

Bor-Liganden

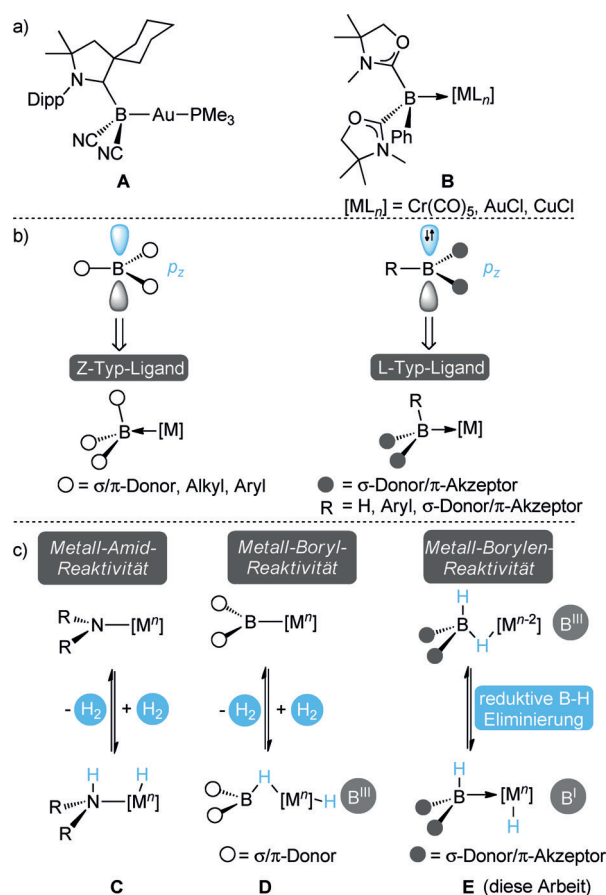
Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201605838
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201605838Phosphan-stabilisierte Borylene und Boryl-Anionen als Liganden?
Redoxaktivität in Bor-basierten Pinzetten-Komplexen

Lisa Vondung, Nicolas Frank, Maximilian Fritz, Lukas Alig und Robert Langer*

Abstract: Stabilisierte Borylene (L_2BH) mit schwach π -akzeptierenden Substituenten L , wie Phosphanen, galten bisher als instabil. Hier beschreiben wir eine Serie von Komplexen, die formal ein Phosphan-stabilisiertes Borylen oder Boryl-Anion als Liganden enthalten. Im Unterschied zu gängigen dreibindigen Bor-Verbindungen agieren die hier beschriebenen Liganden als elektronendonierende Liganden. Die erhaltenen Eisen-Hydrid-Komplexe weisen eine ungewöhnliche Reaktivität auf und reagieren reversibel unter reduktiver B-H-Eliminierung, die formal mit einer Oxidation der Bor(I)-Donorgruppe einhergeht.

Dreibindige Bor-Verbindungen sind typischerweise Elektronenmangelverbindungen, die aufgrund des unbesetzten p_z -Orbitals als Elektrophil reagieren. Entsprechend reagieren diese Verbindungen bevorzugt als Lewis-Säure oder als elektronenakzeptierende Liganden (Z-Typ) in Übergangsmetallkomplexen.^[1] Bor-basierte Liganden vom Z-Typ enthalten üblicherweise σ - und π -donorierende oder rein σ -donorierende Substituenten. In den letzten Jahren wurde verstärkt versucht, nukleophile Bor-Verbindungen zu synthetisieren,^[2] die von Borolen^[3] über Boryl-Anionen^[4] und Diazadiborinen^[5] zu Borylenen^[6] und Metalloborylenen reichen.^[7] Die π -Akzeptorfähigkeit der dabei zum Einsatz kommenden Substituenten, wie N-heterocyclische Carbene (NHC), cyclische Alkyl-Amino-Carbene (CAAC) oder Cyanide, scheint für die Stabilisierung eines besetzten p_z -Orbitals des dreibindigen Bor-Atoms entscheidend zu sein.^[4n,6b-e,8]

Diese nukleophilen Bor-Verbindungen sind damit formal isoelektronisch zu Aminen und können prinzipiell als Elektronen-donierende (L-Typ) Liganden in Metallkomplexen agieren.^[4n,9] Bertrand und Mitarbeiter berichteten beispielsweise über ein CAAC-stabilisiertes Dicyanoboryl-Anion, das bereitwillig den Au^I -Komplex **A** mit $[(Me_3P)AuCl]$ bildet (Schema 1a).^[4n] Kinjo und Mitarbeiter verwendeten ein Oxazol-2-yliden-stabilisiertes Phenylborylen als Ligand in verschiedenen Übergangsmetallkomplexen (**B**) und konnten damit die nukleophile Natur dieser dreibindigen Borverbindungen zeigen.^[9]



Schema 1. a) Beispiele für nukleophile Bor-Verbindungen als Liganden. b) Einfluss der Substituenteneigenschaften auf die Stabilisierung von dreibindigen Bor-Verbindungen und der Zusammenhang mit dem beobachteten Ligandentyp; c) Reaktivität von Metall-Amid- und Boryl-Komplexen im Vergleich zu stabilisierten Borylen- und Boryl-Anionen-Komplexen.

In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass quantenchemische Untersuchungen die Stabilität von Liganden-stabilisierten Borylenen (L_2HB) für σ -Donor/ π -Akzeptor-Substituenten wie Carbene vorhersagen, und dass diese Verbindungen als elektronendonierende Liganden dienen können.^[10] Die Reaktivität solcher ligandenstabilisierten Borylene in Übergangsmetallkomplexen hingegen ist bisher kaum untersucht worden. Im Vergleich dazu ist eine Vielzahl an dreibindigen Bor-Verbindungen bekannt, deren Wechselwirkung in Komplexen am besten durch eine dative Bindung von einem elektronenreichen Metallfragment zu einem Lewis-aziden Bor-Zentrum beschrieben wird (Schema 1b).^[11]

[*] L. Vondung, N. Frank, M. Fritz, L. Alig, Dr. R. Langer
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: robert.langer@chemie.uni-marburg.de

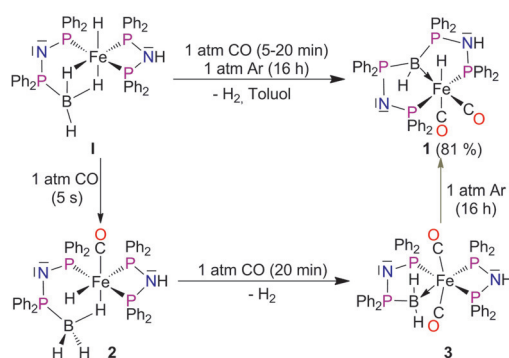
Dr. R. Langer
Lehn Institute of Functional Material (LIFM), Sun Yat-Sen University
Guangzhou (SYSU)
Xingang Road West, Guangzhou 510275 (PR China)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605838> zu finden.

Obwohl bisherige Berichte zeigten, dass mit abnehmender π -Akzeptor-Fähigkeit der Substituenten eine signifikante Destabilisierung der Borylene (L_2BR^+) zu erwarten ist, waren wir in der Lage, Eisen-Komplexe zu synthetisieren, die ein Phosphan-stabilisiertes :BH -Fragment enthalten, das als elektronendonierender (L-Typ) Ligand agiert.

Die zentrale Bor-basierte Donorgruppe in diesen Komplexen kann als Phosphan-stabilisiertes Boryl-Anion ($LHXB^-$ oder HX_2B^{2-} , X = anionisches Phosphan wie $\{Ph_2P-N-PPh_2\}^-$) oder als Phosphan-stabilisiertes Borylen (L_2HB^+) aufgefasst werden. Auch wenn diese Liganden formal isoelektronisch zu Aminen sind, beobachten wir eine grundlegend verschiedene Reaktivität in den hier berichteten Komplexen (Schema 1 c). In vielen Metall-Hydrid-Komplexen mit einem sekundären Amin als Ligand wird die reversible Protonierung des Hydrids beobachtet, die zur Bildung eines Amid-Komplexes und zur Eliminierung von Wasserstoff führen kann (C).^[12] Neben Amid-Komplexen sind auch π -Donor-stabilisierte Boryl-Komplexe in der Lage, Diwasserstoff heterolytisch zu spalten (D).^[13] Die in dieser Studie beschriebenen Komplexe weisen zu einem gewissen Ausmaß eine strukturelle Ähnlichkeit mit diesen Boryl-Komplexen auf, sie reagieren jedoch unter reduktiver B-H-Eliminierung (E). Hier zeigen wir zum ersten Mal, dass die relative Stabilität der an diesem Redoxgleichgewicht beteiligten Intermediate stark durch die (De)Protonierung des Liganden beeinflusst werden kann.

Ausgehend von dem bereits bekannten Phosphino-Boran-Komplex **1**^[15] wollten wir die Reaktivität der koordinierten Boran-Gruppe durch Änderung der Haptizität modifizieren, indem wir diesen mit einem zusätzlichen Liganden wie Kohlenmonoxid umsetzten (Schema 2). Dabei konnten wir eine



Schema 2. Synthese von **1** und dessen Bildung über die Intermediate **2** und **3**.^[14]

bisher unbekannte Liganden-Umlagerung beobachten, die zur Bildung des Pinzetten-Komplexes **1** führt. Die Reaktionssequenz verläuft über die beiden detektierbaren Intermediate **2** und **3** (Schema 2). Im ersten Schritt kommt es tatsächlich zu einer Änderung der Haptizität des Phosphino-Borans. Der gebildete η^1 -koordinierte Hydrido-Phosphino-Boran-Komplex **2** reagiert jedoch bereitwillig mit einem zweiten Äquivalent Kohlenmonoxid unter Wasserstoff-Eliminierung und Bildung des Phosphan-stabilisierten Boryl-Komplexes **3**. Da Phosphino-Borane deprotonierbar

sind,^[11b,c,e] scheint die Protonierung des Eisen-Hydrids in **2** durch das η^1 -koordinierte Phosphino-Boran im vorliegenden Fall ein möglicher Reaktionsweg zur Wasserstoff-Eliminierung zu sein. Komplex **3** ist in Lösung nur bedingt stabil und isomerisiert langsam zu Komplex **1**. Nichtsdestotrotz ist es möglich, eine Mischung von Einkristallen von **1** und **3** durch Übersichten einer Toluol-Lösung von **3** mit *n*-Hexan bei tiefen Temperaturen zu erhalten.^[16] Während bereits eine Vielzahl Phosphan-stabilsierter Boryl-Komplexe des Typs $R_3P-BH_2-[M]$ (wie **3**) beschrieben wurde, sind Komplexe wie **1** vom Typ $\{R_3P\}_2B(H)-[M]$ bisher unbekannt. Komplex **3** weist typische Charakteristika eines Komplexes mit dativer Bindung zwischen zentralem Metallatom und einem Z-Typ-Boran-Ligand auf.^[11b-k,17] Der *trans*-Dicarbonyl-Komplex **3** ist von der idealisierten oktaedrischen Geometrie stark zu einer trigonal-bipyramidalen Struktur verzerrt, wobei die Boryl-Gruppe eine Kante überbrückt ($\angle_{C-Fe-C} = 150.3^\circ$). In Folge dessen ist der Fe-B-Abstand in **3** vergleichsweise groß (2.253 Å). Die Beschreibung als dative Fe(–)-B(+)-Bindung wird zudem durch die Form des entsprechenden Molekülorbitals gestützt.^[16]

Mit zwei π -akzeptierenden Phosphan-Substituenten in Komplex **1** ändert sich die Situation jedoch: Die breite Resonanz bei –16.7 ppm im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von Komplex **1** ist im Einklang mit Verschiebungen anderer Übergangsmetallkomplexe mit elektronendonierenden (L-Typ) Bor-basierten Liganden ($\delta_B = -15.1 \dots -26.2$ ppm). Gleichzeitig ist die beobachtete Resonanz hochfeldverschoben im Vergleich zu Komplex **3** ($\delta_B = -5.8$ ppm) und anderen Boran-Komplexen vom Z-Typ.^[11f-h,17]

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** ergab eine *trans*-Anordnung des Eisen-Hydrids und des Bor-gebundenen Wasserstoff-Atoms (Abbildung 1 a). Interessanterweise ist die Fe-C-Bindung *trans*-ständig zum Hydrido-Liganden (1.771 Å), der einen starken *trans*-Einfluss aufweist, sehr ähnlich zu der Fe-C-Bindungslänge in *trans*-Stellung zu der Bor-basierten Donorgruppe (1.773 Å). Ein weiteres Indiz für die veränderte Bindungssituation ist die Fe-B-Bindung, die in Komplex **1** deutlich kürzer ist (2.197–2.210 Å) als in Komplex **3** (2.253 Å). Weiterhin deutet die starke Pyramidalisierung der Koordinationsumgebung des Bor-Atoms in **1** auf eine vergleichsweise starke Fe-B-Bindung hin ($\angle_{\Sigma P/H-B-P} = 322.1^\circ$).

Um weitergehende Erkenntnisse über die Bindungssituation in Komplex **1** zu erhalten, wurden quantenchemische Untersuchungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Die Form des HOMO–1 in Komplex **1** legt das Vorliegen einer regulären σ -Bindung zwischen Eisen und Bor nahe (Abbildung 1 b). Der Wiberg-Bindungsindex (WBI) von 0.58 für die Fe-B-Bindung in **1** ist vergleichbar zu dem für die Au-B-Bindung in Oxazol-2-yliden-stabilisierten Phenyl-Borylen-Komplexen.^[9a] Eine Natürliche Populationsanalyse ergab eine negative Ladung von –0.56 am Bor-Atom, was in Einklang mit einem Ladungsübertrag von 0.53e im Vergleich zum freien Liganden ist. Eine QTAIM-Analyse („quantum theory of atoms in molecules“) ergab sehr ähnliche Laplace-Verteilungen der Elektronendichte für die Fe-B- und die Fe-P-Bindungen (Abbildung 1 c),^[18] was deutlich den elektronendonierenden Charakter des Bor-basierten Liganden belegt. Die geringere Energiedichte *H* für die Fe-B-Bindung ist dabei

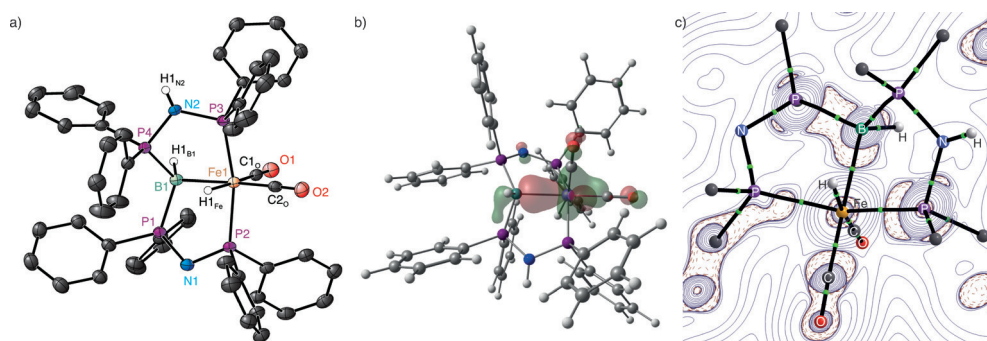
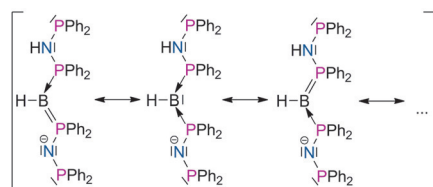


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von **1** im Festkörper (Thermische Auslenkungsparameter sind bei einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt, Kohlenstoff-gebundene Wasserstoff-Atome sind nicht abgebildet, die gezeigten Wasserstoff-Atome wurden in der Fourier-Differenzkarte gefunden). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-B1 2.200(2), Fe1-P2 2.214(1), Fe1-P3 2.182(1), Fe1-Cl_o 1.772(2), Fe1-C2_o 1.769(2), P1-B1 1.941(2), P4-B1 1.914(2); P3-Fe1-P2 164.74(2), C2_o-Fe1-B1 169.37(8), Cl_o-Fe1-B1 88.58(9), C2_o-Fe1-Cl_o 102.02(9), P3-Fe1-B1 84.63(6), B1-Fe1-P2 86.71(6). b) HOMO-1 von Komplex **1** (B97D/def2-TZVPP, Konturwert der Isofläche ± 0.05). c) Molekularer Graph von **1** aus der QTAIM-Analyse mit topologischer Karte der Laplace-Verteilung in der B-Fe-P-Ebene. Bindungskritische Punkte sind als grüne Punkte dargestellt; Phenylgruppen sind nicht gezeigt; positive Werte der Laplace-Verteilung (Ladungsabnahme) sind durch durchgezogene blaue Linien dargestellt und negative Werte (Ladungsanhäufung) durch gestrichelte rote Linien.

in Einklang mit einer schwächeren Fe-B-Bindung im Vergleich zu den Fe-P-Bindungen.

Gemäß der Röntgenstrukturanalyse und DFT-Rechnungen ist die P-N-P-Bindungssituation für den protonierten und den deprotonierten Arm sehr ähnlich. Darüber hinaus weisen Form und Lage entsprechender Molekülorbitale auf eine Lokalisierung der negativen Ladung am deprotonierten Stickstoff-Atom hin. Entsprechend verbleiben alle Donorgruppen des dreizähligen Liganden formal neutral und können am besten durch die in Schema 3 abgebildeten Resonanzstrukturen beschrieben werden.^[19]

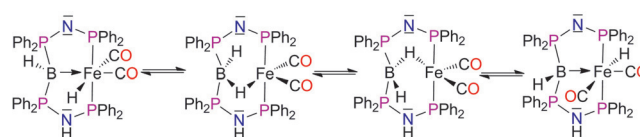


Schema 3. Mögliche Resonanzstrukturen des Liganden in Komplex **1**.

Der neue Ligand in Komplex **1** veranlasste uns, dessen Eigenschaften in Lösung und Reaktivität genauer zu untersuchen. Im ¹H-NOESY-NMR-Spektrum beobachtet man Austauschkorrelationen zwischen der Fe-H- und der B-H-Resonanz, sowie zwischen Resonanzen verschiedener *ortho*-Phenyl-Protonen. Die Resonanz des Stickstoff-gebundenen Wasserstoff-Atoms hingegen zeigt keinerlei Austausch und weist auch keine signifikante Linienverbreiterung auf. Anhand von quantitativen ¹H-EXSY-NMR-Spektren und Linienformanalysen bei verschiedenen Temperaturen, sowie basierend auf der Kinetik des Austauschs mit D₂ kann ein σ -gebundener Diwasserstoff-Komplex als Zwischenstufe in der beobachteten Austauschreaktion ausgeschlossen werden. Dieser Befund deutet auf einen Redoxprozess in Form einer reversiblen reduktiven B-H-Eliminierung als möglichen

Austauschpfad hin (siehe Schema 4 und die Hintergrundinformationen).

Quantenchemische Untersuchungen zeigen deutlich, dass für den Methylsubstituierten Komplex **1a** dieser Austauschmechanismus über eine reduktive B-H-Eliminierung einen relevanten Reaktionspfad mit niedrigen Energiebarrieren darstellt (Abbildung 2). Für die Identifizierung der verschiedenen Intermediate wurde der Austausch zwischen **1a** und **1d** betrachtet, wobei **1d** die geometrieoptimierte Struktur nach dem Vertauschen der Fe-H- und



Schema 4. Austauschpfad von Komplex **1**.

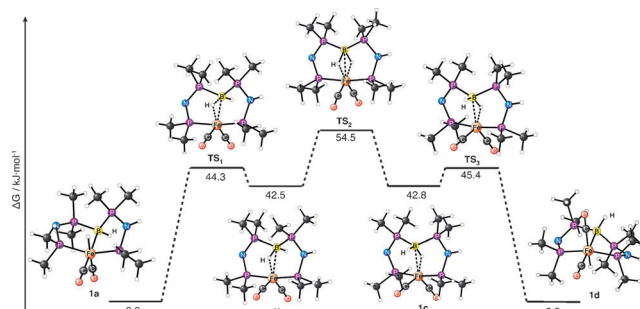
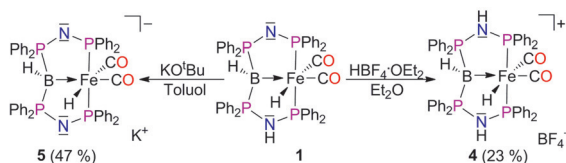


Abbildung 2. DFT-berechneter Pfad mit niedrigster Energie für den Fe-H/B-H-Austausch in Komplex **1a** (B97D/def2-TZVPP).

Fe-CO-Positionen repräsentiert. Ausgehend von **1a** kommt es in der Tat zunächst zu einer reduktiven B-H-Eliminierung, die zu dem σ -gebundenen Eisen(0)-Komplex **1b** führt, der 42.5 kJ mol⁻¹ energiereicher ist als **1a**. Beide Minimumstrukturen **1a** und **1b** sind über den Übergangszustand **TS₁** verbunden, der eine Barriere von 44.3 kJ mol⁻¹ aufweist. Der nächste Schritt beinhaltet den Wechsel der σ -koordinierten B-H-Bindung über den Übergangszustand **TS₂**. Die daraus entstehende Spezies **1c** kann unter oxidativer B-H-Addition über den Übergangszustand **TS₃** zum isomeren Komplex **1d** reagieren. Insgesamt sind die berechneten Barrieren in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten, und sie bestätigen die Annahme einer reduktiven B-H-Eliminierung als Austauschpfad. Aufgrund des elektronendonierenden Charakters des Bor-basierten Liganden sollte

Komplex **1/1a** formal als Eisen(II)-Komplex beschrieben werden, in dem ein stabilisiertes Boryl-Anion mit der formalen Oxidationsstufe +I als Ligand koordiniert. Folglich führt die diskutierte reduktive B-H-Eliminierung zum Eisen(0)-Komplex **1b** mit einem σ -koordinierten Diphosphino-Boran-Liganden in der formalen Oxidationsstufe +III. Die Bildung einer Bor(III)-Spezies aus einem redoxaktiven Metall-Hydrid-Komplex und einem Oxazol-2-yliden-stabilisierten Borylen-Liganden wurde bereits postuliert.^[9a] Der in Komplex **1** beobachtete Austausch ist zudem ein seltenes Beispiel für einen Eisen-Komplex, der bereitwillig Zwei-Elektronen-Redoxschritte eingeht.^[20] Weiterhin wird die oxidative Addition von B-H-Bindungen als wichtiger Elementarschritt bei Dehydrokupplungen von Amminboranen und bei Borylierungen angesehen.^[11i,21] Oxidative B-H-Additionen von vierbindigen Boratomen sind vergleichsweise selten,^[11i,21b] während die reversible oxidative B-H-Addition bisher beispiellos ist und möglicherweise zur reversiblen Schützung eines reaktiven L_4Fe^0 -Fragments genutzt werden kann.^[22]

Als Nächstes untersuchten wir die Reaktivität von Komplex **1** gegenüber Säuren und Basen (Schema 5). Die Reaktion mit $HBf_4 \cdot Et_2O$ in Et_2O führt dabei zur selektiven Pro-



Schema 5. (De)Protonierung von Komplex **1**.

tonierung des deprotonierten „Arms“ in Komplex **1**. Die Reaktion mit $KOtBu$ in siedendem Toluol hingegen führt zur Deprotonierung des dppa-Arms und zur Bildung des anionischen Hydridkomplexes **5**. DFT-Rechnungen zu **1**, **4** und **5** deuten auf eine sehr ähnliche Bindungssituation in allen drei Komplexen hin. Das HOMO–1 stellt dabei den wichtigsten Beitrag zur Fe-B-Bindung in **1** und **4** dar, und ist von ähnlicher Gestalt in beiden Komplexen (Abbildung 1b und 3a). Im anionischen Komplex **5** ist das HOMO hingegen entscheidend für die Fe-B-Bindung (Abbildung 3b); dieses HOMO ähnelt in seiner Gestalt dem HOMO–1 in **1** und **4**.

Da die Deprotonierung des dppa-Arms die Bildung eines anionischen Substituenten am $\cdot BH$ -Fragment bedingt, kann die Bor-basierte Donorgruppe in **4** formal als Phosphan-stabilisiertes Borylen angesehen werden, während **1** und **5**

formal ein Phosphan-stabilisiertes Boryl-Anion enthalten. Auch wenn sich die diskutierten Liganden in Ladung und Namen unterscheiden, so bleibt doch die Bindungssituation und die formale Oxidationsstufe des donierenden Bor-Atoms unverändert.

Für die Komplexe **4** und **5** beobachtet man wie für Komplex **1** eine reversible reduktive B-H-Eliminierung. Die Geschwindigkeitskonstanten der Austauschreaktion aus der Analyse der Linienbreite sind vergleichbar für **1** und **4** bei 300 K ($k = 3.6\text{--}7.4\text{ s}^{-1}$), während der Austausch in **5** erheblich schneller ist und bei 300 K Koaleszenz der beiden Resonanzen auftritt ($k = 3.1 \times 10^3\text{ s}^{-1}$ bei 290 K). Die entsprechenden Freien Aktivierungsenthalpien, die durch eine Eyring-Analyse der Geschwindigkeitskonstanten erhalten wurden, spiegeln diese Beobachtung sehr deutlich wider. Mit $\Delta G^\ddagger_{298} = 51.6\text{ kJ mol}^{-1}$ ist die experimentelle Reaktionsbarriere in **5** deutlich geringer als in **1** und **4** ($\Delta G^\ddagger_{298} = 67.4\text{--}70.6\text{ kJ mol}^{-1}$).

Da die (De)Protonierung des Liganden-Arms einen starken Einfluss auf die Geschwindigkeit der reduktiven B-H-Eliminierung hat, sind wir der Frage nachgegangen, inwieweit sich der Protonierungsgrad auf die relative Stabilität der daran beteiligten Intermediate auswirkt. Mittels DFT-Rechnungen wurden deshalb die relativen Energien der Redoxisomere für den kationischen, den neutralen und den anionischen Komplex berechnet. In Einklang mit den experimentellen Beobachtungen wurde für alle drei Protonierungszustände das Eisen(II)-Isomer als das stabilste identifiziert. Interessanterweise ist die relative Stabilität des Produkts der reduktiven Eliminierung, des Eisen(0)-Isomers, stark vom Protonierungszustand abhängig: Für den kationischen Komplex beträgt der Energieunterschied 57.6 kJ mol^{-1} , während er mit 42.5 kJ mol^{-1} für den neutralen Komplex schon deutlich geringer ist und schließlich im anionischen Komplex nur noch 26.0 kJ mol^{-1} beträgt. Diese stetige Abnahme des Energieunterschieds ist ein einzigartiges Beispiel für die Beeinflussung der Stabilität zweier Redoxisomere durch eine (De)Protonierungsreaktion.

Erste Untersuchungen zur Reaktivität dieser Komplexe unter katalytischen Bedingungen zeigten, dass **1** und **5** die Oxidation von primären und sekundären Alkoholen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel katalysieren. So liefert die Oxidation von Benzylalkohol in Gegenwart von 1 Mol-% **1** und $KOtBu$ eine Mischung von Carbonylverbindungen. In Anwesenheit eines primärenamins kann jedoch die selektive Bildung von Iminen beobachtet werden.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass Phosphan-stabilisierte $\cdot BH$ -Fragmente als elektronendonierende Liganden agieren können. Die beschriebenen Komplexe beinhalten formal Phosphan-stabilisierte Borylene und Boryl-Anionen, welche sehr ähnliche Bindungssituationen aufweisen. Darüberhinaus reagieren sie reversibel unter reduktiver B-H-Eliminierung. Die dabei als Intermediate auftretenden Eisen(0)-Spezies enthalten ein Diphosphino-Boran, das durch Oxidation des Bor(I)-Liganden entstanden ist. Dies verdeutlicht einerseits die Oxidationsempfindlichkeit von Bor(I)-Verbindungen. Andererseits stellt dies ein seltenes Beispiel für Zwei-Elektronen-Redoxschritte in einem Eisen-Komplex dar. Weiterführende Untersuchungen zu Metallkomplexen mit Bor-basierten Liganden vom L-Typ und zur

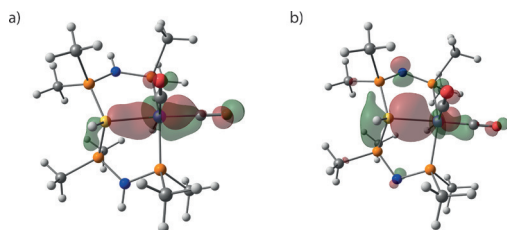


Abbildung 3. a) HOMO–1 von Komplex **4**; b) HOMO von Komplex **5**.

Anwendung solcher reversibler reduktiver Eliminierungen für die kooperative Katalyse sind im Gange.

Danksagung

Diese Forschung wird durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG (LA 2830/3-1) und die NSFC (21450110063) gefördert. L.V. erhielt ein Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes. Besonderer Dank gilt Prof. S. Dehnen und Prof. C. von Hänisch für deren andauernde Unterstützung, sowie Dr. R. Tonner für dessen Hilfe bei den quantenchemischen Untersuchungen.

Stichwörter: Bor · Dichtefunktionalrechnungen · Eisen · Pinzetten-Liganden · Reduktionen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14450–14454
Angew. Chem. **2016**, *128*, 14665–14670

- [1] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 549–558; b) A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 859–871; c) G. Parkin, *Organometallics* **2006**, *25*, 4744–4747.
- [2] a) H. Gulyás, A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Solé, J. Cid, E. Fernández, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 2219; b) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5595–5609; c) M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 983–999; d) J. Cid, H. Gulyás, J. J. Carbo, E. Fernandez, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3558–3570.
- [3] a) R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5453–5457; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5557–5561; b) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4247–4249; c) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088; d) W. Lu, H. Hu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6650–6661.
- [4] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1946–1948; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1990–1992; b) M. S. Cheung, T. B. Marder, Z. Lin, *Organometallics* **2011**, *30*, 3018–3028; c) N. Dettenrieder, H. M. Dietrich, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4461–4465; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4537–4541; d) N. Dettenrieder, C. O. Hollfelder, L. N. Jende, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Organometallics* **2014**, *33*, 1528–1531; e) N. Dettenrieder, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15760–15770; f) N. Dettenrieder, C. Schädle, C. Maichle-Mössmer, P. Sirsch, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 886–889; g) T. B. Marder, *Science* **2006**, *314*, 69–70; h) K. Nozaki, Y. Aramaki, M. Yamashita, S.-H. Ueng, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11449–11451; i) Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3951–3958; j) Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 920–923; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 950–953; k) A. V. Protchenko, D. Dange, J. R. Harmer, C. Y. Tang, A. D. Schwarz, M. J. Kelly, N. Phillips, R. Tirfoin, K. H. Birj Kumar, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 315–319; l) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; m) T. Terabayashi, T. Kajiwara, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14162–14163; n) D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590–7592; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7739–7742.
- [5] a) D. Wu, R. Ganguly, Y. Li, S. N. Hoo, H. Hirao, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7150–7155; b) D. Wu, L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7340.
- [6] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208; b) F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375–13379; c) R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613; d) D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837–7839; e) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [7] a) H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Müller, S. Östreicher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9735–9738; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9916–9919; b) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735; c) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, S. Östreicher, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2313–2320.
- [8] a) E. Bernhardt, V. Bernhardt-Pitchougina, H. Willner, N. Ignatiev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12085–12088; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12291–12294; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330.
- [9] a) L. Kong, R. Ganguly, Y. Li, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2893–2902; b) L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280–9283; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9434–9437.
- [10] M. A. Celik, R. Sure, S. Klein, R. Kinjo, G. Bertrand, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5676–5692.
- [11] a) J. S. Figueroa, J. G. Melnick, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7056–7058; b) Y. Kawano, K. Yamaguchi, S. – y. Miyake, T. Kakizawa, M. Shimoi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6920–6931; c) Y. Kawano, T. Yasue, M. Shimoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11744–11750; d) M. Shimoi, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223; e) T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1727–1730; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1769–1772; f) M. E. Moret, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2063–2067; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2111–2115; g) D. L. Suess, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4938–4941; h) D. L. Suess, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12580–12583; i) I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1062–1064; j) I. R. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2010**, *29*, 326–336; k) A. F. Hill, S. B. Lee, J. Park, R. Shang, A. C. Willis, *Organometallics* **2010**, *29*, 5661–5669; l) M. Sircoglou, S. Bon-temps, M. Mercy, N. Saffon, M. Takahashi, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8583–8586; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8737–8740.
- [12] a) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237; b) S. Schneider, J. Meiners, B. Askevold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 412–429; c) H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814–1818; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838–1842.
- [13] a) W. H. Harman, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5080–5082; b) T.-P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15310–15313; c) T.-P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13672–13683.
- [14] Donor-Pfeile wurden im vorliegenden Fall verwendet, um zwischen elektronenakzeptierenden und -donierenden Liganden zu unterscheiden. Für andere Bindungen wurden diese absichtlich nicht genutzt.
- [15] N. Frank, K. Hanau, K. Flosdorf, R. Langer, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11252–11261.
- [16] Weitere Details finden Sie in den Hintergrundinformationen.
- [17] H. Fong, M. E. Moret, Y. Lee, J. C. Peters, *Organometallics* **2013**, *32*, 3053–3062.
- [18] a) D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 627–628; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612–614; b) F. Cortesguzman, R. Bader, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 633–662.

- [19] Da die negative Ladung nicht an den Donor-Funktionalitäten des PBP-Liganden lokalisiert ist, können in diesem Fall Donorpfeile verwendet werden: M. L. H. Green, G. Parkin, *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 807–816.
- [20] a) C. Cassani, G. Bergonzini, C.-J. Wallentin, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1640–1648; b) I. Bauer, H.-J. Knölker in *Iron Catalysis in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 1–27; c) R. Birk, H. Berke, G. Huttner, L. Zsolnaib, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1557–1564; d) W. D. Jones, G. P. Foster, J. M. Putinas, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5047–5048; e) K. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2699–2711; f) M. V. Baker, L. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2825–2826; g) W. Lau, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Organometallics* **1982**, *1*, 155–169.
- [21] a) G. Bénac-Lestrille, U. Helmstedt, L. Vendier, G. Alcaraz, E. Clot, S. Sabo-Etienne, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11039–11045; b) A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 581–584; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 591–594; c) A. Rossin, M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Guerri, A. Lledós, M. Peruzzini, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3055–3059; d) M. V. Câmpian, J. L. Harris, N. Jasim, R. N. Perutz, T. B. Marder, A. C. Whitwood, *Organometallics* **2006**, *25*, 5093–5104; e) P. L. Callaghan, R. Fernandez-Pacheco, N. Jasim, S. Lachaize, T. B. Marder, R. N. Perutz, E. Rivalta, S. Sabo-Etienne, *Chem. Commun.* **2004**, 242–243.
- [22] I. R. Crossley, A. F. Hill, *Dalton Trans.* **2008**, 201–203.

Eingegangen am 16. Juni 2016,
veränderte Fassung am 12. August 2016
Online veröffentlicht am 14. Oktober 2016