



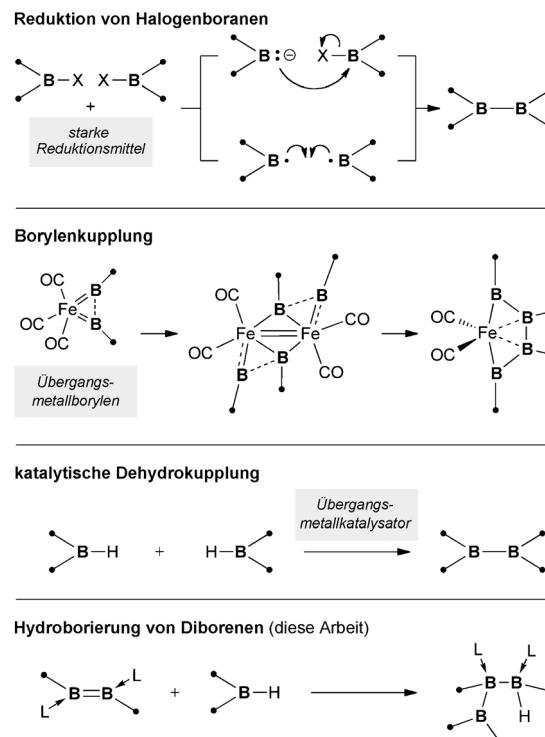
Direkte Hydroborierung von B=B-Bindungen: eine milde Methode zum Aufbau von B–B-Bindungen**

Holger Braunschweig,* Rian D. Dewhurst, Christian Hörl, Ashwini K. Phukan, Florian Pinzner und Stefan Ullrich

Abstract: Der präparative Zugang zu elektronenpräzisen Borketten wird durch die bevorzugte Bildung nichtklassischer Strukturen erschwert. Die wenigen bekannten Wege zu solchen Ketten führen über starke Reduktionsmittel oder Übergangsmetallkatalysatoren und haben unterschiedliche Nachteile. Hier berichten wir über die Synthese neuer Furyl- und Thienyl-substituierter Diborene und deren direkte Hydroborierung mit Catecholboran unter Bildung einer B_3 -Kette mit einer neuen elektronenpräzisen B–B-Bindung. Die Reaktion ist diastereoselektiv und verläuft unter milden Bedingungen ohne den Einsatz der für die B–B-Kupplung sonst üblichen starken Reduktionsmittel oder Übergangsmetallkatalysatoren.

Die Eigenschaft, homoatomare Ketten von Atomen zu bilden, ist auf eine bemerkenswert kleine Gruppe von Elementen beschränkt. Von jenen der ersten beiden Reihen des Periodensystems vermag nur Kohlenstoff lange und stabile homoatomare Ketten zu bilden, ein Umstand, der durch die große homoatomare σ -Bindungsenthalpie ($D_0 = 345 \text{ kJ mol}^{-1}$) dieses Elements begünstigt wird.^[1] Mit einem nur etwas geringeren Wert für D_0 (293 kJ mol^{-1}) ist Bor ein potenzieller Kandidat für die Kettenbildung, und tatsächlich sind homoatomare Ketten und Ringe mit bis zu sechs Boratomen bekannt.^[2–4] Die Bildung nichtklassischer Borcluster erschwert in vielen Fällen die Bildung langer Ketten sp^2 -hybridisierter Boratome, wenn auch die Verwendung elektronenliefernder Amino- oder sterisch anspruchsvoller Arylgruppen die Clusterbildung wirksam verhindern kann. Dennoch bleibt es bekanntermaßen schwierig, solche B–B-Bindungen – trotz ihrer offensichtlichen Stabilität – selektiv zu knüpfen.^[5] Offensichtlich liegen die Probleme bei der Herstellung langer Ketten aus „BR“-Wiederholungseinheiten ($R = \text{Amino, Aryl}$) weniger an der Stabilität elektronenpräziser B–B-Bindungen als am Mangel an milden Synthesemethoden, die eine ausreichende Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen.

Die Reduktion von Halogenboranen ist die klassische Methode zur Knüpfung von B–B-Bindungen^[6–8] und bildet die Grundlage für die industrielle Produktion kommerziell verfügbarer Diborane(4) (Schema 1). Diese Reaktionen ver-



Schema 1. Bekannte Wege zur Bildung elektronenpräziser B–B-Bindungen und die neue, hier vorgestellte Hydroborierung von Diboren (unten).

laufen jedoch oft mit geringen Ausbeuten und unter Bildung zahlreicher Nebenprodukte, die aus Überreduktion oder Radikalreaktionen stammen, und benötigen starke Reduktionsmittel, was die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen einschränkt. Die kürzlich entwickelte katalytische Dehydrokupplung von Hydroboranen^[9–16] ist eine sehr effiziente Methode zur Bildung von B–B-Bindungen, jedoch gegenwärtig auf die Verwendung von Monohydroboranen beschränkt, was jedes Wachstum von Borketten ausschließt. Die Kupplung von Borylenen^[17] verläuft zwar sehr mild, ist aber bislang von eingeschränkter Verwendbarkeit, benötigt ein

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. R. D. Dewhurst, Dipl.-Chem. C. Hörl, Dr. A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich
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)

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201309325> zu finden.

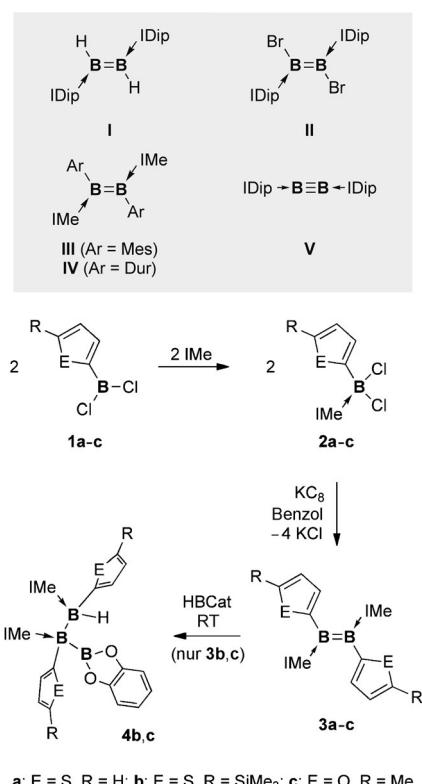
Übergangsmetalltemplat und lässt zudem noch einen Weg vermissen, die gebildete B_4 -Kette freizusetzen.

Die in den 1950er Jahren von Brown^[18] entdeckte und nachfolgend auf die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren erweiterte^[19–22] Hydroborierung von $C=C$ -Bindungen bietet eine milde und selektive Methode zur Knüpfung von $B-C$ -Bindungen zur weiteren Funktionalisierung des Kohlenstoffatoms. Diese Methode ermöglicht nun die Funktionalisierung von $C=C$ -, $C=O$ -, $C=N$ - und $C\equiv C$ -Bindungen unter Kontrolle der Regio- und Stereochemie. Vor kurzem haben Sekiguchi und Mitarbeiter auch über die Hydroborierung der $Si\equiv Si$ -Bindung von Disilinen berichtet.^[23] Im Zusammenhang mit unseren Versuchen, milde $B-B$ -Kupplungsmethoden zu entwickeln,^[5] haben wir die Erweiterung der Hydroborierung auf $B=B$ -Bindungen ins Auge gefasst, um so eine Kette von drei Boratomen mit einer neuen Bor-Bor-Bindung zu erhalten. Die Arbeiten von Robinson et al. und unserer Arbeitsgruppe an Diborenen haben bislang zu einigen stabilen Verbindungen dieser Art geführt (**I–IV**; Schema 2).^[24–26] Diese sind jedoch sterisch anspruchsvoll und somit kinetisch inert, was weitere Reaktionen, außer unter harschen Bedingungen (z.B. Reduktion zum Diborin **V**; Schema 2)^[26] oder mit sehr kleinen Metallkomplexen wie $AgCl$ verhindert.^[25] Um die Hydroborierung von Diborenen zu begünstigen, haben wir versucht, den sterischen Anspruch des Diborens unter gleichzeitiger Erhöhung seiner Elektro-

nendichte durch Verwendung kleinerer, fünfgliedriger Heteroarene (2-Thienyl, 2-Furyl) anstelle der großen, alkylsubstituierten Arylgruppen zu verringern. Vor kurzem beobachteten wir, dass sich Bor-gebundene 2-Thienylgruppen in Borolen koplanar zum Borolyring ausrichten, was eine gewisse Konjugation mit letzterem andeutet.^[27,28] Wir hatten gehofft, dass die Anbindung von 2-Thienyl- oder 2-Furylsubstituenten an das Diboren zu einer entsprechenden Koplanarität und Konjugation mit der $B=B$ -Bindung führen würde, was dem $B=B-\pi$ -System Elektronendichte zuführen und sterisch zugänglichere Diborene liefern sollte. Hier berichten wir über die Diborene **3a–c** (Schema 2) mit heterocyclischen Substituenten (Thienyl, Furyl) als erste Beispiele für die Hydroborierung einer $B=B$ -Bindung als einem neuen Weg zur Bildung elektronenpräziser $B-B$ -Bindungen ohne Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren oder starken Reduktionsmitteln wie Alkalimetallen.

Die Herstellung der Lewis-Säure-Base-Addukte **2a–c** erfolgt durch Zugabe des N-heterocyclischen Carbens (NHC) IMe zu einer Lösung des entsprechenden Dihalogenborans **1a–c** bei tiefen Temperaturen in guten Ausbeuten (85 (**2a**), 92 (**2b**), 91 % (**2c**); Schema 2). Die ^{11}B -NMR-Signale von **2a–c** ($\delta = -1.68$ (**2a**), -1.67 (**2b**), -1.67 ppm (**2c**)) weisen klar auf das Vorhandensein vierfach koordinierter Borzentren hin. Anders als bei den Vorstufen der Diborene **III** und **IV** (Schema 2) führt die reduktive Kupplung von **2a–c** mit Lithiummetall in THF nur in niedrigen Ausbeuten (< 10%) zu den gewünschten Diborenen. Die Verwendung von KC_8 in Benzol als Reduktionsmittel liefert jedoch deutlich höhere Ausbeuten an isoliertem Produkt (82 (**3a**), 89 (**3b**), 67 % (**3c**)). Die erhaltenen dunkelvioletten (Thienyl-) oder roten (Furyl-)Verbindungen wurden über Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert; ihre ^{11}B -NMR-Signale ($\delta = 21.3$ (**3a**), 22.4 (**3b**), 18.7 ppm (**3c**)) liegen zwischen denen des Dibromdiborens **II** ($\delta = 20.0$ ppm)^[26] sowie der Diaryldiborene **III** ($\delta = 24.1$ ppm) und **IV** ($\delta = 24.7$ ppm).^[25] Experimentelle UV/Vis-Spektren aller drei Diborene zeigen Absorptionsmaxima zwischen 300 und 550 nm (Abbildungen S1–S3 der Hintergrundinformationen). Trotz kleiner bathochromer Verschiebungen entsprechen die Absorptionsbanden von **3a–c** ($\lambda = 293, 477, 543$ nm (**3a**); $\lambda = 293, 492, 562$ nm (**3b**); $\lambda = 289, 409, 547$ nm (**3c**)) gut den für **III** ($\lambda = 300, 461, 514$ nm) und **IV** ($\lambda = 299, 463, 538$ nm) gemessenen und berechneten Werten (Tabelle 1).^[25] Wie bei den bekannten Diborenen **III** und **IV** reproduzieren zeitaufgelöste (TD-)DFT-Rechnungen auch an den neuen Diborenen **3a–c** diese Werte sehr gut (Tabelle 1) und zeigen, dass die Banden im Wesentlichen denselben Übergängen in allen Verbindungen entsprechen, wenn sich auch die Orbitalbeiträge in einigen Fällen unterscheiden. Diese Banden werden den $\sigma(BB)\rightarrow\pi(Carben)$ - (289–300 nm), den $\pi(BB)\rightarrow\pi(Carben/Aryl)$ - (409–492 nm) und den $\pi(BB)\rightarrow\pi(Carben)$ -Übergängen (535–562 nm) zugeordnet. Abbildungen der an diesen Übergängen beteiligten Orbitale finden sich in den Hintergrundinformationen.

Die Festkörperstruktur von **3c** belegt sowohl den $B=B$ -Bindungscharakter als auch die Koplanarität von Furylgruppe und $B=B$ -Bindung (Abbildung 1). Der $B=B$ -Abstand in **3c** (1.585(4) Å) ist dem von **III** (1.593(5) Å) und **IV** (1.590(5) Å)



a: E = S, R = H; b: E = S, R = SiMe₃; c: E = O, R = Me

Schema 2. Bekannte und neue Ergebnisse. Oben: neutrale Diborene **I–IV** und das von **II** abgeleitete, neutrale Diborin **V**. Unten: Synthese der basisenstabilisierten Diborene **3a–c** und Hydroborierung von **3b,c** unter Bildung der Triborane **4b,c**. IDip = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden; IMe = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden; Mes = 2,4,6-Trimesitylphenyl; Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl.

Tabelle 1: Wichtige UV/Vis-Banden der Diborene **III**, **IV** und **3a–c** sowie ihre Zuordnung zu elektronischen Übergängen. Wellenlängen (λ) sind in nm und molare Extinktionskoeffizienten (ϵ) in $L\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ angegeben.

	λ_{exp}	ϵ	λ_{ber}	Orbitalübergänge
$\sigma(\text{BB}) \rightarrow \pi(\text{Carben})$ -Übergang:				
III ^[25]	300	4723	320	HOMO-1 → LUMO
IV ^[25]	299	1914	319	HOMO-1 → LUMO
3a	293	5553	310	HOMO-1 → LUMO
3b	293	5332	312	HOMO-1 → LUMO
3c	289	2131	310	HOMO-2 → LUMO
$\pi(\text{BB}) \rightarrow \pi(\text{Carben/Aryl})$ -Übergang:				
III ^[25]	461	5713	444	HOMO → LUMO + 1
IV ^[25]	463	2200	436	HOMO → LUMO + 1
3a	477	6342	451	HOMO → LUMO + 1
3b	492	4612	474	HOMO → LUMO + 1
3c	409	2535	385	HOMO → LUMO + 3
$\pi(\text{BB}) \rightarrow \pi(\text{Carben})$ -Übergang:				
III ^[25]	535	10505	514	HOMO → LUMO
IV ^[25]	538	4126	514	HOMO → LUMO
3a	543	7025	550	HOMO → LUMO
3b	562	6037	561	HOMO → LUMO
3c	547	2824	567	HOMO → LUMO

sehr ähnlich, jedoch deutlich größer als jener des Dihalogenlderivats **II** (1.546(6) Å). Die Koplanarität scheint mit einer gewissen Konjugation des Heterocyclus mit dem B=B-System einherzugehen, da die B-C_{Furyl}-Abstände in **3a** (1.560(4), 1.565(4) Å) deutlich kleiner sind als die B-C_{Aryl}-Abstände in **III** (1.606(3) Å) und **IV** (1.609(4) Å). Die beobachtete Furyl-Diboren-Koplanarität entspricht der in *B*-Thienyl-, *B*-Furyl- und *B*-Pyrrolylborolen.^[27,28] Das Auftreten dieser Koplanarität bei einer Reihe von heterocyclisch substituierten Borolen wie auch Diboren legt nahe, dass Bor gebundene Heterocyclen diese Anordnung in Bezug auf Borhaltige π-Systeme trotz der damit verbundenen sterischen Abstoßung bevorzugen, ein Phänomen, dass für die Suche nach Bor-haltigen konjugierten Materialien sehr nützlich sein könnte.

Die Addition des bekannten Hydroborierungsreagens Catecholboran (HBCat) bei Raumtemperatur zu **3b** und **3c** führte zu einem deutlichen Farbumschlag von Tiefviolettblau-Rot nach Gelb, und in beiden Fällen konnten reine, gelbe Feststoffe (**4b** bzw. **c**) in guten Ausbeuten isoliert werden. Die ¹¹B-NMR-Spektren beider Verbindungen enthalten ein breites hochfrequentes Signal ($\delta = 43.3$ ppm (**4b**), 44.2 ppm (**4c**)), ein scharfes Dublett ($\delta = -22.6$ ppm, $J_{\text{BH}} = 78.1$ Hz (**4b**); $\delta = -24.0$ ppm, $J_{\text{BH}} = 79.4$ Hz (**4c**)) bei niedrigerer Frequenz sowie ein scharfes, niederfrequentes Singulett ($\delta = -24.9$ (**4b**), -28.1 ppm (**4c**)). Das Signal bei hoher Frequenz zeigt die Gegenwart der BCat-Gruppe an, während das Dublett klar auf ein tetraedrisches Boratom mit einem gebundenen Wasserstoffatom schließen lässt. Allerdings gab es lediglich im ¹H-NMR-Spektrum von **4b** ein Signal in Form eines nichtaufgelösten Quartetts bei $\delta = 3.60$ ppm, das dem Bor gebundenen Wasserstoffatom zugeordnet werden konnte.

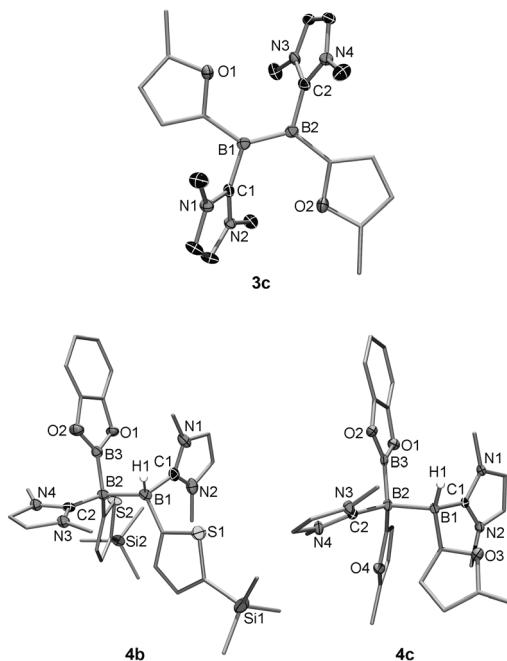


Abbildung 1: Festkörperstrukturen des Diborens **3c** und der Hydroborierungsprodukte **4b** und **4c**. Die für **4b** und **4c** abgebildeten Moleküle entsprechen je einem der beiden im Racemat enthaltenen Enantiomere. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Alle Wasserstoffatome (außer H1 von **4b** und **4c**) sowie einige der Ellipsoide wurden weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **3c**: C1-B1 1.577(4), B1-B2 1.585(4), B2-C2 1.589(4); Winkel zwischen den Furanebenen und der Hauptebene der zentralen B₂C₄-Einheit: 5.08° und 2.52°. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **4b**: C1-B1 1.620(4), B1-B2 1.838(4), B2-B3 1.686(4), B2-C2 1.628(3); B1-B2-B3 100.67(18). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **4c**: C1-B1 1.611(2), B1-B2 1.838(2), B2-B3 1.676(2), B2-C2 1.616(2); B1-B2-B3 103.85(11).

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum von **4b** belegt das Vorhandensein zweier deutlich unterschiedlicher Umgebungen für Si im Molekül. Eindeutige Nachweise für die Konstitution von **4b** und **4c** wurden über Einkristallröntgenbeugung erbracht, die in beiden Fällen doppelt basenstabilisierte Triborane als Produkte der Addition der H–B-Bindung von HBCat an die B=B-Bindung von **3b** und **3c** zeigte (Schema 2). Erwartungsgemäß ist die B–B-Bindung (ursprünglich der Diborene) in den Hydroborierungsprodukten **4b** (1.838(4) Å) und **4c** (1.838(2) Å) wegen der herabgesetzten Bindungsordnung viel länger als die B–B-Bindung von **3c** (1.585(4) Å). Diese Abstände sind sogar deutlich größer als die in B–B-Bindungen in Diboranen(4), was die sp³-Hybridisierung der entsprechenden Boratome in **4b** und **4c** widerspiegelt.^[29] Die B(sp²)-B(sp³)-Abstände sind entsprechend kleiner (1.686(4) (**4b**), 1.676(2) Å (**4c**)). Es fällt auf, dass die B–C_{Carben}-Abstände in **4b** (1.620(4), 1.628(3) Å) und **4c** (1.611(2), 1.616(2) Å) deutlich größer sind als die im Diboren **3c** (1.577(4), 1.589(4) Å), was die verringerte π-Delokalisierung und/oder die höhere Koordinationszahl der gebundenen Boratome widerspiegelt.

Die Zahl der Signale in den NMR-Spektren von **4b** und **4c** zeigt, dass nur ein Diastereomer dieser Moleküle während der Reaktion gebildet wurde, das vermutlich als Racemat

zweier Enantiomere vorliegt. Die Konnektivität der Triboranen und die Abwesenheit alternativer Diastereomere legen die Vermutung nahe, dass die Diborenhydroborierung in Übereinstimmung mit den Mechanismen der klassischen und katalysierten Olefinhydroborierung als konzertierte *syn*-Addition verläuft.^[18–23] Allerdings kann die Dissoziation eines IMe-Substituenten unter gleichzeitiger Isomerisierung des thermodynamischen Diastereomers nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Wir haben hier über die Synthese neuer basenstabilisierter Diborene sowie die diastereoselektive Hydroborierung der B=B-Bindungen dieser Verbindungen berichtet, was zu präzedenzlosen Bis(NHC)-stabilisierten Triboranen führt. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur ohne Katalysator, starke Reduktionsmittel oder andere Zusätzen. Diese neue Diborenhydroborierung ist eine von nur wenigen Strategien zum Aufbau klassischer B–B-Bindungen, und wir sehen das Potenzial dieser Reaktion zum Aufbau langer Ketten oder Polymere aus Boratomen.

Eingegangen am 25. Oktober 2013,
veränderte Fassung am 2. Dezember 2013
Online veröffentlicht am 19. Februar 2014

Stichwörter: Diborene · Hydroborierungen · Polyborane · Sauerstoffheterocyclen · Schwefelheterocyclen

- [1] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [2] K. H. Hermannsdörfer, E. Matejcikova, H. Nöth, *Chem. Ber. Recl.* **1970**, *103*, 516–527.
- [3] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481–482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 482–483.
- [4] M. Baudler, K. Rockstein, W. Oehlert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1149–1152.
- [5] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.
- [6] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.
- [7] N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2003**, *22*, 365–369.
- [8] D. Loderer, H. Nöth, H. Pommerening, W. Rattay, H. Schick, *Chem. Eur. J.* **1994**, *127*, 1605–1611.
- [9] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 182.
- [10] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadeohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534.
- [11] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646–5649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541.
- [12] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadeohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210.
- [13] S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2226–2229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2168–2171.
- [14] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12821–12824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613–12616.
- [15] H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706*, 144–145.
- [16] 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.
- [17] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563–567.
- [18] H. C. Brown, *Nobel Lecture 1979*, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/brown-lecture.pdf.
- [19] R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3955–3962.
- [20] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878–879.
- [21] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [22] A.-M. Carroll, T. P. O'Sullivan, P. J. Guiry, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 609–631.
- [23] K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 930–931.
- [24] Y. Wang, B. Quilian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [25] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [26] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, A. Vargas, K. Radacki, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [27] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailander, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20169–20177.
- [28] H. Braunschweig, V. Dyakonov, B. Engels, Z. Falk, C. Hörl, J. H. Klein, T. Kramer, H. Kraus, I. Krummenacher, C. Lambert, C. Walter, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13088–13092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12852–12855.
- [29] H. Braunschweig, R. Bertermann, A. Damme, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2439–2441.