



Deutliche Belege für Ein-Elektronen-Übertragungen in der Boryl-Anionenchemie: Isolierung und Reaktivität eines neutralen Borolradikals**

Rüdiger Bertermann, Holger Braunschweig,* Rian D. Dewhurst, Christian Hörl, Thomas Kramer und Ivo Krummenacher

Abstract: Zwar gelang Yamashita *et al.* schon 2006 die Synthese eines Borylanions, aber immer noch sind Bor-zentrierte Nukleophile seltene und begehrte Syntheseziele. Eine Reihe entsprechender Borylanionen wurde seitdem erhalten, und von zweien ist bekannt, dass sie mit Methyliodid anscheinend nukleophile Substitutionsreaktionen eingehen. Eines davon, ein Borol-basiertes Borylanion, zeigt nun Ein-Elektronen-Übertragungen (single-electron-transfers, SETs) bei seinen Reaktionen mit Triorganyltetrelhalogeniden, was durch die Isolierung eines ersten neutralen Borol-basierten Radikals belegt werden konnte. Das Radikal wurde über Elementaranalyse, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und EPR-Spektroskopie charakterisiert und trägt zum Verständnis Borol-basierten nukleophilen Reaktionsverhaltens und der zur wachsenden Bedeutung von Borradikalen in der Synthese bei. Diese Radikalreaktivität wurde auch zur Synthese von Verbindungen mit seltenen B-Sn- und B-Pb-Bindungen genutzt, wovon letztere die erste isolierte und strukturell charakterisierte Verbindung einer „Nicht-Cluster“-B-Pb-Bindung ist.

Die Isolierung des ersten Borylanions durch Yamashita *et al.* 2006 war eine erstaunliche Pionierarbeit, die bis heute unsere Denkweise in Bezug auf die Eigenschaften niederkordinierter Borane verändert hat.^[1] Diese Entdeckung lieferte ein wohldefiniertes Molekül mit einer negativen Ladung am Borzentrum und, was am allerwichtigsten ist, ein Anion, das zweifellos Bor-zentrierte Nukleophilie aufwies. Nachfolgend wurde über eine Handvoll weiterer Borylanionen in der Hoffnung berichtet, die Palette an Bor-Nukleophilen zu erweitern. 2008 stellten wir die Dimetallocboridanionen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{OC})_2\text{Mn}]_2\text{B}^-$ (**A**; R = H, Me) her, die in ungewöhnlicher Weise augenscheinliche Bor-zentrierte Nukleophilie (gegenüber Methyliodid und Gruppe-11-Metallhalogeniden), Elektrophilie (gegenüber nullwertigen Gruppe-10-Metallverbindungen) sowie Metall-zentrierte

Nukleophilie (gegenüber Triorganyltetrelhalogeniden) zeigten.^[2] 2010 berichteten Curran *et al.* über die In-situ-Herstellung NHC-stabilisierter (NHC = N-heterocyclisches Carben) Borylanionen $\text{Li}[\text{IDipp} \rightarrow \text{BH}_2^-]$ (**B**; IDipp = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden), die formal nukleophiles Verhalten gegenüber einer Reihe von organischen Elektrophilen zeigten, allerdings nicht isoliert werden konnten.^[3]

Ebenfalls 2010 veröffentlichten wir ein π -Borylanion auf Grundlage eines NHC-stabilisierten Borolgerüsts – das Borylanion $\text{K}[\text{SIMes} \rightarrow \text{BC}_4\text{Ph}_4^-]$ (**1**; SIMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden; siehe Abbildung 1 und Schema 1), das mit Methyliodid unter Bildung des entspre-

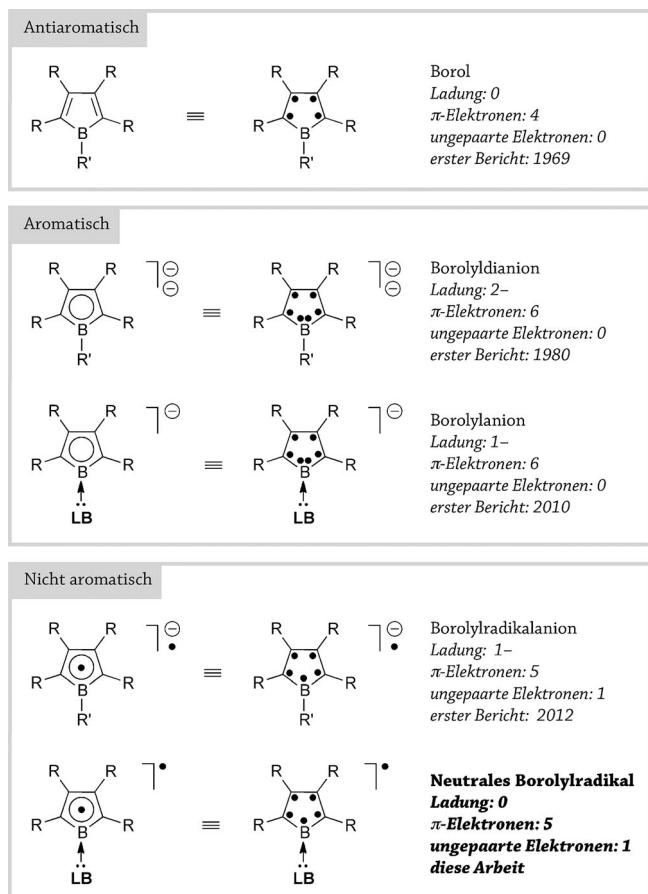
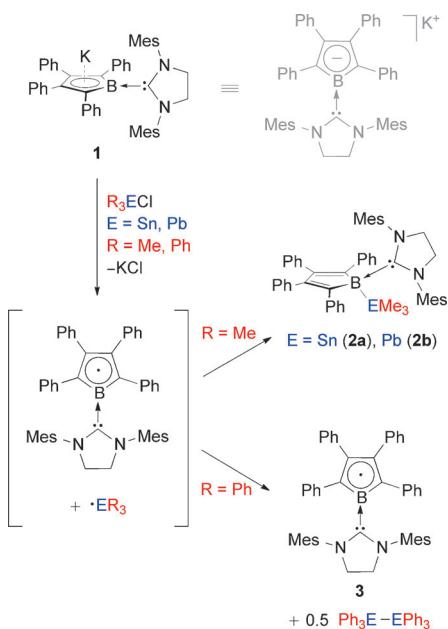


Abbildung 1. Antiaromatische, aromatische und nichtaromatische Verbindungen auf Grundlage des Borolgerüsts (LB = Lewis Base).

[*] Dr. R. Bertermann, Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. R. D. Dewhurst, Dipl.-Chem. C. Hörl, Dipl.-Chem. T. Kramer, 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.anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/>
Braunschweig/

[**] Diese Arbeit wurde finanziell großzügig von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402556> zu finden.



Schema 1. Reaktion der schwereren Trimethyl- und Triphenyltetrelhalogenide mit dem Borolylianion **1**. Mes = Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl).

chenden Bor-methylierten, NHC-stabilisierten Borols reagierte.^[4] Das fünfgliedrige heterocyclische Borolgerüst (Abbildung 1, oben)^[5] ist in seinem üblichen Zustand ein antiaromatices 4 π -Elektronensystem und hat sich als vielseitige Plattform für die Stabilisierung geladener und radikalischer Spezies erwiesen. Borolyldianionen wurden als erste dianionische Derivate (Abbildung 1, Mitte)^[6] 1980 hergestellt, während die ersten Borolyradikal anionen 2010 beobachtet^[7] und 2012 isoliert wurden (Abbildung 1, unten).^[8]

Während die glatte Reaktion des Dimetalloboridanions **A** mit Methyliodid eine formal nukleophile Substitution andeutet, konnten wir kein analoges Verhalten von längerkettigen primären Alkyliodiden beobachten.^[2d] Diese Ergebnisse veranlassten uns dazu, in Anlehnung an eine zunehmende Zahl von Befunden bei der Isolierung und/oder Generierung neutraler Borylradikele^[9–12] und der bekannten radikalischen Reaktivität von Methyliodid,^[13] ebenfalls einen möglichen radikalischen Mechanismus sowie ein neutrales radikalisches Intermediat in Betracht zu ziehen. Im Fall von **A** gelang es uns jedoch nicht, eine langlebige radikalische Spezies zu erzeugen oder zu beobachten, um dies zu belegen. In ähnlicher Weise scheint auch unser NHC-stabilisiertes Borolylianion **1** erhebliche Bor-zentrierte Nukleophilie zu zeigen, auch wenn diese Annahme lediglich auf seine Reaktion mit Methyliodid und einer schwachen Brønsted-Säure zurückgeht.^[4] Deshalb wollten wir **1** auf seine Nukleophilie (oder deren Fehlen) hin untersuchen, was uns dazu veranlasste, seine Reaktivität gegenüber Triorganylhalogeniden von Zinn und Blei zu studieren.

Hier berichten wir über die Reaktion des Borolylianions **1** mit den schwereren Triorganyltetrelhalogeniden, was je nach Art der Organylgruppe sowohl zu den Produkten einer formalen nukleophilen Substitution als auch zum ersten isolierten neutralen Borolyradikal führte. Dieses Radikal

konnte als Intermediat des Reaktionsprozesses bestätigt werden, was uns zu der Schlussfolgerung brachte, dass die augenscheinliche Nukleophilie des Borolylianions **1** tatsächlich auf radikalische Reaktivität zurückzuführen ist. Weiterhin konnten als Endprodukte der Radikalreaktion Verbindungen mit seltenen B-Sn- oder B-Pb-Bindungen (darunter das erste isolierte Molekül mit einer „Nicht-Cluster“-B-Pb-Bindung) erhalten und über eine Reihe ein- und zweidimensionaler ^{119}Sn - bzw. ^{207}Pb -NMR-Spektren charakterisiert werden.

Nach Zugabe der Elektrophile Me_3ECI ($E = Sn, Pb$) zum Borolylianion **1** kam es zu einem Farbumschlag der Reaktionslösung von Tiefviolettt nach Gelb, und die Produkte der formalen nukleophilen Substitution **2a** ($E = Sn$; Schema 1) und **2b** ($E = Pb$) wurden erhalten. Im Fall des Bleiderivats ist der Farbumschlag deutlich langsamer und benötigt über 12 h bis zur Vervollständigung. Im Verlauf dieser Reaktion ($E = Pb$) wurde eine rote Färbung beobachtet, die wir auf ein radikalisches Borolylintermediat (siehe unten) zurückführen konnten. Die ^{11}B -NMR-Signale der Produkte (**2a**: $\delta = -12.8$ ppm, **2b**: $\delta = -7.3$ ppm) sind gegenüber dem von **1** ($\delta = +12.7$ ppm) zu höherem Feld verschoben, was auf die Bildung vierfach koordinierter Borzentren zurückgeht. Eine ähnliche Verschiebung trat bei Umsetzung von **1** mit MeI unter Bildung des NHC-koordinierten 1-Methyl-2,3,4,5-tetraphenylborols ($\delta = -10.8$ ppm) auf.^[4a] Breite Quartetts wurden in den ^{119}Sn -NMR-Spektren von **2a** ($\delta = -40.3$ ppm, $q, 1J(^{11}\text{B}, ^{119}\text{Sn}) \approx 400$ Hz) und den ^{207}Pb -NMR-Spektren von **2b** ($\delta = 58.2$ ppm, $q, 1J(^{11}\text{B}, ^{207}\text{Pb}) \approx 450$ Hz) beobachtet, die eine direkte Zinn- bzw. Blei-Bor-Bindung anzeigen ($I(^{11}\text{B}) = 3/2$). Die ^{11}B - ^{119}Sn / ^{207}Pb -Kopplungskonstanten sind deutlich kleiner als die von B-Stannyly- bzw. B-Plumbylboranen, was auf den verminderten s-Charakter der B-Sn/Pb-Bindungen hinweist.^[14] Außerdem wurde ein $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -Triple-Resonanz-NMR-Experiment für **2b** durchgeführt. Das breite Quartett bei 58.2 ppm (Halbwertsbreite ca. 1600 Hz, Abbildung S10 der Hintergrundinformationen (SI)) schärfe dabei nach der ^{11}B -Entkopplung deutlich auf (Halbwertsbreite = 57 Hz, Abbildung S10 (SI)). Die 2D-HMQC-NMR-Spektren (^1H - ^{119}Sn und ^1H - ^{207}Pb) zeigten typische Kreuzsignale zwischen den Zinn- bzw. Bleiatomen und ihren CH_3 -Gruppen. In den ^1H - ^{207}Pb -HMQC-NMR-Spektren wurden sogar Kreuzsignale zwischen Blei und den CH_2 -Protonen im Rückgrat von SIMes beobachtet, die eine $^5J_{\text{H}\text{Pb}}$ -Kopplungskonstante von ca. 5 Hz aufweisen. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2a** zeigte $^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ -Satelliten für die CH_2 -Einheiten des NHC-Rückgrats mit einer Kopplungskonstante von ca. 8 Hz. Die vier separierten ^1H -NMR-Signale (Intensitätsverhältnis: 6:3:3:6) von den Methylgruppen der SIMes-Mesityleinheiten von **2a** und **2b** lassen darauf schließen, dass die Rotation des NHC um die Carben-C-B-Bindung bei Raumtemperatur gehindert ist, was auf die sterische Überfrachtung um das Boratom zurückgeht.

Kristalle von **2a** und **2b**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus konzentrierten Lösungen in Et_2O bei Raumtemperatur erhalten werden und belegen klar die spektroskopischen Befunde (Schema 1). Die Molekülstrukturen von **2a** und **2b** weisen verzerrt tetraedrische Umgebungen für die Borzentren auf: Die C5-B1-E1-Winkel sind deutlich größer ($E = Sn: 122.3^\circ$; $E = Pb: 119.2^\circ$)

als der ideale Tetraederwinkel von 109.5°. Die Bindungslängen innerhalb der planaren Borolyringe entsprechen denen isolierter Butadiensysteme (**2a**: C1-C2 1.371, C2-C3 1.472, C3-C4 1.370 Å; **2b**: C1-C2 1.370, C2-C3 1.466, C3-C4 1.372 Å) und stimmen gut mit denen bekannter NHC-Boroladdukte überein.^[4,15] Die wenigen strukturell charakterisierten Beispiele von Verbindungen mit B-Sn-Bindungen weisen Bindungslängen von 2.236 bis 2.316 Å im Fall von B-Stannylboranen^[16] und bis zu 2.404 Å für B-Stannylboranaddukten auf.^[17] Der B-Sn-Abstand in **2a** (2.332 Å) liegt zwischen diesen Werten. Es sollte auch erwähnt werden, dass **2b** die erste Verbindung mit einer klassischen („Nicht-Cluster“)-B-Pb-Bindung ist (2.405 Å).

Um mehr Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, haben wir das Borolylanion **1** mit den sterisch anspruchsvolleren Triorganytetrelhalogeniden Ph_3ECl ($\text{E} = \text{Sn, Pb}$) umgesetzt. Im Unterschied zu den Trimethyllderivaten Me_3ECl ($\text{E} = \text{Sn, Pb}$) konnte kein unmittelbarer Farbumschlag nach Zugabe der Elektrophile zu einer Lösung von **1** in Et_2O beobachtet werden. Nach 12 h bei Raumtemperatur verfärbte sich die Reaktionsmischung rot, und die Bildung von KCl wurde beobachtet. Dunkelrote Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$ -Lösung (1:1) isoliert werden. Die Molekülstruktur zeigte, dass wir das neutrale Borolyradikal **3** isoliert hatten, das durch Ein-Elektronen-Oxidation des Anions **1** und Salzeliminierung gebildet wurde (Schema 1). Die entstandenen Triphenylstannyl/plumbylradikale rekombinieren nicht mit dem Radikal **3**, sondern bilden unter Homokupplung die entsprechenden Hexaphenylditannane/diplumbane. Die Bildung der Hexaphenylditatrele wurde durch ihre ^{119}Sn -, ^{207}Pb - und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten (^{119}Sn : $\delta = -142.2$ ppm, ^{207}Pb : $\delta = -72.7$ ppm) bestätigt.^[18] Es kann angenommen werden, dass die Rekombination der großen Triphenylradikale mit dem neutralen Radikal **3** aus sterischen Gründen benachteiligt ist.

Die Molekülstruktur von **3** zeigt ein planar dreifach koordiniertes Boratom (Abbildung 2). Die N2-C5-B1-C1- und N1-C5-B1-C1-Torsionswinkel (ca. 40°) gleichen denen im Borolylanion **1**. Das charakteristische Strukturmotiv des formal aromatischen Anions **1** ist die wegen der sechs delokalisierten π -Elektronen verringerte Bindungslängenalternanz im Borolring. Das neutrale Radikal **3** weist lediglich fünf π -Elektronen auf und ist somit formal nichtaromatisch. Entsprechend fällt die Bindungsalternanz im Borolyfragment deutlicher aus und ist mit der des bekannten Radikalanions von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol vergleichbar.^[8]

Die radikalische Natur von **3** wurde weiterhin durch ein EPR-Experiment bestätigt, das ein Signal mit vier Linien (295 K in Benzol) bei $g_{\text{iso}} = 2.003$ zeigt (Abbildung 2). In Übereinstimmung mit der Simulation und der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den beiden Borisotopen (^{11}B : $I = 3/2$, $A(^{11}\text{B}) = 3.02$ G; ^{10}B : $I = 3$, $A(^{10}\text{B}) = 1.02$ G) lässt die Hyperfeinkopplung darauf schließen, dass das Elektron im Wesentlichen innerhalb des fünfgliedrigen Borolrings delokalisiert ist, in Analogie zu bekannten Borolyradikalanionen.^[7,8a] Zusammen mit dem B-heterocyclischen π -Radikal von Yamashita et al.^[11] sowie den Acridinylboranradikalen von Gabbaï und Chiu^[10a,b] repräsentiert das Borolyradikal **3**

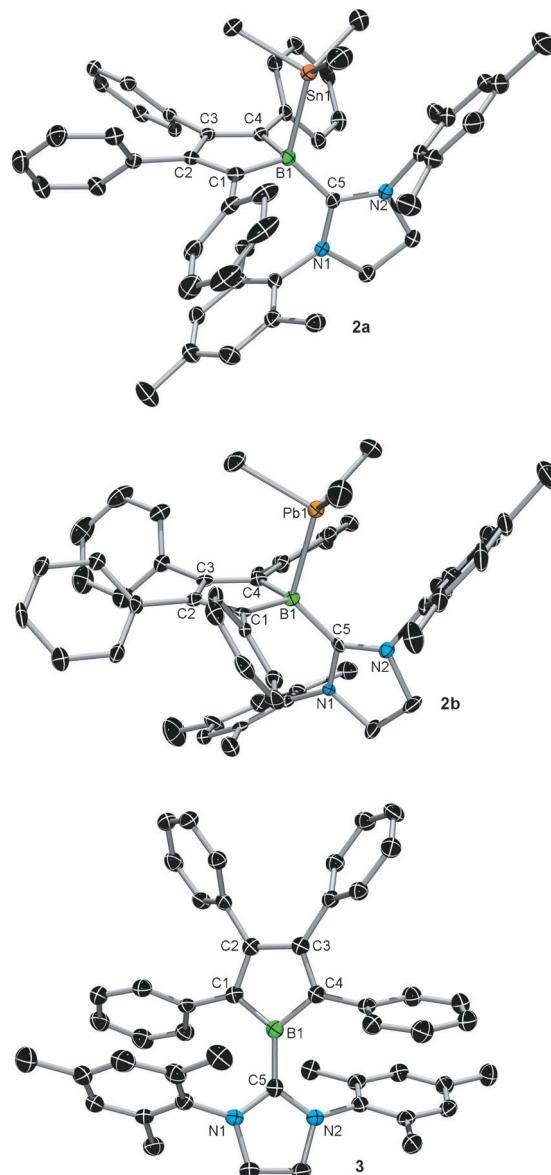


Abbildung 2. Molekülstrukturen von **2a**, **2b** und **3**, bestimmt über Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Thermische Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, ein Molekül CH_2Cl_2 bei **2a** und ein Molekül Et_2O bei **2b** wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **2a**: B1-C1 1.592(5), B1-C4 1.623(5), B1-Sn1 2.332(4), B1-C5 1.612(5), C1-C2 1.371(5), C2-C3 1.472(5), C3-C4 1.370(5); C5-B1-Sn1 122.3(3). **2b**: B1-C1 1.572(9), B1-C4 1.622(9), B1-Pb1 2.405(7), B1-C5 1.614(9), C1-C2 1.370(8), C2-C3 1.466(9), C3-C4 1.372(9); C5-B1-Pb1 119.2(4). **3**: B1-C1 1.544(3), B1-C4 1.547(3), B1-C5 1.567(3), C1-C2 1.384(2), C2-C3 1.482(2), C3-C4 1.380(2); N2-C5-B1-C1 $-39.7(3)$, N1-C5-B1-C1 $-40.7(3)$.

ein überaus seltenes Beispiel für ein strukturell charakterisiertes neutrales Borylradikal.

Das intermediäre Auftreten von **3** während der Bildung von **2a** und **2b** zeigte sich durch die wiederholte Beobachtung einer roten Farbe während der Reaktion von **1** mit Me_3PbCl sowie durch die Bildung von kristallinem **3** an der Wand des Reaktionsgefäßes. Die Identität von **3** konnte durch den röntgenstrukturellen Vergleich der Zellparameter mit denen einer authentischen Probe von **3** belegt werden. Im Verlauf

der Reaktion lösen sich die roten Kristalle auf und die rote Farbe der Lösung verschwindet. Diese Befunde sind überzeugende Belege dafür, dass diese Reaktionen radikalisch und nicht nukleophil verlaufen, was uns dazu führt, die vorher berichteten Reaktionen von **A** und **1** mit Methyliodid infrage zu stellen.^[4a] Die Begünstigung eines Ein-Elektronen-Übertragungs(SET)-Mechanismus gegenüber einem S_N2-Verlauf wegen sterischer Hinderung wurde von Tolbert et al. für die Reaktion eines Carbanions mit Methyliodid diskutiert, wobei letzteres als Ein-Elektronenoxidationsmittel reagiert.^[13]

Die vergleichbaren Reaktivitäten des Borolylanions **1** und des acyclischen NHC-stabilisierten Borylanions von Curran et al.^[3] sind wenig überraschend, da die negative Ladung in beiden Fällen merklich auf dem Boratom lokalisiert ist, wie von uns vorher berichtet wurde.^[4a] In ähnlicher Weise ist die Spindichte im Radikal **3** überwiegend auf dem Boratom lokalisiert. Eine Mulliken-Populationsanalyse ergibt eine Spindichte von 0.47 für das Boratom (Abbildung 3b, siehe SI für Einzelheiten).

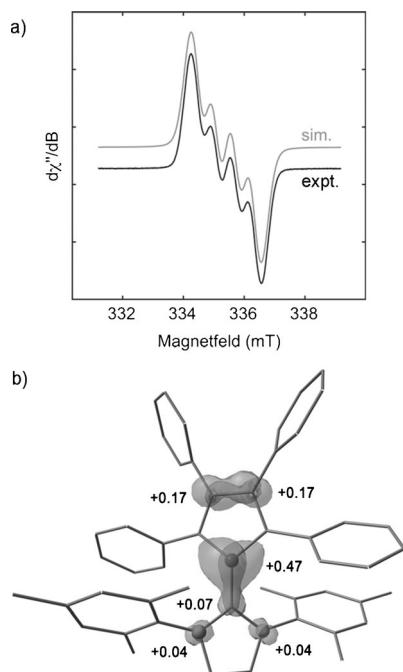


Abbildung 3. a) Experimentelles (exp., schwarz) und simuliertes (sim., grau) EPR-Spektrum (X-Band) von **3** in Benzol bei 295 K. b) Spindichte von **3** (Isowert: 0.005). Zahlen entsprechen der Spinpopulation nach Mulliken-Populationsanalyse.

Hier beschreiben wir ein Borolylanion, das bei der Umsetzung mit Triorganyltetrelhalogeniden Ein-Elektronen-Übertragungsreaktionen eingeht, was durch die Isolierung eines ersten neutralen Borolyradikals bestätigt werden konnte. Das Radikal wurde über Elementaranalyse, Röntgenstrukturanalyse und EPR-Spektroskopie charakterisiert. Die Isolierung des neutralen Radikals zeigt, dass man bei der mechanistischen Deutung der Reaktivität von Borylanionen vorsichtig sein sollte, da sowohl nukleophile Substitutionen wie auch Ein-Elektronen-Transferprozesse ablaufen können.

Diese Befunde sind sowohl für das Verständnis Bor-basierten nukleophilen Verhaltens als auch für den wachsenden Einsatz von Borradikalen in der organischen Synthese von Bedeutung.^[3,12] Die hier geschilderte Reaktivität wurde weiterhin zur Synthese von seltenen Verbindungen mit B-Sn- und B-Pb-Bindungen genutzt, wobei letztere die erste strukturell gesicherte Spezies mit einer „Nicht-Cluster“-B-Pb-Bindung ist.

Eingegangen am 19. Februar 2014

Online veröffentlicht am 9. April 2014

Stichwörter: Anionen · Bor · Borole · Lewis-Basen · Radikale

- [1] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; b) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. 2007*, *119*, 6830–6833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713; c) M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570–9571; d) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079; e) T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yanashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6708–6712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606–6610; f) T. Terabayashi, T. Kajiwara, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14162–14163; g) Y. Okuno, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 950–953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 920–923; 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. Hayashi, Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5888–5890.
- [2] a) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5732–5735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653; b) H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Müller, S. Östreich, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9916–9919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9735–9738; c) H. Braunschweig, K. Kraft, S. Östreich, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10635–10637; d) H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, S. Östreich, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2313–2320.
- [3] J. Monot, A. Solov'yev, H. Bonin-Dubarle, E. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9352–9355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166–9169.
- [4] a) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044; b) K. Nozaki, *Nature* **2010**, *464*, 1136–1137; c) M. Yamashita, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2524–2526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2474–2475; d) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4247–4249.
- [5] a) J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575–4577; b) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903–10914; c) H. Braunschweig, I. Krummenacher, J. Wahler, *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 1–53.
- [6] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259.
- [7] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9159–9162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8975–8978.
- [8] a) H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3031–3034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977–2980; b) J. Bauer, H. Braunschweig, C. Hörl, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13396–13401; c) H. Braunschweig, V. Dyakonov, B. Engels, Z. Falk, C. Hörl, J. H. Klein, T. Kramer, H. Kraus, I. Krummenacher, C. Lambert, C.

- Walter, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13088–13092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12852–12855.
- [9] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030.
- [10] a) C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1753–1755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1723–1725; b) C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7002–7005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6878–6881; c) T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252–4253.
- [11] Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S.-i. Ohkoshi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19989–19992.
- [12] a) J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358; b) J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312–10321; c) D. P. Curran, A. Solovyev, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476–10500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317.
- [13] L. M. Tolbert, J. Bedlek, M. Terapane, J. Kowalik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2291–2292.
- [14] H. Fußstetter, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3172–3182.
- [15] a) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487–4489; b) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, K. Gruß, C. Hörl, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wahler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1525–1530.
- [16] a) L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammmer, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 491–497; b) T. Habereder, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 789–796; c) G. E. Herberich, T. S. B. Baul, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 43–48; d) T. Habereder, H. Nöth, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 525–538.
- [17] H. Amii, L. Vranicar, H. Gronitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1344–1345.
- [18] a) T. N. Mitchell, G. Walter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1977**, 1842–1847; b) A. Sebald, *Organometallics* **1990**, *9*, 2096–2100.