

Maximierung von koordinativer und elektronischer Ungesättigtheit: dreifach koordinierte dikationische Platinkomplexe**

Holger Braunschweig,* Peter Brenner, Rian D. Dewhurst, J. Oscar C. Jimenez-Halla,
Thomas Kupfer, Daniela Rais und Katharina Uttinger

Ein idealer Katalysator sollte leicht handhabbar aber trotzdem sehr aktiv sein – diese zunächst widersprüchlichen Eigenschaften könnten isolierbare niederkoordinierte Übergangsmetallkomplexe in sich vereinen.^[1] Unter den möglichen Herstellungsmethoden für solche Verbindungen mit erhöhter Elektrophilie des Metallzentrums sticht die Abstraktion von Halogenoliganden hervor, durch welche sowohl kationische als auch niederkoordinierte Komplexe (oder verwandte Derivate mit schwach gebundenen Solvensmolekülen oder agostischen Wechselwirkungen) zugänglich sind.^[2] Entsprechende kationische Komplexe des Platin haben sich bei der Aktivierung von C-H-Bindungen, speziell in Alkanen, bewährt.^[3] Hier muss allerdings unbedingt zwischen tatsächlich niederkoordinierten Komplexen mit freien Koordinationsstellen einerseits und deren Derivaten mit gebundenen Solvensmolekülen oder agostischen Wechselwirkungen andererseits unterschieden werden.

Durch Abstraktion von Halogeniden *in situ* erzeugte dikationische Pd^{II}-Komplexe werden oft als Katalysatoren in organischen Transformationen eingesetzt. Allerdings geht man davon aus, dass deren koordinative Ungesättigtheit durch Solvenskoordination oder andere Effekte aufgehoben wird, sodass sie als Spezies mit 16 Valenzelektronen (VE) vorliegen.^[4] Von Pt^{II} sind nur relativ wenige dikationische Verbindungen bekannt, die man analog zu den Pd^{II}-Vertretern als vierfach koordinierte Komplexe mit 16 VE ansieht.^[5] Wie die analogen Monokationen haben sich auch solche dikationischen Komplexe bei der Aktivierung von C-H-Bindungen bewährt.^[5d] Uns sind jedoch keine dikationischen Komplexe der Gruppe 10 (noch der Gruppen 8 oder 9) mit weniger als 16 VE bekannt. Die Gruppe von Gagné hat einen dikationischen Komplex *in situ* erzeugt und als [Pt(ppp)][BF₄]₂ (ppp = Bis(2-diphenylphosphanylethyl)phenylphosphan) beschrieben, jedoch erscheint es in Ermangelung eines Strukturbeweises als eher unwahrscheinlich, dass diese Ver-

bindung tatsächlich nur dreifach koordiniert ist.^[6] Kürzlich wurde ein Pt-Komplex beschrieben, in dem ein trikationischer Phosphanligand an ein anionisches [PtCl₃]⁻-Fragment koordiniert.^[7] Die Gesamtladung des Komplexes beträgt +2, jedoch ist das Pt-Zentrum vierfach koordiniert.

Der *trans*-Einfluss von Boryl-, Borylen- und basenstabilisierten Borylenliganden ist mittlerweile umfassend dokumentiert.^[8] Wir haben bereits die Salze schwach koordinierender Anionen („weakly coordinating anions“, WCAs) in Zusammenwirkung mit dem starken *trans*-Einfluss von Borylliganden zur Synthese T-förmiger kationischer Komplexe der Form *trans*-[Pt(BXR)(PCy₃)₂][WCA] ohne agostische Wechselwirkungen, d.h. mit einer völlig freien Koordinationsstelle, genutzt.^[9] Diese sind Beispiele für bis vor kurzem seltene, dreifach koordinierte 14-VE-Pt^{II}-Komplexe. Addition von Pyridinbasen an diese kationischen Komplexe führt zur Wanderung des borgebundenen Halogenids zum Metallzentrum unter Bildung kationischer basenstabilisierter Borylenkomplexe der Form *trans*-[Pt{=BR(Py)}X(PCy₃)₂][WCA] (Py = substituiertes Pyridin).^[9,10] Wir erkannten das Potenzial dieser kationischen Komplexe zur möglichen Erzeugung bislang unbekannter niederkoordinierter dikationischer Komplexe der Gruppe-10-Metalle und berichten hier über die Verwendung eines weiteren Äquivalentes eines WCA-Salzes zur Abstraktion des verbliebenen Bromoligan- den von zwei Verbindungen dieser Art unter Bildung dikationischer basenstabilisierter Borylenkomplexe von Pt^{II}. Zu unserer Überraschung ist die zum Borylenliganden *trans*-ständige Koordinationsstelle im festen Zustand, wie bei den meisten strukturell charakterisierten monokationischen Pt^{II}-Borylkomplexen, völlig frei von agostischen Wechselwirkungen,^[9] womit sich diese Verbindungen durch eine Dreifachkoordination auszeichnen. Diese Koordinationsstelle kann jedoch durch sterisch wenig anspruchsvolle Donoren wie Acetonitril oder CO besetzt werden.

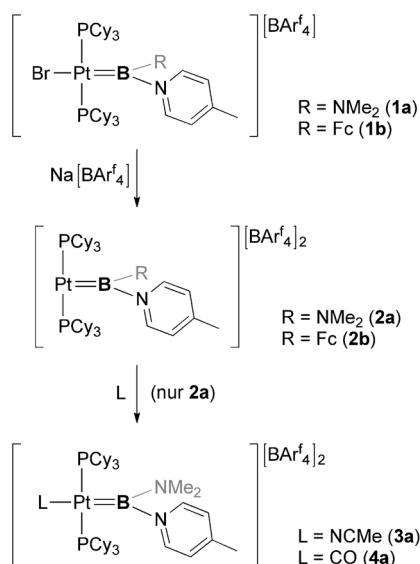
Die Reaktion einer farblosen Lösung von *trans*-[Pt{=BN-Me₂(4-Picolin)}Br(PCy₃)₂][BAR^f₄] (**1a**, Ar^f = 3,5-C₆H₃(CF₃)₂) bzw. einer violetten Lösung von *trans*-[Pt{=BFc(4-Pic)}Br-(PCy₃)₂][BAR^f₄] (**1b**; Fc = Ferrocenyl)^[9,10] mit einem Überschuss an Na[BAR^f₄] lieferte eine gelbe (**2a**) bzw. blaue Lösung (**2b**) sowie farblose Niederschläge, welche durch Filtration isoliert wurden (Schema 1). Die ³¹P{¹H}-NMR-Signale der Komplexe sind im Vergleich zu denen der Ausgangsverbindungen um etwa δ = 20 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben, was auf die Bildung dreifach koordinierter Pt^{II}-Bis(phosphan)komplexe hindeutet (**2a**: δ = 42.1 ppm, ¹J_{P-Pt} = 2441 Hz; **2b**: 42.9, ¹J_{P-Pt} = 2519 Hz). Über- schichten der Lösungen von **2a** bzw. **2b** mit Hexan oder Toluol lieferte zweiphasige Systeme aus öligem, entsprechend

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. P. Brenner, Dr. R. D. Dewhurst, Dr. J. O. C. Jimenez-Halla,^[†] Dr. T. Kupfer, Dr. D. Rais, Dr. K. Uttinger
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www.anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/Braunschweig/>

[†] Aktuelle Adresse: Facultad de Química, Universidad de Guanajuato (Mexiko)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209717> zu finden.



Schema 1. Synthese der Dikationen **2** und Reaktionen von **2a** mit Acetonitril und CO. $\text{Ar}^f = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$.

gefärbten Produkten sowie schwach gefärbten Lösungsmitteln. Beide Verbindungen sind unter striktem Ausschluss von Sauerstoff und Wasser in CH_2Cl_2 -Lösung stabil, wobei das Fc-substituierte Derivat empfindlicher ist als **2a**.

Die Molekülstruktur des Dikations von **2a** zeigt einen dreifach koordinierten *trans*-konfigurierten Platinkomplex mit einer freien Koordinationsstelle in *trans*-Position zur basenstabilisierten Boryleneinheit (Abbildung 1). Der P1-Pt-P2-Winkel von $163.64(4)^\circ$ sowie die Bindungswinkelsumme des Platinzentrums (359.84°) liegen im Bereich T-förmiger kationischer Platinborylkomplexe ($157.26(2)$ – $171.84(6)^\circ$).^[9] Der Pt-B-Abstand (198.2(5) pm) in **2a** ist ca. 2 % kleiner als in der Vorstufe (201.8(4) pm); dies ist den Abstandsunterschieden in $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{NMe}_2)]\text{Br}(\text{PCy}_3)_2$ und $[\text{trans-}[\text{Pt}(\text{Br})(\text{NMe}_2)\{\text{PCy}_3\}_2]\text{[BAr}^f_4]$ (200.9(3) pm und 198.7(4) pm) sehr ähnlich. Hier spiegelt der Pt-B-Abstand

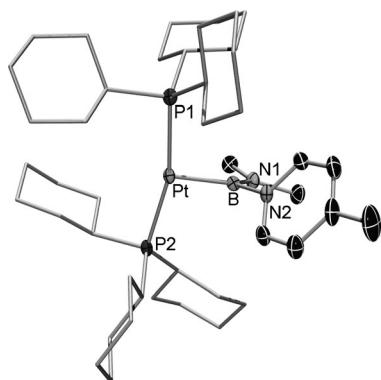


Abbildung 1. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur des Dikations von **2a**. Thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die Cyclohexylgruppen vereinfacht. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Pt-B 198.2(5), Pt-P1 231.9(1), Pt-P2 233.1(1), B-N1 137.8(7), B-N2 155.1(6); P1-Pt-P2 163.64(4), P1-Pt-B 96.5(1), P2-Pt-B 99.7(1).

wiederum den Borylcharakter des basenstabilisierten Borylenliganden wider. Der kleinste Pt-C_{Cy}-Abstand von 317.9 pm liegt außerhalb des für agostische Wechselwirkungen in kationischen Platincomplexen üblichen Bereiches.

$d^8\text{-MXL}_2$ -Systeme mit 14 VE sind üblicherweise hochreaktiv und interagieren sogar mit sehr schwachen Nukleophilen wie Lösungsmittelmolekülen oder WCA,^[11] oder sie zeigen agostische C-H-Wechselwirkungen.^[12] Während quantenchemische Rechnungen an 14-VE- $d^8\text{-MXL}_2$ -Borylkomplexen vom Typ *trans*- $[\text{Rh}(\text{BX}_2)(\text{PR}_3)_2]$ bestätigen, dass C-H-Bindungen vorzugsweise nicht *trans* zu einer Boryleinheit addieren,^[13] konnte eine solche Wechselwirkung kristallographisch in einem 14-VE- $d^8\text{-MXL}_2$ -PBP-Pincer-Rhodiumkomplex beobachtet werden.^[14]

Festkörperuntersuchungen an einer Reihe kationischer Platinborylkomplexe belegen das Fehlen Pt-koordinierter Solvensmoleküle und auch die kleinsten Pt-C- und Pt-H-Abstände zu den Cyclohexylgruppen sind größer als in Komplexen mit merklichen agostischen Wechselwirkungen.^[12e,f,15] Auch in Lösung konnten agostische Wechselwirkungen sowohl in **2a** als auch in **2b** mithilfe von Tieftemperatur-NMR-Messungen ausgeschlossen werden. Wir führten DFT-Rechnungen an den Modellverbindungen *trans*- $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{R})\text{Br}(\text{PCy}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{NMe}_2$, **neut**; $\text{R} = \text{Fc}$, **neut_Fc**), *trans*- $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{R})(\text{PCy}_3)_2]^+$ ($\text{R} = \text{NMe}_2$, **cat1**; $\text{R} = \text{Fc}$, **cat1_Fc**), *trans*- $[\text{Pt}\{=\text{B}(\text{R})(4\text{-Pic})\}\text{Br}(\text{PCy}_3)_2]^+$ ($\text{R} = \text{NMe}_2$, **cat2**; $\text{R} = \text{Fc}$, **cat2_Fc**), and *trans*- $[\text{Pt}\{=\text{B}(\text{R})(4\text{-Pic})\}\text{-}(\text{PCy}_3)_2]^{++}$ ($\text{R} = \text{NMe}_2$, **dicat**; $\text{R} = \text{Fc}$, **dicat_Fc**) in Gegenwart des vereinfachten Gegenions $[\text{BPh}_4]^-$ durch (Abbildung 2). Da beide Systeme denselben Trend in ihrer elektronischen Struktur zeigen, beziehen wir uns im Folgenden auf die Dimethylamino-substituierten Komplexe (mit $\text{R} = \text{NMe}_2$; siehe die Hintergrundinformationen für Details zu den Fc-substi-

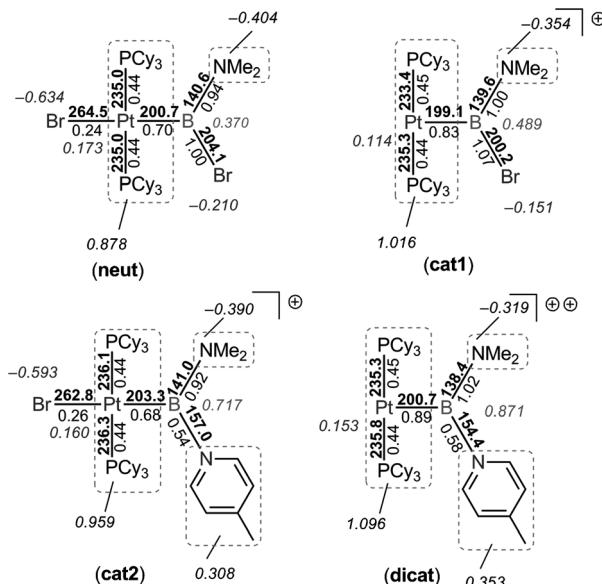


Abbildung 2. Ergebnisse der NBO-Analyse der geometrieeoptimierten Komplexe **neut**, **cat1**, **cat2** und **dicat**. Bindungslängen [pm] sind fett, Bindungsordnungen normal und natürliche Ladungen [e^-] von Atomen und Fragmenten kursiv gedruckt. (Platin ist in das definierte Fragment mit einbezogen.)

tuierten Komplexen). Eine typische Struktur von **dicat** zeigt Bindungslängen und -winkel, die denen der kristallographisch beobachteten in **2a** ähnlich sind (Pt-B 200.7, Pt-Pt 235.3, Pt-Pt 235.8, B-N1 138.4, B-N2 154.4 pm; P1-Pt-P2 164.15, P1-Pt-B 98.70, P2-Pt-B 97.06°). Die kleinste Pt-C-Abstand von 328.64 pm in **dicat** ist sogar größer als der gemessene Wert, was auf das Fehlen agostischer Wechselwirkungen hindeutet. Eine NBO-Analyse stützt diese Beobachtung und ergibt positive Ladungen für beide P Atome (+1.100 und +1.112 e⁻) sowie eine Gesamtladung von ca. +0.471 für jeden Phosphanliganden (+0.461 und +0.481 e⁻), während das Platinatom nahezu neutral ist (0.153 e⁻). Das Picolinfragment trägt eine positive Ladung von +0.353 e⁻, welche die negative Ladung der Aminogruppe (-0.319 e⁻) kompensiert. Die Analyse der elektrostatischen Potentiale aller an der Synthese von **dicat** beteiligten Vorstufen weist auf ein zunehmendes σ-Donorvermögen – und damit einen zunehmendem *trans*-Einfluss – des borbasierten Liganden hin, was durch den Austausch des σ-elektronenziehenden Br-Substituenten durch die σ-donierende 4-Picolin-Gruppe bedingt wird. Dieses Ergebnis unterstreicht die Ähnlichkeit von boryl- und basenstabilisierten Borylenliganden.

Außerdem untersuchten wir die elektronische Struktur dieser Komplexe mithilfe von NBO-Rechnungen. Entsprechend der Energieabschätzung über Störungstheorie zweiter Ordnung fanden wir für die gesamte Serie eine stabilisierende Elektronenabgabe aus der Pt-P-σ-Bindung eines Phosphans in die Pt-B-π*-Bindung in der Größenordnung von 42–43 kcal mol⁻¹ sowie eine ähnliche Wechselwirkung der Pt-B-π-Bindung mit der Pt-P-σ*-Bindung, welche jedoch in der Reihe von **neut** zu **dicat** vergleichsweise stärker schwankt: 49.4, 49.0, 44.5 und 46.0 kcal mol⁻¹. Weiterhin fanden wir eine positive Wechselwirkung zwischen den σ- und π-NBOs der Pt-B-Einheit, die für Hin- und Rückbindungseffekte in diesen Systemen verantwortlich sein kann (Tabelle 1).

Tabelle 1: Analyse der natürlichen Molekülorbitale der Pt-B-Bindung für die Modellverbindungen **1–4**.

	besetzte Pt-B-Zweizentrenbindung	Nichtbesetzte (antibindende) Pt-B-Zweizentrenbindung	E ^[a] [kcal mol ⁻¹]
neut	0.70(sd ^{1.3}) _{Pt} + 0.71(sp ^{1.3}) _B	0.71(sd ^{1.3}) _{Pt} –0.70(sp ^{1.3}) _B	7.5
cat1	0.75(sd ^{1.3}) _{Pt} + 0.66(sp ^{1.6}) _B	0.66(sd ^{1.3}) _{Pt} –0.75(sp ^{1.6}) _B	15.9
cat2	0.69(sd ^{1.2}) _{Pt} + 0.73(sp ^{1.0}) _B	0.73(sd ^{1.2}) _{Pt} –0.69(sp ^{1.0}) _B	6.0
dicat	0.74(sd ^{1.3}) _{Pt} + 0.67(sp ^{1.3}) _B	0.67(sd ^{1.3}) _{Pt} –0.74(sp ^{1.3}) _B	16.3

[a] Energien wurden in über störungstheoretische Analyse zweiter Ordnung erhalten.

Die Koeffizienten der NBOs in Tabelle 1 ermöglichen es, die Richtung der Elektronenabgabe (und somit auch die der Rückbindung) zwischen Metallzentrum und Borylligand anzugeben. In der Neutralverbindung **neut** erwarten wir aufgrund des zum Bor *trans*-ständigen Bromids eine Elektronenabgabe in Richtung Pt←B, was in Übereinstimmung mit den NBO-Koeffizienten der Pt-B-Zweizentrenbindung ist. In **cat1** kehrt der Einfluss des borgebundenen Bromatoms die Richtung zu Pt→B um. Die entsprechenden Verhältnisse in **cat2**, in denen das Halogenid an das Platinzentrum und

4-Picolin an das Boratom gebunden sind, werden durch Pt←B repräsentiert. Der Elektronenmangel des Boratoms in **dicat**, welcher nur z. T. durch den 4-Picolin-Donor verringert wird, resultiert in einer Gesamtelektronenabgabe gemäß Pt→B. Die in Tabelle 1 gezeigten Stabilisierungsenergien stimmen mit dieser Annahme überein, da ein größeres Ungleichgewicht auftritt, wenn die Halogenide entfernt werden und das Boratom mehr Elektronendichte vom Metallzentrum benötigt.

Die schrittweise Synthese von *trans*-[Pt{=B(Fc)(4-Pic)}-(PCy₃)₂]⁺⁺ (**2b**) aus *trans*-[Pt{B(Br)(Fc)}Br(PCy₃)₂] (**6**) geht mit einer deutlichen Farbänderung in jedem Schritt einher. Um Einblicke in die optophysikalischen Eigenschaften des Fc-substituierten Systems **2b** zu gewinnen, nahmen wir UV/Vis-Spektren aller isolierten Intermediate auf. Die rotorange Farbe einer Lösung des Neutralkomplexes **6** ($\lambda_{\text{max1}} = 358 \text{ nm}$, $\varepsilon_1 = 1211 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max2}} = 483 \text{ nm}$, $\varepsilon_2 = 700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) in CH₂Cl₂ verstärkt sich nach Abspaltung des Halogenids und Bildung des T-förmigen kationischen Borylkomplexes **5** ($\lambda_{\text{max1}} = 360 \text{ nm}$, $\varepsilon_1 = 2993 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max2}} = 484 \text{ nm}$, $\varepsilon_2 = 1200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Komplexe mit basenstabilisierten Borylenliganden (**1b**: $\lambda_{\text{Schulter}} = 420 \text{ nm}$, $\varepsilon_{\text{Schulter}} = 545 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max1}} = 558 \text{ nm}$, $\varepsilon_1 = 1070 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ – **2b**: $\lambda_{\text{Schulter}} = 495 \text{ nm}$, $\varepsilon_{\text{Schulter}} = 960 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max1}} = 589 \text{ nm}$, $\varepsilon_1 = 1176 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zeigen stark bathochrom verschobene Maxima im Vergleich zu denen der Fc-substituierten Borylkomplexe **5** und **6**, wobei **2b** Maxima ähnlich zu denen von [Fc][PF₆] aufweist. Dieser Befund deutet zusammen mit der dunkelvioletten Farbe von **1b** und der dunkelblauen Farbe von **2b** auf eine partielle Oxidation der Ferrocenylgruppe mit zunehmender Gesamtladung des Komplexes an. Eine quantenchemische Analyse des elektrostatischen Potentials von *trans*-[Pt{=B(Fc)(4-Pic)}(PCy₃)₂]⁺⁺ (**dicat_Fc**) stützt diese Vermutung, da sie einen zunehmenden Elektronenmangel der Ferrocenylgruppe zeigt (siehe die Hintergrundinformationen).

Aufgrund der im Vergleich zu **2b** höheren Stabilität von **2a**, welche auf die π-Konjugation der Aminogruppe am Boratom zurückzuführen ist, haben wir Reaktivitätsstudien mit dieser Verbindung durchgeführt. Eine eingefrorene und evakuierte gelbe Lösung von **2a** in CD₂Cl₂ in einem J.-Young-NMR-Rohr wurde mit N₂, N₂O oder CO₂ versetzt, aufgewärmt und durchmischt, ohne dass es zu einer Reaktion kam. Analoges Vorgehen mit CO liefert hingegen eine farblose Lösung, deren ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum mit einer Resonanz bei $\delta = 29.6 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2137 \text{ Hz}$) auf die Bildung des neuen symmetrischen Komplexes **4a** hindeutet, bei dem es sich vermutlich um das Produkt der CO-Addition in *trans*-Position zum Borylenliganden handelt. Eine Bande bei 2094 cm⁻¹ im IR-Spektrum von **4a** zeigt die Anwesenheit eines klassisch gebundenen Carbonylliganden an. Zugabe von Acetonitril zu einer gelben Lösung von **2a** in CD₂Cl₂ führt ebenfalls zu einer farblosen Lösung mit einer Resonanz im ³¹P-NMR-Spektrum bei $\delta = 30.1 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2483 \text{ Hz}$), die auf die Bildung eines symmetrischen Produktes (**3a**) unter Koordination der Base an die vormals freie Koordinationsstelle am Platin hinweist.

Stark positive geladene Metallkomplexe sind im Allgemeinen koordinativ und/oder elektronisch gesättigt, was dazu beiträgt die ladungsinduzierte Elektrophilie zu kompensie-

ren. Durch Halogenidabstraktion von basenstabilisierten kationischen Borylenkomplexen haben wir zwei dreifach koordinierte dikationische Platinkomplexe erhalten. Diese Verbindungen stellen die ersten dikationischen Komplexe der Gruppe-10-Metalle mit einer Koordinationszahl unter vier und einer formalen VE-Zahl unter 16 dar. Bemerkenswerterweise wurden bei diesen Komplexen trotz ihrer extremen elektronischen und koordinativen Ungesättigtheit keine agostischen Wechselwirkungen beobachtet, und nur kleine Lewis-Basen wie CO oder Acetonitril vermögen assoziativ zu koordinieren. DFT-Rechnungen deuten darauf hin, dass sich die Ladung des Platinzentrums von neutralen über kationische bis zu dikationischen Spezies nur wenig ändert, da sich die positive Ladung über das Boratom und die Pyridinbase verteilt. Im Fall der Fc-substituierten Komplexe **1b** und **2b** deuten Farbe und UV/Vis-Spektren auf einen signifikanten Ladungstransfer von der Ferrocenylgruppe auf die Pt-B-Einheit hin, was zu einem gewissen Fe^{III}-Charakter des Eisenzentrums führt.

Eingegangen am 5. Dezember 2012
Online veröffentlicht am 31. Januar 2013

Stichwörter: Bor · Borylen · Kationische Komplexe · Koordinationschemie · Platin

- [1] a) G. Alibrandi, L. M. Scolaro, R. Romeo, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4007–4013; b) U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 370–378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366–374; c) R. J. Puddephatt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 271–273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 261–263.
- [2] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7402–7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236–7239.
- [3] a) R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560–564; b) G. Gerdes, P. Chen, *Organometallics* **2004**, *23*, 3031–3036; c) T. G. Driver, M. W. Day, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2005**, *24*, 3644–3654; d) A. F. Heyduk, T. G. Driver, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15034–15035.
- [4] a) K. Aikawa, Y. Hioki, K. Mikami, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13922–13923; b) K. Aikawa, K. Honda, S. Mimura, K. Mikami, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6682–6686.
- [5] a) C. Hahn, P. Morvillo, E. Herdtweck, A. Vitagliano, *Organometallics* **2002**, *21*, 1807–1818; b) K. Siegmann, P. S. Pregosin,

L. M. Venanzi, *Organometallics* **1989**, *8*, 2659–2664; c) C. Hahn, M. E. Cucciolito, A. Vitagliano, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9038–9039; d) T. G. Driver, T. J. Williams, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2007**, *26*, 294–301; e) R. Bertani, R. A. Michelin, M. Mozzon, A. Sassi, M. Basato, A. Biffis, G. Martinnati, M. Zecca, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 281–284.

- [6] a) J. H. Koh, M. R. Gagne, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3541–3543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3459–3461; b) J. G. Sokol, C. S. Korapala, P. S. White, J. J. Becker, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5776–5779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5658–5661.
- [7] J. Carreras, M. Patil, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16753–16758.
- [8] a) G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [9] a) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkowitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654; b) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7858–7866.
- [10] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27*, 6005–6012.
- [11] a) U. Fekl, K. I. Goldberg, *Adv. Inorg. Chem.* **2003**, *54*, 259–320; b) H. A. Zhong, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1378–1399; c) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1203; d) M. D. Butts, B. L. Scott, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11831–11843.
- [12] a) N. Carr, L. Mole, A. G. Orpen, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2653–2662; b) N. Carr, B. J. Dunne, A. G. Orpen, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 926–928; c) J. L. Spencer, G. S. Mhinzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3819–3824; d) L. Mole, J. L. Spencer, N. Carr, A. G. Orpen, *Organometallics* **1991**, *10*, 49–52; e) M. J. Ingleson, M. F. Mahon, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2004**, 2398–2399; f) W. Baratta, S. Stoccero, A. Doppio, E. Herdtweck, A. Zucca, P. Rigo, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 109–113; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 105–109; g) L. H. Shultz, M. Brookhart, *Organometallics* **2001**, *20*, 3975–3982; h) F. M. Conroy-Lewis, L. Mole, A. D. Redhouse, S. A. Litster, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1601–1603.
- [13] W. H. Lam, K. C. Lam, Z. Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2004**, 1556–1562.
- [14] M. Hasegawa, Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7062–7066; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6956–6960.
- [15] A. Toupadakis, G. J. Kubas, W. A. King, B. L. Scott, J. Huhmann-Vincent, *Organometallics* **1998**, *17*, 5315–5323.