

Borliganden

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201600307
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201600307

Milde und vollständige Spaltung eines Carbonylliganden innerhalb eines einkernigen Übergangsmetallkomplexes

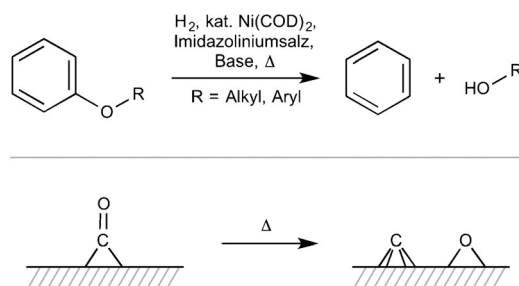
Holger Braunschweig,* Mehmet Ali Celik, Rian D. Dewhurst, Stephanie Kachel und Benedikt Wennemann

In memoriam Heinrich Nöth

Abstract: Während die vollständige Spaltung einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung an Metallen, zweikernigen Übergangsmetallkomplexen und Übergangsmetallclustern häufig beobachtet wird, ist diese Reaktion an einkernigen Übergangsmetallkomplexen bisher unbekannt. Die Reaktion eines Eisenbis(borylen)komplexes mit einem cyclischen (Alkyl)-(amino)carben zeigte eine hochselektive intramolekulare Spaltung einer C-O-Bindung eines Carbonylliganden bei Raumtemperatur, was die Bildung eines ungewöhnlichen Eisenkomplexes mit basenstabilisiertem (Bora)alkylidenboranliganden zur Folge hatte. DFT-Studien dieser Reaktion zeigen die Beteiligung der beiden Lewis-aziden Borylenliganden an der Spaltung der C-O-Mehrfachbindung.

Die Spaltung von C-O-Bindungen, vor allem in Ethern und Estern, stellt eine große Herausforderung dar. In einer Reihe von Veröffentlichungen wird über die Aktivierung inerte C-O-Bindungen mittels Übergangsmetallkomplexen oder frustrierter Lewis-Paare berichtet. Jedoch stehen im Vergleich zur Aktivierung von C-H- und anderen Bindungen nur verhältnismäßig wenige Methoden zur Verfügung.^[1] Die Hydrodesoxygenierung von natürlichen Ausgangsstoffen wie Öl, Kohle oder Biomasse ist seit Jahrzehnten im Fokus industrieller Anwendungen. Auch heterogenkatalytische Methoden dieser Reaktion (die grundsätzlich auf der Spaltung von C-O-Bindungen aufbauen) wurden erfolgreich eingesetzt.^[2] Für homogenkatalytische Anwendungen gibt es, mit Ausnahme von Hartwigs nickelskatalysierter Etherspaltung, keine Beispiele (Schema 1, oben).^[3]

Trotz der grundsätzlich naheliegenden Annahme, dass die vollständige Spaltung der C-O-Mehrfachbindung von Kohlenmonoxid wesentlich schwieriger sein sollte als die einer C-O-Einfachbindung, finden frustrierte Lewis-Paare für beide Fälle Anwendung.^[4] Die Spaltung von Kohlenmonoxid in katalytischen Prozessen ist in der Literatur vielfach beschrieben. Das Boudouard-Gleichgewicht, bei dem CO in



Schema 1. Oben: Hartwigs nickelskatalysierte Etherspaltung. Unten: der Carbonylspaltungsschritt an einem Metallsurface im Fischer-Tropsch-Prozess.

CO₂ und Graphit disproportioniert, ist eine Herausforderung für industrielle Anwendungen.^[5] Die Spaltung der C-O-Bindung stellt außerdem einen entscheidenden Schlüsselschritt im Fischer-Tropsch-Prozess dar, wobei das Kohlenmonoxid an einem festen Katalysator in C und O gespalten wird (Schema 1, unten).^[6] Diese Reaktivität wurde auf molekularer Ebene vielfach untersucht; Carbonylliganden werden dabei an zweikernigen Komplexen oder Clustern gespalten, häufig unter Bildung von Carbido-Clusterverbindungen.^[7]

Im Gegensatz hierzu gibt es keine Beispiele für die Spaltung von C-O-Bindungen an einkernigen Komplexen. Trotz intensiver Literaturrecherche konnten hierfür keine Referenzen gefunden werden.

Wir konnten kürzlich eine solche Carbonylspaltung durch Umsetzung eines Eisenbis(borylen)-Komplexes mit einem cyclischen (Alkyl)(amino)carben (CAAC) induzieren, wobei vor allem die milden Bedingungen, die hohe Selektivität und die exzellente Ausbeute hervorzuheben sind. Die Reaktion führt zu einem ungewöhnlichen Komplex, in dem ein Boraalkylidenboranligand über zwei Fe-C-Bindungen und einen η⁶-koordinierten Durylliganden (Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) mit dem Eisenzentrum verbunden ist. Das zentrale Kohlenstoffatom des Alkylidenboranliganden ist in einer verzerrten, nahezu T-förmigen Geometrie an das Metallzentrum gebunden. Sowohl die Reaktion als auch die strukturellen, spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen der Eigenschaften dieser Verbindung werden hier beschrieben.

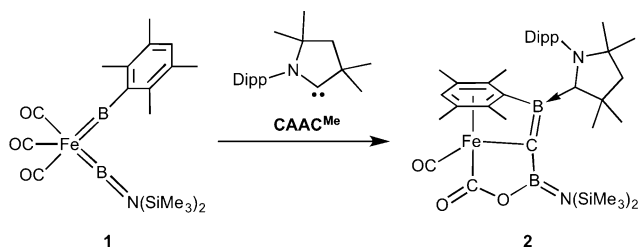
2012 berichteten wir über die Synthese des gemischten Borylenkomplexes [Fe(BDur){BN(SiMe₃)₂}(CO)₃] (**1**),^[8] der durch Boryltransfer von einem Borylenkomplex der Gruppe 6 auf [Fe(BDur)(CO)₃(PMe₃)] hergestellt wurde.^[9]

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. M. A. Celik, Dr. R. D. Dewhurst, S. Kachel, B. Wennemann
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/>

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201600307> zu finden.

Die beiden Borylenliganden in **1** weisen einen außergewöhnlich kleinen Abstand zueinander auf ($d(\text{B-B})$: 1.982(3) Å), wobei der B-Fe-B-Bindungswinkel sehr spitz ausfällt (65.91(9)°). Die B-B-Wechselwirkung wurde durch Rechnungen bestätigt, allerdings mit einer Bindungsordnung kleiner 1 (Wiberg-Bindungsindex: 0.78). Weitere Rechnungen legten nahe, dass der B-B-Bindungscharakter auf die starke Übertragung von Elektronendichte in ein leeres Orbital des Eisenzentrums zurückzuführen ist und somit die Bildung einer B-B- σ -Bindung unterbunden wird. Während eine Verkettung von vier Boratomen durch photolytische Ligandenabspaltung von **1**,^[8] Dimerisierung und Addition von CO gelang, blieb die Kupplung der beiden Borylenliganden zu einem π -Diborenligenanden – erwartungsgemäß der simplere Prozess – erfolglos. Infolgedessen versuchten wir dieses Orbital durch den Einsatz von starken σ -Donorliganden zu populieren, um die $\sigma(\text{BB}) \rightarrow \text{Fe}$ -Wechselwirkung zu verringern und die B-B-Kupplung zu induzieren. Jedoch resultierte die Umsetzung von **1** mit Trialkylphosphanen in einer Verkettung von BR- und CO-Liganden und führte zu einem Komplex mit FeCBBC-Heterocyclus.^[10] In ähnlicher Weise konnte bei der Umsetzung von **1** mit Alkinen ein zweifacher Borylenttransfer beobachtet werden, der die Bildung zum einen von 1,4-Dibora-1,3-butadien- und zum anderen von 1,4-Diboracyclohexa-2,5-dien-Komplexen des Eisens zur Folge hat.^[11] Während diese Reaktionen eine Reihe faszinierender Produkte lieferten, blieb die Herausforderung der Verknüpfung der beiden Borylenliganden bestehen, was uns zur Verwendung weiterer starker σ -Donoren, den Carbenen, führte.

Die Reaktionen von **1** mit gängigen N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) – IMe (1,3-Dimethylimidazol-2-yliden), IMes (1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden) und IDipp (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) – führten ausschließlich zur Zersetzung des Eisenbis(borylen)komplexes. Anschließend kam das cyclische (Alkyl)-(amino)carben^[12] CAAC^{Me} (Schema 2) zur Anwendung, das durch seine ausgezeichneten σ -Donor- und π -Akzeptor-Fähigkeiten die Bildung starker Fe-C-Bindungen erhoffen ließ. Die Umsetzung von **1** mit CAAC^{Me} in aromatischen Lösungsmitteln führte zu einem sofortigen Farbumschlag von Rot nach Dunkelblau und zu zwei neuen ¹¹B-NMR-Signalen bei $\delta = 26$ und 37 ppm, die im Vergleich zu **1** ($\delta = 129$ und 78 ppm) stark zu hohem Feld verschoben sind. Bei der Reaktionsführung in Hexan oder Pentan schieden sich sofort blaue Kristalle aus der Lösung ab (**2**, Schema 2), die in 90 % Ausbeute isoliert wurden, unter Annahme der einfachen Kombination von **1** und CAAC^{Me} ohne Massenverlust.



Schema 2. Synthese von Komplex **2**.

Die Identität von **2** ging aus den vorhandenen NMR-Daten nicht hervor, doch die Bildung des Komplexes $[(\text{OC})\text{Fe}(\kappa^3\text{-}\sigma_{\text{C}}:\sigma_{\text{C}}:\eta_{\text{C}}^6\text{-C}\{\text{O}\}\text{OB}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{CB}\{\text{CAAC}^{\text{Me}}\}\text{-C}_6\text{HMe}_4\text{-2,3,5,6})]$ konnte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Schema 2 und Abbildung 1). Die Verbindung zeigt eine unerwartete chelatisierte

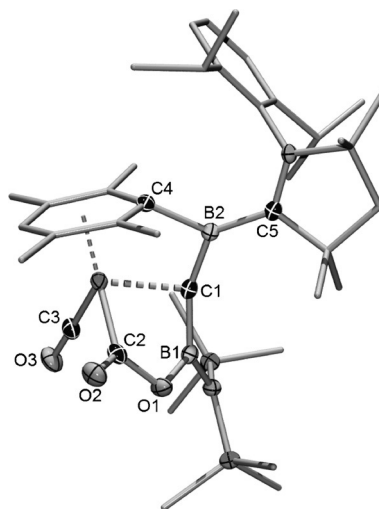


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Festkörper.^[22] Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **2**: Fe-C1 2.084(3), Fe-C2 1.959(3), Fe-C3 1.750(3), C1-B1 1.512(4), C1-B2 1.456(4), B1-O1 1.425(3), C2-O1 1.387(3), C2-O2 1.208(3), C3-O3 1.154(4), B2-C4 1.627(4), B2-C5 1.540(5), Fe-(Duryl_{Zentrum}) 1.641; B1-C1-B2 157.6(2), Fe-C1-B1 97.1(2), Fe-C1-B2 100.2(2), (Duryl_{Zentrum})-C4-B2 145.60.

Struktur, die einen η^6 -gebundenen Durylliganden, eine σ_{C} -gebundene Carboxylgruppe sowie ein ungewöhnlich verzerrt koordiniertes Kohlenstoffatom des Alkylidenboranfragments enthält. Die Struktur impliziert die Spaltung eines CO-Liganden, wobei das Sauerstoffatom nun Teil der Carboxylgruppe ist und das Kohlenstoffatom mit den beiden Boratomen eine nahezu T-förmige Geometrie aufspannt (Fe-C1-B1 = 97.1(2)°; Fe-C1-B2 = 100.2(2)°; B1-C1-B2 = 157.6(2)°; Summe der Winkel um C1: 354.9°). Die drei (Nicht-Aryl)-Fe-C-Bindungen des Komplexes (Fe-C^{BCB} 2.084(2); Fe-C^{Carboxyl} 1.959(3); Fe-C^{Carbonyl} 1.751(3) Å) bieten die Möglichkeit des Vergleichs der drei verschiedenen Bindungsmodi, von der maßgeblich vom Mehrfachbindungscharakter geprägten Fe-C^{Carbonyl}-Bindung, über die konventionelle Fe-C^{Carboxyl}- σ -Bindung, zur eher schwach bindenden Fe-C^{BCB}-Alkylidenboran-Wechselwirkung. Der Fe-C^{BCB}-Abstand von 2.084(2) Å ist relativ lang für eine Fe-C(sp²)-Einfachbindung, ist aber faktisch kürzer als in vielen Komplexen, die sterisch anspruchsvolle σ -Arylliganden oder σ -Arylliganden in Verbindung mit sterisch überfrachteten oder gespannten Ligandensystemen enthalten, wie am Beispiel der Fe-C-Bindungen des Tetraphthyleisendianions (2.104(6), 2.147(7) Å)^[13] und des Fe^{II}- σ -Phenylkomplexes *cis,trans*-[FeBr(CO)₂(C₆H₅)(PMe₃)₂] (2.093(4) Å) gezeigt.^[14] Die ungewöhnliche Geometrie von C1 könnte somit die Folge der gespannten oder sterisch an-

spruchsvollen Liganden sein. Die Fe-C-Wechselwirkung kann daher als lange σ -Bindung beschrieben werden, was auch im Einklang mit den DFT-Rechnungen ist. Die C-B-Bindungs-längen bezüglich des metallgebundenen Kohlenstoffatoms entsprechen denen einer Einfachbindung (1.512(4) Å) und einer Doppelbindung (1.456(4) Å). Letztere befindet sich im Bereich literaturbekannter Borataalkene.^[15] Das CAAC^{Me}-Fragment, auch wenn es nahezu koplanar zum gebundenen Boratom steht (Torsionswinkel N-C5-B2-C1: 171.8°), bildet eine B-C-Bindung (B2-C5 1.540(5) Å), die länger ist als B-CAAC-Bindungen in kürzlich beobachteten Systemen mit Mehrfachbindungscharakter, z.B. [B₂(CAAC^{Me})₂] (1.459(2), 1.458(2) Å)^[16] und [B₂(CAAC^{Me})₂(CN*t*Bu)₂] (1.499(4), 1.498(4) Å).^[17]

Das IR-Spektrum zeigt eine Carbonylbande (1907 cm⁻¹) bei niedrigeren Wellenzahlen als die Ausgangsverbindung **1** (2000 cm⁻¹, 1923 cm⁻¹), und deutet somit einen höheren M→CO- π -Rückbindungscharakter an, der ähnlich dem Eisenkomplex [(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)(PMe₃){B(NCy₂)Cl}] (1890 cm⁻¹) ist und sehr nahe dem Wert der Verbindung [(η^5 -C₅H₅)Fe(CO)(PPh₃){B(NCy₂)Cl}] (1901 cm⁻¹) ist, die beide in der Arbeitsgruppe um Aldridge synthetisiert wurden.^[18] Wie bereits erwähnt, werden die ¹¹B-NMR-Signale von **2** bei δ = 26 und 37 ppm detektiert, wobei letzteres Signal in Anbetracht der im vergleichbaren Bereich liegenden ¹¹B-NMR-Signale von literaturbekannten Alkylidenboraten (δ = 35, 40 ppm)^[15] vermutlich dem Alkylidenboran zuzuordnen ist. Die ¹H-NMR-Verschiebung des *para*-Wasserstoffkerns des Durylliganden von **2** (δ = 4.70 ppm) ist im Vergleich zu **1** (δ = 7.00 ppm)^[8] deutlich zu höherem Feld verschoben und bestätigt somit die η^6 -Koordination des aromatischen Substituenten. Die gehinderte Rotation um die B=N-Bindung führt zu zwei Singulets (δ = 0.36 und 0.50 ppm) für die Trimethylsilylgruppen und zu zwei Singulets im ²⁹Si-NMR-Spektrum (δ = 2.63, 4.01 ppm). Vier Singulets (δ = 1.02, 1.42, 1.87 und 2.11 ppm) wurden aufgrund des Vorliegens eines planarchiralen η^6 -gebundenen Rings für die entsprechenden Methylgruppen beobachtet. Die ¹³C-NMR-Signale bei δ = 182.9, 202.6 und 218.7 ppm werden vorläufig dem metallgebundenen BCB, Carbonyl- und Carboxylgruppen zugeordnet. Das UV/Vis-Spektrum von **2** zeigt eine breite Bande bei 377 nm und zwei überlappende Banden bei 573 und 619 nm. Der Einbruch zwischen 377 und 573 nm (mit dem Zentrum bei ca. 470 nm) bestätigt die dunkelblaue Farbe des Komplexes (Spektrum siehe die Hintergrundinformationen).

Die Geometrieoptimierung von **2** wurde mit dem Hybrid-*meta*-GGA-Funktional M05-2X^[19] in Verbindung mit dem def2-SVP^[20]-Basissatz durchgeführt (Abbildung 2). Die Geometrie von **2** konnte durch die Rechnungen mit minimalen Abweichungen zu den experimentell gefundenen Werten bestätigt werden (Fe-C: exp. 2.084(3) Å, ber. 2.036 Å; C1-B1: exp. 1.512(4) Å, ber. 1.532 Å; C1-B2: exp. 1.456(4) Å, ber. 1.460 Å). Die berechneten Grenzorbitale von **2**, die im Zusammenhang mit dem Eisenalkylidenboranfragment stehen, sind in Abbildung 3 gezeigt. Das HOMO zeigt eine delokalisierte π -Bindung, die sich über die Alkylidenboran-B-C-Bindung und die B-CAAC^{Me}-Bindung erstreckt, während das HOMO-1 den Fe-C- σ -Bindungscharakter zeigt. Das HOMO-6 legt einen Fe-C- π -Bindungscharakter nahe,

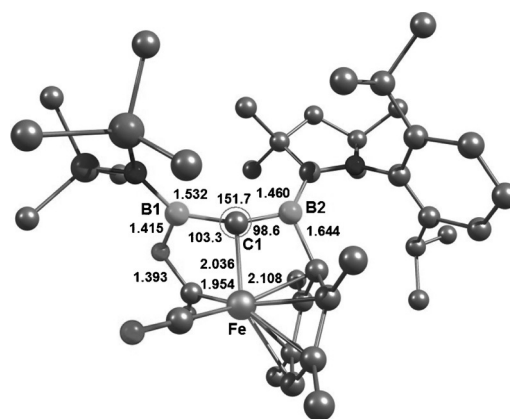


Abbildung 2. Optimierte Geometrie von **2** berechnet auf dem M05-2X/def2-SVP-Niveau.

der vermutlich auf die Fe-C- π -Rückbindungswechselwirkung zurückzuführen ist.

Die Grenzorbitale von **2** (Abbildung 3) implizieren die mögliche Reaktivität von FeCB₂ sowohl mit Nucleophilen als auch mit Elektrophilen. Aufgrund der Instabilität von **2** in

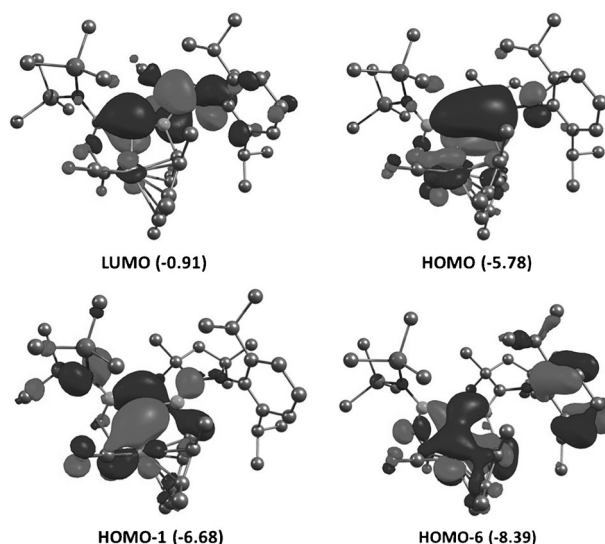


Abbildung 3. Für das FeCB₂-Strukturmotiv relevante Grenzorbitale in **2**, Energien [eV] berechnet auf dem M05-2X/def2-SV-Niveau.

Lösung bei Raumtemperatur wurden alle Reaktivitätsstudien zwischen -30°C und 0°C durchgeführt. Erste Ergebnisse zeigen, dass es nicht möglich ist, das LUMO mithilfe von gängigen Lewis-Basen (keine Reaktion mit PMe₃, IMe, IMes, IDipp oder MeNC) zu populieren oder eine selektive Reaktion mit Lewis-Säuren (Zersetzung mit GaCl₃ und CuCl) herbeizuführen. Auch bei Zugabe von Methyljodid zeigt der Komplex keine Reaktion. Weiterführende Studien belegten eine bemerkenswerte Stabilität von **2** gegen Luft und Wasser, solange die Temperatur 0°C nicht überschreitet, was vermutlich auf die kinetische Stabilisierung des reaktiven Fe-C≡B-Fragments durch die sterisch anspruchsvollen CAAC^{Me}-, BN(SiMe₃)₂- und Durylliganden zurückzuführen ist.

Um einen Einblick in den Reaktionsmechanismus dieser ungewöhnlichen Spaltung eines Carbonylliganden zu bekommen, wurden DFT-Rechnungen auf dem PCM-M05-2X/def2-SVP-Niveau durchgeführt. Das berechnete Reaktionsprofil beginnt mit der einfachen Adduktbildung von **1** mit CAAC^{Me} über das Boratom des Durylborylenliganden unter Bildung von **11** (Abbildung 4; Abbildung S2 zeigt die Geo-

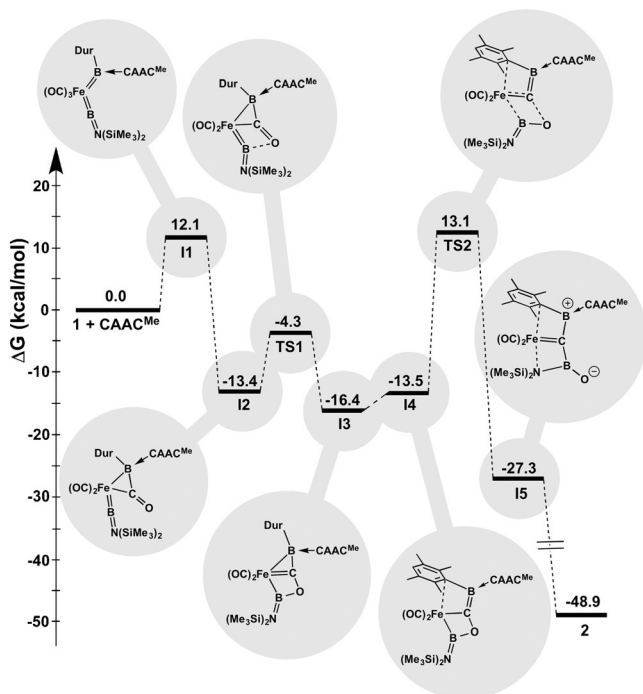


Abbildung 4. Berechnetes Gibbs-Energieprofil der Spaltung der CO-Bindung auf dem PCM-M05-2X/def2-SVP-Niveau.

metrien und wichtige Bindungslängen der Intermediate und Übergangszustände). Die berechnete freie Energie von **11** beträgt 12.1 kcal mol⁻¹, was bei Raumtemperatur durchaus erreichbar ist. Die Kupplung des basenstabilisierten Borylenliganden in **11** mit einem CO-Liganden führt zur Bildung von **12**, analog zu einigen kürzlich isolierten Verbindungen, die eine „side-on“-gebundene Boraketen- (O=C=BRL) oder Boraketeniminspezies (RN=C=BRL) enthalten.^[21] Ein Übergangszustand zwischen **11** und **12** konnte nicht lokalisiert werden. Eine systematische Untersuchung der Potentialfläche der Spaltung der B-C_{carbonyl}-Bindung in **12** zeigte einen stetigen Anstieg der Energie (Abbildung S3), was darauf hindeutet, dass der Carbonylverbrückungsschritt von **11** zu **12** ein barrierefreier Prozess ist. Das Intermediat **12** ist 25.5 kcal mol⁻¹ stabiler als **11** (Abbildung 4, S2). Die Reaktion verläuft von **12** zu **13** über eine Bindung des Boratoms zum Sauerstoffatom des Boraketen-CO über den frühen Übergangszustand **TS1**, der ähnlich dem Intermediat **12** ist (Abbildung 4, S2), mit einer Aktivierungsenergie von 9.1 kcal mol⁻¹. Die Bildung des viergliedrigen Metallacyclus **13** ist über eine Aufweitung der Fe-B-Bindung mit der Bildung von **14** verbunden. Die freie Energie von **14** ist lediglich 2.9 kcal mol⁻¹ höher als die von **13**. Die Reaktion verläuft weiterhin über eine Aktivierung der C-O- und der Fe-B(N)-Bindung

des viergliedrigen Rings in **14** über **TS2**, woraus **15** hervorgeht, das einen weiteren viergliedrigen Ring enthält. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses liegt bei 26.6 kcal mol⁻¹ bezogen auf **14**. Der Angriff des Sauerstoffatoms am verbliebenen CO-Liganden über eine Rotation um die B-C-Bindung bildet schließlich das Produkt **2**. Ein Übergangszustand zwischen **15** und **2** konnte nicht gefunden werden. Eine systematische Untersuchung der Potentialfläche der Spaltung der C-O-Bindung **2** zeigte, dass die Energie in diese Richtung stetig steigt (Abbildung S4), was bedeutet, dass der Angriff des Sauerstoffatoms am CO-Liganden ein barrierefreier Prozess ist.

Die Spaltung der C-O-Bindung von Kohlenmonoxid, die hier durch einen Bis(borylen)komplex beobachtet wurde, führt zu einer sehr ungewöhnlichen Umwandlung der Ligandensphäre um das Eisenatom. Der dabei entstehende Komplex trägt einen Liganden, der zwei Boratome enthält und über drei Punkte mit dem Metallzentrum über eine nahezu T-förmige Geometrie bezüglich des zentralen C-Atoms verbunden ist. Der berechnete Mechanismus schlägt die Beteiligung beider Lewis-azider Borylenliganden bei der Spaltung der C-O-Mehrfachbindung vor, wobei das Zentralmetall nur geringen Einfluss nimmt, was stark an die C-O-Bindungsspaltung erinnert, über welche von Stephan im Jahr 2013 berichtet wurde.^[4] Der Mechanismus legt auch einen partiellen Transfer eines CO-Liganden vom Metall zum Arylborylenliganden nahe, was auch im Einklang ist mit früheren Ergebnissen bezüglich der Kupplung von Borylenen und CO sowie der Freisetzung monovalenter Borspezies vom Metallkomplex, eingeschlossen unserer erst kürzlich berichteten Synthese von Boraketenen, Boraketenimininen und einem Borylencarbonyl.^[21]

Danksagung

Wir danken dem Europäischen Forschungsrat (ERC) für die finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Aktivierung kleiner Moleküle Borylenkomplexe Borylkomplexe Kohlenmonoxid Übergangsmetalle

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 5076–5080
Angew. Chem. **2016**, 128, 5160–5164

- [1] a) J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1113–1115; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1131–1133; b) M. Tobisu, N. Chatani, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, 44, 35–53; c) K. A. Manbeck, S. Kundu, A. P. Walsh, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics* **2012**, 31, 5018–5024; d) M. Holthausen, T. Mahdi, C. Schlepphorst, L. J. Hounjet, J. J. Weigand, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10038–10040; e) T. Mahdi, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 8511–8514; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 8631–8634.
- [2] a) E. Furimsky, *Appl. Catal.* **2000**, 199, 147–190; b) G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044–4098; c) J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongorius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3552–3599.
- [3] A. G. Sergeev, J. F. Hartwig, *Science* **2011**, 332, 439–443.
- [4] R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4974–4977.

- [5] D. L. Trimm, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1977**, *16*, 155–189.
- [6] C. K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 447–474.
- [7] a) E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 479–490; b) D. F. Shriver, M. J. Sailor, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 374–379; c) D. R. Neithamer, R. E. LaPointe, T. A. Wheeler, D. S. Richeson, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9056–9072; d) P. J. Bailey, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, C21–C23; e) M. H. Chisholm, C. E. Hammond, V. J. Johnston, W. E. Streib, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7056–7065; f) R. L. Miller, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10422–10423; g) R. L. Miller, R. Toreki, R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5570–5588; h) F. Calderazzo, U. Englert, A. Guarini, F. Marchetti, G. Pampaloni, A. Segre, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1188–1189; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1254–1256; i) L. Busetto, F. Marchetti, S. Zacchini, V. Zanotti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 285–289.
- [8] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 563.
- [9] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2701–2703.
- [10] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10657–10660; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10851–10854.
- [11] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, A. Damme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7839–7842; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7959–7962.
- [12] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; b) V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236–7239; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7402–7405; c) R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadiou, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2957–2960; d) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; e) O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015; f) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [13] T. Bazhenova, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. K. Shilova, M. Gruselle, G. Leny, E. Deschamps, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, 375–382.
- [14] C. Venturi, G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3712–3720.
- [15] a) M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542; b) C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6878–6881; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7002–7005; c) J. Möbius, G. Kehr, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 632–638.
- [16] 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.
- [17] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4551–4555.
- [18] G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. L. Thompson, E. D. Jemmis, S. De, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 2947–2960.
- [19] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
- [20] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [21] a) H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, C. W. Tate, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 729–733; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 757–761; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330.
- [22] CCDC-1421498 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 11. Januar 2016

Online veröffentlicht am 11. Januar 2016