

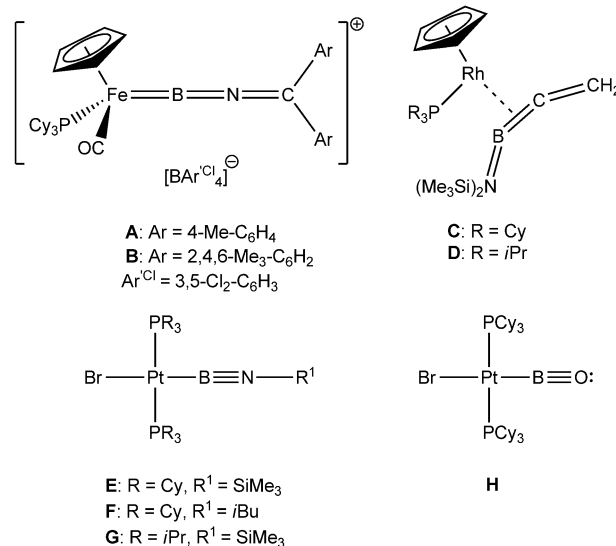
Alkylidenborylkomplex

Aufbau einer B-C-Doppelbindung in der Koordinationssphäre des Platins: ein Alkylidenborylligand, der isoelektronisch zu neutralen Aminoborylenen ist**

Johannes Brand, Holger Braunschweig,* Florian Hupp, Ashwini K. Phukan, Krzysztof Radacki und Sakya S. Sen

Abstract: Die Reaktion von $[Pt(PCy_3)_2]$ mit $Br_2B-CH(SiMe_3)_2$ lieferte den ersten Alkylidenborylkomplex $trans-[Br(Cy_3P)_2Pt\{B=CH(SiMe_3)\}]$ unter Eliminierung von Me_3SiBr . Der *trans*-ständige Bromidligand dieses Alkylidenborylkomplexes konnte durch Umsetzung mit Methylolithium glatt gegen eine Methylgruppe unter Ausbildung eines weiteren Alkylidenborylkomplexes $trans-[Me(Cy_3P)_2Pt\{B=CH(SiMe_3)\}]$ ausgetauscht werden. Verschiedene spektroskopische Verfahren, Röntgenstrukturanalytik sowie quantenchemische Rechnungen bestätigen das Vorliegen einer Doppelbindung zwischen Bor und Kohlenstoff. Die quantenchemischen Rechnungen lieferten außerdem Belege für einen stärkeren *trans*-Einfluss des Alkylidenborylliganden im Vergleich zu Iminoboryl- oder Oxoborylliganden.

Borhaltige Moleküle mit Mehrfachbindungen haben sich in den vergangenen Jahren von reinen Laborkuriositäten zu wichtigen Zielverbindungen entwickelt, wie die stark steigenden Publikationszahlen in diesem Bereich belegen.^[1] Darunter sind Verbindungen mit B-C-Doppelbindungen von besonderem Interesse, da sie elektronisch verwandt sind mit Vinylkationen sowie Schrock-Alkylidenkomplexen.^[2] Die Stammverbindung $HB=CH_2$ konnte lediglich IR-spektroskopisch in einer Argonmatrix nachgewiesen,^[3] aber nicht synthetisiert werden. Allerdings konnte eine Reihe Hauptgruppenelement-substituierter Alkylidenborane, vor allem durch die Gruppen von Berndt,^[2a,4] Nöth,^[5] Paetzold^[6] und anderen^[7] isoliert werden. Ein konzeptionell anderer Zugang zu solchen niederkoordinierten Hauptgruppenelementverbindungen liegt in ihrer Stabilisierung in der Koordinations-



Schema 1. Kürzlich beschriebene Iminoborylen- (**A** und **B**), 1-Aza-2-borabutatrienrhodium- (**C** und **D**) und Iminoborylkomplexe (**E–G**) sowie ein Oxoborylkomplex (**H**).

sphäre eines Übergangsmetalls. Mit dieser Strategie wurden im Bereich der Borylen- und Silylenkomplexe viele Fortschritte erzielt.^[8] 2011 konnten Aldridge et al. die beiden kationischen Iminoborylene **A** und **B** (Schema 1) in der Koordinationssphäre des Eisens erzeugen.^[9] Abgesehen von den unlängst von uns beschriebenen Rhodiumkomplexen mit π -gebundenen (B,C)-Boraallenliganden (**C** und **D**), konnten reine B-C-Doppelbindungssysteme bislang nicht in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen realisiert werden.^[10] Allerdings ist ein detailliertes Verständnis der elektronischen Eigenschaften von Alkylidenborylliganden im Hinblick auf σ -Hin- und π -Rückbindung, ihrem *trans*-Einfluss oder die Metallkoordinationseigenschaften von großem Interesse, wie auch ein quantitativer Vergleich mit analogen σ -Donorliganden (z. B. Iminoboryl- und Oxoborylliganden).^[11]

Vor kurzem konnten wir eine Reihe von Platin-Iminoborylkomplexen $trans-[(R_3P)_2BrPt\{B\equiv N(R^1)\}]$ (**E**: $R = Cy$, $R^1 = SiMe_3$; **F**: $R = Cy$, $R^1 = iBu$; **G**: $R = iPr$, $R^1 = SiMe_3$) erhalten^[12] und anschließend auch den ersten Oxoborylkomplex $trans-[(Cy_3P)_2BrPt\{B\equiv O\}]$ (**H**).^[13] Deren Synthese verlief über die oxidative Addition einer B-Br-Bindung von $(Me_3Si)_2NBBBr_2$ bzw. $Me_3SiOBBr_2$ an $[Pt(PCy_3)_2]$ (**1**) sowie nachfolgende spontane Eliminierung von Me_3SiBr bei

[*] J. Brand, Prof. Dr. H. Braunschweig, F. Hupp, Dr. A. K. Phukan, Dr. K. Radacki, Dr. S. S. Sen
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/>

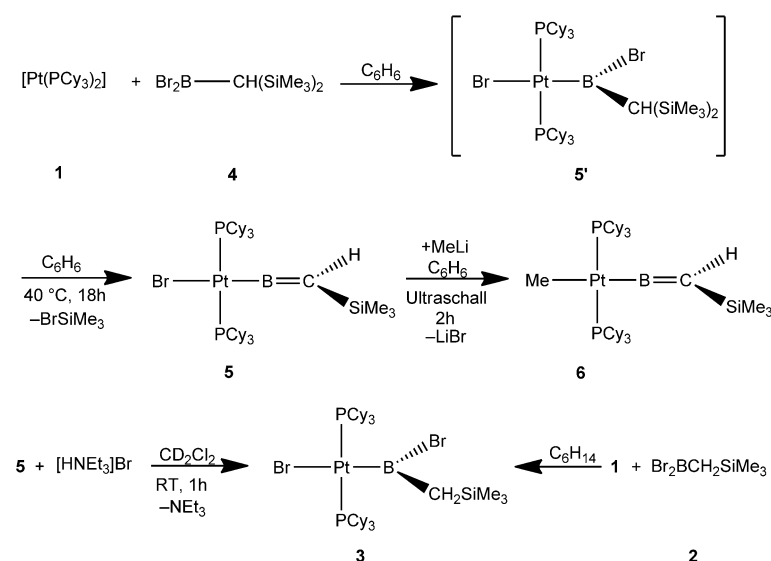
Dr. A. K. Phukan
Department of Chemical Sciences, Tezpur University
Napaam 784028, Assam (Indien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. J.B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. S.S.S. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310557> zu finden.

Raumtemperatur. Wir vermuteten, dass diese Synthesestrategie den Zugang zu Alkylidenborylkomplexen mit einer Platin-gebundenen B-C-Doppelbindung eröffnen könnte und berichten hier über eine praktische Methode zur Isolierung solcher Komplexe.

Zu Beginn unserer Untersuchung nahmen wir an, dass ein für die Alkylidenboransynthese geeignetes Boran eine Trimethylsilylgruppe aufweisen sollte, um die Halogensilaneliminierung zu ermöglichen. Entsprechend wurde das bekannte Dibromboran $\text{Br}_2\text{BCH}_2\text{SiMe}_3$ (**2**)^[14] mit **1** umgesetzt, was zur Isolierung des Platin(II)-Borylkomplexes *trans*-[Br-(Cy₃P)₂Pt{B(Br)CH₂SiMe₃}] (**3**) in 88 % Ausbeute führte (Schema 2). Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt **3** eine Hoch-



Schema 2. Synthese des Platin(II)-Alkylborylkomplexes **3**, der Platinalkylidenborylkomplexe **5** und **6** sowie eine 1,2-dipolare Addition an **5**.

feldverschiebung ($\delta = 21.0$ ppm, $^1J_{\text{Pt}} = 2933$ Hz) im Vergleich zu **1** ($\delta = 62.3$ ppm, $^1J_{\text{Pt}} = 4160$ Hz), was die Bildung eines quadratisch-planar koordinierten Pt^{II}-Komplexes anzeigt.^[15] Trotz der benachbarten Brom- und Trimethylsilylsubstituenten in **3** kam es in verschiedenen Solventien weder bei 150 °C noch unter Bestrahlung zur Eliminierung von Bromsilan. Die Molekülstruktur von **3** (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) zeigt, dass die Pt-B- und Pt-Br-Abstände 1.995(5) bzw. 2.628(3) Å betragen und damit denen in *trans*-[Br(Cy₃P)₂Pt{B(Fc)Br}] (Fc = Ferrocenyl)^[16] und verwandten Borylkomplexen gleichen.^[15,17]

Da die Synthese eines Platinalkylidenborylkomplexes mit dem Boran **2** erfolglos blieb, haben wir versucht, den sterischen Anspruch des Dibromborans zu erhöhen. Die stöchiometrische Reaktion von LiCH(SiMe₃)₂ mit BBr₃ in Hexan bei −78 °C lieferte das sperrigere Boran Br₂BCH(SiMe₃)₂ (**4**), welches über Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde (siehe die Hintergrundinformationen).

Eine Kontrolle der Reaktion des neuen Borans **4** mit **1** über ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie zeigte zunächst die Bildung eines farblosen Komplexes, vermutlich *trans*-[Br-(Cy₃P)₂Pt{B(Br)CH(SiMe₃)₂}] (**5'**), an, der sich schließlich in

den gelben Platinalkylidenborylkomplex *trans*-[Br(Cy₃P)₂Pt{B=CH(SiMe₃)}] (**5**) umwandelte (Schema 2). Während der Borylkomplex **5'** aufgrund spontaner Freisetzung von Me₃SiBr bei Raumtemperatur nicht isoliert werden konnte, zeigte das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zunächst ein Signal bei $\delta = 17.1$ ppm ($^1J_{\text{Pt}} = 3066$ Hz), das gut mit dem von **3** (Schema 2) übereinstimmt. Die Intensität der Resonanz für **5'** nahm dann schnell ab, während ein neues Signal bei $\delta = 30.4$ ppm ($^1J_{\text{Pt}} = 2482$ Hz) erschien. Über ¹H-NMR-Spektroskopie konnte zudem beobachtet werden, dass die Umwandlung von **5'** in **5** durch Erwärmen der Reaktionsmischung auf 40 °C beschleunigt werden kann. Das neue Signal entsprach dem Alkylidenkomplex **5**, und die Kopp-

lungskonstante liegt im Bereich bekannter Platin(II)-Iminoborylkomplexe (**E**: 2389 Hz, **F**: 2427 Hz, **G**: 2412 Hz; Schema 1), was auf eine Koordinationszahl von 2 für das Boratom in **5** hindeutet.^[12] Das ¹¹B-NMR-Signal von **5** bei $\delta = 41$ ppm erscheint als breites Singulett und liegt bei niedrigerer Frequenz als das von **4** ($\delta = 56$ ppm). Das IR-Spektrum von **5** weist eine Absorptionsbande bei 1442 cm^{−1} auf. Der Komplex **5** zeigte bei 60 °C selbst nach 48 h keinerlei Anzeichen von Oligomerisierung oder Zersetzung. Erst bei 80 °C kam es zur langsamen Zersetzung unter Bildung bekannter Nebenprodukte wie *trans*-[Br-(Cy₃P)₂PtH] oder *trans*-[(Cy₃P)₂PtBr₂], die zusammen mit **1** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum detektiert werden konnten. Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln (wie Toluol, Hexan, Benzol, Fluorbenzol sowie binäre Gemische davon) lieferte gelbe Einkristalle von **5**, die die aus NMR-spektroskopischen Daten bestimmte Konstitution röntgenographisch bestätigen. Jedoch konnten wegen der massiven Fehlordnung und Überlagerung des *trans*-ständigen Bromatoms mit dem Alkylidenborylliganden die

Strukturparameter dieser Pt-Br- und Pt-Boryl-Bindungen nicht diskutiert werden. Ähnliche kristallographische Probleme traten bereits bei der Bestimmung der Molekülstruktur des Oxoborylkomplexes *trans*-[Br(Cy₃P)₂PtB≡O] (**H**) auf.^[13]

Während sich **5** als thermisch weniger stabil als die Iminoboryl- (**E**) und Oxoborylkomplexe (**H**) erwies, reagiert es mit überschüssigem Methyllithium in [D₆]Benzol. Nach 2 h in einem Ultraschallbad blieb zwar die gelbe Farbe der Lösung erhalten, es bildete sich jedoch ein farbloser Niederschlag. Die Signale für Komplex **5** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum verschwanden zugunsten einer neuen Resonanz bei $\delta = 27.0$ ppm ($^1J_{\text{Pt}} = 2606$ Hz) und das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigte ein sehr breites Singulett bei $\delta = 52$ ppm. Aufgrund dieser NMR-Daten nehmen wir die Bildung von *trans*-[Me-(Cy₃P)₂Pt{B=CH(SiMe₃)}] (**6**) (Schema 2) an, in dem der Austausch der *trans*-ständigen Bromidliganden durch eine Methylgruppe zu einer leichten Hochfeldverschiebung ($\delta = 27.0$ ppm) im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum im Vergleich zu **5** ($\delta = 30.4$ ppm) führte.^[13] Dagegen liegt das ¹¹B-NMR-Signal ($\delta = 52$ ppm) bei deutlich höherer Frequenz als das von **5** ($\delta = 41$ ppm), was eine geringere Abschirmung des Boratoms in Verbindung **6** anzeigt. Außerdem zeigt der Komplex **6** eine

Absorptionsbande bei 1442 cm^{-1} , die der B=C-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Dieses Ergebnis stimmt mit der B=C-Streckschwingung von $\text{HB}=\text{CH}_2$ in der Gasphase bei 1470 cm^{-1} gut überein.^[3]

Die Platin(II)-Komplexe **5** und **6** stellen neben dem von Paetzold et al. beschriebenen Amino(neopentyliden)boran ($t\text{BuHC}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(t\text{Bu})$ (**I**)^[18] die einzigen neutralen Alkylidenborane mit einem Proton am Kohlenstoffatom der B-C-Doppelbindung dar, jedoch konnten für **I** keine verlässlichen Röntgenstrukturdaten erhalten werden.

Kristallisation von **6** aus einer Hexanlösung unter Diffusion von Benzol/Toluol lieferte gelbe Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 1). Der

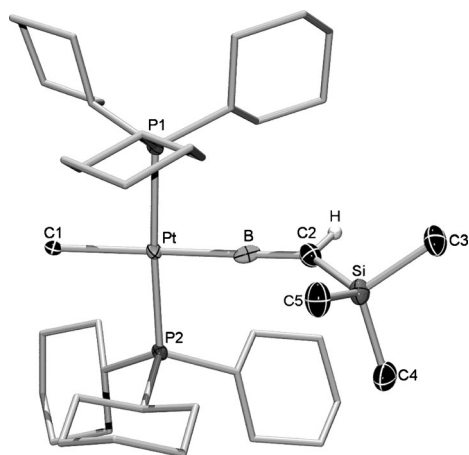


Abbildung 1. Molekülstruktur von $\text{trans}[\text{Me}(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**6**) im Festkörper. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome (mit Ausnahme des Protons an der Alkylidenboryl-Einheit), Solvensmoleküle und thermische Ellipsoide der Cyclohexylgruppen wurden aus Gründen der Übersicht ausgeblendet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] and Winkel [°]: Pt–B 2.033(4), Pt–C1 2.195(3), B–C2 1.373(5); C1–Pt–B 174.8(13), Pt–B–C2 177.5(3), P1–Pt–P2 176.2(1), B–C2–Si 134.5(3).

Komplex **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und weist ein Platinzentrum in quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie auf. Die Methylgruppe, das Platin- sowie das Bor- und das Alkylidenkohlenstoffatom (C2) sind nahezu linear angeordnet. C2 ist sp^2 -hybridisiert, wenngleich der B–C2–Si-Winkel ($134.5(3)^\circ$) etwas größer als 120° ist, was vermutlich auf den geringen sterischen Einfluss des Protons an C2 zurückzuführen ist. Das Boratom ist sp -hybridisiert und zeigt eine lineare Koordination, und der $[\text{B}=\text{CR}_2]$ -Ligand ist isoelektronisch zur $[\text{B}=\text{NR}_2]$ -Einheit in $\text{trans}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}\{\text{B}=\text{N}(\text{AlCl}_3)(\text{SiMe}_3)\}]$ oder $[(\text{OC})_2\text{CpFe}\{\text{B}=\text{N}(\text{Cy})_2\}][\text{BAR}^F]$ ($\text{Cp} = \eta^5$ -Cyclopentadienyl, $\text{Ar}^F = 3,5$ -Bis(trifluormethyl)phenyl).^[19] Der B=C-Abstand ($1.373(5)\text{ Å}$) ist vergleichbar zu denen Hauptgruppenelement-substituierter Alkylidenborane (z. B. $t\text{BuB}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**J**): $1.361(5)\text{ Å}$ oder $[\text{Me}_2(\text{MeDurB})\text{C}]\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Dur})$ (**K**; Dur = 2,3,5,6-Me₄C₆H): $1.363(9)\text{ Å}$) und belegt so zweifelslos die Anwesenheit einer B-C-Doppelbindung.^[4c,20]

Ein Vergleich der B=C-Abstände von **6** und dem Rhodium- π -Alkylidenborankomplex **C** ($1.489(12)\text{ Å}$) zeigt, dass

der Abstand in der σ -koordinierten B=C-Einheit im Platin-komplex **6** um fast 12 pm kürzer ist als in **C**. Dieser Befund ist auf Rückbindungsanteile vom Rhodium in ein π^* -Orbital des ungesättigten Liganden zurückzuführen, die auch für die abgewinkelte Koordination des 1-Aza-2-borabutatriens in **C** verantwortlich sind.^[10]

Vor kurzem präsentierten Zhu, Lin und Marder eine detaillierte quantenmechanische Untersuchung des *trans*-Einflusses von Boryl-, Aminoboryl- und verwandten Liganden,^[21] während wir die gleiche Thematik experimentell erfasst haben.^[15a] Zum besseren Verständnis der elektronischen Struktur von **6** sowie des *trans*-Einflusses von Alkylidenborylliganden haben wir Dichtefunktionalrechnungen auf B3LYP-Niveau durchgeführt (siehe die Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten).^[22] Die berechnete Struktur von **6** stimmt sehr gut mit der beobachteten überein (Abbildung 2 und Abbildung S3). Die Pt–B-Bindung ent-

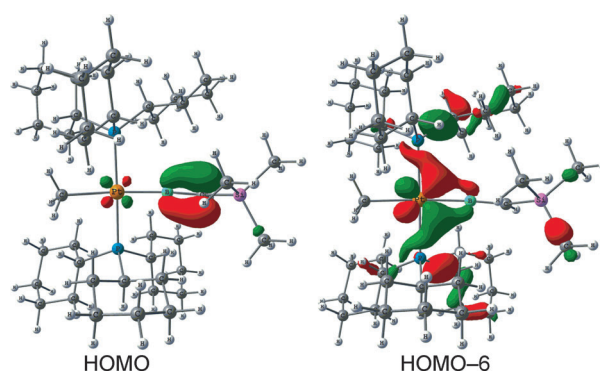


Abbildung 2. Wichtige Molekülorbitalbeiträge zu der elektronischen Struktur von $\text{trans}[\text{Me}(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**6**).

spricht mit einem Wiberg-Bindungsindex (WBI) von 0.812 einer Einfachbindung. Das HOMO entspricht der B–C- π -Bindung mit gewissen antibindenden Pt–B-Anteilen, die auf ein d-Orbital am Platin zurückzuführen sind. Wir beobachteten ferner ein MO (HOMO–6), das der Wechselwirkung des $\text{Pt}(d_{xy})$ -Orbitals mit dem in derselben Ebene liegenden $\text{B}(p_x)$ -Orbitalen entspricht. Diese Wechselwirkung ist jedoch zu schwach für eine Pt–B- π -Bindung. Die fehlende π -Bindung vom Platin zum stark σ -donierenden Alkylidenborylliganden ist auf dessen energetisch sehr hoch liegende π -Akzeptororbitale (ca. 3.70 eV bzw. 4.13 eV ; Abbildung S2) zurückzuführen. Weiterhin gleichen die berechneten Bindungslängen (1.416 Å) sowie die Bindungsordnung ($\text{WBI} = 1.415$) der B–C-Doppelbindung in **6** denen des freien Liganden (1.443 Å ; $\text{WBI} = 1.416$), was die fehlende Rückbindung zwischen Pt und dem Alkylidenborylliganden weiter unterstreicht. Dieses Bindungsmodell mit geringer oder fehlender Pt–B-Rückbindung entspricht früheren theoretischen Untersuchungen an **H**.^[23]

Um die relativen *trans*-Einflüsse von Imino-, Oxo- und Alkylidenborylliganden zu untersuchen, haben wir die Geometrien der freien Liganden sowie die von **E**, **H** und dem Platinalkylidenborylkomplex $\text{trans}[\text{Br}(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}\{\text{B}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}]$ (**5**) auf demselben Niveau berechnet (Abbildung S2

und S3). Die berechneten Energien des σ -symmetrischen HOMO, welches im Wesentlichen auf dem Boratom dieser Liganden konzentriert ist, betragen -0.34 , -0.23 und -0.20 eV für Imino-, Oxo- bzw. Alkylidenborylliganden. Somit übt der Alkylidenborylligand in dieser Reihe den stärksten *trans*-Einfluss aus, was mit den berechneten Pt-Br-Abständen von **E** (2.633 Å), **H** (2.613 Å) und **5** (2.650 Å) korreliert.

Um die Reaktivität der Titelverbindung weiter zu untersuchen, haben wir **5** mit verschiedenen ungesättigten organischen Substraten wie Diphenylacetylen, Adamantylphosphalkin, Trimethylsilylazid oder *N*, α -Diphenylnitron umgesetzt. Im Unterschied zu Hauptgruppenelement-substituierten Alkylidenboranen geht **5** dabei jedoch keine Cycloadditionen ein.^[5a,6a,24] Stattdessen reagierte **5**, ähnlich wie der Iminoborylkomplex **E**, unter 1,2-dipolarer Addition mit wasserfreiem HCl, gelöst in Diethylether, zu *trans*-[Br(Cy₃P)₂Pt{B(Cl)CH₂SiMe₃}]^[25] Multikern-NMR-Spektroskopie belegte das Entstehen des Letzteren, zeigte aber auch die Bildung zahlreicher Nebenprodukte *trans*-[Cl(Cy₃P)₂PtH] und *trans*-[Br(Cy₃P)₂PtH] an. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen war es nicht möglich diesen Borylkomplex im präparativen Maßstab zu synthetisieren oder gar vollständig zu charakterisieren. Deshalb haben wir **5** mit [HNEt₃]Br umgesetzt, was den Borylkomplex **3** unter Freisetzung von Triethylamin liefert (Schema 2). Die Bildung von **3** über diesen Weg wurde NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer reinen Probe des gleichen Komplexes, jedoch erhalten nach Schema 2, belegt. Anders als für **E** war die Addition von Bromwasserstoff an die B-C-Doppelbindung von **5** auf die hier beschriebene Weise irreversibel.^[25]

Wir konnten zeigen, dass eine ungesättigte elektronenreiche Metallverbindung mit maßgeschneiderten Halogenboranen zum ersten Übergangsmetallkomplex mit einer terminal gebundenen B=CR₂-Einheit reagiert und dass solche Alkylidenborylliganden isoelektronisch zu Aminoborylenen sind. Weiterhin haben wir die Reaktivität des Alkylidenborylkomplexes **5** beschrieben, der unter σ -Bindungsmetathese glatt zu einem weiteren Alkylidenborylkomplex **6** reagiert und unter 1,2-dipolarer Addition den Borylkomplex **3** liefert. Quantenchemische Rechnungen an **5** und **6** zeigten, dass der Alkylidenborylligand ein starker σ -Donor ist und somit einen sehr starken *trans*-Einfluss ausübt. Diese Befunde zeigen einen Weg zur Synthese weiterer Komplexe mit Bor-Element-Mehrfachbindungen und geben einen Einblick in ihre vielseitige Reaktivität.

Eingegangen am 5. Dezember 2013
Online veröffentlicht am 22. Januar 2014

Stichwörter: 1,2-Dipolare Additionen · Bor · Mehrfachbindungen · Platin · Salzmetathese

- [1] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, 336, 1420–1422; b) J. Brand, H. Braunschweig, S. S. Sen, *Acc. Chem. Res.* **2013**, DOI: 10.1021/ar400106u; c) 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; d) H. Braunschweig,

- R. D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3658–3667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3574–3583; e) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213.
[2] a) A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1034–1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 985–1009; b) M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1–124; c) M. Hanack, L. R. Subramaniam, *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, Band E19c, Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 97–250, zit. Lit.
[3] P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6418–6424.
[4] a) H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 895–896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 877–878; b) R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. v. R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 759–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 781–784; c) M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 761–763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 784–786; d) M. Pilz, H. Michel, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 438–439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 401–402.
[5] a) B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 424–425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 416–417; b) B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3856–3858; c) B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 345–350; d) B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 659–667; e) S. Helm, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1378–1384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1331–1337.
[6] a) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1069–1071; b) I. Manners, P. Paetzold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 183–185; c) A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 595–601.
[7] G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1061–1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1065–1066.
[8] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3924–3957; b) R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 712–719; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3197–3208; d) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 535–559.
[9] J. Niemeyer, D. A. Addy, I. Riddlestone, M. Kelly, A. L. Thompson, D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9070–9073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8908–8911.
[10] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9634–9638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9462–9466.
[11] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 210–221.
[12] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 169–172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 162–165; b) H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7974–7983.
[13] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, 328, 345–347.
[14] L. Weber, A. Rausch, H. G. Stämmler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2657–2664.
[15] a) H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7171–7176; b) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, 27, 6005–6012.
[16] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Organometallics* **2004**, 23, 5545–5549.
[17] a) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7858–7866; b) H. Braunschweig, P. Brenner, K. Radacki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1129–1133; c) H.

- Braunschweig, P. Brenner, K. Radacki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2089–2092.
- [18] H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 485–487.
- [19] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, A. Schneider, F. Seeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10350–10351; b) S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6264–6268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6118–6122.
- [20] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1057–1060.
- [21] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9384–9390.
- [22] B3LYP ist die „Becke’s-three-parameter-hybrid“-Methode unter Berücksichtigung des LYP-Korrelationsfunktionals: a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211.
- [23] G. Zeng, S. Sakaki, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4597–4605.
- [24] H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1571–1577.
- [25] H. Braunschweig, F. Matz, K. Radacki, A. Schneider, *Organometallics* **2010**, 29, 3457–3462.