

Zur Reaktivität eines terminalen Chromborylenkomplexes gegenüber Olefinen – Boryleneinschub in eine C-H-Bindung**

Holger Braunschweig,* Rian D. Dewhurst, Thomas Herbst und Krzysztof Radacki

Im sich rasch entwickelnden Feld der terminalen Borylenkomplexe beginnen sich erste faszinierende Reaktivitätsmuster abzuzeichnen, die stark von der partiellen oder vollständigen Spaltung der M=B-Bindung geprägt sind.^[1] Von Bedeutung ist hier der Befund, dass terminale Gruppe-VI-Aminoborylenkomplexe die Boryleneinheit auf andere Übergangsmetalle übertragen, was maßgeblich zur Synthese neuer Borylenkomplexe beigetragen hat.^[2] Vor kurzem berichteten wir über die Synthese von Aminoborirenen, die durch einen ähnlichen Transfer von Gruppe-VI-Borylenen auf Alkine erhalten wurden.^[3] 2007 beschrieben Aldridge et al. die spektakuläre Insertion von Carbodiimiden in die M=B- und die (gewöhnlicherweise unreaktive) N=B-Bindung eines kationischen terminalen Aminoborylenkomplexes, welche die Bindungsverhältnisse am Boratom von Grund auf veränderte.^[4] Wegen ihrer Bereitschaft zu Metathesereaktionen etwa mit Ph_3PS ^[5] bietet sich darüber hinaus ein Vergleich zwischen terminalen Borylen- und Carbenkomplexen an. Im Fall von Benzophenon oder Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) wurden dabei Intermediate mit Vierringen beobachtet, die regioselektiv unter Addition des elektronegativeren Elements der C=N- bzw. C=O- an die M=B-Bindung gebildet wurden und somit auf eine schrittweise Metathese unter [2+2]-Cycloaddition hinweisen.^[6]

Nach der Entdeckung des leichten Transfers von Gruppe-VI-Borylenen auf Alkine untersuchten wir entsprechende Reaktionen mit Olefinen, von denen wir annahmen, dass sie schwieriger zu funktionalisieren sind. Zusätzlich zur geringeren Reaktivität der C=C-Bindung würde als Produkt eines einfachen Borylentransfers außerdem ein gesättigter BCC-Dreiring entstehen, der nicht wie die Borirene durch ein aromatisches System mit zwei π -Elektronen stabilisiert ist. Wir haben jetzt die Reaktivität von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$


(**1**)^[7] gegenüber nichtaktivierten Olefinen untersucht und berichten hier über die erste selektive Insertion einer Boryleneinheit in eine C-H-Bindung.

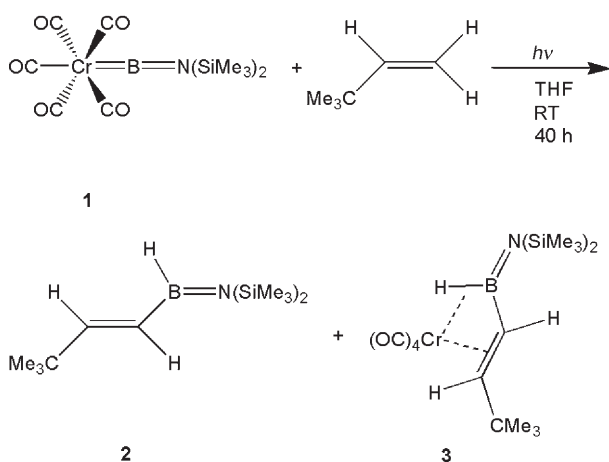
Nach der Bestrahlung von **1** in Gegenwart eines Überschusses an 3,3-Dimethyl-1-buten in THF bei Raumtemperatur wurden zwei schlecht aufgelöste $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale ähnlicher Verschiebung bei $\delta = 46.7$ und 43.5 ppm beobachtet, die im Vergleich zu dem Signal von **1** ($\delta = 92.1$ ppm) deutlich hochfeldverschoben sind. Nach 40 h Bestrahlung war die Ausgangsverbindung nahezu vollständig verbraucht, und die NMR-spektroskopische Untersuchung des nach der Aufarbeitung erhaltenen roten Öls wies auf das Vorliegen der beiden Verbindungen **2** und **3** im Verhältnis 1:3 hin. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** zeigte im olefinischen Bereich nur Signale für zwei Protonen, nämlich ein Dublett bei $\delta = 6.64$ ($^3J_{\text{H,H}} = 17.1$ Hz) und ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 6.23$ ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 17.1$ und 6.9 Hz), die gegenüber den drei olefinischen Protonen des Ausgangsolefins ($\delta = 5.83$ und 4.93 ppm) nur leicht tieffeldverschoben waren. Das unerwartete Kopplungsmuster des α -olefinischen Protons ($\delta = 6.23$ ppm) erklärt sich in Übereinstimmung mit *trans*-Styryl(diisopropyl)aminoboran ($^3J = 17.4$ Hz)^[8] durch eine 3J -Kopplung zu einem borgebundenen Proton, die zu dem beobachteten Dublett von Dubletts führt. Ein Signal für das borgebundene Proton konnte im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden, jedoch zeigten Tieftemperatur-NMR-Experimente in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -50°C ein breites Singulett bei $\delta = 5.47$ ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** wurde ein breites Singulett für das borgebundene Kohlenstoffatom bei $\delta_{\text{C}} = 128.5$ ppm gefunden.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **3** beobachtet man ein ähnliches Kopplungsmuster wie für **2**, d.h. ein Dublett bei $\delta_{\text{H}} = 4.91$ ($^3J_{\text{H,H}} = 15.4$ Hz) sowie ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 3.72$ ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 15.4$ und 4.5 Hz), wobei die Signale gegenüber den Resonanzen für **2** etwas hochfeldverschoben sind. Die zuletzt genannten Signale zeigten im HMBC-NMR-Experiment eine langreichweitige ^1H - ^{13}C -Kopplung zum Kohlenstoffatom eines CO-Liganden, was auf eine Koordination der C=C-Bindung an das Chromfragment hinweist. Auf der Grundlage der NMR-Daten kann **3** daher die Struktur $[(\text{OC})_4\text{Cr}\{(\text{H}_3\text{C})_3\text{CHC}=\text{CHBHN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ zugewiesen werden (Schema 1). Weiterhin deutet ein breites Singulett bei $\delta = -10.62$ ppm (Halbwertsbreite 87.5 Hz) im ^1H -NMR-Spektrum auf die Anwesenheit eines hydridischen Wasserstoffatoms hin, und das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zeigt einen schärferen Peak (Halbwertsbreite 17.5 Hz) für dieselbe Resonanz, was mit dem Vorliegen einer Cr-H-B-Brücke in Lösung übereinstimmt.^[9] Eine COSY-Korrelation zwischen diesem Signal und dem Signal eines olefinischen Protons liefert einen weiteren Beleg für die vorgeschlagene Konstitution der Verbindung **3**.

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. R. D. Dewhurst, T. Herbst, Dr. K. Radacki
Institut für Anorganische Chemie
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/Braunschweig/index.html>

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. R.D.D. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

 Hintergrundinformationen (Synthesebeschreibung, vollständige Charakterisierung und spektroskopischen Daten von **2**) zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801579> zu finden.



Scheme 1. Synthese der Vinylaminoborane **2** und **3** durch photochemische Boryleninsertion.

Wiederholte Kristallisation des Rohprodukts aus Hexan bei -60°C und Entfernen von verbliebenem **1** lieferte **3** in Form roter Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.^[10] Das dünne monokline Plättchen von **3** zeigte ein sehr gutes Brechungsmuster bis $2\theta = 62^{\circ}$, sodass die Positionen der borgebundenen und olefinischen Wasserstoffatome frei verfeinert werden konnten. Somit konnten die Strukturänderungen der Vinylaminoboraneinheit, die durch Koordination an das Chromcarbonylfragment hervorgerufen werden, im Detail untersucht werden.

Die Molekülstruktur von **3** bestätigt die Beschreibung als formalen Chrom(0)-Olefin-Komplex mit einer schwachen Koordination der B-H-Bindung (Abbildung 1). Die N=B-C-Kette weicht mit einem Diederwinkel von 134.6° stark von der Planarität ab. Daraus gelangt die C=C-Bindung eine Position, in der sie Elektronendichte mit dem Metall austauschen kann. Gleichzeitig befindet sich das Wasserstoffatom H1 am Borzentrum in *trans*-Stellung zu der Carbonylgruppe C1-O1. Die C5-C6-Bindungslänge von $1.3723(17)$ Å in **3** ist vergleichbar zu dem Wert des kationischen Olefin-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CHtBu})]^+$ von Aldridge et al. ($1.393(9)$ Å).^[11] Der C5-B1-Abstand liegt mit $1.5482(18)$ Å im

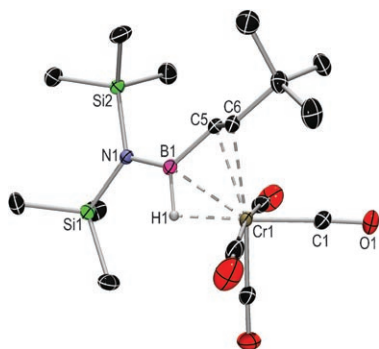


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** (ohne Wasserstoffatome; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$: N1-B1 $1.4034(16)$, B1-H1 $1.197(15)$, H1-Cr1 $1.764(15)$, B1-Cr1 $2.2995(13)$, B1-C5 $1.5482(18)$, C5-C6 $1.3723(17)$; N1-B1-C5 $131.54(11)$.

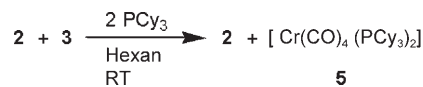
erwarteten Bereich für C-B-Einfachbindungen und wird erstaunlicherweise nicht von der Bildung der Cr-H-B-Brücke beeinflusst. Somit stimmt dieser Abstand auch gut mit dem Wert überein, den Schmid et al. für den Vinylborankomplex $[(\text{OC})_4\text{Fe}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CHBCH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\}]$ (**4**) berichteten, in dem das Boratom vom Metallzentrum weg gerichtet ist.^[12] Die B1-N1-Bindung liegt mit $1.4034(16)$ Å ebenfalls im Bereich von B=N-Bindungen (z. B. **4**, $1.416(14)$ Å). Die kleinen Cr1-B1- ($2.2996(13)$ Å) und Cr1-H1-Abstände ($1.764(15)$ Å) stützen zusammen mit den ^1H -NMR-Daten das Auftreten einer B-H- σ -Bindung zu dem Metallzentrum. Die Struktur des H-B-C=C-Fragments erinnert insgesamt an einen verzerrten *cis*-Butadien-Liganden, wobei die B-C-Einheit jedoch nicht an der Bindung beteiligt zu sein scheint.

Die experimentellen Befunde zu Verbindung **3** wurden durch DFT-Rechnungen sehr gut reproduziert.^[13] Die berechneten NMR-spektroskopischen Verschiebungen der B-H-Einheit sind nahezu identisch mit den experimentellen Werten ($\delta(^{11}\text{B}) = 43.4$ ppm; $\delta(^1\text{H}) = -10.6$ ppm). Vor allem die Konformation und Bindungslängen der Vinylborankette wurden mit hoher Genauigkeit wiedergegeben. Ein Vergleich der berechneten Struktur des Borans **2** mit der des Komplexes **3** zeigt eine marginale Verkürzung der N=B- und B-C-Bindungen sowie eine stärkere Aufweitung der B-H- und C=C-Bindungen (**2**: 1.199 Å und 1.347 Å; **3**: 1.257 Å und 1.373 Å). Der offensichtlichste Unterschied ergibt sich aus der Änderung des N=B-C-Diederwinkels von 180° in dem freien Boran auf 134.6° in **3**, wodurch eine Ausrichtung der H-B-C=C-Einheit auf die freie Koordinationsstelle des $\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}$ -Fragments ermöglicht wird. Die Koordination des Vinylborans über die C=C- und B-H-Bindung spiegelt sich in den relativ hohen Werten für die Wiberg-Bindungsindizes wider (WBI; Cr...B: 0.23 ; Cr...H: 0.15 ; Cr...C5: 0.19 ; Cr...C6: 0.19). Im Unterschied zu der merklichen Wechselwirkung des borgebundenen Wasserstoffs mit dem Chromatom, kann die Wechselwirkung der beiden olefinischen Protonen mit dem Metallzentrum vernachlässigt werden (WBI = 0.0).

Der Komplex **3** erwies sich als sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, konnte jedoch im festen Zustand unter Argon bei -35°C monatelang ohne Zersetzung gelagert werden.

Das nichtkoordinierte Vinylboran **2** wurde gemäß Schema 2 analysenrein aus der Mischung von **2** und **3** erhalten. Die Zugabe von zwei Äquivalenten PCy_3 führte zur Freisetzung des Borans und Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_2]$ (**5**), das ein charakteristisches ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 69.4$ ppm zeigt.^[14] Das Vinylboran **2** wurde als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit isoliert, die unter Argon bei Raumtemperatur mehrere Wochen unzersetzt gelagert werden konnte.

Es sollte erwähnt werden, dass die Insertion eines Borylenliganden in eine C-H-Bindung von Dichlormethan bereits



Scheme 2. Zugabe von 2 Äquivalenten PCy_3 zu einer Mischung von **2** und **3**.

von Aldridge bei der Reaktion des kationischen Borylenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BMes})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ mit neutralen Liganden angenommen wurde. Das dabei vermutete Produkt $[\text{Mes}(\text{Cl}_2\text{CH})\text{B}(\mu\text{-H})_2]$ konnte jedoch nicht zweifelsfrei charakterisiert werden ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$; $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-Bis}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl}$).^[11] Die selektive Aktivierung olefinischer C-H-Bindungen unter milden Bedingungen ist ein begehrtes Ziel der organischen Synthese, da auf diesem Weg hochwertige Verbindungen aus einfachen, wenig funktionalisierten Vorstufen erhalten werden können. Die hier vorgestellte Reaktion liefert ein einziges Regioisomer eines α -olefinischen Borans ausgehend von einem nichtaktivierten Olefin. Die Suzuki-Miyaura-Reaktion, die ursprünglich auf die palladiumvermittelte Kupplung von Arylboranen und organischen Halogenverbindungen zurückgeht, konnte in jüngerer Zeit mit einigem Erfolg auf Alkyl- und Alkenylborane sowie Boronsäuren und Borate angewendet werden.^[15,16] Während gegenwärtig die aufwändige Synthese der Vorstufe **1** die hier vorgestellte Reaktion als eine wenig praktikable Route zu α -olefinischen Boranen für den Einsatz in der Suzuki-Miyaura-Kupplung erscheinen lässt, so ist doch die C-H-Aktivierung durch einen Borylenkomplex präzedenzlos und könnte als Grundlage für alternative Synthesen borylierter organischer Verbindungen dienen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer Argonatmosphäre entweder in Schlenk-Gefäßen oder in einem Handschuhkasten ausgeführt. Der Komplex **1** wurde gemäß Lit.^[7] hergestellt. Bestrahlungsexperimente wurden in einem 150-mL-Schlenk-Rohr mit Quarzglaskühler und einer Hg-Tauchlampe (125 W) durchgeführt.

3: Eine blassgelbe Lösung von **1** (580 mg, 1.60 mmol) und 3,3-Dimethyl-1-buten (560 mg, 6.65 mmol) in THF (10 mL) wurde 40 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der braune Rückstand mit Hexan extrahiert (2 \times 5 mL). Die dunkle Suspension wurde zentrifugiert, und die Hexanlösung vom schwarzen Feststoff abgetrennt und bei -60°C über Nacht aufbewahrt. Nach Abtrennen von **1** in kristalliner Form (105 mg) wurde die Mutterlauge drei weitere Tage bei -60°C gelagert, was **3** (126 mg, 20 %) in Form roter Kristalle lieferte. ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 4.91$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 15.4$ Hz (*trans*), 1 H), 3.72 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 15.4$ Hz, $^3J = 4.5$ Hz, 1 H), 0.97 (s, 9 H), 0.18 ppm (s, 18 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 222.3$ (s, CO), 219.5 (s, CO), 121.2 (s, $=\text{CHtBu}$), 30.2 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.4 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.6 ppm (s, $-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 43.5$ ppm (s).

Eingegangen am 4. April 2008

Online veröffentlicht am 4. Juli 2008

Stichwörter: Bor · Borylenkomplexe · Insertionen · Olefine · Vinylaminoborane

- [1] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; c) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393–403; d) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163–192; e) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571; f) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–

- 5274; g) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–555.
- [2] a) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300; b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215–218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208; c) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187–2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134; d) H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766; e) H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, DOI: 10.1002/ange.200801756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, DOI: 10.1002/anie.200801756.
- [3] a) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463; b) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5307–5310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218.
- [4] A. G. Pierce, S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2089–2092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2043–2046.
- [5] D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7623–7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460.
- [6] H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8217–8219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071–8073.
- [7] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355–3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [8] a) L. Euzénat, D. Horhant, C. Brielles, G. Alcaraz, M. Vaultier, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2721–2724; b) G. Gabbert, H. Pritzkow, M. Kaschke, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1363–1368.
- [9] a) C. N. Muhoro, X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5033–5046; b) R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8777–8784; c) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2289–2296; d) D. R. Lantero, D. H. Motry, D. L. Ward, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10811–10812; e) D. R. Lantero, S. L. Miller, J.-Y. Cho, D. L. Ward, M. R. Smith III, *Organometallics* **1999**, *18*, 235–247.
- [10] Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse finden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC-683678 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [11] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [12] G. Schmid, F. Alraun, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2255–2258.
- [13] Rechnungen zur elektronischen Struktur in dieser Arbeit wurden mit *Turbomole* 5.8, R. Ahlrichs et al., **2005** durchgeführt; die Wiberg-Bindungsindizes wurden mit *NBO* 5 von F. Weinhold et al., **2001** bestimmt. Weitere Informationen zu den Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [14] J.-J. Brunet, O. Diallo, B. Donnadieu, E. Roblou, *Organometallics* **2002**, *21*, 3388–3394.
- [15] a) G. A. Molander, C. R. Bernardi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8424–8429; b) J. H. Kirchhoff, M. R. Netherton, I. D. Hills, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13662–13663; c) M. Shimizu, C. Nakamaki, K. Shimono, M. Schelper, T. Kurahashi, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12506–12507.
- [16] a) H. Nöth, D. Munning, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878–879; b) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.