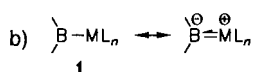
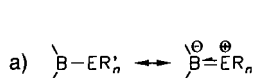


# Borylmetallkomplexe, Borankomplexe und katalytische (Hydro)borierung

Hubert Wadepohl\*

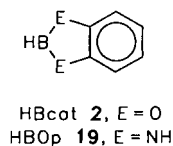
Einen langen Anlauf haben Borylmetallkomplexe hinter sich, die nun zunehmend aus dem Reservat der Borchemie ins Licht einer breiteren chemischen Öffentlichkeit geraten. Ihre Geschichte begann bereits in den frühen 60er Jahren, als Nöth und Schmid die ersten Komplexe beschrieben, in denen eine Borylgruppe  $BR_2$  direkt über das Boratom mit einem Übergangsmetall  $M$  verknüpft ist.<sup>[1]</sup> „Kovalente Metall- und Nichtmetall-Bor-Bindungen haben ähnlichen Charakter“, so folgerte Schmid 1970 und leitete daraus eine Beschreibung der Borylmetallkomplexe als einfache Boranderivate  $[R_2BML_n]$  1 ab.<sup>[2]</sup> Analog zu den für viele Nichtmetall-Bor-Bindungen charakteristischen ( $p \rightarrow p$ )- $\pi$ -Anteilen (Schema 1 a) sind für die Übergangsmetall-Bor-Bindung ( $d \rightarrow p$ )- $\pi$ -Anteile möglich (Schema 1 b), so daß die  $BR_2$ -Gruppe auch als komplexstabilisiertes „Pseudocarbon“ aufgefaßt werden kann.<sup>[3]</sup> Das Ausmaß einer solchen  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen einem Metall- und einem Boratom ist bis heute umstritten und hängt natürlich von den übrigen Liganden am Metallatom und den Substituenten am Boratom ab, die alle mit dem elektrophilen Borzentrum um die  $\pi$ -Elektronen „kämpfen“ müssen.<sup>[4]</sup>



Schema 1. a) Nichtmetall-Bor-Bindungen, b) Übergangsmetall-Bor-Bindungen.

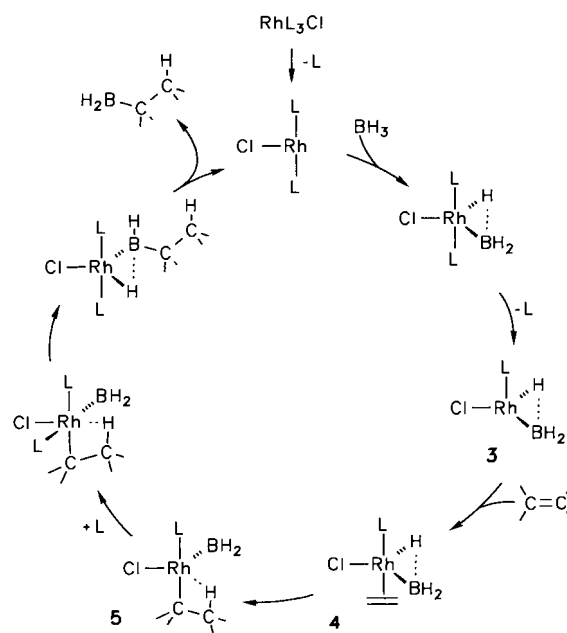
Die frühen Arbeiten gerieten allerdings bald in Vergessenheit, vielleicht auch deshalb, weil sich keiner der Borylmetallkomplexe kristallisieren und röntgenographisch analysieren ließ und weil sie mit den damaligen spektroskopischen Methoden nicht immer nach heutigen Maßstäben charakterisiert werden konnten.<sup>[5]</sup> Erst 1985 erregten Borylmetallkomplexe wieder Aufmerksamkeit, und zwar als postulierte Zwischenstufen, über die wiederum die Arbeitsgruppe Nöth berichtete.<sup>[6]</sup> In diesem Beitrag, einem Markstein der Borchemie, wurde erstmals eine durch katalytische Mengen von Rhodiumkomplexen vermittelte Hydroborierung von Olefinen durch das ansonsten sehr reaktionsträge Benzo-1,3,2-dioxaborolan (Catecholboran, HBcat) 2 beschrieben. Die Bedeutung der Hydroborierung in der Organischen Synthese steht außer Frage; der Wert der katalytischen Varianten liegt neben der Aktivierung wenig reaktiver und daher gut handhabbarer und lagerfähiger Borane in der Steuerung der Selektivität der Reaktion. Schon in dieser ersten Arbeit wurde Chemoselektivität beschrieben: In ungesättigten Ketonen reagiert bei der katalytischen Hydroborierung die C-C-Doppelbindung und nicht die Keto-Gruppe, bei der nicht katalytischen Variante gilt das Gegenteil. Heute kennt man außerdem enantio-, regio- und diastereoselektive Hydroborierungen.<sup>[7, 8]</sup>

Unter den Katalysatoren dominieren Komplexe der späten Übergangsmetalle. Bei diesen spielen Hydridoborylmetallkomplexe, gebildet durch oxidative Addition des Borans an ein koordinativ ungesättigtes Metallzentrum, eine Schlüsselrolle. Zur  $Rh^I$ -katalysierten Reaktion gibt es umfangreiche theoretische Untersuchungen auf hohem Niveau. Über gewisse Details des Mechanismus bestehen allerdings Unstimmigkeiten, die im wesentlichen auf die Frage hinauslaufen, ob sich das Olefin im Schlüsselschritt in die M-H- oder in die M-B-Bindung einschleibt. Schleyer et al.<sup>[9]</sup> bevorzugen einen dissoziativen Reaktionsweg (Schema 2), bei dem zuerst ein Wasserstoffatom auf



higer Borane in der Steuerung der Selektivität der Reaktion. Schon in dieser ersten Arbeit wurde Chemoselektivität beschrieben: In ungesättigten Ketonen reagiert bei der katalytischen Hydroborierung die C-C-Doppelbindung und nicht die Keto-Gruppe, bei der nicht katalytischen Variante gilt das Gegenteil. Heute kennt man außerdem enantio-, regio- und diastereoselektive Hydroborierungen.<sup>[7, 8]</sup>

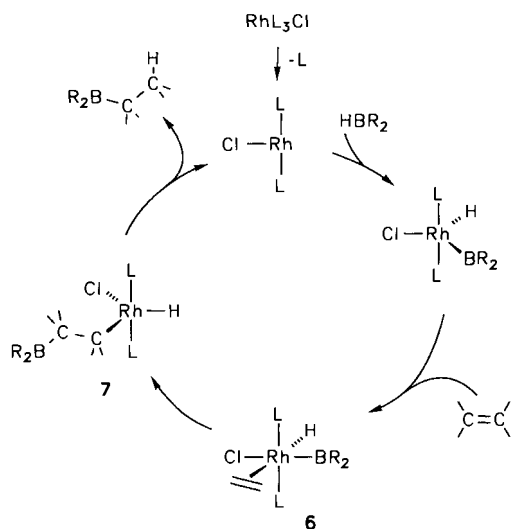
Unter den Katalysatoren dominieren Komplexe der späten Übergangsmetalle. Bei diesen spielen Hydridoborylmetallkomplexe, gebildet durch oxidative Addition des Borans an ein koordinativ ungesättigtes Metallzentrum, eine Schlüsselrolle. Zur  $Rh^I$ -katalysierten Reaktion gibt es umfangreiche theoretische Untersuchungen auf hohem Niveau. Über gewisse Details des Mechanismus bestehen allerdings Unstimmigkeiten, die im wesentlichen auf die Frage hinauslaufen, ob sich das Olefin im Schlüsselschritt in die M-H- oder in die M-B-Bindung einschleibt. Schleyer et al.<sup>[9]</sup> bevorzugen einen dissoziativen Reaktionsweg (Schema 2), bei dem zuerst ein Wasserstoffatom auf



Schema 2. Vereinfachter Cyclus der Hydroborierung am  $Rh^I$ -Katalysator nach Rechnungen von Schleyer et al. [9].

das Olefin übertragen wird (**4**  $\rightarrow$  **5**). Möglicherweise tritt intermediär eine Zwischenstufe **3** mit 14 Valenzelektronen auf. Dagegen wird von Morokuma et al.<sup>[18]</sup> die Wanderung einer Borylgruppe favorisiert (Schema 3, **6**  $\rightarrow$  **7**). Experimentelle (ki-

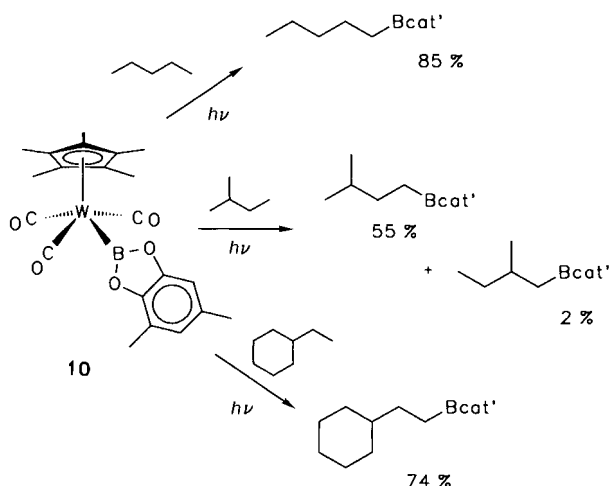
[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Wadepohl  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/54-4197  
E-mail: bu9@ix.urz.uni-heidelberg.de



Schema 3. Vereinfachter Cyclus der Hydroborierung am Rh-Katalysator nach Rechnungen von Morokuma et al. [8].

netische) Befunde sind anscheinend eher mit der ersten Möglichkeit im Einklang.<sup>[10]</sup>

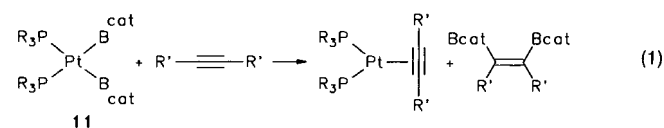
Das große Potential der katalytischen (Hydro)borierung ungesättigter C-C-Bindungen hat dazu geführt, daß in den letzten Jahren die Synthese und vor allem die Chemie von Borylmetallkomplexen wieder intensiv bearbeitet wurden.<sup>[11]</sup> Dabei wurden auch Reaktionen entdeckt, mit denen sogar gesättigte Kohlenwasserstoffe funktionalisiert werden können! Dies wurde nach der Bestrahlung der Komplexe  $[(C_5Me_5)M(Bcat')(CO)_2]$  **8** ( $M = Fe$ ), **9** ( $M = Ru$ ) und  $[(C_5Me_5)W(Bcat')(CO)_3]$  **10** in Alkanen festgestellt ( $Bcat' = 3,5$ -Dimethylcatecholboryl).<sup>[12]</sup> Mit hoher Selektivität werden in stöchiometrischen Reaktionen mit Alkanen Boronsäureester Alkyl-Bcat' gebildet, bei denen die Catecholborylgruppe ein Wasserstoffatom in der sterisch am wenigsten gehinderten, primären Position des Alkans ersetzt hat (Schema 4). Diese Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über koordinativ ungesättigte Zwischenstufen  $[(C_5Me_5)M(Bcat')(CO)_{n-1}]$  ( $M = Fe, Ru: n = 2; M = W: n = 3$ ), die entweder M-B/C-H- $\sigma$ -Bindungsmetathese oder oxidative Addition des Alkans mit nachfolgender reduktiver Eliminierung des borylier-



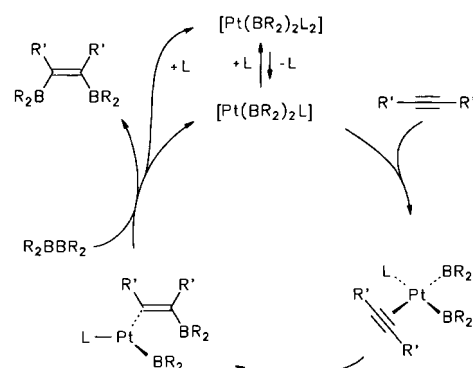
Schema 4. Funktionalisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit dem Komplex **10**.

ten Alkans eingehen können. Als metallorganische Hauptprodukte bilden sich dabei zunächst die photolabilen Hydridokomplexe  $[(C_5Me_5)MH(CO)_n]$ , die sich dann weiter zu den Zweikernkomplexen  $[(C_5Me_5)_2M(CO)_n]$  umsetzen. Es ist nicht verwunderlich, daß die hohe Selektivität der Reaktion für  $sp^3$ -C-H-Bindungen erst dann auftritt, wenn wie in den Bcat'-Komplexen keine  $sp^2$ -C-H-Bindungen sterisch zugänglich sind. Mit  $[(C_5H_5)Fe(Bcat)(CO)_2]$  und ähnlichen Komplexen können deshalb zwar die reaktiveren C-H-Bindungen von Arenen, aber nicht die von Alkanen funktionalisiert werden (in Abwesenheit anderer Arene wird wahrscheinlich der Phenylring des Catecholborylliganden eines zweiten Komplexmoleküls angegriffen).<sup>[13]</sup>

Durch Addition von Diboran(4)-Derivaten  $R_2BBR_2$  lassen sich C-C-Mehrfachbindungen diborylieren. Diese auch als Boraborierung bezeichnete Reaktion ist zwar schon lange bekannt,<sup>[14]</sup> doch ist ihr Nutzen für die organische Synthese dadurch stark begrenzt, daß die reaktiven Tetrahalogendiborane(4) nur unter großem Aufwand zugänglich und ziemlich instabil sind; die leicht zugänglichen Tetraalkoxydiborane(4)  $(RO)_2BB(OR)_2$  reagieren nicht. Auch hier kann ein Übergangsmetallzentrum die erwünschte Aktivierung bringen, und zwar in Form von Komplexen mit zwei Borylliganden. In der Tat setzen sich *cis*-Diborylmetallkomplexe wie **11** mit Alkinen stöchiometrisch zu *cis*-1,2-Diborylalkenen um [Gl. (1)].<sup>[15]</sup> Die



Diborylierung von Alkinen z. B. durch catBBcat gelingt auch unter katalytischen Bedingungen, dabei hat **11** eine höhere Aktivität<sup>[15b, 16]</sup> als  $[Pt(PPh_3)_4]$ ,<sup>[17]</sup> aus dem der Präkatalysator **11** während der Reaktion gebildet wird. Den experimentellen Befunden zufolge ist entgegen dem ursprünglichen Mechanismusvorschlag<sup>[17]</sup> die Phosphandissoziation aus  $[Pt(BR_2)_2L_2]$  (z. B. **11**) ein kritischer Reaktionsschritt (Schema 5).<sup>[15, 16]</sup> Zu-

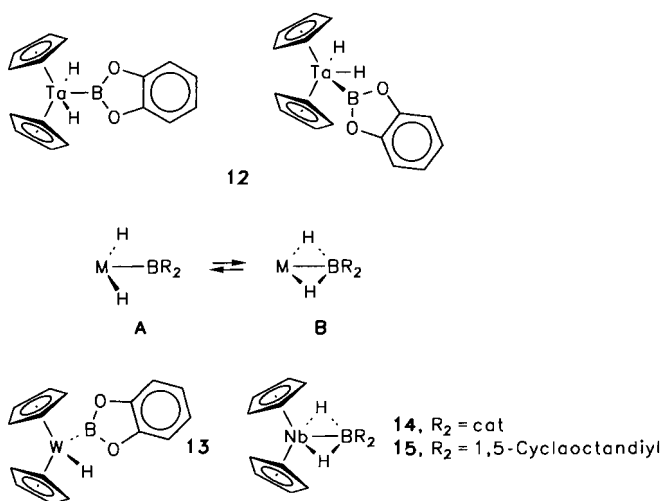


Schema 5. Postulierter Katalysezyklus der Diborylierung von Alkinen an Platinkomplexen.

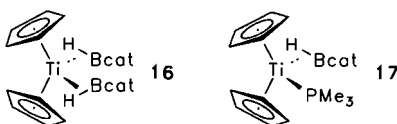
nächst ließen sich Monoolefine mit Platinkatalysatoren nicht diborylieren. Mit typischen Rh-Hydroborierungskatalysatoren wie  $[RhCl(PPh_3)_3]$  entstand nur ein Produktgemisch, in dem  $\beta$ -Wasserstoffeliminierungsprodukte überwiegen.<sup>[18]</sup> Die  $\beta$ -Eliminierung läßt sich mit einem elektronenreichen  $Au^I$ -Katalysator

(hergestellt in situ aus  $[\text{AuCl}(\text{PET}_3)]$  und zwei Äquivalenten  $(\text{cHex}_2\text{PCH}_2)_2$ ) unterdrücken; dieses System funktioniert allerdings nur mit einigen aktivierten Alkenen wie Vinyl- oder Allylbenzol als Substraten.<sup>[18]</sup> Wenn die Dissoziation eines Phosphanliganden aus **11** entscheidend für die Aktivierung des Katalysators ist, dann sollten phosphanfreie Katalysatorsysteme viel aktiver sein. Dies wurde bei der Diborylierung von 1,3-Dienen mit Pt-Komplexen als Katalysatoren auch festgestellt.<sup>[19]</sup> Tatsächlich katalysieren  $[\text{Pt}(\text{dba})_2]$ ,<sup>[20]</sup>  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ <sup>[21]</sup> und  $[\text{Pt}(\text{norbornen})_3]$ <sup>[21]</sup> sogar die Diborylierung von  $\alpha$ -Alkenen und einigen gespannten Cycloalkenen (dba = Dibenzylidenacetone, cod = (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien)!

Organolanthanoidkomplexe<sup>[22]</sup> und einige Komplexe der frühen Übergangsmetalle<sup>[23–25]</sup> bieten als Hydroborierungskatalysatoren interessante Perspektiven für die Selektivitätskontrolle. Was gerade die Komplexe elektronenarmer Übergangsmetalle bei Hydroborierungen bewirken, wurde in den letzten Jahren beschrieben: Während für die späten Übergangsmetalle die oxidative Addition der B-H-Bindung an das Metallzentrum charakteristisch ist, kann in Komplexen früher Übergangsmetalle die Art der Bindung eines Borans an das Metallzentrum über einen weiten Bereich variieren. So sind die Tantalkomplexe **12** echte Hydridoborylkomplexe (Strukturtyp **A**),<sup>[26]</sup> dies trifft auch auf den Wolframkomplex **13** zu.<sup>[27]</sup> Die NMR-Spektren und ihre Änderungen nach der Deuterierung des Komplexes **14** wurden demgegenüber so interpretiert, daß in Lösung zwei Isomere der Strukturtypen **A** (Hydridoborylkomplex) und **B** (Hydridoborat) im Gleichgewicht stehen. Die Struktur im Kristall tendiert zum Typ **A**, während das 9-BBN-Derivat **15** im Festkörper eher die Hydridoboratstruktur **B** hat.<sup>[27]</sup>



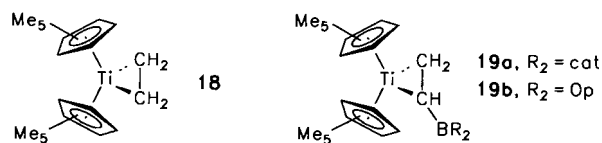
In den von Hartwig et al. hergestellten Komplexen **16**<sup>[28]</sup> und **17**<sup>[29]</sup> schließlich liegen über die B-H-Bindungen „side-on“ an das Metallatom koordinierte Liganden vor. Dies zeigt sich in Lösung an den spektroskopischen Daten (Hochfeldlage und Bor-Kopplung der Brückenwasserstoffatome im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, tieffrequente Verschiebung der B-H-Valenzschwin-



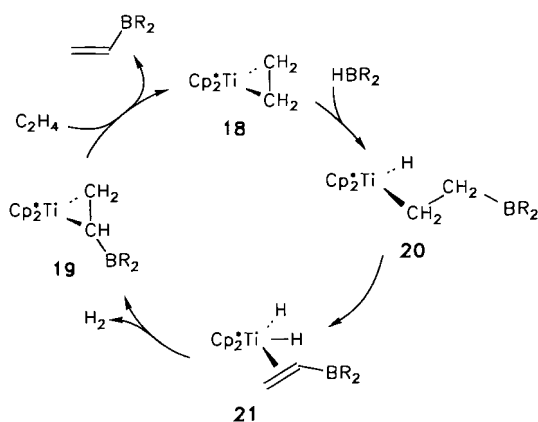
gung im IR-Spektrum). In Röntgenstrukturanalysen wurden die Brückenwasserstoffatome lokalisiert, sie sind sowohl an B als auch an Ti gebunden. Spitze B-Ti-H-Winkel und große Ti-B-Abstände lassen erkennen, daß eine (geschwächte) B-H-Bindung besteht. Bisher waren derartige  $\sigma$ -Komplexe<sup>[30]</sup> nur mit  $\eta^2\text{-H-H}$ -<sup>[31]</sup> und  $\eta^2\text{-Si-H}$ -Bindungen<sup>[32]</sup> bekannt. Bei den Alkanen gibt es nur indirekte Hinweise für diese Bindungsart, der eine Rolle bei der C-H-Aktivierung zugeschrieben wird.<sup>[33]</sup> Allerdings ist ihre „intramolekulare“ Variante, die agostische C-H-Koordination, weit verbreitet.

Gestützt auf MO-Rechnungen geben die Autoren eine Begründung für die (relative) Stabilität der Boran- $\sigma$ -Komplexe: Zur Donorfunktion der B-H- $\sigma$ -Bindung kommt die Acceptorfunktion eines p-Orbitals am Boratom hinzu (oder besser des LUMO des Borans, das bindend bezüglich B-H, aber  $\pi$ -antibindend bezüglich B-O ist).<sup>[28]</sup> Das LUMO des Borans paßt energetisch wesentlich besser als ein  $\sigma^*$ -Orbital eines Alkans zum HOMO des Metallfragments und ermöglicht deshalb eine größere Rückbindung. Dies sollte auch für (bisher unbekannte)  $\sigma$ -Komplexe mit  $\eta^2\text{-C-H}(\text{arom.})$ -Koordination gelten, was ein Grund für die leichtere Aktivierung solcher Bindungen am Metallzentrum sein könnte. Bei der Zugabe von  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  zu **17** stellt sich ein Gleichgewicht zwischen **17** und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\{\eta^2\text{-(HSi)HPh}_2\}]$  ein, das mehr auf der Seite des Boran-komplexes liegt. Der  $\sigma$ -Borankomplex ist also stabiler als der  $\sigma$ -Silankomplex, was in Anbetracht des erwähnten Bindungsmechanismus und der höheren Lewis-Acidität des Bors verständlich ist. Ebenfalls nicht verwunderlich ist, daß die Boranliganden in **16** und **17** viel aktiver als im freien Zustand sind; sie hydroborieren stöchiometrisch Alkine und Imine unter sehr milden Bedingungen.

Bei der rhodiumkatalysierten Hydroborierung von Alkenen zu Alkylboranen tritt als Nebenreaktion oft eine „dehydrogenierende Borylierung“ auf, bei der Alkenylborane gebildet werden (formale B-H/C-H-Bindungsmetathese).<sup>[34]</sup> Kürzlich gelang es Smith et al., diese Reaktion mit Ethylen als Substrat und einem Titankatalysator selektiv durchzuführen.<sup>[35]</sup> Schon früher fand die gleiche Arbeitsgruppe, daß sich  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]$  **18** mit Catecholboran zu **19a** mit einem  $\eta^2$ -Vinyl-



boran als Liganden umsetzt.<sup>[36]</sup> Hier ist offenbar die  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung aus dem postulierten Primärprodukt (**20**  $\rightarrow$  **21**, Schema 6) günstiger als die reduktive Eliminierung eines Alkylborans. Als weitere Produkte wurden Ethan und  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}]$  nachgewiesen. Dieses setzt sich mit Ethylen wieder zu **18** um, womit ein Kreis stöchiometrischer Reaktionen geschlossen ist. Unter katalytischen Bedingungen zersetzte sich der Katalysator allerdings zu einer Mischung verschiedener Ti-Spezies, die dann letztlich nur zum gewöhnlichen Hydroborierungsprodukt  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Bcat}$  führten. Das Problem bestand also darin, die Geschwindigkeit des unproduktiven Katalysatorabbaus gegenüber der Rückbildung des Ethylenkomplexes **18** (**19**  $\rightarrow$  **18** in Schema 6) zu verringern. Eine einfache Modifika-



Schema 6. Postulierter Katalysezyklus der „dehydrogenierenden Borylierung“ von Ethen an einem Titanocenkomplex ( $\text{Cp}^* = \text{Tetramethylcyclopentadienyl}$ ). Der beim Schritt  $21 \rightarrow 19$  gebildete Diwasserstoff setzt sich selektiv mit **18** zu Ethan und „ $[\text{Cp}_2^*\text{Ti}]$ “ um, das mit Ethylen den Katalysator **18** zurückbildet.

tion des Borans – Übergang vom Dialkoxy- ( $\text{HBcat}$  **2**) zum isoelektronischen Diaminoboran Benzo-1,3,2-diazaborolan ( $\text{HBop}$  **22**) – führte bereits zum Ziel.<sup>[35]</sup> Durch die stärkeren B-N-Bindungen und die geringere B-H-Aktivität sollte zunächst die Stabilität der katalytischen Spezies erhöht und ihr Abbau, z. B. durch Borylierung des Vinylboranliganden in **19**, zurückgedrängt werden. Es zeigte sich, daß die Modifizierung des Borans neben diesen Effekten auch noch eine unerwartet drastische Beschleunigung der Reaktion von **19** mit Ethylen bewirkte ( $>90\%$  Umsatz in  $<5$  min bei  $-80^\circ\text{C}$  im Fall von **19b** gegenüber  $40\%$  Umsatz in 72 h bei  $25^\circ\text{C}$  im Fall von **19a**). Gerade dieser Ligandenaustausch, bei dem das Vinylboran freigesetzt und **18** zurückgebildet wird, ist der „Flaschenhals“ des Katalysezyklus (Schema 6).

Die Beispiele zeigen, daß sich selbst so etablierten Reaktionen wie der Hydroborierung neue Facetten abgewinnen lassen, wenn Übergangsmetalle ins Spiel kommen. Das Ende der Fahnenstange ist noch lange nicht erreicht. So beschreiben z. B. Gladysz, Horváth et al. in einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit eine neue „umweltfreundliche“ Variante der rhodiumkatalysierten Hydroborierung, bei der sehr hohe Umsatzzahlen und ausgezeichnete Katalysatorrückgewinnung durch die „fluorige Zweiphasenkatalyse“ (mit einem durch Fluoralkylgruppen modifizierten Wilkinson-Katalysator im fluorierten Lösungsmittel) erreicht werden.<sup>[37]</sup> Zahlreiche weitere, mit den hier beschriebenen Reaktionen verwandte, neue Reaktionstypen sind ohne Katalysator gar nicht nutzbar. Als Beispiele sollen hier nur Silyl-,<sup>[38]</sup> Stannyl-<sup>[39, 40]</sup> und Sulfanylborylierungen<sup>[41]</sup> sowie Bor-Kreuzkopplungen<sup>[42]</sup> genannt werden, die alle zu wertvollen organischen und metallorganischen Synthesebausteinen führen. Bei allen spielen intermediäre Borylmetallkomplexe eine wesentliche Rolle. Auch bezüglich ungewöhnlicher Strukturtypen bringt die Kombination Metallkomplex/Boran viel Neues, auf die weitere Entwicklung darf man also mit Recht gespannt sein.

**Stichwörter:** Bor · Homogene Katalyse · Hydroborierungen · Übergangsmetalle

- [1] H. Nöth, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 623.
- [2] G. Schmid, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 819.
- [3] a) G. Schmid, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2899; b) M. Fishwick, H. Nöth, W. Petz, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 490.
- [4] H. Wade, U. Arnold, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 974.
- [5] Die ersten Kristallstrukturanalysen von Borylmetallkomplexen wurden erst 1990 publiziert: R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9399; J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, 9, 3008.
- [6] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 878.
- [7] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1179, zit. Lit.
- [8] D. G. Musaev, A. M. Mebel, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10963.
- [9] A. E. Dorigo, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 115.
- [10] D. A. Evans, G. C. Fu, B. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6679; siehe aber auch Lit. [34].
- [11] Eine gute Übersicht über aktuelle Arbeiten bieten J. F. Hartwig, K. M. Waltz, C. N. Muhoro, Xiaoming He, O. Eisenstein, R. Bosque, F. Maseras in *Advances in Boron Chemistry* (Hrsg. W. Siebert), Special Publication No. 201, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**, S. 373–396.
- [12] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, 277, 211.
- [13] K. M. Waltz, Xiaoming He, C. Muhoro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11357.
- [14] G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5299.
- [15] a) C. N. Iverson, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4403; b) *Organometallics* **1996**, 15, 5155.
- [16] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, 15, 5137.
- [17] a) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11018; b) T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaoura, *Organometallics* **1996**, 15, 713.
- [18] R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1336.
- [19] T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaoura, *Chem. Commun.* **1996**, 2073.
- [20] T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaoura, *Chem. Commun.* **1997**, 689.
- [21] C. N. Iverson, M. R. Smith III, *Organometallics* **1997**, 16, 2757.
- [22] K. M. Harrison, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9220.
- [23] a) G. Erker, R. Noe, D. Wingbermühle, J. L. Petersen, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1213; b) R. Noe, D. Wingbermühle, G. Erker, C. Krüger, J. Bruckmann, *Organometallics* **1993**, 12, 4993.
- [24] a) L. Deloux, E. Skrzypczak-Jankun, B. V. Cheesman, M. Srebnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10302; b) S. Pereira, M. Srebnik, *Organometallics* **1995**, 14, 3127; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 909.
- [25] Xiaoming He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1696, zit. Lit.
- [26] D. R. Lantero, D. H. Motry, D. L. Ward, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10811.
- [27] J. F. Hartwig, S. R. De Gala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3661.
- [28] J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, Xiaoming He, O. Eisenstein, R. Bosque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10936.
- [29] C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1510.
- [30] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 789.
- [31] D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 913, zit. Lit.
- [32] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 151, zit. Lit.
- [33] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3125, zit. Lit.
- [34] K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9350.
- [35] D. H. Motry, A. G. Brazil, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2743.
- [36] D. H. Motry, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6615.
- [37] J. J. Juliette, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1610.
- [38] K. Nozaki, K. Wakamatsu, T. Nonaka, W. Tückmantel, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2007.
- [39] S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 261.
- [40] M. Tanaka, S.-Y. Onozawa, T. Sakakura, Y. Hatanaka, *Contribution CB-16, IXth International Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON IX)*, Heidelberg, **1996**.
- [41] T. Ishiyama, K. Nishijima, N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7219.
- [42] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457, zit. Lit.