallzentrum (Abbildung 4f). Die Wechselwirkungsenergie für die OC-B[N]- σ -Bindungsdonation ($3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist merklich höher als die der OC-B[C]-Einheit ($2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) und die der B-B-Bindungen ($2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Weiterhin gibt es merkliche Rückbindung vom Metall- d_{z^2} -Orbital in antibindende B-C-Orbitale. Diese Wechselwirkungsenergie ist für OC-B[N] ($16.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) deutlich größer als für OC-B[C] ($3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Somit sind die gegenüber jenen der OC-B[C]-Bindung stärkeren σ -Donor- und σ^* -Akzeptoreigenschaften der OC-B[N]-Bindung verantwortlich für deren merkliche Aufweitung (1.692(5) Å gegenüber 2.030(5) Å).

Wir haben hier über die Bildung einer Fe-koordinierten 1D-OC-B[C]-B[N]-Kette berichtet, die durch Umsetzung des Eisen-Bis(borylen)-Komplexes **1** mit einem Äquivalent PCy₃ in einem Schritt erhalten wurde. Durch nachfolgenden schrittweisen Austausch eines CO-Liganden gegen PMe₃ konnte eine verknüpfte 1D-OC-B-B-CO-Kette erhalten werden, die einem CO-Analogon der 1D-B₄-Kette des Eisenkomplexes **5** entspricht. DFT-Rechnungen belegten eine vergleichbare Bindungssituation für **4**: σ -Donation des gebildeten σ -Bindungsgerüsts zum Fe-Zentrum und Rückbindung vom Fe in die σ^* -Orbitale der B-CO-Bindung. Außerdem sind die Wechselwirkungen zwischen den B-CO-Bindungen und dem Eisenzentrum stärker als die der inneren B-B-Bindung. Die kürzlich beschriebene Methode zur Homokupplung von Borylenen zu 1D-Ketten kann also auf die Heterokupplung mehrerer (verschiedener) Borylene und CO-Liganden unter Bildung präzedenzloser 1D-OC-B-B-CO-Ketten ausgeweitet werden.

Eingegangen am 10. Juni 2013,
veränderte Fassung am 10. Juli 2013
Online veröffentlicht am 23. August 2013

Stichwörter: Borylenkomplexe · Carbonylliganden · Eisen · Phosphane · Verkettung

- [1] W. Büchner, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2111–2120; J. Liebig, *Ann. Chem. Pharm.* **1834**, *11*, 182–189.
[2] a) D. H. Berry, J. E. Bercaw, A. J. Jircitano, K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4712–4715; b) R. N. Vrtis, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Organometallics* **1992**, *11*, 270–277; c) R. N. Vrtis, S. G. Bott, R. L. Rardin, S. J. Lippard, *Organometallics* **1991**, *10*,

- 1364–1373; d) R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7564–7566.
[3] a) A. S. Frey, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, I. J. Day, J. C. Green, G. Aitken, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13816–13817; b) P. L. Arnold, Z. R. Turner, R. M. Bellabarabab, R. P. Toozeb, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 77–79.
[4] a) O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9602–9603; b) O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *Science* **2006**, *311*, 829–831; c) B. Wayland, X. Fu, *Science* **2006**, *311*, 790–791.
[5] a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632; b) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123; c) B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 454–455; d) H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2534–2535; e) S. M. van der Kerk, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 4765–4766; f) S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 48; g) A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8299–8300; h) A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 741–742; i) W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988; j) P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4801–4804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707; k) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
[6] R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
[7] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1415–1417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1359–1361.
[8] a) H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567; b) H.-J. Himmel, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 88–89; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.
[9] H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, C. W. Tate, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 757–761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 729–733.
[10] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, DOI: 10.1002/ange.201303798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, DOI: 10.1002/anie.201303798.
[11] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2701–2703.
[12] S. Sakaki, S. Kai, M. Sugimoto, *Organometallics* **1999**, *18*, 4825–4837.
[13] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, I. Krumm-nacher, B. Pfaffinger, A. Vargas, *Nat. Commun.* **2012**, DOI: 10.1038/ncomms1884.
[14] CCDC 943112 (**2**), 943113 (**3**) und 943114 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.