

Grenzen erweitern: Spaltung und Funktionalisierung von N₂ jenseits von frühen Übergangsmetallen

Máté J. Bezdek und Paul J. Chirik*

Aktivierung kleiner Moleküle · Nitrilsynthese ·
Stickstoff-Fixierung · Pincer-Liganden · Rhenium

Die Verwendung von molekularem Stickstoff (N₂) als Baustein für die Herstellung stickstoffhaltiger organischer Moleküle ist ein wichtiges Ziel in der chemischen Synthese.^[1] Die starke N-N-Bindung (226 kcal mol⁻¹), der große HOMO-LUMO-Abstand (10.8 eV) sowie die fehlende Polarität machen das Stickstoffmolekül inert gegenüber den meisten Reagentien.^[2] Um diese Hürde zu überwinden, nutzen Chemiker normalerweise Verbindungen früher Übergangsmetalle, die Elektronen zur Schwächung oder zur Spaltung der N-N-Bindung liefern und damit die Reaktivität erhöhen. In einer aktuellen Zuschrift beschreiben Schneider et al.^[3] einen rheniumhaltigen Pincer-Komplex, der die Spaltung von N₂ begünstigt. Das resultierende Metallnitrid könnte zur Bereitstellung eines Stickstoffatoms für die stöchiometrische Synthese von Nitrilen genutzt werden. Diese Arbeit steht im Mittelpunkt des vorliegenden Highlights.

Warum ist molekularer Stickstoff ein interessanter Baustein zum Aufbau von Nitrilen? Die derzeitige industrielle Synthese von Nitrilen stützt sich auf eine katalytische Ammonoxidation von Propylen zu Acrylnitril als nützliches Monomer für die Herstellung von Polyacrylnitril-Kunststoffen. Acetonitril und Cyanwasserstoff sind Nebenprodukte dieses Prozesses.^[4] Während Acetonitril häufig als Lösungsmittel eingesetzt wird, führt eine Verknüpfung seiner Synthese mit der Produktion von Polymeren in letzter Zeit zu Lieferausfällen.^[5] Das andere Nebenprodukt, der toxische Cyanwasserstoff, wird direkt vor Ort zu NaCN als eine übliche CN⁻-Quelle bei der nukleophilen Cyanierung deprotoniert.^[4] Die direkte katalytische Nitrilsynthese aus N₂ könnte einige praktische und ökologische Vorteile bieten. Mit 78 % ist N₂ reichlich in der Atmosphäre vorhanden und ist ebenso leicht zugänglich wie sein ¹⁵N₂-Isotopolog; aus dieser Tatsache könnte sich ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von ¹⁵N-markierten Verbindungen ergeben.

Eine vielleicht stimulierendere intellektuelle und praktische Herausforderung ist die Verwendung von Distickstoff als Surrogat für Ammoniak. Eine ganzheitlichere Analyse der Nitrilsynthese mithilfe des derzeitig praktizierten Ammonoxidationsprozesses zeigt Parallelen zur modernen Luftfahrtindustrie auf. Anstatt einer „Direktverbindung“, bei der

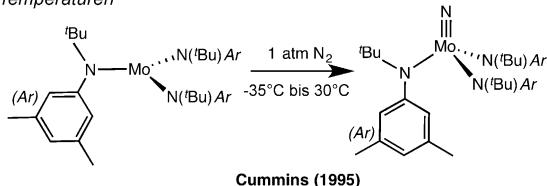
N₂ als Bestandteil einer Dreifachbindung verbleibt, wird N₂ unter Aufbringung sehr hoher Energiekosten mithilfe des Haber-Bosch-Verfahrens vollständig zu Ammoniak reduziert und nach diesem „Zwischenstopp“ mit einem Alken reoxidiert.^[6-8] Etwa 20 % des per Haber-Bosch-Verfahren synthetisierten Ammoniaks wird in stickstoffhaltige Moleküle wie Aminosäuren, Nitrile, Amide und Harnstoffe umgewandelt.^[9] Ein subtler, versteckter Kostenfaktor im Zusammenhang mit diesen Synthesemethoden ist die Kohlendioxidbelastung. Auch wenn die Ammoniaksynthese über das Haber-Bosch-Verfahren für etwa 50 % der weltweiten Nahrungsmittelproduktion verantwortlich ist, verursacht dieses Verfahren doch 3 % der globalen CO₂-Emissionen, hauptsächlich aus der Dampfreformierung des Methans zur Erzeugung von Wasserstoff, der für die Stickstoff-Fixierung erforderlich ist. Aufgrund zunehmender Bedenken hinsichtlich der globalen Klimaänderung^[10] muss besonderes Augenmerk auf die Entwicklung kohlenstoffneutraler chemischer Prozesse zur Stickstoff-Fixierung und Ammonoxidation gelegt werden, die wegen ihrer Reaktionsstöchiometrie nicht Kohlenstoff-abhängig sind.

Es gibt weiterhin nur wenige Beispiele für den direkten Einbau von N₂ in organische Moleküle, eine der weithin anerkannten Herausforderungen für die moderne Chemie der Aktivierung kleiner Moleküle.^[11-13] Unter den vielen möglichen Umwandlungen ist die Überführung von N₂ in organische Nitrile besonders reizvoll, da eine „Dreifachbindungs-metathese“ mit einer geeigneten Kohlenstoffquelle thermodynamisch realisierbar sein könnte.^[14] Eine ähnliche Überlegung kann auf die Synthese von Isocyanaten (RN=C=O) und Carbodiimiden (RN=C=NR') angewendet werden, bei der die Bildung von N=C-Doppelbindungen ebenso thermodynamische Vorteile haben kann.^[15,16] Weiterhin inspiriert die Vielseitigkeit dieser funktionellen Gruppen in der organischen Synthese neue und möglicherweise transformative Synthesewege.^[17]

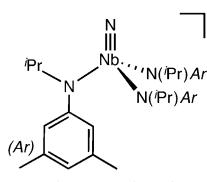
Der 1995 von Laplaza und Cummins veröffentlichte Bericht über die Spaltung von N₂ bei niedrigen Temperaturen mithilfe eines Komplexes mit dreifach-koordiniertem Mo-Zentrum zeigte auf, dass Komplexe durch rationales Ligandendesign maßgeschneidert werden können, um damit die Spaltung einer der stärksten kovalenten Bindungen zu fördern.^[18] Dieser Entdeckung folgten rasch etliche weitere Beispiele,^[19] darunter allerdings eher wenige für die Bildung terminaler Metallnitride. Repräsentative Beispiele mit Mo-

[*] M. J. Bezdek, Prof. P. J. Chirik
Department of Chemistry, Princeton University
Frick Laboratory 292, Princeton, 08544 (USA)
E-Mail: pchirik@princeton.edu

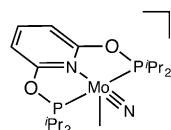
erstes homogenes Beispiel für eine N_2 -Spaltung bei niedrigen Temperaturen



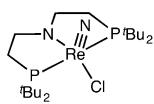
andere Beispiele N_2 -abgeleiteter terminaler Übergangsmetallnitride:



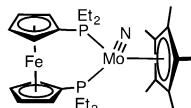
Cummins (2000)



Schrock (2012)



Schneider (2014)



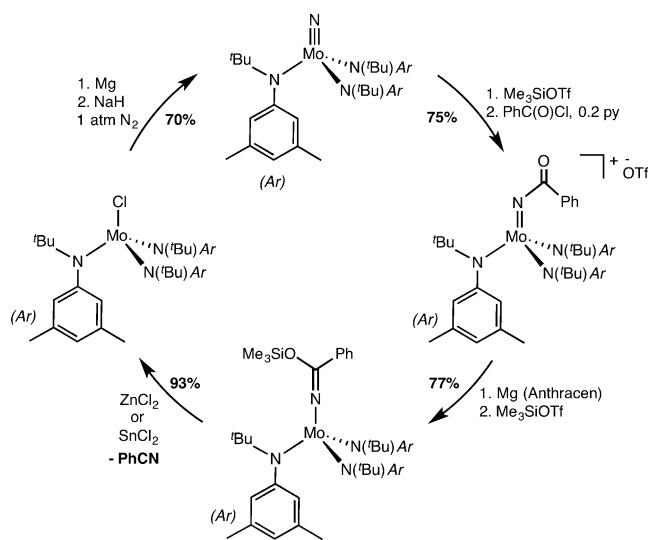
Nishibayashi (2014)

Abbildung 1. Terminale Übergangsmetallnitride ausgehend von N_2 .

lybdän,^[20,21] Niob^[22] und zuletzt Rhenium^[23] sind in Abbildung 1 dargestellt.

Die Spaltung der starken N-N-Bindung von N_2 galt lange als der anspruchsvollste Schritt bei der Synthese stickstoffhaltiger organischer Moleküle aus N_2 ; dies hat sich jedoch nicht bestätigt. Wie die bahnbrechende Entdeckung von Cummins gezeigt hat, spricht das exergonische Verhalten der Spaltung von N_2 unter Bildung eines monomeren Molybdännitrids dafür, dass die resultierende Mo-N-Bindung tatsächlich stärker und dadurch weniger reaktiv als die N_2 -Bindung ist. Diese mögliche Einschränkung wurde von Cummins et al. elegant überwunden:^[24] Sie nutzten die Polarität von $[N(Bu)Ar]_3MoN$, um Reaktionen mit elektrophilen Acylchloriden zu fördern, was letztlich zu einem Synthesezyklus für Benzonitril mit N_2 als Stickstoffquelle führte (Schema 1).

Ein alternativer Ansatz zur Spaltung und Funktionalisierung von Distickstoff, der in unserem Labor genutzt wurde, ist die „ligandeninduzierte N_2 -Spaltung“. Dieses Konzept wurde zum ersten Mal von Sobota and Janas^[25] beschrieben und beruht darauf, dass der ankommende Ligand sowohl als Quelle für Elektronen wie auch als Substrat für die Bildung einer N-C-Bindung dient. Hierbei geht der koordinierte Distickstoff eine Carbonylierungsreaktion ein, wobei sich Titanisocyanate bilden. Dieses Konzept wurde später von Fryzuk et al. aufgegriffen, um eine reichhaltige N_2 -Funktionalisierungsschemie mit Tantal zu entwickeln.^[26] Wir haben dieses Konzept auch auf stark aktivierte Side-on- N_2 -Komplexe von Zirconocenen und Hafnocenen angewendet.^[27] So resultiert eine Carbonylierung eines *ansa*-Hafnocen-Distickstoff-Derivats in einer N_2 -Spaltung unter gleichzeitiger Bildung von N-C- und C-C-Bindungen und Entstehung eines seltenen, verbrückenden Oxamididliganden (Schema 2 a).^[28] Der $[N_2C_2O_2]^{4-}$ -Kern wird dabei aus N_2 und CO – den beiden zweiatomigen Verbindungen mit den stärksten bekannten

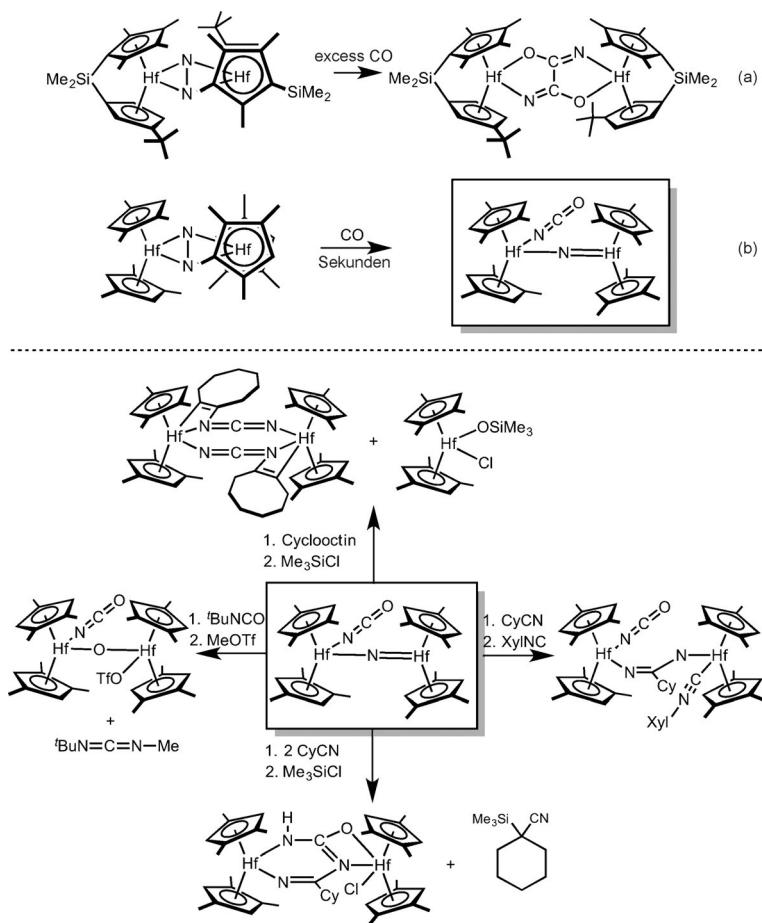


Schema 1. Cummins' Einbau von atmosphärischem N_2 in organische Nitrile. py = Pyridin, Tf = Trifluormethansulfonyl.

Bindungen – aufgebaut. Unter Verwendung eines sterisch weniger geschützten Ligandengerüsts, um eine konkurrierende Cyclometallierung des Cyclopentadienyl-Substituenten zu vermeiden, wurden die Synthese und Reaktivität eines seltenen Hafniumnitrids erforscht (Schema 2b). Diese Verbindung ermöglicht vielfältige N-C-Kupplungen und eröffnet den Zugang zu Cyanamid-, Carbodiimidyl-, Amidinato-, Ureato-, Isocyanat- und Carbodiimid-Liganden, bei denen das N-Atom in allen Fällen aus N_2 stammt (Schema 2, unten).^[29]

Ebenso wie ähnliche Studien der Gruppen von Sita^[15] und Nishibayashi^[21] demonstrierten diese Mo- und Hf-Beispiele die Dichotomie im Zusammenhang mit azophilen frühen Übergangsmetallen. Während die Redoxpotentiale der reduzierten Komplexe der frühen Übergangsmetalle die N_2 -Spaltung antreiben, stärken die vorhandenen leeren t_{2g} -Orbitale im oxidierten Produkt die resultierenden M-NR_x-Bindungen und bedingen signifikante kinetische und thermodynamische Barrieren für die Freisetzung des funktionalisierten, stickstoffhaltigen Liganden aus der Koordinationssphäre des Metallatoms. Die reichhaltige Chemie des Molybdäns mit den verschiedenen für die Stickstoff-Fixierung^[30] relevanten Ligandentypen illustriert dieses Konzept. Beispiele mit N₂-, Diazenido- (-NNR), Hydrazido- (=NNR₂), Nitrido- (≡N), Imido- (=NR) und Amido-Liganden (-NR₂) sind bekannt; sie sind das Ergebnis einer geeigneten Energiedisposition und der Symmetrie der Metall-d-Orbitale.^[31]

Eine Strategie zur Bewältigung dieser Herausforderung ist, späte Übergangsmetalle auf der rechten Seite des Periodensystems für die Spaltung und Funktionalisierung von N_2 zu verwenden.^[32] Dabei muss die „Nitrido-Hürde“ überwunden werden. Hierbei handelt es sich um ein Konzept analog zu Harry Grays „Oxo-Hürde“ („oxo wall“),^[33] bei der die größere Zahl an d-Elektronen in niedrigem Oxidationszustand befindlicher, später Übergangsmetalle M-N- π^* -Orbitale besetzt und die Bildung von Mehrfachbindungen zwischen Metall und Ligand erschwert (Abbildung 2).^[34] Dies



Schema 2. a, b) CO-induzierte N_2 -Spaltung in aktivierten Distickstoff-Hafnocen-Komplexen mit nachfolgenden N-C- und C-C-Kupplungen eines basisfreien Hafniumnitrids. Cy = Cyclohexyl, Xyl = Xylol.

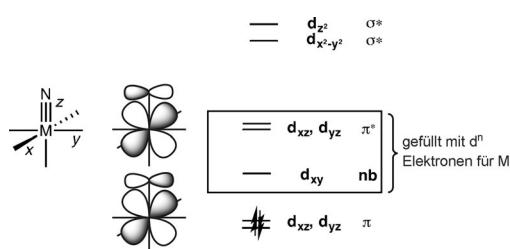
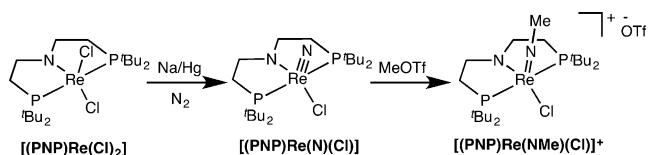


Abbildung 2. Qualitatives Diagramm der d-Orbital-Aufspaltung für Übergangsmetallnitride mit oktaedrischer Koordination.

macht die Synthese terminaler Übergangsmetallnitride mithilfe später Übergangsmetalle äußerst anspruchsvoll. Dennoch gibt es einige wenige Berichte über derartige Verbindungen für Eisen,^[35] Ruthenium,^[36] Iridium^[37] sowie Rhodium,^[38] allerdings nicht ausgehend von N_2 . Insbesondere die Gruppen um Holland^[32a] und Vogler^[32b] präsentierte einzigartige Beispiele für die Spaltung von Distickstoff mithilfe später Übergangsmetalle unter Verwendung von Eisen- bzw. Rutheniumkomplexen.

Angesichts des großen Interesses an der N_2 -Chemie mit frühen Übergangsmetallen ist die von Schneider et al. entdeckte, reichhaltige Rhenium-Distickstoff-Chemie be mer-

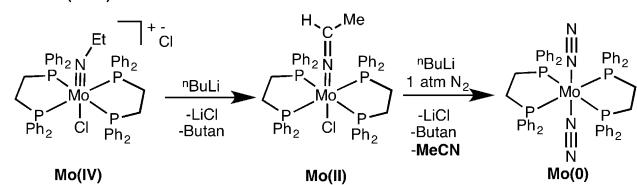
kenswert. Die Umsetzung der Vorstufe $[(\text{PNP})\text{ReCl}_2]$ ($\text{PNP} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2$) mit starken Reduktionsmitteln wie $\text{Na}(\text{Hg})$ oder $(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}$ resultiert in einer Spaltung des Distickstoffs sowie in der Bildung eines terminalen Rheniumnitrids (Schema 3).^[23] Die Re-N-Bindung wurde anschließend mit Methyltriflat weiter modifiziert, woraus sich das formale *N*-Methylimidorhenium(V)-Produkt $[(\text{PNP})\text{Re}(\text{NMe})(\text{Cl})]\text{OTf}$ ergab.



Schema 3. Synthese und Reaktivität eines N_2 -abgeleiteten Rheniumnitrids.

Diese ersten, vielversprechenden Ergebnisse bildeten die Grundlage für den jüngsten Bericht,^[3] in dem die Reaktivität des analogen *N*-Ethylimidorheniumkomplexes $[(\text{PNP})\text{Re}(\text{NEt})(\text{Cl})]^+$ im Kontext der Nitrilsynthese erforscht wurde. Analog zur Molybdänchemie von Tuczek et al., bei der Imidoliganden über Aldimido-Intermediate in Nitrile umge-

Tuczek (2006):

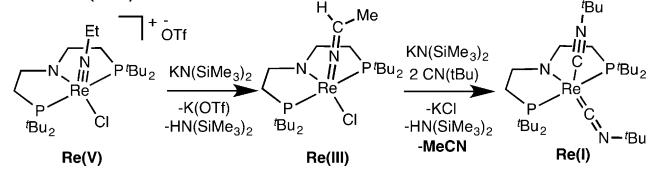


Mo(IV)

Mo(II)

Mo(0)

Schneider (2016):



Re(V)

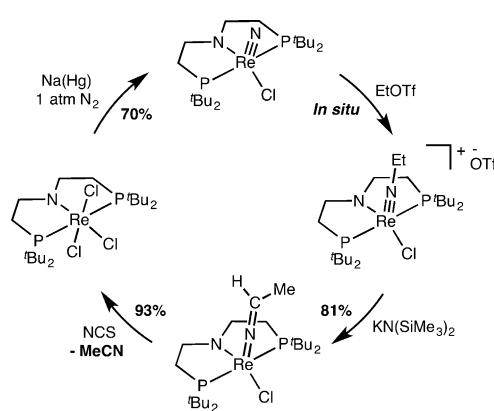
Re(III)

Re(I)

Schema 4. Freisetzung von Acetonitril aus Molybdän- (oben) und Rheniumimiden (unten) durch die Strategie einer doppelten Deprotonierung.

wandelt werden (Schema 4), wendeten Schneider et al. die Strategie einer doppelten Deprotonierung an, um Acetonitril aus der Koordinationssphäre des Rheniumatoms bei gleichzeitiger Stabilisierung der resultierenden Re^{I} -Spezies mithilfe eines stark π -akzeptierenden Isocyanatliganden herauszulösen. Bei beiden Beispielen unterliegt das Metallzentrum einer formalen Vier-Elektronen-Reduktion von Mo^{IV} zu Mo^{0} sowie von Re^{V} zu Re^{I} . Beim letzten Beispiel ist der anionische, elektronendonierende Amido-Pincer-Ligand vermutlich unerlässlich für die Erzeugung einer ähnlichen elektro-nischen Umgebung wie beim Molybdänbeispiel.

Nach dem Aufzeigen der entscheidenden Vier-Elektronen-Reduktion von $[(\text{PNP})\text{Re}(\text{NEt})(\text{Cl})]^+$, die zur Freisetzung eines Äquivalents Acetonitril führt, wurden die Bedingungen für die Freisetzung von Acetonitril in einem Synthesezyklus erforscht. Schema 5 zeigt eine Regeneration von $(\text{PNP})\text{ReCl}_3$ unter oxidativen Reaktionsbedingungen, die eine Umsetzung des Rhenium-Aldimid-Komplexes $[(\text{PNP})\text{Re}(\text{NCHCH}_3)(\text{Cl})]$ mit zwei Äquivalenten NCS umfassen. Das Versetzen mit einem geeigneten Reduktionsmittel führt zu N_2 -Spaltung sowie zur Bildung des Rheniumnitrids $[(\text{PNP})\text{Re}(\text{N})(\text{Cl})]$, das dafür bekannt ist, sich an der Bildung einer elektrophilen N-C-Bindung mit nachfolgender Depro-



Schema 5. Synthesezyklus für den Einbau von atmosphärischem Di-stickstoff in Acetonitril mithilfe eines PNP-Rhenium-Komplexes. NCS = N-Chlorsuccinimid.

tonierung zu beteiligen. Somit wurde ein Synthesezyklus geschlossen, bei dem N_2 als Stickstoffquelle für Acetonitril eingesetzt wurde.

Die Verwendung eines starken Reduktionsmittels zusammen mit Elektrophilen ist eine Herausforderung für die Katalyse; der Beitrag von Schneider et al. ist dennoch ein Meilenstein auf dem Gebiet der N_2 -Funktionalisierung, denn die N_2 -Spaltung mit nachfolgender Funktionalisierung ist nun nicht mehr ein exklusives Privileg der frühen Übergangsmetalle. Eine Erweiterung dieser Art von Reaktivität auf Übergangsmetalle mit geringerer Azophilie wird zu grundlegenden Konzepten führen, die wahrscheinlich über die N_2 -Funktionalisierung hinausgehen werden, und neue Möglichkeiten in der metallorganischen Chemie, in der Katalyse und bei der Aktivierung kleiner Moleküle eröffnen.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7892–7896

Angew. Chem. **2016**, *128*, 8022–8026

- [1] P. Smaglik, *Nature* **2000**, *406*, 807.
- [2] H.-P. Jia, E. A. Quadrelli, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 547.
- [3] I. Klopsch, M. Kinauer, M. Finger, C. Würtele, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4786; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4864.
- [4] „Acrylonitrile“: J. F. Brazdil, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [5] A. Tullo, *Chem. Eng. News* **2008**, *86*, 27.
- [6] „Ammonia“: M. Appl, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, zit. Lit.
- [7] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2004; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2050.
- [8] P. Häussinger, R. Lohmüller, A. M. Watson, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. 18, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 249.
- [9] a) Nitrogen (fixed)—Ammonia; U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, **2016**; b) Tracking Industrial Energy Efficiency and CO_2 Emissions, International Energy Agency (IEA), Paris, **2007**, S. 82.
- [10] a) R. F. Service, *Science* **2014**, *345*, 610; b) S. Licht, B. Cui, B. Wang, F.-F. Li, J. Lau, S. Liu, *Science* **2014**, *345*, 637.
- [11] M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*–186, 99.
- [12] M. Kawaguchi, S. Harnaoka, M. Mori, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6907.
- [13] M. Mori, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4210.
- [14] J. G. Andino, S. Mazumder, K. Pal, K. G. Caulton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4726; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4824.
- [15] A. J. Keane, W. S. Farrell, B. L. Yonke, P. Y. Zavalij, L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10220; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10358, zit. Lit.
- [16] S. P. Semproni, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11373, zit. Lit.
- [17] R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations*, Wiley-VCH, Weinheim, **1989**.
- [18] a) C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861; b) C. E. Laplaza, M. J. Johnson, J. C. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. C. Cummins, G. N. George, I. J. Pickering, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8623.
- [19] Beispiele: a) E. Solari, C. Da Silva, B. Iacono, J. Hes-schenbrouck, C. Rizzoli, R. Scopelliti, C. Floriani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3907; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4025; b) A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 437–438; c) H. Kawaguchi, T. Matsuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2792; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2916; d) G. K. B. Clentsmith, V. M. E.

- Bates, P. B. Hitchcock, F. G. N. Cloke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10444.
- [20] T. J. Hebdon, R. R. Schrock, M. K. Takase, P. Müller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1851.
- [21] T. Miyazaki, H. Tanaka, Y. Tanabe, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11488; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11672.
- [22] D. J. Mindiola, K. Meyer, J.-P. F. Cherry, T. A. Baker, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, *19*, 1622.
- [23] I. Klopsch, M. Finger, C. Würtele, B. Milde, D. B. Werz, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6881.
- [24] J. J. Curley, E. L. Sceats, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14036.
- [25] P. Sobotka, Z. Janas, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 171.
- [26] a) B. A. MacKay, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2005**, *24*, 3836; b) M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3234; c) M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, S. A. Johnson, B. O. Patrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3709; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3861; d) B. A. MacKay, S. A. Johnson, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 315.
- [27] P. J. Chirik, *Dalton Trans.* **2007**, 16.
- [28] D. J. Knobloch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 30.
- [29] Siehe Lit. [16].
- [30] Zur Bedeutung des Molybdäns bei der Distickstoffreduktion: Y. Nishibayashi, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9234, zit. Lit.
- [31] J. Chatt, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *239*, 65.
- [32] Beispiele für N_2 -abgeleitete Nitride der späten Übergangsmetalle: a) M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, *334*, 780; b) H. Kunkely, A. Vogler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1591; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1636.
- [33] J. R. Winkler, H. B. Gray, *Struct. Bonding* **2011**, *142*, 17.
- [34] J. F. Harrison, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 679.
- [35] a) J. F. Berry, E. Bill, E. Bothe, S. D. George, B. Mienert, F. Neese, K. Wieghardt, *Science* **2006**, *312*, 1937; b) C. Vogel, F. W. Heinemann, J. Sutter, C. Anthon, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2681; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2721; c) J. J. Scepaniak, M. D. Fulton, R. P. Bontchev, E. N. Duesler, M. L. Kirk, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10515; d) T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6252.
- [36] A. Walstrom, M. Pink, X. Yang, J. Tomaszewski, M. H. Baik, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5330.
- [37] J. Schöffel, A. Y. Rogachev, S. DeBeer George, P. Burger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4734; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4828.
- [38] J. Schlöffel, N. Šušnjar, S. Nückel, D. Sieh, P. Burger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4911.

Eingegangen am 30. März 2016

Online veröffentlicht am 1. Juni 2016