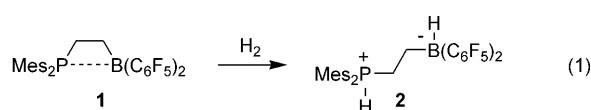


Metallfreie katalytische Hydrierung von Enaminen, Iminen und konjugierten Phosphinoalkenylboranen**

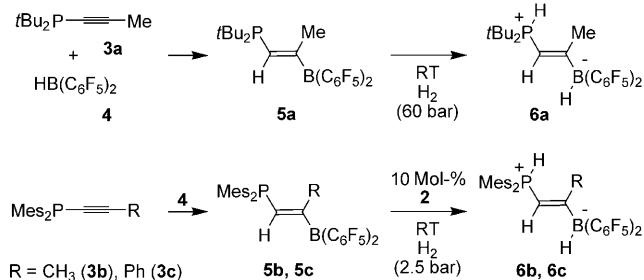
Patrick Spies, Sina Schwendemann, Stefanie Lange, Gerald Kehr, Roland Fröhlich und Gerhard Erker*

Professor Reinhard W. Hoffmann zum 75. Geburtstag gewidmet

Die heterolytische Spaltung von Diwasserstoff war bis vor kurzem eine Domäne metallhaltiger Systeme, sei es z. B. in den Fe- oder Fe/Ni-Hydrogenasen^[1] oder den Chelatamin-Ru-Katalysatoren vom Noyori-Typ und verwandten Systemen.^[2] Stephan et al. haben kürzlich über die Reaktion von H₂ mit „frustrierten“ Phosphan/Boran-Lewis-Paaren berichtet, von denen einige bei erhöhter Temperatur recht aktive Katalysatoren zur Hydrierung von sperrigen Iminen sind.^[3-9] Wir hatten die Bildung des ethylenverbrückten P/B-Systems **1** beschrieben (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl),^[6] einem schwach intramolekular wechselwirkenden Phosphan/Boran-Paar, das bei Raumtemperatur Diwasserstoff schnell heterolytisch unter Bildung des Phosphonium/Hydridoborat-Zwitterions **2** aktiviert [Gl. (1)]. Wir konnten jetzt zeigen, dass das System **1/2** in der Lage ist, das H⁺/H⁻-Paar unter milden Bedingungen auf geeignete Substrate zu übertragen und die Hydrierung von sperrigen Iminen und von Enaminen zu katalysieren.



Die Hydroborierung von *t*Bu₂PC≡CCH₃ (**3a**)^[10] mit HB(C₆F₅)₂ (**4**)^[11] bei 80°C in Benzol lieferte das bifunktionelle Phosphan/Boran-System **5a** (Schema 1). Das orangefarbene Öl reagiert langsam mit Diwasserstoff bei erhöhtem Druck (60 bar H₂, Toluol, 3 h bei Raumtemperatur) zum zwitterionischen Produkt **6a** (63%). Die Verbindung **6a** wurde durch C,H-Analyse und NMR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Experimentelles).



Schema 1. Herstellung der zwitterionischen Verbindungen **6**.

Die Hydroborierung von **3b** (R = CH₃) und **3c** (R = Ph, Schema 1) bei Raumtemperatur in Pentan lieferte die leuchtend roten Produkte **5b** (82%) bzw. **5c** (93%). Die NMR-Spektren dieser Verbindungen sind vereinbar mit der Anwesenheit von dreifach koordiniertem Bor [¹¹B-NMR: $\delta = 64$ ppm (**5b**), 59 ppm (**5c**) (in [D₆]Benzol)];^[12] ¹⁹F-NMR: $\Delta\delta(m/p\text{-C}_6\text{F}_5) = 11.7$ ppm (**5b**); 11.4 ppm (**5c**); ³¹P-NMR: $\delta = -27.1$ ppm (**5b**), -22.0 ppm (**5c**)].

Anders als **5a** reagieren weder **5b** noch **5c** unter unseren typischen Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur (Lösung in Pentan oder Toluol, 2.5 bar H₂) und auch nicht bei 60 bar mit Diwasserstoff. Zugabe des sterisch gehinderten *tert*-butylphosphans (15 Mol-%) zu einer Lösung von **5b** führte in einer langsamen Reaktion unter heterolytischer Spaltung von Diwasserstoff bei milden Bedingungen (2.5 bar H₂, 3 d bei RT) schließlich zur Bildung von **6b**. Die Reaktion von **5b** mit H₂ bei 60 bar in Toluol führte in Gegenwart von P(*t*Bu)₃ (15 Mol-%) zur vollständigen Umsetzung zu **6b** innerhalb von 3 h.

Obwohl sich das $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ -verbrückte P/B-System (**5b**) unter unseren typischen Reaktionsbedingungen als unreaktiv gegenüber Diwasserstoff erwies, nahm es das H⁺/H⁻-Paar von unserem H₂-Aktivatorsystem **1/2** rasch auf. Wir mischten **5b** in [D₆]Benzol mit einer äquimolaren Menge des Zwitterions **2** und beobachteten die rasche Bildung des Gleichgewichtsgemischs von **1**, **2**, **5b** und **6b** (Abbildung 1).

Wie aus diesem Experiment zu erwarten, hat sich das Verbindungspaar **1/2** als ein effektiver Katalysator für die heterolytische Spaltung von Diwasserstoff und die nachfolgende H⁺/H⁻-Übertragung auf **5b** erwiesen. Eine Mischung der unreaktiven Verbindung **5b** mit 10 Mol-% **2** (entweder in Substanz zugegeben oder *in situ* aus **1** im Zuge der Hydrierung generiert) reagierte mit H₂ (2.5 bar) bei Raumtemperatur innerhalb von 4 h vollständig zum Wasserstoff-Additi-

[*] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, Dr. G. Kehr, Dr. R. Fröhlich, Prof. Dr. G. Erker

Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-6503
E-Mail: erker@uni-muenster.de

[†] Röntgenkristallstrukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der BASF für die Überlassung von Lösungsmitteln und Professor C. J. Elsevier für die Hilfe bei einigen NMR-Experimenten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801432> zu finden.

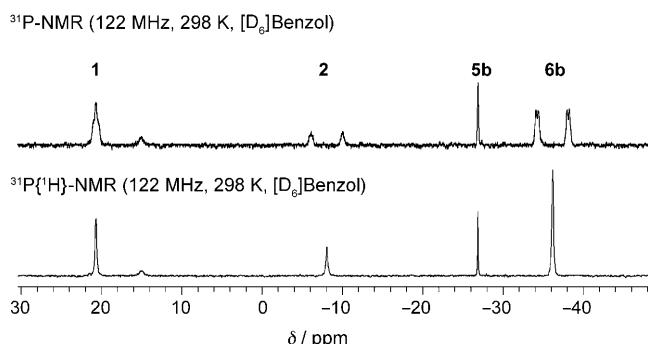


Abbildung 1. ^{31}P -NMR-Spektren (oben: ^1H -gekoppelt, unten: ^1H -entkoppelt) des Gleichgewichtsgemisches aus **1**, **2**, **5b** und **6b** [nach Reaktion von **2** mit **5b** (1:1) nach ca. 30 min in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$].

onsprodukt **6b** ab (Schema 1). Wir haben die Verbindung **6b** (im Gemisch mit einer kleinen verbliebenen Menge an **2**) aus der Reaktionsmischung in 80% Ausbeute in Form eines farblosen Feststoffs (Smp. 153 °C) isoliert. Das Produkt **6b** zeigt ein charakteristisches ^1H -NMR-Signal der PH-Gruppe bei $\delta = 7.58$ ppm (siehe *Experimentelles*) und eine entsprechende ^{31}P -NMR-Resonanz bei $\delta = -36.2$ ppm.

Die entsprechende Umsetzung von **5b** mit D_2 , katalysiert durch **1**/ $[\text{D}_2]\text{2}$ (10 Mol-%), lieferte $[\text{D}_2]\text{6b}$. Diese Verbindung zeigt ^2H -NMR-Signale bei $\delta = 7.55$ ($^1\text{J}_{\text{PD}} \approx 70$ Hz, P-D) und 4.1 ppm (br. s, B-D). Das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{D}_2]\text{6b}$ zeigt entsprechend ein 1:1:1-Triplett der P-D-Einheit bei $\delta = -36.8$ ppm ($^1\text{J}_{\text{PD}} \approx 70$ Hz). Das schwach wechselwirkende P/B-Paar **1** katalysiert auch die P/B-Hydrierung des analogen Phenyl-substituierten Derivats **5c** bei Raumtemperatur (80% **6c** isoliert).

Die Verbindungen **6b** und **6c** wurden durch Röntgenkristallstrukturanalysen charakterisiert. Sowohl die Phosphor- als auch die Boratome zeigen in diesen Verbindungen pseudo-tetraedrische Koordinationsgeometrien; jedes trägt ein Wasserstoffatom, das in der Strukturlösung gefunden wurde. Die Struktur der Verbindung **6b** (Einkristalle aus THF) zeigt die sperrigen geladenen $[\text{Mes}_2\text{PH}^+]$ - und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}^-]$ -Einheiten 1,2-*trans*-orientiert zueinander an der zentralen verbrückenden $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ -Einheit (Abbildung 2). Die Verbindung **6c** hat eine sehr ähnliche Struktur (Details siehe Hintergrundinformationen).

Das System **1/2** katalysiert die Hydrierung von sperrigen Iminen unter milden Bedingungen. Wasserstoff (2.5 bar) reagiert mit *N*-*tert*-Butylbenzaldimin (**7a**) in Gegenwart von 20 Mol-% des H_2 -Aktivierungs-/Transferreagens **1/2** bei Raumtemperatur schnell unter Bildung von *tert*-Butylbenzylamin (**8a**) (isoliert in 87% Ausbeute) (Schema 2). Im Fall des Ketimin-Substrats **7b** reichten 5 Mol-% des Katalysators zur vollständigen Hydrierung innerhalb von 180 min unter analogen Bedingungen aus (70% Amin **8b** isoliert).

Das Paar **1/2** ist ein guter metallfreier Katalysator zur Hydrierung von Enaminen. Wir erreichten die quantitative Hydrierung des Enamins **9** zum tertiären Amin **10** bei Raumtemperatur und 2.5 bar H_2 mit 10 Mol-% des Systems **1/2** (Schema 2). Ähnlich effektiv verlief die katalytische Hydrierung der Enamine Piperidino- (**11a**) und Morphinocyclohexen (**11b**) zu den tertiären Aminen *N*-Cyclohexylpiperi-

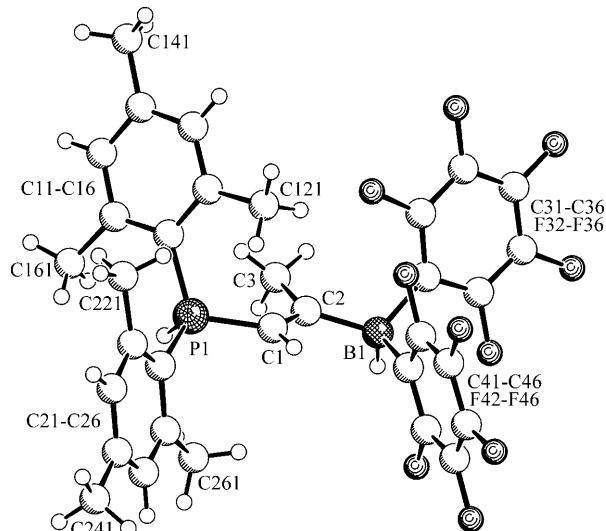
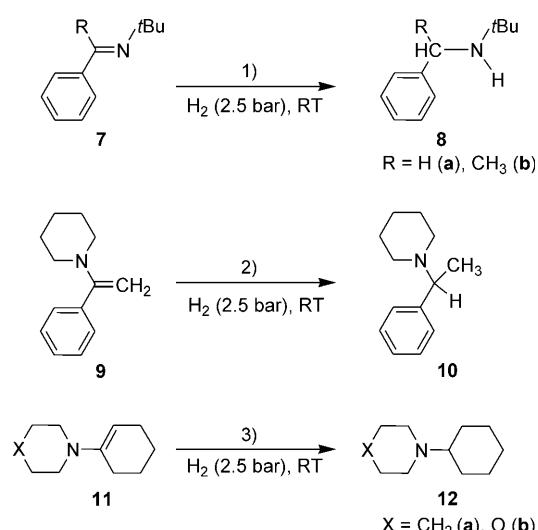


Abbildung 2. Molekülstruktur des Zwitterions **6b**. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$): P1-C1 1.775(2), C1-C2 1.340(2), C2-C3 1.506(3), C2-B1 1.616(3); C11-P1-C21 117.7(1), C11-P1-C1 113.5(1), C21-P1-C1 110.0(1), P1-C1-C2 124.4(1), C1-C2-C3 120.7(2), C1-C2-B1 122.6(2), C3-C2-B1 116.3(2), C31-B1-C41 108.3(1), C31-B1-C2 115.3(2), C41-B1-C2 113.7(2).



Schema 2. 1) a: 20 Mol-% **2**, b: 5 Mol-% **2**; 2) 10 Mol-% **1/2**; 3) a: 5 Mol-% **2**, b: 3 Mol-% **2**.

ridin (**12a**, 88% isoliert) bzw. *N*-Cyclohexylmorpholin (**12b**, 78%) bei Raumtemperatur (2.5 bar H_2) mit 5 Mol-% bzw. 3 Mol-% des metallfreien Hydrierkatalysatorsystems **1/2**.

Unsere Studie hat wichtige Merkmale der neuen Wasserstoffaktivierungssysteme, die jetzt zunehmend in der Literatur erscheinen,^[3-9] aufgedeckt. Anscheinend bestimmt eine feine Balance von sterischen und elektronischen Faktoren die potenzielle Befähigung der „frustrierten“ P/B-Lewis-Paare zur H_2 -Aktivierung. Es ist bemerkenswert, dass einige der offenen Systeme **5** unter unseren typischen Bedingungen keine Aktivität gegen Diwasserstoff zeigen, aber in der Lage sind, das H^+/H^- -Paar rasch vom aktiven Wasserstoffaktivierungssystem **1/2** im Zuge einer katalytischen P/B-Hydrie-

rungsreaktion zu übernehmen. Das System **1/2** hydriert auch sperrige Imine und Enamine katalytisch. Das ungewöhnliche Paar **1/2** scheint derzeit einer der aktivsten Katalysatoren für solche metallfreien Hydrierungen zu sein. Unsere Beobachtungen belegen, dass die Synthese und Charakterisierung neuer „frustrierter“ Lewis-Paare nützlich für die Entwicklung neuer Katalysatoren für die Reaktion mit Diwasserstoff sein kann.

Experimentelles

5a: Die Umsetzung von **3a** (32 mg, 0.17 mmol) mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**4**) (59 mg, 0.17 mmol) in Benzol bei 80°C (10 min) lieferte **5a** (90 mg, 100%). ^1H (400 MHz): $\delta = 7.31$ ppm (1 H, dq, $^2J_{\text{PH}} = 4.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^{\text{P}}\text{CH} =$); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ (101 MHz): $\delta = 161.7$ (br. s, $=\text{C}^{\text{B}}$), 158.0 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 33.7$ Hz, $^{\text{P}}\text{C} =$); ^{19}F (282 MHz): $\delta = -129.8$ (*o*), -147.1 (*p*), -160.6 ppm (*m*); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ (122 MHz): $\delta = 3.2$ ppm ($\nu_{1/2} = 4$ Hz); $^{11}\text{B}[^1\text{H}]$ (96 MHz): $\delta = 62$ ppm ($\nu_{1/2} = 930$ Hz); UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 397$ nm (1500).

5b: Die Verbindung **3b** (344 mg, 1.1 mmol) wurde mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**4**) (386 mg, 1.1 mmol) in Pentan (15 mL) bei Raumtemperatur zu **5b** umgesetzt (Ausbeute: 591 mg, 82%). ^1H : $\delta = 8.17$ ppm (1 H, d, $^2J_{\text{PH}} = 8.0$ Hz, $^{\text{P}}\text{CH} =$); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$: $\delta = 171.4$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 22.8$ Hz, $^{\text{P}}\text{CH} =$), 151.8 ppm (br. s, $=\text{C}^{\text{B}}$); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$: $\delta = -27.1$ ppm ($\nu_{1/2} = 7$ Hz); ^{19}F : $\delta = -130.8$ (*o*), -149.2 (*p*), -160.9 ppm (*m*); UV/Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 432$ nm (10500); C,H-Analyse ($\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{BF}_{10}\text{P}$): ber.: C 60.57, H 4.01; gef.: C 60.13, H 4.04.

6a: Die Verbindung **3a** (111 mg, 0.60 mmol) wurde mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**4**) (208 mg, 0.60 mmol) in Toluol (10 mL) bei 80°C (10 min) umgesetzt. Die nachfolgende Hydrierung (3 h, 60 bar H_2) in einem Stahlautoklav lieferte **6a** (200 mg, 63%). ^1H : $\delta = 5.11$ (1 H, dd, $^2J_{\text{PH}} = 31.5$, $^3J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, $^{\text{P}}\text{C} =$), 4.57 (1 H, dd, $^1J_{\text{PH}} = 435$, $^3J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, P-H), 4.04 ppm (1 H, br. s, 1:1:1 q [partiell relaxiert], $^1J_{\text{BH}} = 93$ Hz, B-H); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$: $\delta = 202.0$ (br. s, $=\text{C}^{\text{B}}$), 90.2 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 65$ Hz, $^{\text{P}}\text{C} =$); ^{31}P : $\delta = 22.0$ ppm (d, $^1J_{\text{PH}} = 435$ Hz); ^{19}F : $\delta = -131.4$ (*o*), -161.6 (*p*), -165.3 ppm (*m*); ^{11}B : $\delta = -18.0$ ppm (d, $^1J_{\text{BH}} = 91$ Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2345$ cm^{-1} (m, $\nu_{\text{PH}}/\nu_{\text{BH}}$); C,H-Analyse ($\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{BF}_{10}\text{P}$): ber.: C 51.91, H 4.55; gef.: C 52.05; H 4.89.

6b: Die Verbindung **5b** wurde *in situ* durch Umsetzung von **3b** (200 mg, 0.65 mmol) mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**4**) (224 mg, 0.65 mmol) in Gegenwart des Katalysators **2** (42 mg, 0.07 mmol) generiert. Anschließende Behandlung mit Wasserstoff (2.5 bar, Toluol, RT) lieferte **6b** (298 mg, 70%). ^1H : $\delta = 7.58$ (1 H, dd, $^1J_{\text{PH}} = 469$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, P-H), 5.47 (1 H, dd, $^2J_{\text{PH}} = 38.4$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^{\text{P}}\text{CH} =$), 4.11 ppm (1 H, br. s, 1:1:1 q [partiell relaxiert], $^1J_{\text{BH}} = 95$ Hz, B-H); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$: $\delta = 201.2$ (br. s, $=\text{C}^{\text{B}}$), 96.8 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 68.3$ Hz, $^{\text{P}}\text{CH} =$); ^{31}P : $\delta = -36.2$ ppm (dd, $^1J_{\text{PH}} = 469$, $^2J_{\text{PH}} = 38$ Hz); ^{19}F : $\delta = -131.3$ (*o*), -161.6 (*p*), -165.3 ppm (*m*); ^{11}B : $\delta = -18.0$ ppm (d, $^1J_{\text{BH}} = 95$ Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2329$ cm^{-1} (s, $\nu_{\text{PH}}/\nu_{\text{BH}}$); C,H-Analyse ($\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{BF}_{10}\text{P}$): ber.: C 60.39, H 4.30; gef.: C 59.87, H 4.18.

Röntgenkristallstrukturanalyse von **6b**: Formel $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{BF}_{10}\text{P}$, $M = 656.33$, farbloser Kristall, $0.35 \times 0.20 \times 0.20$ mm, $a = 13.0699(4)$, $b = 16.1472(5)$, $c = 15.1163(5)$ \AA , $\beta = 100.271(1)$ °, $V = 3139.06(17)$ \AA^3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.389$ g cm^{-3} , $\mu = 1.515$ mm^{-1} , empirische Absorptionskorrektur ($0.619 \leq T \leq 0.752$), $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $\lambda = 1.54178$ \AA , $T = 223$ K, ω - und ϕ -Scans, 32792 Reflexe gemessen ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.60$ \AA^{-1} , 5640 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.048$) und 5080 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 421 verfeinerte Parameter, $R = 0.042$, $wR^2 = 0.111$, max./min. Restelektronendichte $0.25/-0.27$ e \AA^{-3} , Wasserstoffe an P und B aus der Differenz-Fourier-Analyse gefunden und frei verfeinert, alle anderen Wasserstoffpositionen gerechnet und als „reitende“ Atome verfeinert. CCDC 679345 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cam-

bridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 26. März 2008,
veränderte Fassung am 10. Mai 2008
Online veröffentlicht am 25. August 2008

Stichwörter: Bor · Katalytische Hydrierungen · Phosphor · Wasserstoff

- Übersichtsartikel: a) B. J. Lemon, J. W. Peters, *Handbook of Metalloproteins*, Bd. 2 (Hrsg.: A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt), Wiley, New York, **2001**, S. 738–751; b) M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, *Handbook of Metalloproteins*, Bd. 2 (Hrsg.: A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt), Wiley, New York, **2001**, S. 880–896; c) X. Liu, S. K. Ibrahim, C. Tard, C. J. Pickett, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1641–1652; d) E. Bouwman, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1555–1581; siehe auch: e) M. H. Cheah, C. Tard, S. J. Borg, X. Liu, S. K. Ibrahim, C. J. Pickett, S. P. Best, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11085–11092, zit. Lit.
- a) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97–102; b) R. Noyori, M. Kitamura, T. Ohkuma, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, 101, 5356–5362; c) C. P. Casey, G. A. Bikzhanova, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2286–2293; Übersichtsartikel: d) M. Ito, T. Ikariya, *Chem. Commun.* **2007**, 5134–5142.
- a) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124–1126; b) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1880–1881.
- a) P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8196–8199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8050–8053; Berichtigung: P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9136, zit. Lit.; b) siehe auch: G. Wittig, E. Bunz, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 1999–2013; c) W. Tochtermann, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 355–375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 351–371, zit. Lit.
- Siehe auch: a) C. Walling, L. Ballyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2968–2969; b) C. Walling, L. Ballyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3750–3752; c) D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439–441; Übersichtsartikel: d) A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **2007**, 120, 38–42; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 47, 38–41.
- P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.
- a) G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–3414; b) J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5056–5059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4968–4971.
- a) P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703; b) siehe auch: D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131.
- Theoretische Analyse: T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2469–2472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2435–2438.
- a) W. Drent, A. Hogervorst, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, 87, 41–44; b) G. Borkent, W. Drent, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1970**, 89, 1057–1067.
- a) R. E. von H. Spence, D. J. Parks, W. E. Piers, M.-A. McDonald, M. J. Zaworotko, S. J. Rettig, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1337–1340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1230–1233; b) D. J. Parks, R. E. von H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 809–811; c) D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics*

- 1998, 17, 5492–5503; d) R. E. von H. Spence, W. E. Piers, Y. Sun, M. Parvez, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, 17, 2459–2469; Übersichtsartikel: e) W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345–354.
- [12] Für entfernt verwandte Systeme siehe z.B.: a) L. V. Ermolabva, S. G. Vul'fson, B. A. Arbuzov, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 645, 57–60; b) P. Binger, R. Köster, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, 205–210; c) R. Köster, L. A. Hagelee, *Synthesis* **1976**, 118–120; d) J. Grobe, R. Martin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 607, 146–152; e) Z. Yuan, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. D. Williams, S. K. Kurtz, L.-T. Cheng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1489–1492; f) Z. Yuan, N. J. Taylor, Y. Sun, T. B. Marder, I. D. Williams, L.-T. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449, 27–37; g) Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, 10, 305–316; h) Z. Yuan, J. J. Collings, N. J. Taylor, T. B. Marder, C. Jardin, J.-F.
- Halet, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 5–12; i) S. Sasaki, F. Murakami, M. Murakami, M. Watanabe, K. Kato, K. Sutoh, M. Yoshifuji, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2664–2672; j) J. Grobe, K. Lütke-Brochtrub, B. Krebs, M. Läge, H.-H. Niemeyer, E.-U. Würthwein, *Z. Naturforsch. B* **2006**, 61, 882–895; k) S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12056–12057; l) S. Bontemps, G. Bouhadir, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5149–5151; m) T. W. Hudnall, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11978–11986; n) T. M. Gilbert, S. M. Bachrach, *Organometallics* **2007**, 26, 2672–2678.
- [13] Eine genaue Diskussion findet sich z.B. bei: „NMR-Spektroskopie von Organobor-Verbindungen“: B. Wrackmeyer, R. Köster in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Bd. 13, Teil 3c, **1984**, S. 406–408.