

## Borylene

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201608429  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201608429

## Erzeugung zweifach koordinierter Bor(I)-Einheiten durch Fragmentierung eines molekularen Tetra-Bor(I)-Quadrats

Merle Arrowsmith, Dominic Auerhammer, Rüdiger Bertermann, Holger Braunschweig,\*  
Gerhard Bringmann, Mehmet Ali Celik, Rian D. Dewhurst, Maik Finze, Matthias Grüne,  
Michael Hailmann, Thomas Hertle und Ivo Krummenacher

**Abstract:** Die Reduktion des Carbenboranaddukts [(cAAC)BB<sub>2</sub>(CN)] (cAAC = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) verlief sauber zur Tetra(cyanoborylen)verbindung [(cAAC)B(CN)]<sub>4</sub>, welche einen zwölfgliedrigen (BCN)<sub>4</sub>-Ring aufweist. Die Analyse der Kohn-Sham-Molekülorbitale zeigte eindeutige Boryleneigenschaften der B'-Atome. Einerseits reduzierte [(cAAC)B(CN)]<sub>4</sub> zwei Äquivalente AgCN unter Bildung von [(cAAC)B(CN)]<sub>3</sub>, andererseits fragmentierte es in der Reaktion mit IMeMe (1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden) zu divalenten Bor(I)-Einheiten und ergab dabei das entsprechende dreifach koordinierte, gemischte cAAC-NHC-Cyanoborylen. Das analoge cAAC-Phosphan-Cyanoborylen wurde durch die Reduktion von [(cAAC)BB<sub>2</sub>(CN)] in Gegenwart eines Überschusses an Phosphan erhalten.

Mit ihrem borzentrierten freien Elektronenpaar sind Borylene (RB:) eine besonders reaktive Verbindungsklasse und elektronisch mit den sehr viel gründlicher erforschten Carbenen (R<sub>2</sub>C:) verwandt. Freie, einfach koordinierte Borylene, wie (HB:), (FB:) oder (PhB:), können nur vorübergehend erzeugt und spektroskopisch analysiert werden.<sup>[1]</sup> Die In-situ-Erzeugung freier Borylene während der Reduktion von Dihalogenboranen wurde schon oft bei Abfangreaktionen mit ungesättigten Verbindungen,<sup>[2]</sup> Boryleninsertionen in die σ-Bindungen von Liganden,<sup>[3]</sup> oder der Entstehung von Bor(I)-Oligomeren postuliert.<sup>[4]</sup> Der Mangel an direkten Beweisen für Borylen-Zwischenprodukte in solchen

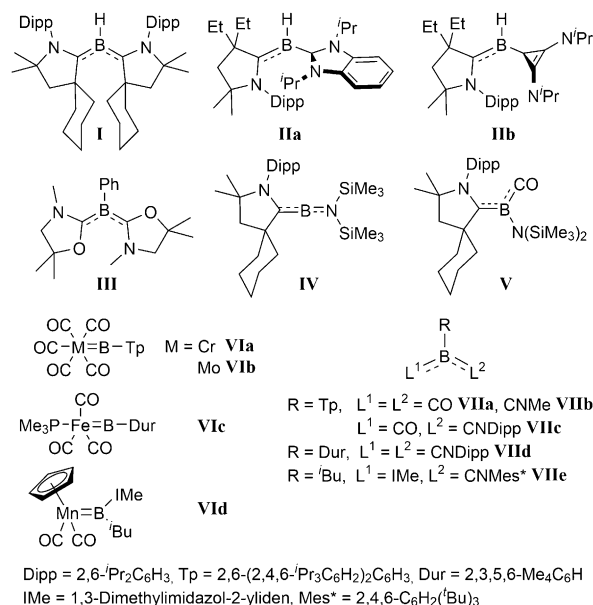


Abbildung 1. Beispiele stabiler Borylene.

Reaktionen führte jedoch zu einigen Kontroversen bezüglich der tatsächlich beteiligten Zwischenprodukte, da ein Radikalmechanismus nicht immer ausgeschlossen werden kann.<sup>[3d]</sup>

Obwohl übergangsmetallgebundene, verbrückende und terminale Borylene seit den Neunzigern bekannt sind,<sup>[5]</sup> wurde das erste metallfreie Borylen (**I**, Abbildung 1) erst 2010 von Bertrand und Mitarbeitern isoliert.<sup>[6]</sup> Die Stabilität dieses dreifach koordinierten, einkernigen Stamm-borylens kann auf die starken π-Akzeptor-Eigenschaften der beiden unterstützenden cyclischen (Alkyl)(amino)carben-Liganden (cAAC) zurückgeführt werden.<sup>[7]</sup> Diese ermöglichen die Delokalisierung der Elektronendichte des gefüllten p-Orbitals am Bor. Seitdem wurden einige wenige dreifach koordinierte Borylene synthetisiert, die alle auf ähnliche Weise durch neutrale π-Akzeptor-Liganden stabilisiert wurden (**IIa,b** und **III**).<sup>[8]</sup> Zudem berichtete Bertrand über ein einzigartiges, zweifach koordiniertes, lineares Borylen (**IV**), das seine Stabilität der π-Elektronen-Delokalisierung über sowohl den cAAC- als auch den Amidliganden schuldet, und mit CO zum gemischten cAAC-CO-Borylen **V** reagiert.<sup>[9]</sup>

Vor kurzem zeigte unser Arbeitskreis, dass metallgebundene Borylenliganden durch Zugabe starker σ-Donor/π-Akzeptorliganden, wie CO und Isonitrile, zu Borylenkomplexen **VIa-d** freigesetzt werden können, um die dreifach koordinierte

[\*] Dr. M. Arrowsmith, D. Auerhammer, Dr. R. Bertermann,  
Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. M. A. Celik, Dr. R. D. Dewhurst,  
Prof. Dr. M. Finze, M. Hailmann, T. Hertle, Dr. I. Krummenacher  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de  
Homepage: <http://www.braunschweiggroup.de/>

Dr. M. Arrowsmith, D. Auerhammer, Dr. R. Bertermann,  
Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. M. A. Celik, Dr. R. D. Dewhurst,  
Prof. Dr. M. Finze, M. Hailmann, T. Hertle, Dr. I. Krummenacher  
Institut für nachhaltige Chemie & Katalyse mit Bor  
Julius-Maximilians Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

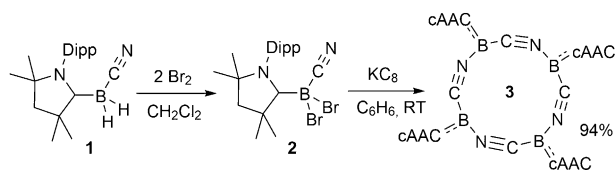
Prof. Dr. G. Bringmann, Dr. M. Grüne  
Institut für Organische Chemie  
Julius-Maximilians Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201608429> zu finden.

nierten, basenstabilisierten Arylborylene **VIIa–e** zu erzeugen.<sup>[10]</sup>

Angeregt durch die erfolgreiche Isolierung eines stabilen Dicyanoborylanions durch Bertrand,<sup>[11]</sup> überlegten wir, dass die Reduktion eines cAAC-stabilisierten Monocyanodihalogborans Zugang zu einem stabilen Borylen gewähren könnte, dessen Cyanoligand sowohl als monoanionischer elektronenziehender Ligand wie auch als neutraler Nitrildonor für eine weitere Boryleneinheit fungieren könnte, ohne dass die Notwendigkeit für einen zweiten Donorliganden, wie in den Verbindungen **I–III**, bestünde.

Die Reduktion von [(cAAC)BBr<sub>2</sub>(CN)] (**2**, siehe Hintergrundinformationen zur Synthese und Charakterisierung von **1** und **2**) mit einem Überschuss KC<sub>8</sub> in Benzol ergab zuerst eine tiefblaue Suspension, die über die nächsten 20 Stunden hinweg dunkelrot wurde (Schema 1). Nach Filtration, Ex-

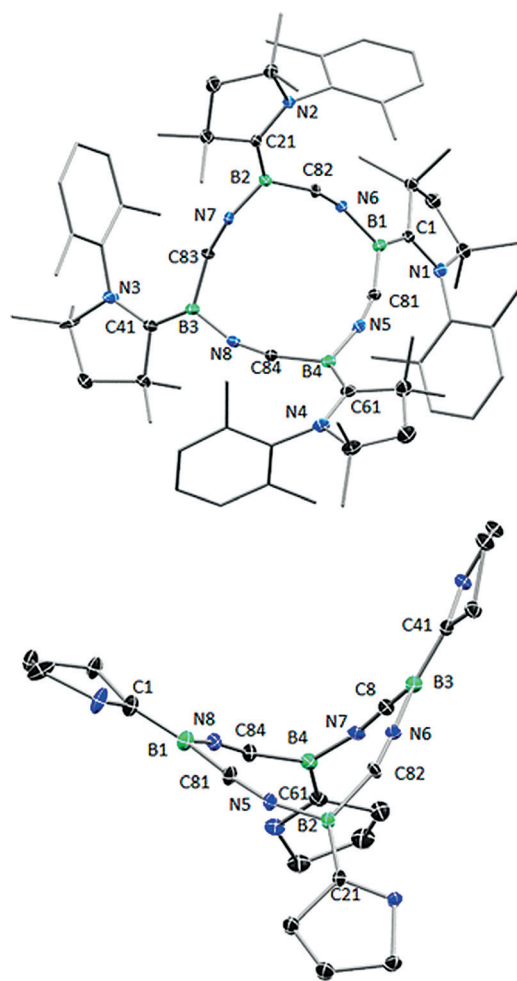


**Schema 1.** Synthese des Cyanoborylentetramers **3**.

traktion mit Benzol und Entfernen des Lösungsmittels wurde ein roter Feststoff erhalten, der eine einzige breite <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz bei –4.16 ppm aufwies. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte eine 2:3-Mischung zweier Isomere, die jeweils zwei unterschiedliche cAAC-Resonanzsätze im Verhältnis 1:1 aufwiesen.

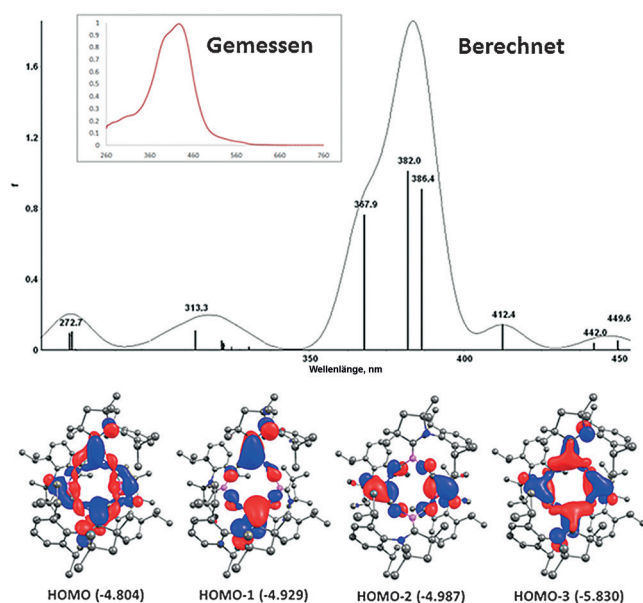
NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigten keine gegenseitige Umwandlung zwischen beiden Verbindungen, sowie Stabilität in Lösung bis zu 70 °C. Des Weiteren zeigte ein DOSY-Experiment für beide Verbindungen einen einzigen Diffusionskoeffizienten ( $D = 4.68 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), der einem hydrodynamischen Radius von ca. 7.6 Å entspricht (Abbildung S11).

Die Beschaffenheit dieser Verbindung **3** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dargelegt. **3** ist ein tetrameres Cyanoborylen mit einem zwölfgliedrigen (BCN)<sub>4</sub>-Ring, der durch vier cAAC-Liganden stabilisiert wird (Abbildung 2). Die Dimensionen der kristallographischen asymmetrischen Einheit von **3** ergaben einen Molekülradius von ca. 8.0 Å, vergleichbar mit dem durch das DOSY-Experiment ermittelten hydrodynamischen Radius (7.6 Å), was darauf hindeutet, dass das Tetramer in Lösung intakt bleibt. Die starre Schmetterlingsform des Ringes, der aus vier quasilinearen C–N-Dreifachbindungen [im Durchschnitt C–N 1.16 Å, B–C/N<sub>CN</sub>–N/C<sub>CN</sub> 162.2(2)°] und vier trigonalplanaren Boratomen [im Durchschnitt Σ(Winkelsumme um B) = 360°] besteht, erklärt die zwei unterschiedlichen cAAC-Umgebungen, die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet wurden. Die Verfeinerung der Kristallstruktur ergab zudem eine 2:3-Ringinversion des gesamten (BCN)<sub>4</sub>-Rings, übereinstimmend mit den Signalen für die beiden Isomere, die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet wurden. Die sehr kurzen B–C<sub>cAAC</sub>-Bindungen [im Durchschnitt 1.470(2) Å] weisen auf erhebli-



niedrigeren Wellenzahlen als die Banden für die Schwingungen der terminalen C≡N-Gruppen in **VIII** (2127 und 2149 cm<sup>-1</sup>) und auch unterhalb der Banden des freien Cyanidanions in festem [Me<sub>4</sub>N][CN] (2053 cm<sup>-1</sup>).<sup>[13]</sup> Dieser Befund lässt auf eine starke π-Rückbindung des elektronenreichen Boratoms zu den Cyanoliganden schließen. Weder längeres Erhitzen noch Bestrahlung von **3** führten zu jeglicher Umwandlung zu **VIII**. Die Reduktion von **2** unter UV-Bestrahlung, die die Entstehung einer einkernigen [(cAAC)-(CN)B]-Triplettschwachstufe, die zu **VIII** dimerisieren könnte, fördern sollte, führte wiederum ausschließlich zur Bildung von **3**. Daher ist zu schließen, dass **VIII**, trotz der ähnlichen Struktur, weder durch die Reduktion von **2** noch durch die Fragmentierung und anschließende Rekombination von **3** zu erhalten ist.

Um die Bindungssituation in **3** näher zu untersuchen, wurden Dichtefunktionalrechnungen (DFT) auf dem M05-2X/def2-SVP-Niveau ausgeführt (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Die optimierten Strukturparameter waren allgemein im guten Einklang mit Röntgenstrukturanalysedaten, jedoch mit einiger Abweichung in den B-C<sub>CN</sub>- und B-N<sub>CN</sub>-Bindungslängen, was der kristallographischen Ringinversion des (BCN)<sub>4</sub>-Rings zuzuschreiben ist (Abbildung S32). Die Analyse der Kohn-Sham-Molekülorbitale zeigte eine starke π-Rückbindung der Boratome zu den cAAC- und Cyanoliganden sowie eindeutige Boryleneigenschaften aller vier Boratome (Abbildung 3, unten). Die

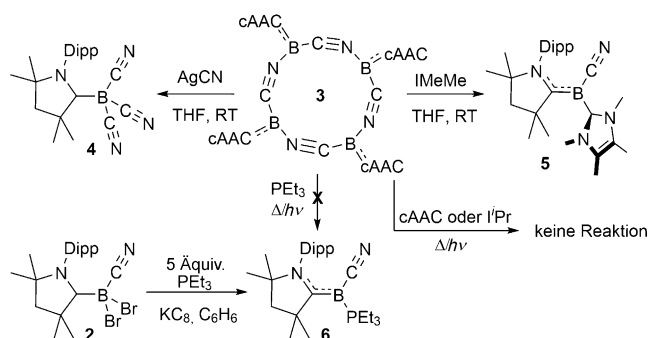


**Abbildung 3.** Oben: Gemessenes und auf dem PCM-CAM-B3LYP//B3LYP/def2-SVP-Niveau berechnetes UV/Vis-Spektrum. Unten: Grenz-molekülorbitale [eV] von **3**, berechnet auf dem M05-2X/def2-SVP-Niveau.

theoretischen Werte für die C≡N-Schwingungsmoden von **3** wurden auf BP86/def2-SVP-Niveau berechnet. Sie reichen von 1997 bis 2072 cm<sup>-1</sup> (2084 cm<sup>-1</sup> für das freie Cyanidanion), was gut mit den experimentell beobachteten breiten C≡N-Schwingungsbanden [**3** ca. 1980–2060 cm<sup>-1</sup> (Abbildung S23);

[Me<sub>4</sub>N][CN] 2053 cm<sup>-1</sup>]<sup>[13]</sup> und der vermuteten Bindungssituation übereinstimmt (Tabelle S2). TD-DFT-Rechnungen wurden ausgeführt, um das UV/Vis-Spektrum von **3** in THF auf dem PCM-CAM-B3LYP//B3LYP/def2-SVP-Niveau zu simulieren. Das Ergebnis zeigte drei Hauptabsorptionen zwischen 368 und 386 nm, die Übergänge der vier Borylenzentrierten, π-bindenden Molekülorbitale (HOMO–3 bis HOMO) zu den π\*-antibindenden Molekülorbitalen, die sich hauptsächlich über den (BCN)<sub>4</sub>-Ring und die Dipp-Substituenten der cAAC-Liganden ausbreiten (LUMO bis LUMO + 3 und LUMO + 12, siehe Tabelle S1, Abbildung S35). Obwohl diese hypsochrom gegenüber den experimentell beobachteten breiten Absorptionsbanden [397 bis 427 nm] verschoben sind, entspricht das berechnete Spektrum bezüglich des Gesamtprofils dem gemessenen Spektrum (Abbildung 3, oben).

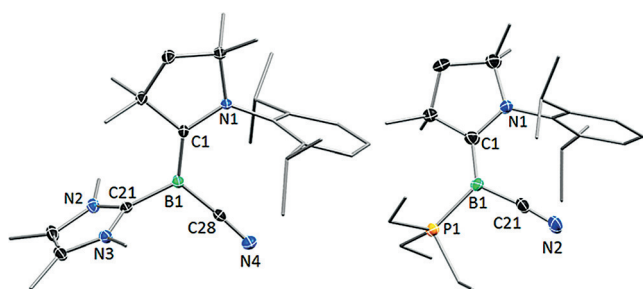
Die elektronische Struktur von **3** wurde auch experimentell durch Cyclovoltammetrie (CV) in THF-Lösung bestimmt (Abbildung S27). Das Cyclovoltammogramm von **3** zeigte zwei Oxidationsereignisse, das erste reversibel bei  $E_{1/2} = -0.83$  V und das zweite irreversibel bei  $E_{pa} = -0.43$  V (gegen Fc<sup>+/0</sup>/Fc). Die chemische Oxidation von **3** mit einem Überschuss AgCN ergab eine glatte Umwandlung zu dem farblosen einkernigen Tricyanoboranaddukt [(cAAC)B(CN)<sub>3</sub>] (**4**, Schema 2), das ein <sup>11</sup>B-NMR-Singulett bei



**Schema 2.** Reaktivität des Tetra(cyanoborylens) **3**.

–32.2 ppm aufwies, unter Bildung eines Silberspiegels (siehe Abbildung S31 zur Struktur von **4**). Die Reaktion von **3** mit 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (IMeMe) bei Raumtemperatur in THF führte zu einem Farbwechsel von Rot nach Gelb, zusammen mit dem Erscheinen eines neuen <sup>11</sup>B-NMR-Singulett bei –11.3 ppm (Schema 2). <sup>1</sup>H-NMR-Daten der neuen Verbindung **5** zeigten eine einzige cAAC-Umgebung im 1:1-Verhältnis mit neuen IMeMe-Resonanzen. Die Röntgenstrukturanalyse gelber Einkristalle von **5** ergab eine gemischte cAAC-NHC-Borylenverbindung [(cAAC)-(IMeMe)B(CN)] (Abbildung 4, links). Das Borzentrum von **5** ist trigonal planar umgeben [ $\Sigma$ (Winkel um B) = 360(1)°], die π-Gerüste des NHC- und des cAAC-Liganden sind rechtwinklig angeordnet [Diederwinkel (N2,C21,B1,C1) 87.2(1)°, und die lineare Cyanoeinheit [B1-C28-N4 176.4(1)°] liegt in einer Ebene mit dem cAAC-π-System [Diederwinkel (C28,B1,C1,N1) 1.4(2)°]. Zudem ist die B-C<sub>cAAC</sub>-Bindung [1.458(1) Å] erheblich kürzer als die B-C<sub>IMeMe</sub>-Bindung





**Abbildung 4.** Röntgenkristallstruktur von **5** (links) und eines der zwei Moleküle von **6** (rechts), die in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind. Thermische Ellipsoide wurden mit 50% Wahrscheinlichkeitsdichte dargestellt. Die Ellipsoide der Ligandenperipherien und Wasserstoffatome wurden zu Zwecken der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: **5**: B–C1 1.458(1), C1–N1 1.405(1), B–C21 1.590(1), B–C28 1.550(1), N4–C28 1.156(1); C1–B1–C21 121.44(9), C1–B1–C28 126.1(1), C28–B1–C21 112.47(9), B1–C28–N4 176.4(1). **6**: B–C1 1.484(6), C1–N1 1.387(4), B–C21 1.550(5), B–P1 1.903(4), N2–C21 1.162(5); C1–B1–C21 123.6(3), C1–B1–P1 128.7(3), P1–B1–C21 107.6(2), B1–C21–N2 175.1(4).

[1.590(1) Å], was auf die stärkere  $\pi$ -Akzeptor-Wirkung des cAAC- gegenüber dem IMeMe-Liganden zurückzuführen ist. Dies wurde schon von Bertrand und Mitarbeitern in ihren gemischten cAAC-Carbenborylenen **IIa** und **IIb** beobachtet [B–C<sub>cAAC</sub>: **IIa** 1.4692(16), **IIb** 1.462(3) Å; B–C<sub>Carben</sub>: **IIa** 1.5521(17), **IIb** 1.572(2) Å].<sup>[8a]</sup> Es ist auch beachtenswert, dass die B–C<sub>CN</sub>-Bindung in **5** [1.550(1) Å] kürzer ist als in den Cyanoboranaddukten **1** oder **2** [1.581(3) bzw. 1.584(9) Å], was ein gewisses Maß an  $\pi$ -Rückbindung vom Borylen zum Cyanoliganden vermuten lässt.

Dagegen zeigte sich **3** unreaktiv gegenüber anderen neutralen Donorliganden, z.B. THF, MeCN, PET<sub>3</sub>, 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (I<sup>i</sup>Pr) oder cAAC, selbst bei längerem Erhitzen und/oder unter Bestrahlung. Während die Donoreigenschaften von THF, MeCN oder PET<sub>3</sub> wahrscheinlich nicht ausgeprägt genug sind, um das Tetramer zu fragmentieren, sind cAAC und I<sup>i</sup>Pr vermutlich sterisch zu anspruchsvoll, um sich den Borylenzentren zu nähern. Das einkernige [(cAAC)(PET<sub>3</sub>)B(CN)] (**6**) kann jedoch durch die Reduktion von **2** in Gegenwart eines Überschusses an PET<sub>3</sub> erhalten werden (Schema 2). Diese gelbe Verbindung ist das erste isolierte phosphangebundene Borylen. Das <sup>11</sup>B-NMR-Dublett bei –17.8 ppm (<sup>1</sup>J<sub>B–P</sub> = 156 Hz) erscheint etwas hochfeldverschoben im Bezug zum Singulett des cAAC-NHC-Analogons **5** [–11.3 ppm], was der schwächeren  $\pi$ -Akzeptor-Wirkung von PET<sub>3</sub> im Vergleich zu IMeMe zuzuschreiben ist. Die <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz von **5** erscheint als eine breites Quartett bei 6.10 ppm, ca. 30 ppm tieffeldverschoben gegenüber den trialkylphosphan stabilisierten 1,2-Diaryldiborenen, die von unserem Arbeitskreis beschrieben wurden und die einzigen weiteren phosphan stabilisierten Bor(I)-Verbindungen darstellen.<sup>[14]</sup> Die Röntgenstruktur von **6** weist ähnliche B–C-Bindungslängen auf wie **5** [B–C1: **6** 1.484(6), **5** 1.458(1); B–C<sub>CN</sub>: **6** 1.550(5), **5** 1.550(1) Å], während die B–P-Bindungen [1.903(4) Å] vergleichbar mit denen der Diborenphosphanaddukte sind [1.891(2)–1.9179(15) Å] (Abbildung 4, rechts).<sup>[14]</sup>

Im Unterschied zum Tetramer **3** sind die IR-Schwingungsmoden für C≡N der einkernigen Cyanoborylene **5** und **6** (2125 bzw. 2127 cm<sup>–1</sup>, Abbildung S24,25) vergleichbar mit denen der Dimerverbindung **VIII** [2127 und 2149 cm<sup>–1</sup>], was auf einen „klassischen“ Cyanidliganden schließen lässt. Die Verbindungen **5** und **6** zeigten jeweils ein einzelnes UV/Vis-Absorptionsmaximum bei 315 bzw. 351 nm (Abbildung S22), das verglichen mit den gemischten Hydridoborylenen **IIa** und **IIb** [ca. 450 und 570 nm]<sup>[8a]</sup> eine erhebliche Blauverschiebung aufweisen. Da IMeMe und 1,3-Diisopropylbenzimidazol-2-yliden einen sehr ähnlichen elektronischen Charakter aufweisen,<sup>[15]</sup> ergibt sich die erhebliche Blauverschiebung zwischen **IIa** und **5** um ca. 125 nm wahrscheinlich aus dem ausgeprägten elektronischen Einfluss des Cyanoliganden auf die Grenzmolekülorbitale von **5**. CV-Messungen an **5** und **6** zeigten jeweils eine reversible Oxidation bei  $E_{1/2} = -0.93$  V bzw.  $E_{1/2} = -0.63$  V (gegen Fc<sup>+</sup>/Fc), ähnlich den Ergebnissen für **3** und das verwandte Bis(cAAC)hydridoborylen **I**, bei  $E_{1/2} = -0.94$  V.<sup>[6]</sup> Das niedrigere Oxidationspotential von **5** lässt auf ein elektronenreicheres Oxidationszentrum rückschließen, was mit den stärkeren  $\sigma$ -Donoreigenschaften von IMeMe im Vergleich zu PET<sub>3</sub> übereinstimmt.

Zusammenfassend haben wir das erste sich selbst stabilisierende Borylen synthetisiert, in dem ein anionischer Cyanoligand als neutraler N-Donor zur benachbarten Boryleneinheit in einer (BCN)<sub>4</sub>-Ringstruktur fungiert. Die vierkernige Verbindung **3** wirkte bei der Reaktion mit einem relativ kleinen NHC als Quelle des einkernigen Borylenfragments [(cAAC)(CN)B:] und ergab das gemischte cAAC-NHC-Cyanoborylen **5**. In-situ-Erzeugung von [(cAAC)(CN)B:] in Gegenwart eines Überschusses an PET<sub>3</sub> ergab ein ähnliches, phosphan stabilisiertes Borylen. Diese Route könnte den Zugang zu einer größeren Bandbreite an gemischten donorstabilisierten Borylenen öffnen.

## Experimentelles

Einzelheiten zu allen Experimenten, Charakterisierungsdaten aller erwähnter Verbindungen und Einzelheiten zu den DFT-Rechnungen befinden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC-1500458 (**1**), -1500453 (**2**), -1500457 (**3**), -1500455 (**4**), -1500456 (**5**) und -1500454 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

## Danksagung

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung seitens der Julius-Maximilians-Universität Würzburg. M.A. bedankt sich bei der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Humboldt-Forschungsstipendium für Postdoktoranden.

**Stichwörter:** Bindungssituation · Borylene · Cyclische (Alkyl)(amino)carbene · Niedervalente Verbindungen · Reduktionen

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14464–14468  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 14680–14684

- [1] a) W. Lochte-Holtgreven, E. S. van der Vleugel, *Z. Phys.* **1931**, 70, 188–203; b) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1629–1632; c) H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2534–2535.
- [2] a) S. M. van der Kerk, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 4765–4766; b) S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 61; c) B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 454–455; *Angew. Chem.* **1984**, 96, 444–445; d) A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8299–8300.
- [3] a) W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7981–7988; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19044–19047; c) P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4704–4707; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 4801–4804; d) D. P. Curran, A. Boussonnière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1602–1605; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1634–1637; e) R. S. Ghadwal, C. J. Schürmann, F. Engelhardt, C. Steinmetzger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4921–4926.
- [4] a) H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 234, C17–C19; b) T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Blaser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 173–175; *Angew. Chem.* **1991**, 103, 199–200; c) M. Baudler, K. Rockstein, W. Oehlert, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1149–1152; d) T. Kupfer, H. Braunschweig, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15084–15088; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 15299–15303.
- [5] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 825–826; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 904–905; b) H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545, 163–167; c) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3179–3180; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3355–3357; d) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, 27, 6381–6389; e) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3197–3208; f) H. Braunschweig, R. Shang, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3099–3106.
- [6] R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, 333, 610–613.
- [7] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705–5709; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5851–5855; b) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 256–266.
- [8] a) D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7837–7839; 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.
- [9] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13159–13163; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 13375–13379.
- [10] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, 522, 327–330; b) H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, K. Feringhoff, A. Hermann, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, F. Weißenberger, C. Werner, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 11736–11744.
- [11] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7590–7592; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7739–7742.
- [12] 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.
- [13] A. J. Graham, F. Mota, E. Shurdha, A. L. Rheingold, J. J. Novoa, J. S. Miller, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 13240–13245.
- [14] a) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 5797–5801; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15917–15920.
- [15] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, 28, 6458–6461.

Eingegangen am 29. August 2016

Online veröffentlicht am 12. Oktober 2016