

Von einem elektronenreichen Bis(boraketenimin) zu einem elektronenarmen Diboren**

Julian Böhnke, Holger Braunschweig,* Theresa Dellermann, William C. Ewing,
Thomas Kramer, Ivo Krummenacher und Alfredo Vargas

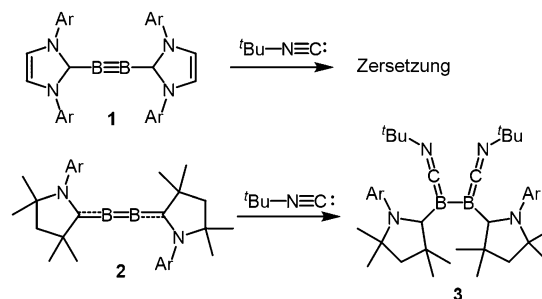
In memoriam Paul von Ragué Schleyer

Abstract: Die Reaktion des Diboracumulens $(\text{CAAC})_2\text{B}_2$ ($\text{CAAC} = 1-(2,6\text{-diisopropylphenyl})-3,3,5,5\text{-tetramethylpyrrolidin-2-yliden}$) mit einem Überschuss an *tert*-Butylisonitril führte zur Koordination des Isonitrils an das Bor. Die Verbindung kann formal mit einem freien Elektronenpaar am Bor dargestellt werden, doch sind diese Elektronen weit über das konjugierte π -Netzwerk der π -aziden CAAC- und Isonitrilliganden delokalisiert. Das Erhitzen auf 110°C führte unter Bildung des ersten Dicyandiborens zum Verlust der organischen Substituenten beider Isonitrilliganden. Während alle bislang bekannten Diborene starke Reduktionsmittel sind, zeigt dieses Diboren im Cyclovoltammogramm Reduktionswellen.

Lewis-Säure-Base-Reaktionen von Elektronenpaardonoren (Basen) mit planaren Boranen (Säuren) sind in Lehrbüchern der allgemeinen Chemie weit verbreitet. Aufgrund seines unbesetzten p-Orbitals ist ein planares Boran in idealer Weise prädestiniert, dort Elektronendichte unter Vervollständigung seines Oktetts und Übergang in eine tetraedrische Koordination aufzunehmen. Natürlich garantiert die Tatsache, dass ein Boratom planar dreifach koordiniert ist, nicht dessen ungesättigten elektronischen Charakter, wie die ständig wachsenden Bereiche der Hauptgruppenelement-Mehrfachbindungssysteme und Donor-stabilisierten Borane zeigen.^[1,2] Gleiches gilt für zweifach koordiniertes Bor, wo Mehrfachbindungen die Orbitale koordinativ ungesättigter Borzentren elektronisch abzusättigen vermögen.^[3,4] Dennoch tragen selbst elektronisch gesättigte Borzentren in metallfreier Umgebung aufgrund ihrer geringen Elektronegativität eine positive Partialladung und können somit von Nukleophilen angegriffen werden. Welche Art der Wechselwirkung kann vor diesem Hintergrund zwischen einem positiv polarisierten,

aber elektronisch gesättigtem Boratom und einem starken Zwei-Elektronen-Donor erwartet werden? Hier beschreiben wir eine solche Reaktion, in der Lewis-Basen unter Stabilisierung durch ausgedehnte Elektronendelokalisierung an elektronenreiche Boratome addieren.

Zwei verwandte Verbindungen mit zweifach koordiniertem Bor (**1** und **2**) wurden kürzlich von uns hergestellt und als organisch-anorganische Analoga von Alkinen^[4b] bzw. Cumulenen^[4a] beschrieben. Ein entscheidender Unterschied ist die Ladung am Bor, die nach NPA-Berechnungen -0.12 für **1**, aber $+0.08$ für **2** beträgt. Ein weiterer Unterschied liegt im Ausmaß der elektronischen Absättigung des Bors. Während beide Verbindungen zwei Paare von π -Elektronen zwischen den Carbenen aufweisen, sind diese im Fall von **1** zwischen den Boratomen lokalisiert, sodass jedes davon ein formales Oktett aufweist. Die elektronenarme Natur der als Diboracumulenen beschriebenen Verbindung **2** führt zu der in Schema 1 gezeigten Lewis-Struktur, die den Boratomen kein



Schema 1. Reaktionen von **1** und **2** mit *t*BuNC. Ar = 2,6-Diisopropylphenyl.

vollständiges formales Oktett zuweist. Diese Unterschiede in Ladung und elektronischer Sättigung veranlassten uns zu der Erwartung unterschiedlichen Verhaltens in Bezug auf die Reaktion mit Lewis-Basen, die so klein sind, dass sie die sterisch anspruchsvolle Ligandenhülle durchdringen können. Tatsächlich reagierte **1** mit einem Überschuss an *tert*-Butylisonitril (*t*BuNC) langsam unter Zersetzung, während eine analoge Umsetzung von **2** einen raschen Farbumschlag der Reaktionslösung von Violett nach Dunkelrot bewirkte und zu einem neuen ^{11}B -NMR-Signal bei -8.9 ppm führte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des nichtumgesetzten Isonitrils bei vermindertem Druck wurde **3** als rotes Pulver in

[*] J. Böhnke, Prof. Dr. H. Braunschweig, T. Dellermann, Dr. W. C. Ewing, Dr. I. Krummenacher
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de
A. Vargas
Department of Chemistry, School of Life Sciences
University of Sussex, Brighton BN1 9QJ, Sussex (Großbritannien)

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201412006> zu finden.

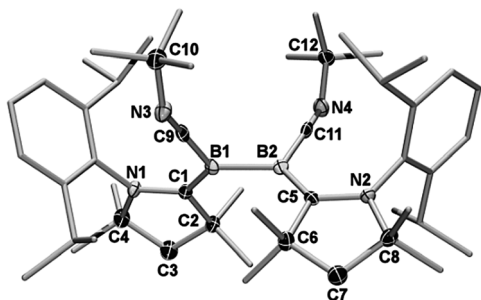


Abbildung 1. Kristallographisch bestimmte Struktur von **3**. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoide für die Arylreste der CAAC-Liganden wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1-B2 1.760(4), B1-C1 1.499(4), B2-C5 1.498(4), B2-C11 1.475(4), B1-C9 1.471(4), C9-N3 1.200(3), C11-N4 1.199(3); B2-B1-C9 108.0(2), B1-B2-C11 108.3(2), B1-C9-N3 165.3(3), B2-C11-N4 166.2(3), C9-N3-C10 143.6(2), C11-N4-C12 146.8(3).

69% Ausbeute erhalten (Schema 1). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalytik wurden durch langsames Verdampfen einer Benzollösung erhalten, und das Bis(isonitril)-Addukt **3** wurde strukturanalytisch charakterisiert (Abbildung 1).

Im Kristall weist **3** eine deutlich aufgeweitete B-B-Einfachbindung auf (1.760(4) Å), die mit der in 1,2-(CAAC)₂B₂Br₄ (1.754(5) Å)^[4a] vergleichbar und somit länger ist als die B-B-Einfachbindung in 1,2-(*t*BuNC)₂B₂Br₄ (**4**, 1.716(5) Å), das aus Vergleichsgründen synthetisiert wurde (Abbildung 2). Die B-C-Bindungen zwischen der zentralen B₂-Einheit und den Carbenen (1.498(4) Å, 1.499(4) Å) sind im Vergleich zu denen in **2** (1.458(2) Å, 1.459(2) Å) bis auf die Länge der σ -Bindungen in **1** (1.487(3) Å, 1.495(3) Å) aufgeweitet.^[4b] Die Bindungen zwischen den Bor- und den Isonitrilkohlenstoffatomen (1.499(4) Å, 1.498(4) Å) sind länger als typische B=C-Bindungen in Methylenboranen (1.31–1.42 Å),^[5] jedoch deutlich kürzer als B-C-Einfachbindungen in **4** (1.570(5) Å, 1.592(5) Å). Weiterhin sind die B-C_{Isonitril}-Bindungen in **3** kürzer als die in tetraedrischem B(CN)₄[–] (1.60 Å)^[6] und gleichen denen in trigonal planarem B(CN)₃^{2–} (1.51 Å).^[2c] Analog zur kürzlich beschriebenen Ähnlichkeit zwischen organischen Iminen und Carben-stabilisierten Bo-

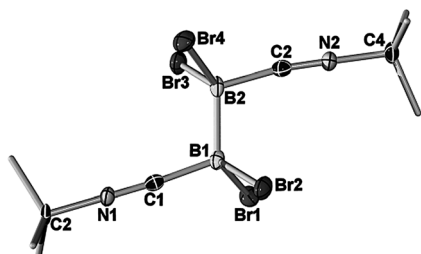


Abbildung 2. Kristallographisch bestimmte Struktur von **4**. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoide für die *tert*-Butyl-Reste wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1-B2 1.716(5), C1-B1 1.570(5), B2-C2 1.592(5), C1-N1 1.141(4), C2-N2 1.135(4), B-Br 2.013 (durchschn.); C1-B1-B2 110.1(3), C2-B2-B1 106.0(3), B1-C1-N1 176.3(3), B2-C2-N2 171.5(3).

raiminen^[7] drängt sich hier ein unmittelbarer Vergleich der CAAC-stabilisierten B=C=N-*t*Bu-Einheit mit dem C=C=N-R-Segment eines organischen Ketenimins auf, sodass **3** als ein Bis(boraketenimin) klassifiziert werden kann.

Betrachtet man die CAAC- und Isonitrilliganden als reine Zwei-Elektronen- σ -Donoren, sollte die Lewis-Struktur von **3** je ein freies Elektronenpaar pro Boratom aufweisen (Abbildung 3b, **I**), jedoch ist jedes Boratom mit einer Bindungswinkelsumme von 360° planar koordiniert. Eine Untersu-

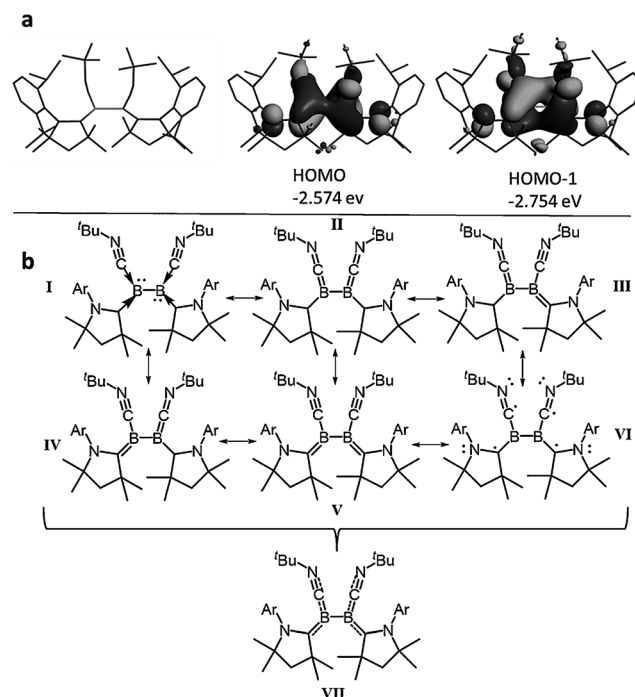


Abbildung 3. a) Grenzorbitale von **3**, b) mögliche Resonanzstrukturen von **3**.

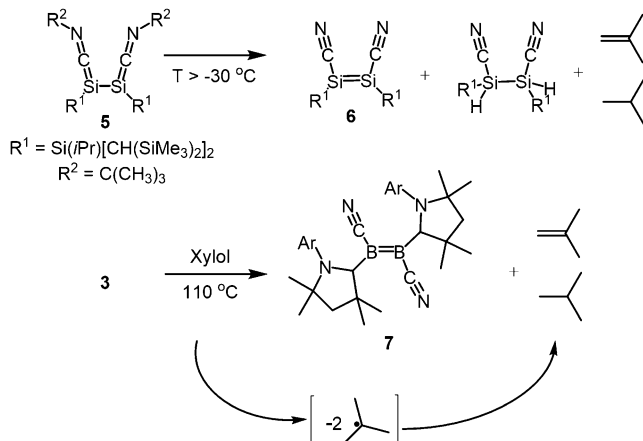
chung der Struktur belegt die Anwesenheit je eines planaren, konjugierten Netzwerks von Atomen pro Molekülhälfte, das sich vom Stickstoffatom des CAAC-Liganden zum Stickstoffatom des Isonitrils in derselben Molekülhälfte erstreckt. Eine Kleinste-Quadrate-Analyse zeigt, dass diese Atome zwei Ebenen definieren (N1, C1, B1, C9, N3: RMS = 0.058 Å; N2, C5, B2, C11, N4: RMS = 0.050 Å), die einen Winkel von 70.6° aufspannen.

Diese π -Netzwerke können, wie die Grenzorbitale von **3** zeigen, überschüssige Elektronendichte delokalisieren (Abbildung 3a). Die Ausweitung von HOMO und HOMO-1 über die beiden Ebenen gibt die π -Bindung wieder und zeigt klar, dass eine einzelne Resonanzstruktur die Bindungsverhältnisse nicht richtig beschreiben kann. Stattdessen kann man sich eine Reihe von Resonanzstrukturen vorstellen, bei denen die vier π -Elektronen über die beiden konjugierten π -Systeme verteilt sind (Abbildung 3b, **II–V**). Insgesamt beschreibt wohl Struktur **VII** als eine Überlagerung von **II–V** die Verhältnisse am besten. Wie in **VI** gezeigt, kann sogar eine tetradikalische Resonanzstruktur für **3** angegeben werden, in der die freien Elektronen captodativ stabilisiert werden.^[8]

Jüngere Arbeiten von Hoffmann und Mitarbeitern^[9] haben solche Kohlenstoffradikale, die zwischen Bor und Stickstoff stabilisiert sind, als potenziell nützlich für Anwendungen in der Energiegewinnung identifiziert.^[10]

Beide C≡N-Bindungen in **3** (1.200(3) Å, 1.199(3) Å) sind länger als die entsprechenden Bindungen in **4** (1.135(4) Å, 1.141(4) Å), was vermutlich auf die Besetzung der $\pi^*_{(\text{C}\equiv\text{N})}$ -Orbitale durch B→C≡N-Rückbindung zurückzuführen ist. In Übereinstimmung damit ist die deutliche Abwinkelung der C-N-C-Einheiten der Isonitrile (C9-N3-C10 143.6(2)°; C11-N4-C12 146.8(3)°), was eine verringerte Bindungsordnung zwischen C und N andeutet. Das FT-IR-Spektrum von **3** ist ein weiterer klarer Beleg für die Besetzung der $\pi^*_{(\text{C}\equiv\text{N})}$ -Orbitale. Die C≡N-Streckschwingungsfrequenz von **3** (Abbildung S1) ist mit 1932 cm⁻¹ deutlich kleiner als die freier Isonitrile (ca. 2130–2160 cm⁻¹)^[11] oder des *t*BuNC-Addukts von Trimethylboran (2247 cm⁻¹).^[12] Die Abnahme der Streckschwingungsfrequenz als Resultat der verminderten C≡N-Bindungsordnung ist sogar stärker ausgeprägt als in den Isonitriladdukten elektronenreicher, nullwertiger später Übergangsmetalle (ca. 2000–2070 cm⁻¹),^[11,13] für die eine starke d→ π^* -Rückbindung angenommen wird.

Sekiguchi und Mitarbeiter zeigten, dass die Reaktion von Isonitrilen mit Disilinen (R¹Si≡SiR¹; R¹ = Si(*i*Pr)[CH(SiMe₃)₂]₂) zu ähnlichen Additionsprodukten wie **3** führt. Die Verwendung von Trimethylsilylisonitril (TMS-NC) lieferte dabei ein stabiles (TMS-NC)-Addukt.^[14] *t*BuNC jedoch ergab das Addukt **5**, das oberhalb von –30 °C instabil war und unter Eliminierung der *tert*-Butyl-Gruppen das Dicyandisilen R¹(NC)Si≡Si(CN)R¹ (**6**, Schema 2) neben anderen Produkten



Schema 2. Thermolytische Synthese cyansubstituierter Disilene und Diborene.

lieferte.^[15] Dagegen war **3** unter Inertbedingungen bis zu ungefähr 110 °C stabil, wo es gemäß DSC-Analyse zu einem allmählichen exothermen Prozess kommt (Abbildung S2). Das Erhitzen einer Xylollösung von **3** auf 110 °C für 5 min führt zu Veränderungen im ¹¹B-NMR-Spektrum; eine neuerliche ¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchung bei Raumtemperatur nach dem Erhitzen ergab Signale bei 32 und 12 ppm. Entfernen des Xylols unter vermindertem Druck und Kristallisation aus konzentrierter Benzol/Hexan-Lösung

ergab Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse, über die das Produkt als das Dicyandiboren B₂(CAAC)₂(CN)₂ (**7**, Abbildung 4) identifiziert werden konnte. Eine GC-MS-Analyse der flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches weist auf

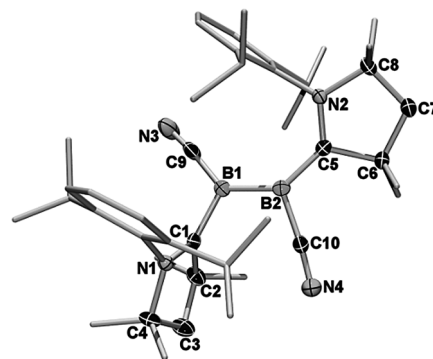


Abbildung 4. Kristallographisch bestimmte Struktur von **7**. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Ellipsoide für die Arylreste der CAAC-Liganden wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1-B2 1.614(3), B1-C1 1.595(3), B2-C5 1.530(3), B2-C10 1.574(3), B1-C9 1.551(3), C9-N3 1.154(2), C10-N4 1.159(2), C1-N1 1.304(2), C5-N2 1.346(2); B2-B1-C1 116.4(2), B1-B2-C5 135.6(2), B1-B2-C10 110.9(2), B2-B1-C9 131.4(2), B1-C9-N3 172.4(2), B2-C10-N4 175.0(2).

die Anwesenheit von Isobutan und Isobuten hin, also der Produkte einer homolytischen Eliminierung und nachfolgenden Disproportionierung zweier Isobutyrradikale.^[16] Die thermische Stabilität von **3** im Vergleich zu **5** ist wahrscheinlich eine Folge der ausgedehnten Konjugation und elektronischen Delokalisierung in **3**. Anders als die planar umgebenen Boratome in **3** sind die Siliciumzentren in **5** pyramidalisiert,^[15] was auf ein vergleichsweise geringeres Ausmaß an konjugativer Stabilisierung hinweist.

Die B1-B2-Bindungen in **7** (1.614(3) Å) liegen am Ende des Bereichs für neutrale B=B-Bindungen (ca. 1.54–1.60 Å)^[17] und sind deutlich kürzer als die B-B-Bindung in **3**. Die nahezu koplanare Ausrichtung aller B-C-Bindungen stimmt mit der Beschreibung der zentralen B₂-Einheit als Doppelbindung überein (C1-B1-B2-C5 179.8(2); C9-B1-B2-C5 2.7(2)°). Die B-CN-Bindungen (B2-C10 1.574(3) Å; B1-C9 1.551(3) Å) sind länger als die entsprechenden Bindungen in **3** (1.475(4) Å, 1.471(4) Å), wie auch die Bindungen von den Boratomen zu den Carben-Kohlenstoffatomen (B1-C1 1.595(3); B2-C5 1.530(3)). Insgesamt deuten diese Daten eine größere Bindungsordnung zwischen den Boratomen in **7** als in **3** und weiterhin geringere elektronische Delokalisierung zwischen Bor und den beiden peripheren Liganden an. Die beiden unterschiedlichen C≡N-Bindungen in **7** (N3-C9 1.154(2) Å; C10-N4 1.159(2) Å) bewirken IR-Streckschwingungen bei 2127 und 2149 cm⁻¹ (Abbildung S3). Diese Werte sind für terminale Metallcyanide recht hoch,^[18] sie liegen aber deutlich unter denen von B(CN)₄⁻ (2222 cm⁻¹)^[6] und Acetonitril (2267 cm⁻¹),^[19] was in Übereinstimmung mit den Grenzorbitalen (Abbildung S4) auf eine moderate B→C≡N-Rückbindung hinweist.

Der vielleicht interessanteste Aspekt der Festkörperstruktur von **7** ist die Ausrichtung der beiden CAAC-Ligan-

den in Bezug auf die B=B-Bindungsebene. Wie in Abbildung 4 gezeigt, ist einer der CAAC-Liganden mit dem freien p-Orbital am Carbenzentrum auf das π -System des Diborens hin ausgerichtet (rechte Seite der Struktur), während das andere CAAC eine dazu senkrechte Stellung einnimmt (linke Seite). DFT-Rechnungen bestätigten diese Anordnung als das um $5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ günstigere, lokale Minimum im Vergleich zu einer koplanaren Ausrichtung beider CAACs zur B=B-Ebene. Diese Asymmetrie ist der Grund der ungewöhnlich anmutenden Beobachtung zweier sehr unterschiedlicher ^{11}B -NMR-Signale im Spektrum von **7** bei RT. DFT/GIAO-Rechnungen der optimierten Struktur ergaben ein Signal bei 37 ppm für das Boratom mit dem koplanar orientierten CAAC, während das Boratom am orthogonal orientierten CAAC eine Resonanz bei 8 ppm aufweisen soll. Die Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Signalen bei 32 und 12 ppm verbesserte sich durch Messungen bei -20°C auf 35 und 10 ppm (Abbildung S5). Mit steigender Temperatur wanderten die Signale aufeinander zu, bis sie bei 60°C bei einem Wert von 24 ppm koaleszierten. Dieser liegt nahe beim Mittelwert der beiden berechneten Resonanzen (23 ppm), wie es für ein auf der NMR-Zeitskala schnell fluktuierendes System zu erwarten ist.^[20] Die Beobachtung der Koaleszenz bei 60°C ermöglichte eine Berechnung der Rotationsbarriere um die B-CAAC-Bindung zu $13.7 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[20]

Ein Vergleich der Cyclovoltammogramme von **3** und **7** ist in Abbildung 5 dargestellt. Während für **3** zwei reversible

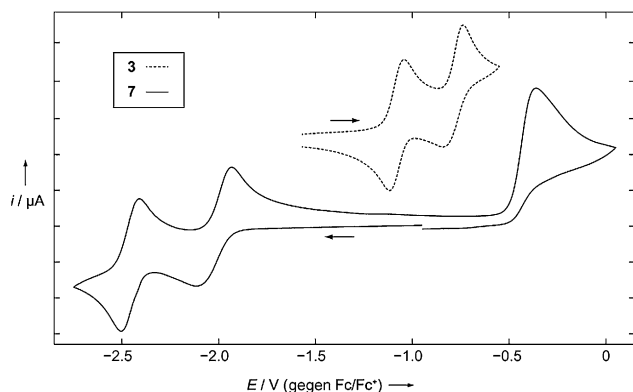


Abbildung 5. Cyclovoltammogramm von **3** und **7**, aufgenommen in THF (relativ zu Fc/Fc^+).

Oxidationswellen bei -1.07 und -0.76 V (gegen Fc/Fc^+) auftreten, zeigt **7** stattdessen zwei reversible Reduktionswellen bei -2.20 und -2.25 V sowie eine Oxidationswelle bei -0.36 V . Es erstaunt nicht, dass das elektronenreiche, stark delokalisierte Isonitriladdukt **3** leicht zu oxidieren ist; allerdings haben jüngere Arbeiten gezeigt, dass Diborene stark reduzierend wirken und in Abhängigkeit der Substituenten Potentiale für die Ein-Elektronen-Oxidation zwischen -1.05 und -1.95 V aufweisen.^[17a,b,d] Kein bekanntes Diboren wies bislang Reduktionswellen in der Cyclovoltammetrie auf. Die starken Reduktionseigenschaften von Diborenen wurden auf die Energien ihrer jeweiligen HOMOs zurückgeführt, wobei

die Verbindungen mit den höchsten HOMO-Energien die stärksten Reduktionsmittel darstellten. Die berechnete Energie für das HOMO von **7** liegt mit -4.33 eV (B3LYP/6-311G(d)) deutlich unter denen bislang bekannter Diborene (-3.53 bis -2.60 eV), während das berechnete LUMO (-1.68 eV) ebenfalls entsprechend niedriger liegt als die bereits berechneten (-0.48 bis 0.28 eV).^[17a,d] Diese vergleichsweise niedrigen Orbitalenergien erklären sowohl die bislang unbekannte Neigung von **7** zur Reduktion (energetisch niedriges LUMO) als auch die relativ schwierige Oxidation (energetisch niedriges HOMO). Ganz offensichtlich führen die kombinierten elektronenziehenden Eigenschaften der Cyanid- und CAAC-Substituenten^[21] zur Delokalisierung der π -Elektronen (Abbildung S4) und somit zur Stabilisierung der Grenzorbitale und zur relativen Elektronenarmut zwischen den Boratomen. Zusammengefasst weisen die CV-Daten auf eine elektronenreiche Verbindung mit B-B-Einfachbindung (**3**) und ein elektronenarmes Diboren (**7**) hin.

Wir haben hier über eine Reaktion berichtet, bei der Verbindungen mit zweifach koordinierten, aber elektronenreichen Boratomen Lewis-Säure-Verhalten zeigen und Isonitrile unter Bildung eines elektronenreichen, stark delokalisierten Bis(boraketenimins) anlagern. Davon ausgehend führte die thermisch induzierte Abspaltung neutraler Fragmente zu einem Diboren mit der bislang elektronenärmsten B=B-Bindung.

Stichwörter: Bor · Diborene · Hauptgruppenelemente · Mehrfachbindungen · Thermolyse

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4551–4555

- [1] Zwei exzellente Übersichtsartikel über Mehrfachbindungssysteme: a) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923; b) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3505.
- [2] Jüngere Beispiele elektronisch gesättigter, trigonaler Borane ohne Mehrfachbindungen: a) D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837–7839; b) R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613; c) E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085–12088; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12291–12294; d) L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280–9283; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9434–9437.
- [3] Neuere Übersichtsartikel mit Beispielen zu zweifach koordiniertem Bor in Verbindung mit Übergangsmetallen: a) J. Brand, H. Braunschweig, S. S. Sen, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 180–191; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [4] Beispiele zu metallfreiem, elektronisch gesättigtem, zweifach koordiniertem Bor: a) J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228–9231; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [5] a) B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659–667; b) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069–1071; c) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057–1060; d) R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von R. Schleyer, A.

- Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 781–784; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 759–761; e) M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 784–786; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 761–763; f) C. Wiczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, R. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 398–399; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 435–436; g) J. Allwohn, R. Hunold, M. Pilz, R.-G. Müller, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 290–298; h) P. Willershausen, A. Höfner, J. Allwohn, M. Pilz, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 983–991.
- [6] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560–568.
- [7] H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Geethrani, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1662–1665; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1682–1685.
- [8] a) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merenyi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148–154; b) D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8164–8175.
- [9] T. Zeng, N. Ananth, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12638–12647.
- [10] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360–7363; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7488–7491.
- [11] F. A. Cotton, F. Zingales, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 351–355.
- [12] J. Casanova, Jr., R. E. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 405–409.
- [13] a) B. M. Emerich, C. C. E. Moore, B. J. Fox, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Organometallics* **2011**, *30*, 2598–2608; b) F. E. Hahn, M. Munder, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 850–854.
- [14] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16848–16849.
- [15] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2954–2957.
- [16] Die Tatsache, dass kein Octan im GC-MS-Spektrum beobachtet wurde, deutet vielleicht auf eine konzentrierte radikalische Eliminierung hin. Hier ermöglicht die Freisetzung des ersten Radikals die des zweiten, da die meisten Studien Gemische von Isobuten und Octan in Radikalkombinationsexperimenten gezeigt haben. Siehe: a) J. O. Terry, J. H. Futrell, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 664–665; b) J. A. Garcia Dominguez, J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3357–3360; c) E. L. Metcalfe, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3560–3567.
- [17] a) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359–362; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 366–369; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; c) Y. Wang, B. Quillian, 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; d) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797–5801.
- [18] a) L. H. Jones, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 777–780; b) B. M. Chadwick, A. G. Sharpe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1966**, *8*, 83–176; c) S. F. A. Kettle, G. L. Aschero, E. Diana, R. Rosetti, P. L. Stanghellini, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4928–4937.
- [19] *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* (Hrsg.: P. J. Linstrom, W. G. Mallard), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>.
- [20] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, New York, **1983**.
- [21] a) O. Black, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015; b) A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, 7015–7028.

Eingegangen am 15. Dezember 2014

Online veröffentlicht am 17. Februar 2015