

Super-iMICs

Nickel-katalysierte intramolekulare 1,2-Aryl-Wanderung von meso-ionischen Carbenen (iMICs)

Arne Merschel, Timo Glodde, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler und Rajendra S. Ghadwal*

Professor Wolfgang Kaim zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Ni-katalysierte intramolekulare 1,2-Verschiebung eines 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten (Dipp) von sieben meso-ionischen Carbenen (iMIC^{Ar}) **2 a–g** (iMIC^{Ar} = ArC{N(Dipp)}₂CHC; Ar = Aryl) unter Bildung von 1,3-Imidazolen (IMD^{Ar}) **3 a–g** (IMD^{Ar} = ArC{N(Dipp)CHC(Dipp)N}) wird berichtet. Dieser Prozess impliziert die Spaltung einer N-C_{Dipp}-Bindung in **2** und die anschließende Knüpfung einer C-C_{Dipp}-Bindung, was in der NHC-Chemie bislang unbekannt war. Die Überführung von **3** in Super-iMICs (**5**) (S-iMIC = ArC{N(Dipp)N(Me)C(Dipp)}C) wurde mit der Herstellung von Selen- (**6**), Gold- (**7**) und Palladium-Derivaten (**8**) gezeigt. Die Quantifizierung der stereoelektronischen Eigenschaften lässt hierbei eine deutliche Erhöhung der σ -Donorstärke von **5** relativ zu klassischen NHCs erkennen. Bemerkenswert hierbei ist das „Buried Volume“ von **5** (%V_{bur} = 45), welches in iMICs dem bisher größten bekannten Wert entspricht. Katalytische Studien weisen auf eine hervorragende Aktivität von **5** hin, was mit den stereoelektronischen Eigenschaften der Liganden im Einklang ist.

In der präparativen Organometallchemie sind N-heterocyclische Carbene (NHCs) (**I**, Abbildung 1) die am vielseitigsten verwendeten Kohlenstoff-basierten Donorliganden, was Synthese, Katalyse^[1] wie auch die Materialforschung umfasst.^[2] Dies beruht größtenteils auf ihren besonderen stereoelektronischen Eigenschaften.^[3] So erleichtert genaue Kenntnis der stereoelektronischen Eigenschaften von NHCs^[3,4] die rationale Auswahl eines dieser Liganden für die jeweilige Anwendung.^[5] Meso-ionische Carbene (iMICs) (**II**,

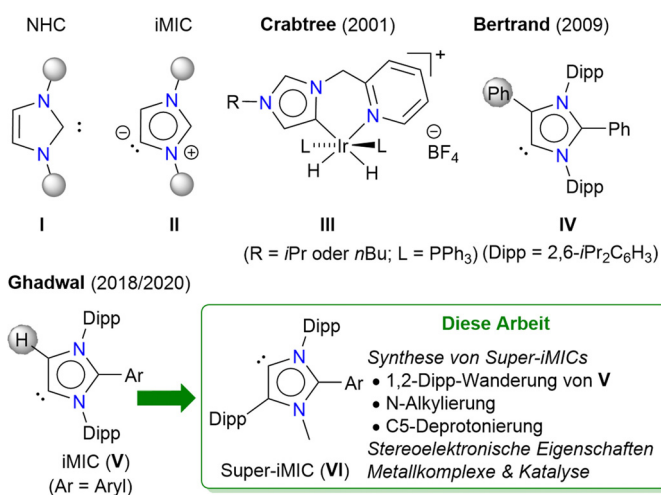


Abbildung 1. Klassische NHCs (**I**) und iMICs (**II**). Erste Beispiele für einen strukturell charakterisierten iMIC-Metallkomplex (**III**), freies iMIC (**IV**) und C5-protoniertes iMIC (**V**). Diese Arbeit: das S-iMIC (**VI**).

„i“ bezogen auf 1,3-Imidazol) sind eine Unterklasse der NHC-Familie, wobei sich das Carben-Kohlenstoffatom an der unüblichen C4-(oder C5-)Position befindet.^[6] iMICs (**II**) (auch bezeichnet als anomale NHCs)^[7] sind stärkere σ -Donoren als die klassischen NHCs (**I**) und sind daher für Synthese und Homogenkatalyse von herausragendem Interesse.^[6,7] Rationale Methoden zur Synthese von iMIC-Verbindungen sind im Vergleich zu denen von NHCs nach wie vor äußerst selten.^[7a] So berichteten im Jahr 2001 Crabtree et al. über den ersten isolierten iMIC-Komplex (**III**).^[8] Die Synthese und vollständige Charakterisierung des ersten kristallinen NHC durch Arduengo et al. im Jahr 1991^[9] stellt einen Meilenstein in der hier diskutierten Chemie dar. Demgegenüber wurde das erste kristalline unmaskierte iMIC (**IV**) 2009 von Bertrand et al. vorgestellt.^[10]

Wie in Verbindung **IV** dokumentiert, ist die Einführung eines Arylsubstituenten in die C2-Position eine zuverlässige Methode zur Herstellung von iMIC-Verbindungen.^[6,7] In vorhergehenden Studien wurden von unserer Gruppe zwei Protokolle zur direkten, katalytischen C2-Arylierung von NHCs zu C2-arylierten 1,3-Imidazoli(ni)umsalzen ausgearbeitet^[11] sowie deren Eignung zur Synthese von C5-protonierten freien iMICs (**V**).^[12] Metallkomplexen^[13] und stabilen Radikalen gezeigt.^[14] Neben den Donoreigenschaften spielt auch das sterische Profil der Liganden eine wichtige Rolle für die Stabilität und katalytische Aktivität ihrer Metallkomple-

[*] A. Merschel, T. Glodde, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammler, Priv.-Doz. Dr. R. S. Ghadwal
Anorganische Molekülchemie und Katalyse
Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie
Centrum für Molekulare Materialien
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: rghadwal@uni-bielefeld.de
Homepage: <https://www.ghadwalgroup.de>

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202014328> zu finden.

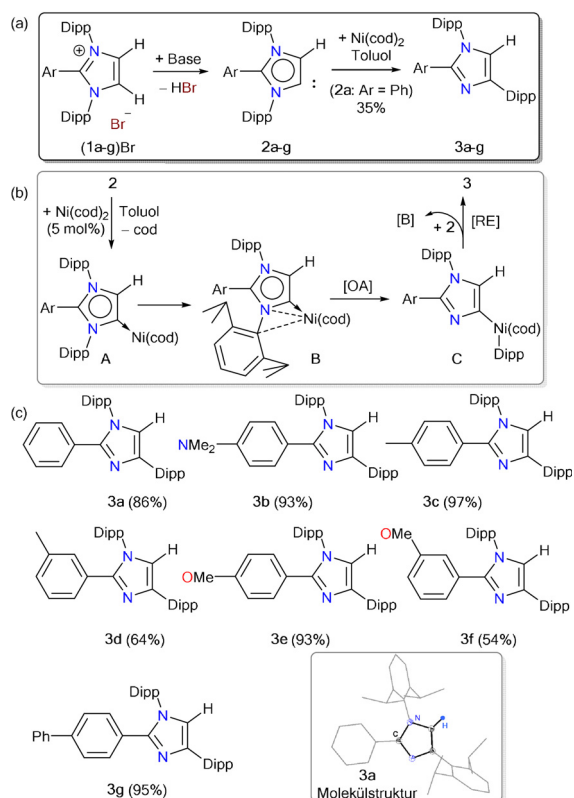
© 2020 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

xe.^[1] Synthesewege zur Verbesserung der Eigenschaften von iMICs sind bis jetzt jedoch selten.^[7] Hier berichten wir über eine Ni-katalysierte 1,2-Verschiebung eines Dipp-Substituenten von iMICs (**V**) zu 1,2,4-Triaryl-1,3-imidazolen (IMD^{Ar}) und deren Umwandlung zu sterisch anspruchsvollen S-iMICs (**VI**) (Abbildung 1). Neben der Bestimmung der stereoelektronischen Eigenschaften wurde die katalytische Aktivität von **VI** untersucht und mit der von **V** und **IPr** (**IPr** = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) verglichen.

Die Deprotonierung der C2-arylierten 1,3-Imidazoliumsalze (**1a-g**)Br gewährt Zugang zu den gewünschten iMICs **2a-g** (Schema 1 a).^[12] Die Zugabe von einem Äquivalent Ni(cod)₂ (cod = 1,5-Cyclooctadien) zu einer Toluol-Lösung von **2a** führte zu einer unerwarteten Wanderung des Dipp-Substituenten zum Carben-Kohlenstoffatom unter Bildung von **3a** in 35% Ausbeute (Schema 1 a). Solch ein Reaktionsverhalten wurde in der NHC-Chemie bisher nicht beobachtet.^[15] Der genaue Reaktionsmechanismus für die Bildung von **3a** ist derzeit noch unklar. Wahrscheinlich erhöht die außerordentliche σ -Donorstärke von iMIC^{Ph} (**2a**)^[4c] die Elektronendichte am Nickelatom und führt zu dem elektronenreichen Komplex **A** (Schema 1 b).^[16] Die oxidative Addition von der benachbarten C-N-Bindung an das Ni⁰-Zentrum via **B** lässt die Ni^{II}-Spezies **C** entstehen, welche durch reduktive Eliminierung **3a** ergibt. Erwähnenswert ist hier die Stabilität von (iMIC^{Ar})Ni(CO)₃-Komplexen, die durch die stark π -aciden CO-Liganden als kristalline Feststoffe zugänglich sind.^[4c] Die

stöchiometrische Reaktion von **2a** zu **3a** ergibt auch im katalytischen Maßstab erfolgreiche Umsätze und konnte auf die verwandten iMICs (**2b-g**) angewendet werden. Die in situ erzeugten iMICs (**2a-g**) wurden jeweils mit 5 mol% Ni(cod)₂ versetzt. Die erwünschten Produkte **3a-g** wurden in 54–97% Ausbeute isoliert (Schema 1 c). Alle Versuche, **3a** in THF herzustellen, schlugen fehl (Tabelle 1; Einträge 1, 2) und resultierten in einem Gemisch von nicht-identifizierbaren Spezies. Als bevorzugte Basen für die Reaktion empfehlen sich *n*BuLi und KN(SiMe₃)₂ (Tabelle 1). Der Zusatz geringer Mengen cod (10 mol%) zum Reaktionsgemisch erhöhte die Ausbeuten (Tabelle 1; Einträge 6 und 7). **3a-g** wurden vollständig durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Es konnten ebenfalls Festkörperstrukturen von einigen ausgewählten Verbindungen bestimmt werden (siehe Hintergrundinformationen). Im Einklang mit der Festkörperstruktur von **3a** (Schema 1) werden die Protonen im ¹H-NMR-Spektrum der Isopropyl-Gruppen als Septetts und vier Dubletts beobachtet. Das Rückgratproton von **3a** (6.82 ppm) tritt als Singulettresonanz auf und liegt deutlich Hochfeld-verschoben gegenüber dem Edukt (**1a**)Br (8.38 ppm) vor.^[11]

Die Imidazole **3a-g** besitzen sterisch anspruchsvolle Dipp-Substituenten an den 1,4-Positionen sowie ein nukleophiles Stickstoffatom an der 3-Position, wodurch sie sich als Vorläufer für sterisch abgeschirmte iMICs anbieten. Die direkte N-Methylierung von **3a-g** lieferte die gewünschten 1,3-Imidazoliumsalze (**4a-g**)X (X = PF₆, I, OTf oder BF₄) in hohen bis exzellenten Ausbeuten (Schema 2). (**4a-f**)X wurden durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie sowie Röntgenbeugungsexperimente charakterisiert (siehe Hintergrundinformationen). Selen-Carbenaddukte sind für die Bestimmung elektronischer Eigenschaften von Carbenen von erheblicher Bedeutung.^[3,4,17] **6a** und **6b** wurden durch In-situ-Erzeugung der S-iMICs (**5a,b**) in Gegenwart eines Überschusses an Selenpulver hergestellt (Schema 2). Komplex **7** konnte durch Zugabe von (Me₂S)AuCl zu einer Toluol-Lösung von **5b** als farbloser Feststoff isoliert werden. **8-H** und **8-Ph** wurden durch Reaktion von **5b** mit 0.5 Äquiv. von [(Allyl)PdCl]₂ oder [(cin)PdCl]₂ synthetisiert (cin = Cinnamyl). Die ⁷⁷Se{¹H}-NMR-Spektren von **6a** (+9.0 ppm) und **6b** (+2.0 ppm) zeigen eine leichte Tieffeld-Verschiebung gegenüber den C5-

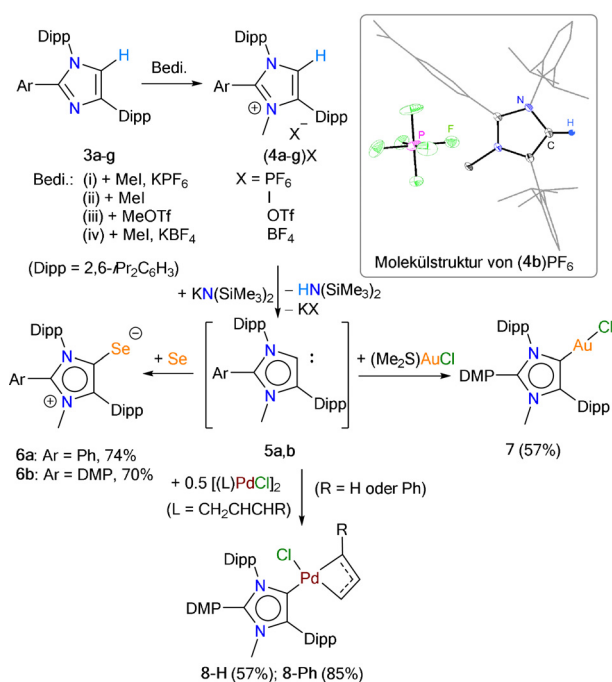


Schema 1. a) Katalytische Umsetzung von **2a-g** zu **3a-g**. b) Mechanistischer Vorschlag für die 1,2-Dipp-Wanderung von **2**. c) Isolierte Zielverbindungen **3**. Eingefügt: Festkörperstruktur von **3a** (Schwingungselipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 1: Nickelkatalysierte 1,2-Dipp-Wanderung von **2a** zu **3a**.^[a]

Eintrag	(1a)Br [g]	LM ^[b]	Base	t [h]	Ausb. ^[c] [%]
1	0.5	THF	<i>n</i> BuLi	19	–
2	0.5	THF	KN(SiMe ₃) ₂	19	–
3	1.0	Tol	<i>n</i> BuLi	19	54
4	1.0	Tol	KN(SiMe ₃) ₂	21	93
5	2.5	Tol	<i>n</i> BuLi	20	63
6 ^[d]	1.0	Tol	<i>n</i> BuLi	17	92
7 ^[d]	2.5	Tol	<i>n</i> BuLi	17	86

[a] Die Herstellung von **2a** wurde bei –40 °C durchgeführt, und nach 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Ni(cod)₂ bei –20 °C hinzugegeben. [b] LM = Lösungsmittel. [c] Ausbeuten an isoliertem Produkt. [d] Mit 10 mol% cod als Zusatz.



Scheme 2. Synthese von (4a–f)X, 6a, 6b, 7 und 8-R (R=H oder Ph). Nur 5a,b wurden zur Synthese von 6–8 genutzt. Eingefügt: Festkörpermolekülstruktur von (4b)PF₆ (Schwungungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

protonierten Addukten (2a)Se (–3.0 ppm) und (2b)Se (–15.1 ppm). (Tabelle 2).^[4c] Die C2–Se1-Bindungslänge und der N1–C2–C3-Winkel von 6a (1.856(2) Å, 104.8(1)°) (Abbildung 2) sind gut mit (2a)Se (1.859(2) Å, 104.3(1)°) vergleichbar.^[4c] Die C2–Au1-Bindungslänge und der N1–C2–C3-Winkel von 7 (1.983(2) Å, 104.3(1)°) und (2g)AuCl (2.008(4) Å), (102.5(1)°)^[12a] sind gut vergleichbar. Die C2–Pd1-Bindungslänge von 8-H (2.042(2) Å) ist im Gegensatz zu anderen iMIC–Pd-Komplexen (1.955(2)–2.030(2) Å)^[13c] leicht vergrößert, was durch den sterischen Anspruch von 5 begründet werden kann.^[18]

Der „Tolman Electronic Parameter“ (TEP)^[20] ist die am häufigsten verwendete Methode zur Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften von Liganden, ist jedoch, wie andere IR-Methoden, nicht sehr präzise und hat einige Einschränkungen.^[21] Im Gegensatz dazu liefern NMR-Methoden

Tabelle 2: Stereoelektronische Eigenschaften und berechnete Parameter für iMICs (2a, 2b), S-iMICs (5a, 5b) und klassisches NHC (IPr).

	⁷⁷ Se ^[a] [ppm]	J _{C–Se} ^[a] [Hz]	%V _{bur}	HOMO [eV] ^[b]	LUMO [eV] ^[b]	1 st PA ^[c] [kcal mol ^{–1}]
2a	–3.0	214	32.6 ^[d]	–5.065	–1.417	290.2
2b	–15.1	211	33.1 ^[d]	–4.824	–0.954	293.8
5a	9.0	210	–	–5.046	–1.384	291.5
5b	2.0	208	45.0 ^[e]	–4.824	–0.881	297.1
IPr	87	234	44.5 ^[e]	–5.911	–0.480	270.4

[a] Gemessen für die entsprechenden Selenverbindungen. [b] Berechnet auf dem theoretischen Niveau B3LYP/def2-TZVPP. [c] Die erste Protonenaffinität (1st PA) berechnet auf dem theoretischen Niveau B3LYP/def2-TZVPP//def2-SVP-Niveau. [d] Berechnet für (2a)CuI und (2b)CuBr.^[4c] [e] Berechnet für die AuCl-Addukte.^[19]

in der Regel einheitliche Ergebnisse, die allgemeine Anwendbarkeit finden.^[3,4] Die chemischen Verschiebungen der ³¹P{¹H}- und ⁷⁷Se{¹H}-NMR-Signale von den jeweiligen (NHC)PPh- und (NHC)Se-Spezies sind gleichsam bedeutend, jedoch zeigte sich die Synthese der Selen-Addukte deutlich unkomplizierter (siehe oben).^[3,4,22] Die ⁷⁷Se{¹H}-NMR-Daten (Tabelle 2) zeigen schwächere π-Akzeptoreigenschaften von 2a,b^[4c] und 5a,b im Vergleich zu IPr auf. Interessanterweise sind 5a,b im Vergleich zu den C5-protonierten iMICs 2a,b geringfügig π-acider,^[4c] was möglicherweise auf die benachbarte elektronenziehende Dipp-Gruppe am Carben-Kohlenstoff von 5a,b zurückzuführen ist. Die *para*-NMe₂-Gruppe in 2b und 5b erhöht die Elektronendichte am Carbenzentrum. Somit sind 2b/5b schwächere π-Akzeptoren, aber stärkere σ-Donoren als 2a/5a. Dieser Trend konnte ebenfalls durch Messung der ¹J_{C–Se}-Kopplungskonstanten bestätigt werden.^[4a,23] Kleine Kopplungskonstanten korrelieren mit großen σ-Donorstärken. Es konnte ein klarer Trend in π-Akzeptor-(IPr > 5a > 5b > 2a > 2b) und σ-Donoreigenschaften (5b > 5a > 2b > 2a > IPr) von Carbenen abgeleitet werden.

Die σ-Donoreigenschaften von 2a,b, 5a,b und IPr korrelieren recht gut mit den berechneten ersten Protonenaffinitäten (1st PA) sowie den berechneten HOMO-Energien (Tabelle 2).^[24] Das „Buried Volume“ (%V_{bur}) wurde mithilfe von Cavallos Onlineprogramm SambVca^[4f,5a] für 2a,b, 5b bestimmt und ist mit IPr in Tabelle 2 aufgelistet. Das %V_{bur} für 5b (45.0) ist, wie erwartet, deutlich größer gegenüber dem von 2a,b (≈33)^[4c] und lässt sich sehr gut mit IPr (44.5) ver-

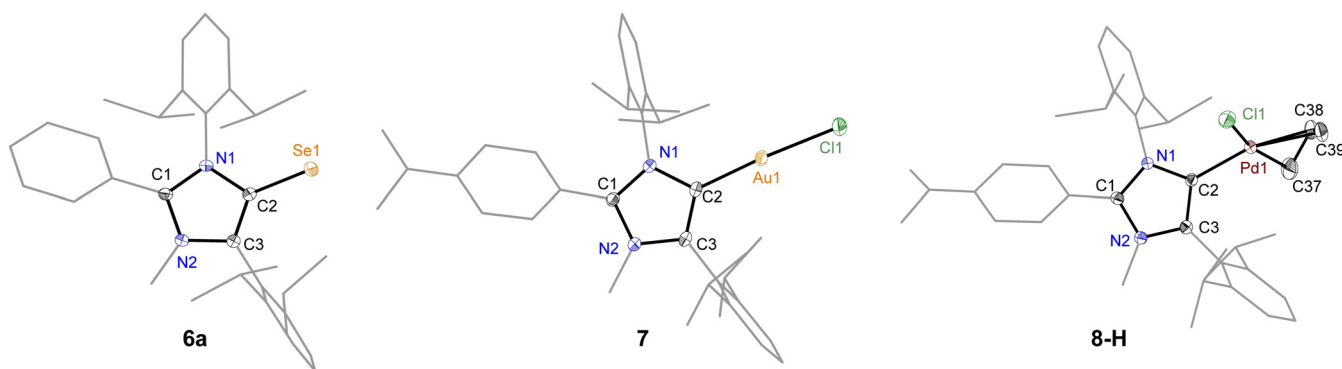
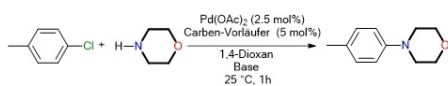


Abbildung 2. Festkörpermolekülstrukturen von 6a, 7 und 8-H (Schwungungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

gleichen,^[19] welches ebenfalls ein Strukturmotiv mit zwei flankierenden Dipp-Substituenten enthält.

Neben der Quantifizierung der stereoelektronischen Eigenschaften galt das Interesse der katalytischen Aktivität von **5a,b** in Palladium-katalysierten C-C- und C-N-Kreuzkupplungen im Vergleich zu dem klassischen NHC **IPr** und den C5-protonierten iMICs (**2a,b**). Die Pd^{II}-Präkatalysatoren wurden in situ mit den entsprechenden Ligandvorstufen [(**4a,b**)PF₆, (**1a,b**)Br oder (**IPr**)HCl], Pd(OAc)₂ und einer Base erzeugt (siehe Hintergrundinformationen). Die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung (Tabelle S1) zeigte eine deutlich höhere Umsetzung mit **5a,b** (Tabelle S1, Einträge 4 und 5) als mit **2a,b** (Tabelle S1, Einträge 2 und 3) und **IPr** (Tabelle S1, Eintrag 1). Erwähnenswert ist hierbei, dass die Nutzung von **5a,b** (2–4%) weniger Homokupplungsprodukt ergab als mit **IPr** (6%) und **2a,b** (8–14%). Die Verwendung von isolierten Komplexen (**IPr**)(cin)PdCl und **8-Ph** liefert ähnliche Ergebnisse (Tabelle S2). Für die C-N-Kreuzkupplung von Arylbromiden und Morpholin bei Raumtemperatur zeigten alle Carbene **5b**, **2a** oder **IPr** katalytische Aktivität und erzielten Umsätze von 65 bis 99% (Tabelle S3). Die Nutzung von Arylchloriden zeigte eine deutlich geringere Aktivität (Schema 3) von **IPr** (Schema 3, Eintrag 2) und **2a** (Schema 3, Eintrag 3), wobei **5b** unter gleichen experimentellen Bedingungen eine exzellente Aktivität aufwies (Schema 3, Einträge 4 und 5).

Hier konnte eine neuartige, Ni-katalysierte 1,2-Dipp-Wanderung an einer Reihe von C5-protonierten iMICs (**2a–g**) unter Bildung von 1,2,4-Triaryl-1,3-imidazolen (**3a–g**) vorgestellt werden. Durch direkte N-Methylierung von **3a–g** wurden die entsprechenden Imidazoliumsalze (**4**)X erhalten, welche als Vorstufen für S-iMICs (**5**) genutzt werden konnten. Die S-iMIC-Verbindungen **6–8** wurden isoliert und charakterisiert. Die Quantifizierung der stereoelektronischen Eigenschaften offenbarte eine erhöhte σ -Donorstärke und ein anspruchsvolles sterisches Profil ($\% V_{\text{bur}} = 45$) für S-iMICs (**5**), was bei der Steuerung der katalytischen Produktivität von abgeleiteten Metallkomplexen eine essenzielle Rolle spielt. Als konzeptioneller Beweis wurde dies für standardmäßige C-C- und C-N-Kreuzkupplungsreaktionen nachgewiesen. Weitere Arbeiten hierzu zielen auf die Verwendung von S-iMICs für anspruchsvollere chemische Transformationen ab.



Eintrag	Base	Vorläufer	Carben	Ausbeute (%) ^[a]
1	LiN(SiMe ₃) ₂	-	-	-
2	LiN(SiMe ₃) ₂	(IPr)HCl	IPr	7
3	LiN(SiMe ₃) ₂	(1a)Br	iMIC ^{Ph} (2a)	9
4	LiN(SiMe ₃) ₂	(4b)PF ₆	S-iMIC ^{DMP} (5b)	78
5	KOtBu	(4b)PF ₆	S-iMIC ^{DMP} (5b)	99

Schema 3. Buchwald-Hartwig-C-N-Kreuzkupplung bei RT.^[a] GC-MS-Umsätze als Mittel nach zwei unabhängigen Reaktionen.

Die Hinterlegungsnummern 2004392, 2004393, 2004394, 2004395, 2004396, 2004397, 2004398, 2004399, 2004400, 2004401, 2004402 und 2004403 erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung (DFG GH 129/7-1). Ein großer Dank geht an Professor Norbert W. Mitzel für seine Unterstützung. Maurice Franke sei für seine Assistenz durch GC/MS-Analyse gedankt. Ebenfalls danken wir dem Paderborn Center for Parallel Computing (PC2) für die uns zur Verfügung gestellte Rechenzeit. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Arylwanderung · C-N-Bindungsaktivierung · Liganddesign · Mesoionische Carbene · Nickelkatalyse

- [1] a) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496; b) Q. Zhao, G. Meng, S. P. Nolan, M. Sztak, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1981–2048; c) A. Doddi, M. Peters, M. Tamm, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6994–7112; d) A. Kumar, D. Yuan, H. V. Huynh, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7545–7553; e) A. A. Danopoulos, T. Simler, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3730–3961; f) E. Peris, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988–10031; g) V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678–9842; h) S. Kuwata, F. E. Hahn, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9642–9677; i) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216.
- [2] a) S. Ibáñez, M. Poyatos, E. Peris, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1401–1413; b) C. A. Smith, M. R. Narouz, P. A. Lummis, I. Singh, A. Nazemi, C.-H. Li, C. M. Crudden, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4986–5056; c) Y. Kim, E. Lee, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 19110–19121; d) R. S. Ghadwal, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16081–16095; e) L. Merics, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903–1912; f) J. Park, M. Yan, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 181–189.
- [3] a) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107; b) H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492.
- [4] a) A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272; b) H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841–861; c) A. Merschel, D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammer, R. S. Ghadwal, *Organometallics* **2020**, *39*, 1719–1729; d) A. Gómez-Suárez, D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2650–2660; e) D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753; f) L. Falivene, R. Credendino, A. Poater, A. Petta, L.

- Serra, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Organometallics* **2016**, *35*, 2286–2293.
- [5] a) L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 872–879; b) D. Munz, *Organometallics* **2018**, *37*, 275–289.
- [6] a) F. M. Chadwick, B. F. E. Curchod, R. Scopelliti, F. Fadaei Tirani, E. Solari, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1764–1767; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1778–1781; b) A. Vivanos, C. Segarra, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9493–9586; c) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755–766; d) G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759–4762; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4869–4872; e) H. Jin, T. T. Y. Tan, F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13811–13815; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14016–14020.
- [7] a) S. C. Sau, P. K. Hota, S. K. Mandal, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1233–1252; b) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596–609.
- [8] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274–2275.
- [9] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [10] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556–559.
- [11] a) N. K. T. Ho, B. Neumann, H.-G. Stammler, V. H. Menezes da Silva, D. G. Watanabe, A. A. C. Braga, R. S. Ghadwal, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 12027–12031; b) R. S. Ghadwal, S. O. Reichmann, R. Herbst-Irmer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4247–4251.
- [12] a) D. Rottschäfer, T. Glodde, B. Neumann, H. G. Stammler, R. S. Ghadwal, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2027–2030; b) D. Rottschäfer, F. Ebeler, T. Strothmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, A. Mix, R. S. Ghadwal, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3716–3720.
- [13] a) R. S. Ghadwal, J.-H. Lamm, D. Rottschäfer, C. J. Schürmann, S. Demeshko, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7664–7667; b) N. K. T. Ho, S. O. Reichmann, D. Rottschäfer, R. Herbst-Irmer, R. S. Ghadwal, *Catalysts* **2017**, *7*, 262; c) D. Rottschäfer, C. J. Schürmann, J.-H. Lamm, A. N. Paesch, B. Neumann, R. S. Ghadwal, *Organometallics* **2016**, *35*, 3421–3429; d) R. S. Ghadwal, D. Rottschäfer, C. J. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1236–1240.
- [14] a) D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. van Gastel, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4765–4768; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4855–4858; b) D. Rottschäfer, N. K. T. Ho, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. van Gastel, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5838–5842; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5940–5944; c) D. Rottschäfer, B. Neumann, H.-G. Stammler, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4970–4976; d) D. Rottschäfer, J. Busch, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. van Gastel, R. Kishi, M. Nakano, R. S. Ghadwal, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16537–16542.
- [15] a) K. J. Iversen, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12820–12823; b) A. Hernán-Gómez, A. R. Kennedy, E. Hevia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6632–6635; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 6732–6735; c) D. Schmidt, J. H. J. Berthel, S. Pietsch, U. Radius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8881–8885; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9011–9015; d) L. J. L. Häller, M. J. Page, S. Erhardt, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, M. A. Naser, A. Vélez, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18408–18416; e) A. A. Danopoulos, A. Massard, G. Frison, P. Braunstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14550–14554; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14758–14762; f) S. Würtemberger-Pietsch, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5880–5895; g) Y. Wang, H. P. Hickox, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16109–16112; h) P. Wang, J. Cheng, D. Wang, C. Yang, X. Leng, L. Deng, *Organometallics* **2020**, *39*, 2871–2877; i) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 127–150.
- [16] a) V. Ritleng, M. Henrion, M. J. Chetcuti, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 890–906; b) Y. Hoshimoto, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1746–1755; c) M. Tobisu, N. Chatani, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1717–1726.
- [17] R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4141–4168.
- [18] N. Marion, O. Navarro, J. G. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101–4111.
- [19] M. R. Fructos, T. R. Belderrain, P. de Fremont, N. M. Scott, S. P. Nolan, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Perez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5284–5288; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5418–5422.
- [20] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [21] a) D. Cremer, E. Kraka, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8323–8338; b) D. Setiawan, R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2332–2344; c) D. J. Durand, N. Fey, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6561–6594.
- [22] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015.
- [23] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2416–2425.
- [24] a) M. Chen, J. P. Moerdyk, G. A. Blake, C. W. Bielawski, J. K. Lee, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10452–10458; b) R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1474–1481; c) H. Chen, D. R. Justes, R. G. Cooks, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3949–3952.

Manuskript erhalten: 27. Oktober 2020

Akzeptierte Fassung online: 6. November 2020

Endgültige Fassung online: 11. Dezember 2020