

Ein neutrales frustriertes Silicium/Phosphor-Lewis-Paar

Benedikt Waerder, Martin Pieper, Leif A. Körte, Timo A. Kinder, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammmer und Norbert W. Mitzel*

Professor F. Ekkehardt Hahn zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Frustrierte Lewis-Paare (FLPs) zeigen großes Potenzial für die Aktivierung kleiner Moleküle. Die meisten bekannten FLP-Systeme basieren auf Bor- oder Aluminiumatomen als saure Funktionen, wenige auf Zink und nur zwei auf zum Bor isoelektronischen Silicium-Kation-Systemen. Hier stellen wir das erste FLP-System vor, das auf einem neutralen Silan aufbaut, $(C_2F_5)_3SiCH_2P(tBu)_2$ (**1**). Es wurde aus $(C_2F_5)_3SiCl$ mit stark elektronegativen C_2F_5 -Gruppen durch Umsetzung mit $LiCH_2P(tBu)_2$ hergestellt. H/D-Austauschreaktionen an H_2/D_2 -Gemischen belegen, dass **1** in der Lage ist, Wasserstoff zu spalten; es kann auch CO_2 sowie SO_2 addieren. Die Strukturen von **1**, seinen CO_2^- - und SO_2^- -Addukten sowie die eines Zersetzungspunktes mit CO_2 wurden durch Röntgenbeugung am Kristall aufgeklärt.

Die Chemie der frustrierten Lewis-Paare (FLPs) ist noch jung und hat dennoch in den letzten Jahren eine enorme Welle wissenschaftlicher Aktivitäten ausgelöst. Wichtiger noch: Das Konzept rückt heute zahlreiche chemische Befunde in ein neues Licht und kann in vielerlei Hinsicht als eine neue vereinheitlichende Theorie hinter einer ganzen Reihe von Prozessen gelten. Die Lewissche Definition von Säuren und Basen ist eines der wesentlichen Konzepte der Chemie, seit es 1923 eingeführt wurde.^[1] Obwohl Brown et al. das erste FLP bereits 1942 fanden,^[2] wurden die vielfältigen Möglichkeiten, die das Konzept eröffnet, erst seit kurzem erkannt und erschlossen. Stephan und Mitarbeiter entdeckten das Vermögen von FLPs, Wasserstoff reversibel zu spalten, zu speichern und wieder freizusetzen^[3] oder ihn auf reduzierbare Substrate zu übertragen.^[4] Etliche andere kleine Moleküle wie CO_2 oder Olefine wurden seither mithilfe vielfältiger FLP-Systeme aktiviert.^[4] Außer der reversiblen Anbindung, der Aktivierung und dem Transfer von Wasserstoff gewann besonders auch die chemische Aktivierung und Speicherung von Kohlendioxid auf dem Gebiet der FLP-Chemie große Bedeutung. Das erste in diesem Kontext geeignete FLP enthielt ein Boratom als saure und ein Phosphoratom als basische Funktion (B/P).^[5] Viele FLPs sind auch in der Lage, CO_2 ,

SO_2 , N_2O und andere kleine Moleküle zu binden und zu aktivieren.^[6] Diese Eigenschaft ist nicht nur im Zusammenhang mit dem grundlegenden Interesse an neuen chemischen Umsetzungen und katalytischen Prozessen von Bedeutung, sondern auch im Kontext der Aktivierung von Treibhausgasen.^[6] Bisher sind die meisten FLP-Systeme auf Gruppe-13-Elemente wie Bor und Aluminium^[7] als Lewis-Säuren aufgebaut. Unter den wenigen Ausnahmen finden sich Si und P^V sowie alternativ wenige Übergangsmetall- und Seltenerdelemente. Beispiele sind Zink-basierte FLP-Systeme, speziell die Kombinationen Zn/P , Zn/NHC (NHC = N-heterocyclisches Carben) und $Zn/R_2P=C=PR_2$,^[8] Zirconium-basierte wie $[Cp_2ZrOC_6H_4PtBu_2][B(C_6F_5)_4]$,^[9] (Cp = Cyclopentadienyl) oder die, welche P^V enthalten,^[10] ein aktueller Übersichtsartikel beschreibt die ganze Vielfalt.^[4d] Isoelektronisch zu den Borsystemen sind kationische Silicium-FLP-Systeme, aber auch Silylen/Silicium-Kombinationen wurden beschrieben,^[11] und es wurde jeweils der Nachweis ihrer FLP-Reaktivität geführt. Wasserstoffspaltung wurde sogar bereits an monomolekularen Carbenen demonstriert.^[12]

Hier stellen wir das erste FLP-System mit einem neutralen Silan als Lewis-acider Funktion vor: $(C_2F_5)_3SiCH_2P(tBu)_2$ (**1**). Es handelt sich dabei um ein intramolekulares FLP mit drei stark elektronenziehenden Pentafluorethylgruppen am Siliciumatom. $(C_2F_5)_3Si$ -Einheiten als Grundlage extrem Lewis-acider Siliciumverbindungen wurden bereits vorgestellt.^[13] Das Siliciumatom in **1** ist über eine einzelne Methyleneneinheit an eine Lewis-basische tBu_2P -Gruppe geknüpft. Es wurde durch nucleophile Substitution von $(C_2F_5)_3SiCl$ mit $LiCH_2P(tBu)_2$ gewonnen [Gl. (1)].



Die Festkörperstruktur der bei Raumtemperatur flüssigen Verbindung **1** wurde mittels In-situ-Kristallisation und nachfolgender Röntgenbeugung erhalten (Abbildung 1, kristallographische Details in den Hintergrundinformationen). Sie zeigt einen weiten Si-C-P-Winkel von $120.4(1)^\circ$, was mutmaßlich auf die Abstoßung zwischen den räumlich anspruchsvollen Substituenten sowohl am Silicium- wie auch am Phosphoratom zurückgeht. Aus der klaren Trennung der Lewis-sauren und -basischen Funktionen folgt schließlich der gewünschte frustrierte Charakter. Die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von **1** in C_6D_6 und $[D_8]THF$ sind praktisch gleich (C_6D_6 : $\delta = -12.4$ ppm, $[D_8]THF$: $\delta = -12.3$ ppm), was zeigt, dass Donormoleküle wie THF nicht an die Silylgruppe in **1** binden. Es darf jedoch nicht unbedingt erwartet werden, dass keine P-Si-Bindung gebildet wird, da **1** ein geminales

[*] Dr. B. Waerder, M.Sc. M. Pieper, M.Sc. L. A. Körte, B.Sc. T. A. Kinder, Dr. A. Mix, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammmer, Prof. Dr. N. W. Mitzel Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie und Centrum für molekulare Materialien CM₂, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: mitzel@uni-bielefeld.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504171> zu finden.

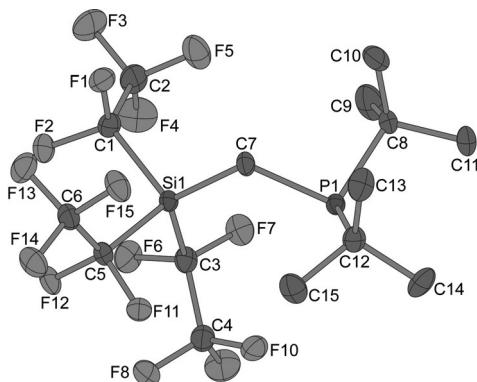
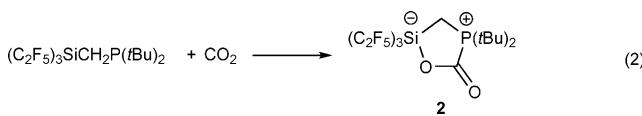


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Festkörper (H-Atome weggelassen).^[23] Die Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C7 1.893(1), P1-C8 1.893(1), P1-C12 1.888(1), Si1-C7 1.850(1), Si1-C1 1.954(1), Si1-C3 1.947(2), Si1-C5 1.952(1); C8-P1-C7 99.4(1), C12-P1-C7 101.7(1), C12-P1-C8 110.4(1), C3-Si1-C1 104.6(1), C3-Si1-C5 105.7(1), C5-Si1-C1 102.0(1), C7-Si1-C1 109.7(1), C7-Si1-C3 117.5(1), C7-Si1-C5 115.7(1), Si1-C7-P1 120.4(1).

Systemen mit elektronegativ substituiertem Siliciumatom und einer Donorfunktion darstellt und somit mit Si/N-Systemen wie F₃SiONMe₂^[14] und (F₃C)F₂SiONMe₂^[15] verwandt ist, die starke unmittelbare Si···N-Wechselwirkungen aufweisen. Beim Kohlenstoff-verbrückten F₃SiCH₂NMe₂^[16] ebenso wie beim näher verwandten (C₂F₅)₃SiCH₂NMe₂^[17] wird dies hingegen nicht beobachtet. (C₂F₅)₃SiCH₂NMe₂ zeigte auch gegenüber Wasserstoff und CO₂ keine Reaktivität, doch die tBu₂P-Verbindung **1** reagiert bei Raumtemperatur mit CO₂ und bildet das Additionsprodukt **2** in nahezu quantitativer Ausbeute [Gl. (2)].



Die Bildung einer pentakoordinierten Siliciumverbindung lässt sich bereits aus dem ²⁹Si-NMR-Spektrum schließen. Das Signal tritt gegenüber dem von **1** hochfeldverschoben bei δ = -100.1 ppm auf. Verschiebungen in diesem Bereich sind typisch für pentakoordinierte Si-Verbindungen. Das ³¹P-Signal von **2** wird bei δ = 43.8 ppm beobachtet. Das ¹³C-NMR-Signal für die CO₂-Einheit tritt bei δ = 161.9 ppm als charakteristisches Dublett auf (¹J_{PC} = 85 Hz; zum Vergleich Parameterwerte des CO₂-Addukts von Mes₂P(CH₂)₂B(C₆F₅)₂: δ(¹³C)_{C=O} = 160.5 ppm, ¹J_{PC} = 89.0 Hz^[5]).

Die Molekülstruktur von **2** im Kristall ist in Abbildung 2 gezeigt. Das Siliciumatom weist eine trigonal-bipyramidal Koordinationsgeometrie auf. Der CO₂-Ligand ist über ein Sauerstoffatom axial gebunden. Der O1-Si1-C5-Winkel weicht mit 179.2(1)° nur marginal vom Idealwert ab. Der Abstand Si1-C7 ist 0.06 Å größer als der entsprechende in **1**. Die von den äquatorialen Pentafluorethylgruppen eingeschlossenen C-Si-C-Winkel weichen zwar leicht von den idealen Winkeln ab, doch die Winkel zwischen den äquatorialen Gruppen addieren sich zu 359.9°. Der Winkel Si1-C7-

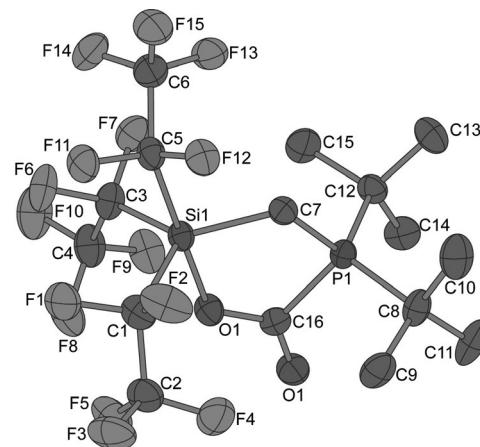


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2** im Festkörper (H-Atome weggelassen).^[23] Die Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C7 1.788(3), P1-C8 1.845(3), P1-C12 1.848(3), Si1-O1 1.853(2), Si1-C1 1.966(4), Si1-C3 1.959(4), Si1-C5 2.078(4), Si1-C7 1.911(3), O1-C16 1.303(4), O2-C16 1.217(4); O1-Si1-C1 89.8(1), O1-Si1-C3 88.1(1), O1-Si1-C5 179.2(1), O1-Si1-C7 89.5(1), P1-C7-Si1 113.1(2), O1-C16-P1 110.7(2), O2-C16-O1 122.9(3), O2-C16-O1 126.3(3).

P1 beträgt 113.1(2)° und ist somit viel näher am idealen Tetraederwinkel als in der Ausgangsverbindung **1**. Die Bindung vom Silicium- zum axialen Kohlenstoffatom ist nahezu um 0.12 Å länger als in **1**. NMR-Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen in [D₈]THF zeigen einen langsamen Verlust von CO₂ an. Andererseits nehmen Lösungen von **1** in typischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol CO₂ erheblich weniger bereitwillig auf.

Die verlängerte Si-C-Bindung zur axialen Pentafluorethylgruppe ist ein erster Hinweis auf ihre Labilität. Dies ist vermutlich der Grund dafür, dass Spuren eines Zersetzungspproduktes (**3**) getrennt zwischen den Kristallen von **2** gefunden wurden. Diese Einkristalle von **3** wurden ebenfalls röntgenstrukturanalytisch untersucht (Details: Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Die Molekülstruktur zeigt, dass die axiale Pentafluorethylgruppe von **2** durch ein Fluoratom ersetzt ist. Die Koordination der CO₂-Einheit bleibt davon unberührt. In NMR-Experimenten bei 60°C wurden nur Spuren eines solchen Zersetzungspproduktes beobachtet, was eine leidliche Stabilität der Si-C₂F₅-Bindung in Lösung andeutet.

Ein SO₂-Addukt von **1**, Verbindung **4**, wurde analog zu **2** [Gl. (3)] in einem NMR-Rohr-Experiment erzeugt, das auch zur Isolierung von Einkristallen führte. Die Molekülstruktur von **4** im festen Zustand (Abbildung 3) zeigt einen Si1-C7-P1-Winkel von 117.7(1)° sowie einen O1-Si1-C1-Winkel von 173.0(1)°. Dies bedeutet eine stärker verzerrte trigonal-bipyramidal Konfiguration als in **3**, wahrscheinlich hervorgerufen vom höheren sterischen Anspruch des SO₂-Moleküls. Die Si-C-Bindung zur axialen Pentafluorethylgruppe ist ebenfalls um 0.1 Å verlängert, wenn man sie mit der entsprechenden in **1** vergleicht. Ein Zersetzungspunkt analog zu **3** wurde in diesem Fall nicht gefunden.

Alle Versuche, ein stabiles Addukt von Diwasserstoff herzustellen, schlugen fehl. Die Spaltung von Wasserstoff

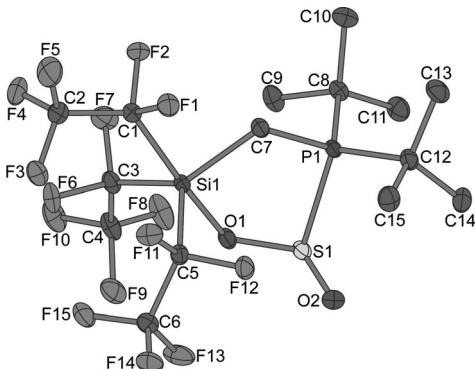
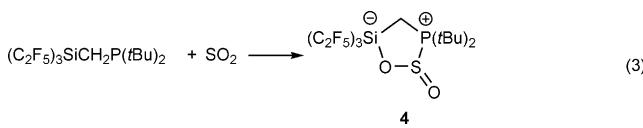


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4** im Festkörper (H-Atome weggelassen).^[23] Die Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-P1 2.277(1), S1-O1 1.564(1), S1-O2 1.459(1), P1-C7 1.790(1), P1-C8 1.852(1), P1-C12 1.859(1), Si1-O1 1.822(1), Si1-C1 2.057(1), Si1-C3 1.974(1), Si1-C5 1.967(1), Si1-C7 1.931(1); P1-C7-Si1 117.7(1), C7-P1-S1 99.9(1), O1-S1-P1 92.0(1), O2-S1-P1 105.7(1), O2-S1-O1 111.1(1), S1-O1-Si1 136.5(1), O1-Si1-C1 173.0(1), O1-Si1-C3 85.7(1), O1-Si1-C5 90.8(1), O1-Si1-C7 91.0(1).



vermittels **1** wurde aber nachgewiesen, indem in einer Lösung von **1** in CD_2Cl_2 , die einer Atmosphäre eines 1:1-Gemisches aus H_2 und D_2 ausgesetzt war, die Bildung von HD im NMR-Spektrum nachgewiesen wurde, was anhand des charakteristischen 1:1:1-Triplets bei $\delta = 4.64$ ppm mit einer $^1J_{DH}$ -Kopplungskonstanten von 42.7 Hz leicht möglich ist. Die Bildung von HD erfolgt recht langsam und ist erst nach fünf Stunden schwach beobachtbar. Ein H/D-Austausch^[18] (hier in der erheblich preisgünstigeren Variante, die ein H_2/D_2 -Gemisch statt des teuren HD nutzt)^[19] erfordert die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen: einem, das eine gespaltene H_2^- , und einem, das eine gespaltene D_2 -Einheit enthält. Das Experiment erlaubt keinen Rückschluss darauf, inwiefern H_2 reversibel gebunden wird, was nur einen Prozess mit einem einzelnen Molekül **1** erforderte, der allerdings wieder zur Abspaltung von H_2 führen würde.

Wir haben hier das erste neutrale Si/P-FLP-System beschrieben, das in der Lage ist, CO_2 und SO_2 zu binden und Wasserstoff bei Raumtemperatur zu spalten. Allein die Möglichkeit, die CO_2 - und SO_2 -Addukte zu isolieren, spornt uns an, in Zukunft sowohl die Verfügbarkeit des gebundenen CO_2 gegenüber weiteren Umwandlungsreaktionen zu untersuchen wie auch das Potenzial dieser Verbindungsklasse für die Aktivierung anderer kleiner Moleküle auszuloten.

Experimentelles

Synthese von $(C_2F_5)_3SiCH_2P(tBu)_2$

(Lithiomethyl)bis(*tert*-butyl)phosphoran^[20] (2.16 g, 13.0 mmol) wurde in *n*-Pentan (100 mL) suspendiert. Tris(pentafluorethyl)chlorsilan^[21] (5.22 g, 12.4 mmol), hergestellt aus LiC_2F_5 ^[22] und

Et_2NSiCl_3 , gefolgt von Si-N-Spaltung mittels HCl , wurde auf die gefrorene Suspension kondensiert ($-196^\circ C$), langsam auf $-100^\circ C$ erwärmt und bei dieser Temperatur 2 h gerührt. Langsames Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht ergab eine grüngraue Suspension. Nach Filtration wurde das Filtrat fraktioniert destilliert ($80^\circ C$, 0.1 mbar) und ergab 1.70 g (3.10 mmol, 25%) des Produkts. 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 1.33$ (d, $^2J_{PH} = 1.7$ Hz, CH_2), 0.94 ppm (d, $^3J_{PH} = 11.6$ Hz, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 122.5$ –114.3 (m, C_2F_5), 32.1 (d, $^1J_{PC} = 27.7$ Hz, CCH_3), 28.3 (d, $^2J_{PC} = 15.2$ Hz, CH_3), -4.0 ppm (d, $^1J_{PC} = 56.2$ Hz, CH_2). $^{19}F\{^1H\}$ -NMR (470 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = -80.5$ (CF_3), -119.0 ppm (CF_2). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (99 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = -12.4$ ppm (dsep, $^2J_{PSi} = 33.4$ Hz, $^2J_{SiF} = 33.4$ Hz). $^{1H}/^{29}Si$ -HMBC ([D_8]THF): $\delta(^{29}Si) = -12.3$ ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (245 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 18.5$ ppm (m).

Synthese von $(C_2F_5)_3SiCH_2P(tBu)_2CO_2$

1 (28.1 mg, 0.50 mmol) wurde in C_6D_6 in einem Young-NMR-Rohr gelöst. CO_2 (0.50 mmol) wurde auf kondensiert und das Rohr geschüttelt. Aus dieser Lösung wuchsen Einkristalle, die für Röntgenbeugungsexperimente verwendet wurden. 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 1.05$ (d, $^2J_{PH} = 10.7$ Hz, CH_2), 0.90 ppm (d, $^3J_{PH} = 11.6$ Hz, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 161.9$ (d, $^1J_{PC} = 85$ Hz, CO_2), 123.7–116.3 (m, C_2F_5), 33.5 (d, $^1J_{PC} = 27.4$ Hz, CCH_3), 29.4 (d, $^2J_{PC} = 15.2$ Hz CH_3), 2.5 ppm (d, $^1J_{PC} = 37$ Hz, CH_2). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (99 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = -100.1$ ppm (m). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (245 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 43.8$ ppm. Eine analoge Synthese in [D_8]THF wurde mit 30.8 mg (0.52 mmol) **1** gelöst in 4.5 mL THF ausgeführt: Die Lösung wurde entgast und mit 1 atm CO_2 beaufschlagt. Die Kristallisation des Produktes aus dieser Lösung gelang nicht. 1H -NMR (500 MHz, [D_8]THF, $25^\circ C$): $\delta = 2.31$ (d, $^2J_{PH} = 11.2$ Hz, CH_2), 1.55 ppm (d, $^3J_{PH} = 16.4$ Hz, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, [D_8]THF, $25^\circ C$): $\delta = 161.9$ (d, $^1J_{PC} = 84$ Hz, CO_2), 125.5–115.0 (m, C_2F_5), 33.5 (d, $^1J_{PC} = 27.4$ Hz, CCH_3), 29.4 (d, $^2J_{PH} = 15.2$ Hz CH_3), 2.5 ppm (d, $^1J_{PC} = 37.0$ Hz, CH_2). $^{19}F\{^1H\}$ -NMR (470 MHz, [D_8]THF, $25^\circ C$): $\delta = -81.0$ (sehr breit, CF_3), -119.4 ppm (sehr breit, CF_2). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (99 MHz, [D_8]THF, $25^\circ C$): $\delta = -93.2$ ppm (m). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (245 MHz, [D_8]THF, $25^\circ C$): $\delta = 43.5$ ppm.

Synthese von $(C_2F_5)_3SiCH_2P(tBu)_2SO_2$

1 (98.0 mg, 0.18 mmol) wurde in C_6D_6 in einem Young-NMR-Rohr gelöst. SO_2 (0.20 mmol) wurde in das Rohr kondensiert. Nach dem Auftauen wurde das Rohr geschüttelt. Aus dieser Lösung wuchsen Einkristalle, die für Röntgenbeugungsexperimente verwendet wurden. Die Probe in Lösung war mit einem nicht näher identifizierten Produkt verunreinigt, das bisher nicht abgetrennt werden konnte. 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 1.88$ (d, $^2J_{PH} = 12.2$ Hz, CH_2), 0.91 ppm (d, $^3J_{PH} = 16.2$ Hz, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 123.7$ –116.8 (m, C_2F_5), 37.2 (d, $^1J_{PC} = 31.3$ Hz, CCH_3), 25.8 (s, CH_3), -3.8 ppm (d, $^1J_{PC} = 27$ Hz, CH_2). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (99 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = -72.3$ ppm (m). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (245 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 71.8$ ppm.

Danksagung

Wir danken Dr. Simon Steinhauer und Prof. Berthold Hoge für hilfreiche Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und der Solvay GmbH (Hannover, Germany) für die Bereitstellung von Pentafluorethan.

Stichwörter: Frustrierte Lewis-Paare · Kohlendioxid · Phosphor · Silicium · Wasserstoff-Spaltung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13416–13419
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13614–13617

- [1] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue Company, New York, **1923**.
- [2] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325–329.
- [3] a) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881; b) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [4] Detaillierte Übersichtsartikel: a) D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129–3136; b) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; c) D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2625–2641; d) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498–6541.
- [5] C. M. Mömeling, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770–6773.
- [6] D. W. Stephan, *Top Curr. Chem.* **2012**, *332*, 1–44.
- [7] a) S. Roters, C. Appelt, H. Westenberg, A. Hepp, J. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9033–9045; b) J. Boudreau, M. A. Courtemanche, F. G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11131–11133; c) G. Ménard, J. A. Hatnean, H. J. Cowley, A. J. Lough, J. M. Rawson, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6446–6449.
- [8] a) P. Jochmann, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9831–9835; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10014–10018; b) R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2516–2519; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2576–2579; c) R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Isr. J. Chem.* **2015**, *55*, 206–209.
- [9] a) A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8826–8829; b) A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18463–18478; c) X. Xu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6465–6476.
- [10] O. Ekkert, C. B. Caputo, C. Pranckevicius, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11287–11290.
- [11] a) M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736–6744; b) A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, M. Schmidtmann, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9381–9386.
- [12] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [13] S. Steinhauer, H.-G. Stammmer, B. Neumann, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 562–564; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 573–575.
- [14] N. W. Mitzel, U. Losehand, A. Wu, D. Cremer, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4471–4482.
- [15] N. W. Mitzel, K. Vojinović, R. Fröhlich, T. Foerster, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13705–13713.
- [16] N. W. Mitzel, K. Vojinović, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5114–5125.
- [17] B. Waerder, S. Steinhauer, J. Bader, B. Neumann, H.-G. Stammmer, Y. V. Vishnevskiy, B. Hoge, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13347–13358.
- [18] L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7492–7495; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7640–7643.
- [19] L. A. Körte, R. Warner, Yu. V. Vishnevskiy, B. Neumann, H.-G. Stammmer, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9992–10002.
- [20] F. Eisenträger, A. Göthlich, I. Gruber, H. Heiss, C. A. Kiener, C. Krüger, J. U. Notheis, F. Rominger, G. Scherhag, M. Schultz, B. F. Straub, M. A. O. Volland, P. Hofmann, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 540–550.
- [21] S. Steinhauer, T. Böttcher, N. Schwarze, B. Neumann, H.-G. Stammmer, B. Hoge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13269–13272; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13485–13488.
- [22] a) P. G. Gassman, N. J. O. Reilly, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5243–5246; b) M. F. Ernst, D. M. Roddick, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1624–1627; c) N. E. Shevchenko, V. G. Nenajdenko, G.-V. Röschenthaler, *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 390–396; d) B. Waerder, S. Steinhauer, B. Neumann, H.-G. Stammmer, A. Mix, Yu. V. Vishnevskiy, B. Hoge, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11640–11644; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11824–11828.
- [23] CCDC 1063576 (**1**), 1063577 (**2**), 1063578 (**3**) und 1063579 (**4**) enthalten die zusätzlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Diese können kostenlos beim The Cambridge Crystallographic Data Centre angefordert werden.

Eingegangen am 7. Mai 2015,
veränderte Fassung am 26. August 2015
Online veröffentlicht am 1. Oktober 2015