

Reversible, nicht metallunterstützte Bindung von Kohlendioxid durch frustrierte Lewis-Paare**

Cornelia M. Mömeling, Edwin Otten, Gerald Kehr, Roland Fröhlich, Stefan Grimme,*
Douglas W. Stephan* und Gerhard Erker*

Professor Helmut Werner zum 75. Geburtstag gewidmet

Das Gas Kohlendioxid verändert unsere Umwelt, indem es als Treibhausgas erheblich zur globalen Erwärmung beiträgt. Auf der Suche nach Lösungen für diese Problematik wurden viele Konzepte und Materialien zur Entfernung oder Lagerung von Kohlendioxid entwickelt und geprüft, von Zeolithen, Kieselgelen, Aluminiumoxiden und porösem Kohlenstoff^[1] bis zu maßgeschneiderten metall-organischen Gerüsten (MOFs).^[2,3] Eine Alternative oder Ergänzung wäre die Verwendung von Kohlendioxid als chemischen C₁-Baustein.^[4] Strategien in diesem Bereich nutzen oft das große Potenzial der Übergangsmetallchemie und der Metallkatalyse.^[4,5] So wurden sehr effektive Katalysatoren auf Ru-Basis für die Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäurederivaten beschrieben.^[4e]

Die grundsätzliche Schwierigkeit bei der Entwicklung von Strategien zur Entfernung oder chemischen Modifizierung von Kohlendioxid ist die thermodynamische Stabilität dieses Moleküls und seine begrenzte Reaktivität. In Abwesenheit von Wasser reagiert CO₂ mit starken Nucleophilen oder mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen, und organische Basen wandeln es in Gegenwart von OH⁻ rasch in Bicarbonat um.^[6] Über die Reaktionen von Kohlendioxid mit anderen Verbindungen der Hauptgruppenelemente ist wenig bekannt.^[3] Während man seit langem weiß, dass sich CO₂ z. B. in P-N-, As-N- und Si-N-Bindungen einschiebt,^[7,8] wurde erst kürzlich die Carboxylierung von N-heterocyclischen Carbenen beschrieben.^[9,10] Auch über die Reaktionen von Koh-

lendioxid mit Hauptgruppenmetallamiden wurde berichtet.^[11]

Wir haben vor kurzem mit den „frustrierten Lewis-Paaren“,^[12] d.h. Systemen, in denen die übliche Neutralisation von Lewis-Säure und Lewis-Base durch sterische Hinderung zurückgedrängt und damit die latente Reaktivität beider Komponenten aufrecht erhalten wird, ein interessantes Konzept zum Design reaktiver Hauptgruppenelementverbindungen eingeführt. Wir^[13] und andere^[14] haben diese Eigenschaft für die heterolytische Aktivierung von Diwasserstoff mit anschließendem Einsatz in stöchiometrischen und katalytischen metallfreien Hydrierungen sowie zur Addition an Olefine genutzt.^[15,16] In dieser Zuschrift zeigen wir, dass man frustrierte Lewis-Paare auch zur reversiblen Bindung von Kohlendioxid unter milden Bedingungen nutzen kann.

Beim Überschichten einer Lösung von B(C₆F₅)₃ und PtBu₃ in C₆H₅Br mit einer CO₂-Atmosphäre bildete sich spontan eine weißer Niederschlag der Verbindung **1**, die in einer Ausbeute von 87% isoliert wurde. Das Produkt zeigt ein ³¹P(¹H)-NMR-Signal bei $\delta = 46.1$ ppm und ein ¹¹B(¹H)-NMR-Signal bei $\delta = -2.7$ ppm. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum enthält Signale bei $\delta = -133.5$, -160.4 , -166.0 ppm, die typisch für C₆F₅-Substituenten an einem vierfach koordinierten Borzentrum sind. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man die erwarteten Signale für die Substituenten an Phosphor und Bor sowie ein zusätzliches Signal bei $\delta = 161.6$ ppm mit einer P-C-Kopplungskonstante von 93 Hz. Im IR-Spektrum wird die zugehörige C=O-Streckschwingungsbande bei 1695 cm⁻¹ registriert. Diese spektroskopischen Daten legen die Beschreibung der Verbindung als tBu₃P(CO₂)B(C₆F₅)₃ (**1**) nahe.

Analog führte die Behandlung einer Lösung des „antagonistischen“^[17] Lewis-Paars (Me₃C₆H₂)₂PCH₂CH₂B-(C₆F₅)₂ (**2**)^[18] in Pentan mit 2 bar CO₂ zur Bildung eines farblosen Niederschlags der Verbindung **3**, die in 79% Ausbeute isoliert wurde (Schema 1). Das Produkt **3** zeigt im IR-Spektrum eine C=O-Streckschwingungsbande bei 1694 cm⁻¹. Das ¹¹B-NMR-Signal ($\delta = -2.4$ ppm) und das charakteristische ¹³C-NMR-Signal (160.5 ppm, ¹J_{PC} = 89 Hz) von **3** ähneln denen von Verbindung **1**. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** zeigt bei $\delta = 3.06$ und 1.47 ppm die Signale der CH₂-CH₂-Einheit, die Phosphor und Bor verbrückt. Das Resonanzsignal bei höherem Feld weist eine typische ³J_{PH}-Kopplungskonstante von rund 30 Hz auf. Diese Daten stimmen mit der Beschreibung von **3** als cyclo-(Me₃C₆H₂)₂PCH₂CH₂B(C₆F₅)₂(CO₂) überein.

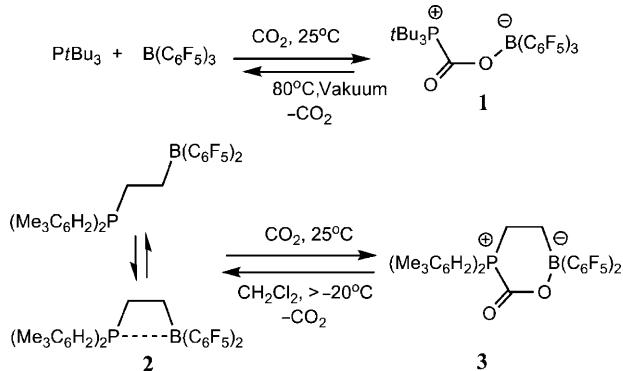
Die neuen Verbindungen **1** und **3** wurden röntgenographisch charakterisiert. Die Strukturdaten bestätigen, dass die

[*] C. M. Mömeling, Dr. G. Kehr, Dr. R. Fröhlich, Prof. Dr. S. Grimme, Prof. Dr. G. Erker
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-6503
E-Mail: grimmes@uni-muenster.de
erker@uni-muenster.de

Dr. E. Otten, Prof. Dr. D. W. Stephan
Department of Chemistry, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, ON M5S 3H6 (Canada)
E-Mail: dstephan@chem.utoronto.ca
Homepage: <http://www.chem.utoronto.ca/staff/DSTEPHAN>

[**] S. Grimme und G. Erker danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung der Arbeit und der BASF für die großzügige Überlassung von Lösungsmitteln. E.O. dankt der Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO) für ein Postdoktorandenstipendium, und D. W. Stephan dankt dem NSERC of Canada für die finanzielle Förderung und die Einrichtung eines Canada Research Chair.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901636> zu finden.



Schema 1. Reversible Bindung von CO_2 durch frustrierte Phosphoran-Boran-Lewis-Paare.

Bindung von CO_2 an die Komponenten der frustrierten Lewis-Paare unter Ausbildung jeweils einer neuen P-C- und B-O-Bindung zu Produkten (**1**, **3**) mit pseudotetraedrischer Umgebung von P und B geführt hat (Abbildung 1).^[19] Das neu gebildete zentrale Sechsringgerüst in **3** nimmt eine verzerrte Halbsesselkonformation ein (Abbildung 1 unten), bei der der innere Bindungswinkel am Boratom ($\text{O}-\text{B}-\text{C}$ $109.6(3)^\circ$) die Pyramidalisierung des Borazentrums anzeigen, während der entsprechende innere Winkel am Phosphoratom mit $102.5(2)^\circ$, vermutlich wegen des sterischen Anspruchs der großen Mesitylsubstituenten, etwas kleiner ist. Das aus dem CO_2 -Molekül stammende Kohlenstoffatom ist in beiden Verbindungen trigonal-planar umgeben; die Summe der entsprechenden Bindungswinkel beträgt rund 360° . Wir finden P-C- und B-O-Bindungslängen von $1.8931(12)$ bzw. $1.5474(15)$ Å in **1** und von $1.900(3)$ bzw. $1.550(4)$ Å in **3**. Die C-O-Doppel- und -Einfachbindungslängen betragen in **1**

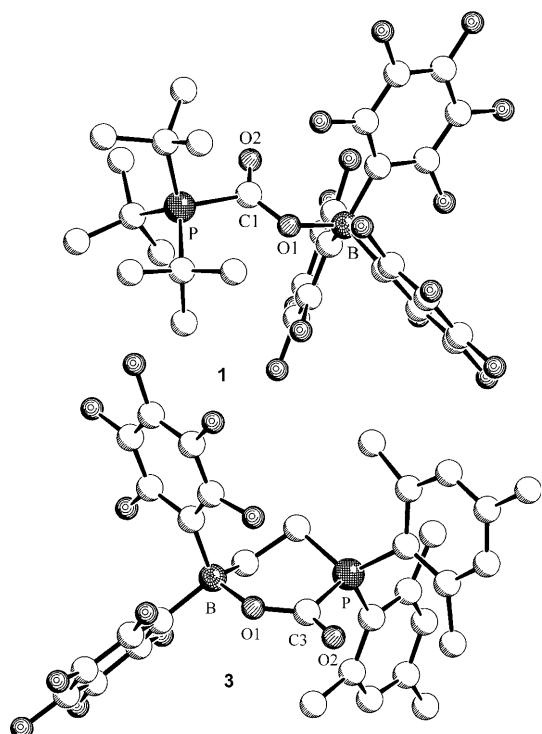


Abbildung 1. Molekülgeometrien von **1** und **3**.

$1.2081(15)$ bzw. $1.2988(15)$ Å und in **3** $1.209(4)$ bzw. $1.284(4)$ Å und sind damit den Werten ähnlich, die z.B. für das Acetatoborat $[\text{Me}_4\text{N}]^+[(\text{MeCO}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ beschrieben wurden ($\text{B}-\text{O}$: $1.514(2)$, $\text{C}=\text{O}$: $1.217(2)$, $\text{C}-\text{O}$: $1.324(2)$ Å).^[20] Die etwas längeren B-O- und etwas kürzeren C-O-Bindungen in **1** und **3** erklären sich möglicherweise durch den zwitterionischen Charakter dieser Verbindungen.

Wir haben das thermische Verhalten der Kohlendioxid-derivate **1** und **3** untersucht. Nach fünf Stunden Thermolyse einer Lösung von **1** in Brombenzol in einer Vakuumampulle bei 80°C waren ca. 50 % des gebundenen Kohlendioxids unter Rückbildung des ursprünglichen frustrierten Lewis-Paares freigesetzt. Das Addukt **1** bildete sich anschließend bei mehrstündiger Lagerung der Probe bei Raumtemperatur vollständig zurück. Während Verbindung **3** als Feststoff einigermaßen stabil ist, verliert sie in Dichlormethan oder Toluol schon bei Temperaturen oberhalb ca. -20°C rasch CO_2 unter Rückbildung des Ausgangsmaterials **2**. Nur bei hinreichend tiefer Temperatur kann dieses CO_2 -Additionsprodukt ohne merkliche Zersetzung in Lösung gehandhabt werden.

Die reversible Bindung von Kohlendioxid durch die beiden frustrierten Lewis-Paare wurde mithilfe von DFT-Rechnungen weiter untersucht.^[21] Die optimierten Strukturen von **1** und **3** aus diesen Rechnungen stimmen gut mit den experimentell bestimmten überein; die größten Abweichungen (0.02 – 0.09 Å) treten bei den P-C-Bindungslängen auf. Der Mechanismus der Bildung von **3** aus **2** und CO_2 wurde ebenfalls untersucht. Die relevanten stationären Punkte auf dieser Energiehyperfläche sowie die wichtigsten thermochemischen Daten wurden mit den theoretischen Methoden B97-D/TZVPP', B2PLYP-D/TZVPP' und B2PLYP-D/QZVP(-g, -f) berechnet (Abbildung 2).

Wie kürzlich von uns beschrieben, liegt **2** als ein Vierring mit einer schwachen P-B-Bindung vor;^[18] das offene gauche-

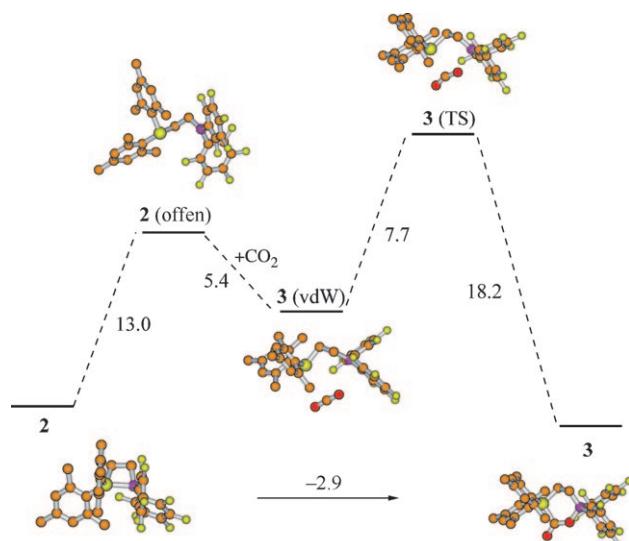


Abbildung 2. Relative Energiewerte (kcal mol^{-1}) für stationäre Punkte auf der (**2** + CO_2)-Hyperfläche. Die angegebenen Werte beziehen sich auf das Theorielevel B2PLYP-D/QZVP(-g, -f)/B97-D/TZVPP'. Details zu den Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Gelb P, F; violett B; rot O; orange C.

Isomer ist jedoch nur rund 13 kcal mol⁻¹ energiereicher (im Folgenden werden nur noch B2PLYP-D/QZVP(-g, -f)-Daten angeführt und diskutiert). Nach diesen Rechnungen ist die offene Form, **2**(offen), die aktive Spezies. Sie bildet zunächst mit CO₂ einen typischen Van-der-Waals-Komplex mit einer Bindungsenergie von 5.4 kcal mol⁻¹. In diesem Komplex befindet sich das CO₂-Molekül zwischen dem P- und dem B-Atom, allerdings merklich näher am Phosphor- (P···C = 3.6 Å) als am Boratom (B···O = 4.1 Å). Dies kann als eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung des freien Phosphor-Elektronenpaars mit dem Carbonylkohlenstoffatom gedeutet werden. Die unsymmetrische Anordnung des CO₂-Moleküls ändert sich im Übergangszustand der Reaktion. Der Übergangszustand **3(TS)** (Abbildung 2) liegt energetisch nur um 7.7 kcal mol⁻¹ über dem Van-der-Waals-Komplex **3(vdW)**. Die P-C- und B-O-Bindungen werden anscheinend in einer synchron ablaufenden konzertierten Reaktion gebildet, was durch identische kovalente Bindungsordnungen von jeweils 0.23 im Übergangszustand angezeigt wird (Abbildung 3). Die Differenz zwischen der P-C- und B-O-Bindungslänge im Übergangszustand stimmt tendenziell mit der im Produkt **3**

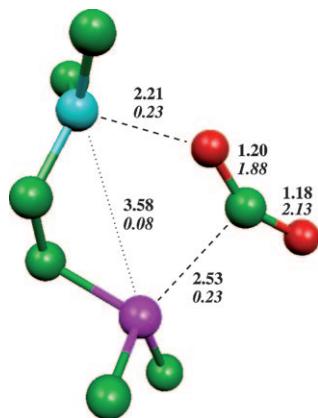


Abbildung 3. Berechnete Struktur des Übergangszustands **3(TS)**; Atomabstände und Bindungslängen in Å, kovalente Bindungsordnungen sind kursiv angegeben. Die weiteren Atome der Mesyl- und C₆F₅-Ringe sind nicht gezeigt. Blau B, violett P, rot O, grün C.

überein. Diese Werte, zusammen mit der geringen Abwinke lung der O-C-O-Einheit (151°), sprechen für einen eher „frühen“ Übergangszustand. Die Rückreaktion von **3** zu CO₂ und **2** hat eine (berechnete) Aktivierungsbarriere von 18.2 kcal mol⁻¹, was mit den experimentellen Beobachtungen in Einklang ist. Die Gesamtreaktion ist nahezu thermoneutral, und der Gesamtwert von -2.9 kcal mol⁻¹ passt zur beobachteten Reversibilität dieses Systems sogar bei tiefen Temperaturen.

Die analoge DFT-Analyse für die Bildung von **1** ergibt eine viel stärker exotherme Gesamtreaktion. Der berechnete Energiewert der Dissoziation des frustrierten Paars beträgt hier 15.6 kcal mol⁻¹ (B2PLYP-D/TZVPP'), was gut mit dem Wert von 11.5 kcal mol⁻¹ übereinstimmt, der für diesen Prozess auf dem SCS-MP2/cc-pVTZ-Niveau ermittelt wurde.^[16c] Für die Bildung von **1** aus den separierten Reaktanten liefern Rechnungen auf dem B2PLYP-D/TZVPP'-Niveau eine (exotherme) Reaktionsenergie von -35.0 kcal mol⁻¹.

Unseres Wissens sind die Verbindungen **1** und **3** erste Beispiele eines neuen Typus von Kohlensäurederivaten.^[10c] Vor einigen Jahren wurde gezeigt, dass Kohlensäure selbst in Abwesenheit von Wasser bei Normalbedingungen als ein kinetisch stabiles Dimer existiert.^[22] Dagegen sind unsere neuen Verbindungen **1** und **3** gegenüber den Ausgangsmaterialien thermodynamisch etwas begünstigt, was eine kontrollierte Aufnahme und Abgabe von Kohlendioxid ermöglicht. Die Verbindungen **1** und **3** kann man auch als Phosphonium-Analoga von Carbaminsäurerivaten auffassen,^[23,24] stabilisiert durch O-Koordination an Bor. Die Erforschung einer Folgechemie dieser neuen CO₂-Abkömmlinge und die Auslotung des weiteren Potenzials des Konzeptes der frustrierten Lewis-Paare werden in unseren Laboratorien aktiv verfolgt.

Experimentelles

Allgemeines: Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas (N₂-Vakuumlinie, Ar- oder N₂-Schlenktechnik/Handschuhboxen) durchgeführt. Das N₂-Schutzgas wurde mit einer Dri-rite-Säule getrocknet. Die Lösungsmittel wurden mit einem System von Innovative Technologies oder einer analogen Vorrichtung gereinigt. PtBu₃ wurde von Strem Chemical Co. bezogen.

Synthese von **1**: Eine Lösung von B(C₆F₅)₃ (100 mg, 0.195 mmol) und PtBu₃ (40 mg, 0.195 mmol) in 2 mL C₆H₅Br wurde ent gast und der Reaktionskolben mit 1 bar CO₂ gefüllt. Sofort fiel ein weißer Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde rund 12 h unter 1 bar CO₂ belassen. Pentan (10 mL) wurde zugegeben und die überstehende Lösung abdekantiert. Der Niederschlag wurde mit Pentan gewaschen (10 mL) und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an **1** (weißer Feststoff): 129 mg (0.170 mmol, 87%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Cyclohexan erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ = 1.60 ppm (d, ³J_{PH} = 14.5 Hz, tBu). ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ = 46.1 ppm. ¹⁹F-NMR (377 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ = -133.5 (m, 2F, o-F), -160.4 (m, 1F, p-F), -166.0 ppm (m, 2F, m-F). ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ = -2.7 ppm (s). ¹³C-NMR (101 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ = 161.6 (d, J_{PC} = 93 Hz, PCO₂), 147.4 (dm, J_{FC} = 243 Hz, o-C₆F₅), 138.9 (dm, J_{FC} = 238 Hz, p-C₆F₅), 136.4 (dm, J_{FC} = 236 Hz, m-C₆F₅), 119.5 (br, ipso-C₆F₅), 40.5 (d, J_{CP} = 20, PCMe₃), 29.9 ppm (PCMe₃). IR (Film aus CH₂Cl₂ auf NaCl): ν = 1695 cm⁻¹ (C=O). C,H-Analyse ber. für C₃₇H₂₇BF₁₅O₂P: C 49.10, H 3.59; gef.: C 49.14, H 3.35.

Synthese von **3**: Dimesitylvinyolphosphan (100 mg, 0.34 mmol) und HB(C₆F₅)₂ (117 mg, 0.34 mmol) wurden in Pentan (7 mL) gelöst und die Mischung anschließend 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entgasen der Lösung wurde CO₂ (2 bar) aufgepresst und der Druck 30 min gehalten. Nach 5 min fiel ein weißer Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde nach 2 h abfiltriert und zweimal mit Pentan gewaschen (je 2 mL). Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt; Ausbeute an **3**: 184 mg (79%). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer mit Pentan überschichteten Dichlormethanlösung von **3** unter CO₂-Druck (2 bar) bei -36°C erhalten. ¹H-NMR (500 MHz, 223 K, CD₂Cl₂): δ = 7.00 (4H, d, ²J_{PH} = 4.3 Hz, m-Mes), 3.06 (2H, m, PCH₂), 2.30 (6H, s, p-CH₃^{Mes}), 2.21 (12H, s, o-CH₃^{Mes}), 1.47 ppm (2H, dm, ³J_{PH} = 28.8 Hz, BCH₂). ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, 223 K, CD₂Cl₂): δ = 160.5 (d, ¹J_{PC} = 89.0 Hz, C=O), 147.2 (dm, ¹J_{FC} = 237 Hz, C₆F₅), 144.9 (d, ⁴J_{PC} = 2.1 Hz, p-Mes), 142.6 (d, ²J_{PC} = 9.2 Hz, o-Mes), 138.9 (dm, ¹J_{FC} = 254 Hz, C₆F₅), 136.6 (dm, ¹J_{FC} = 254 Hz, C₆F₅), 132.1 (d, ³J_{PC} = 11.4 Hz, m-Mes), 120.5 (br, ipso-C₆F₅), 115.9 (d, ¹J_{PC} = 73.6 Hz, ipso-Mes), 26.1 (d, ¹J_{PC} = 34.4 Hz, PCH₂), 23.2 (d, ³J_{PC} = 4.2 Hz, o-CH₃^{Mes}), 20.9 (p-CH₃^{Mes}), 12.7 ppm (br, BCH₂). ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, 223 K, CD₂Cl₂): δ = -2.4. ³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, 223 K, CD₂Cl₂): δ = 0.6 ppm (ν_{1/2} = 6 Hz). ¹⁹F-NMR (470 MHz, 223 K, CD₂Cl₂): δ = -135.6 (4F, o-C₆F₅), -159.8

(2F, *p*-C₆F₅), -164.9 ppm (4F, *m*-C₆F₅). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1694 cm⁻¹ (vs, C=O). C,H-Analyse ber. für C₃₅H₂₆BF₁₀O₂P: C 57.75, H 3.82; gef.: C 57.49, H 3.68.

Eingegangen am 25. März 2009
Online veröffentlicht am 30. Juni 2009

Stichwörter: Borane · Frustrierte Lewis-Paare · Kohlendioxid-Fixierung · Phosphane

- [1] K. B. Lee, M. G. Beaver, H. S. Caram, S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8048.
[2] a) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939; b) J. L. C. Rowsell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. K. Howard, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *309*, 1350; c) A. C. Sudik, A. R. Millward, N. W. Ockwig, A. P. Cote, J. Kim, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7110.
[3] Für Systeme aus CO₂ und Amin siehe z. B.: a) P. D. Vaidya, E. Y. Kenig, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 1467; b) D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3857; c) M. Aresta, D. Ballivet-Tkatchenko, D. Belli Dell'Amico, D. Boschi, F. Calderazzo, L. Labella, M. C. Bonnet, R. Faure, F. Marchetti, *Chem. Commun.* **2000**, 1099–1100.
[4] a) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975; b) T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365; c) R. Steeneveldt, B. Berger, T. A. Torp, *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, *84*, 739; d) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257; e) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259; f) W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207.
[5] a) M. E. van der Boom, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 30; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 28; b) C. H. Lee, D. S. L. P. Mueller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13802; c) J. Louie, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 605; d) R. Johansson, M. Jarenmark, O. F. Wendt, *Organometallics* **2005**, *24*, 4500.
[6] a) Y. Liu, P. G. Jessop, M. Cunningham, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *Science* **2006**, *313*, 958; b) P. G. Jessop, D. H. Heldebrant, X. Li, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *Nature* **2005**, *436*, 1102.
[7] G. Oertel, H. Malz, H. Holtzschmidt, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 891.
[8] K. I. The, L. V. Griend, W. A. Whitla, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7379.
[9] a) H. Zhou, W.-Z. Zhang, C.-H. Liu, J.-P. Qu, X.-B. Lu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8039; b) H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112.
[10] a) S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322; b) Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Ikariya, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4194; c) Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Ikariya, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 647.
[11] D. A. Dickie, M. V. Parkes, R. A. Kemp, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9955, zit. Lit.
[12] a) D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129; b) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535.
[13] a) K. V. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3454; b) P. Spies, G. Kehr, K. Bergander, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2009**, 1534; c) P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701; d) P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543; e) G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407; f) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880; g) P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050; h) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124; i) G. C. Welch, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 478; siehe auch: j) D. J. Parks, R. E. von H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 809.
[14] a) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001; b) D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130; c) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428.
[15] a) M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396; b) M. Ullrich, K. S.-H. Seto, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 2335; c) S. Moeb-Sanchez, G. Bouhadir, N. Saffon, L. Maron, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2008**, 3435; d) J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968.
[16] Rechnungen: a) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029; b) Y. Guo, S. Li, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6212; c) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435.
[17] a) W. Tochtermann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 351; b) G. Wittig, E. Benz, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1999.
[18] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072.
[19] Strukturbestimmung: CCDC-722645 und -724493 enthalten 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. **1:** $a = 11.3777(5)$, $b = 15.0238(6)$, $c = 18.5397(7)$ Å, $\alpha = 89.614(2)$, $\beta = 83.862(2)$, $\gamma = 87.456(2)$ °, $V = 3147.8(2)$ Å³, $Z = 4$, Raumgruppe **P**1, $T = 150$ K, unabhängige Daten: 19590 ($R_{\text{int}} = 0.077$), beobachtete Daten ($I > 2\sigma$): 14703, Parameter: 919, $R = 0.0378$, $wR_2 = 0.1008$. **3:** $a = 14.7987(12)$, $b = 13.7596(9)$, $c = 15.5471(11)$ Å, $\beta = 104.334(4)$ °, $V = 3067.2(4)$ Å³, $Z = 4$, Raumgruppe **P**2₁/n, $T = 223$ K, unabhängige Daten: 5344 ($R_{\text{int}} = 0.0274$), beobachtete Daten ($I > 2\sigma$): 3738, Parameter: 430, $R = 0.059$, $wR_2 = 0.144$.
[20] S. Mitu, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 225.
[21] Details der theoretischen Analyse sind in den Hintergrundinformationen zu finden. B97-D-Funktional und DFT-D-Dispersionskorrektur: a) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787; B2PLYP-D-Funktional: b) S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108; c) T. Schwabe, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 569; AO-Basisätze: d) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829; e) F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753.
[22] a) T. Loerting, C. Tautermann, R. T. Kroemer, I. Kohl, A. Hallbrucker, E. Mayer, K. R. Liedl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 891; b) R. Ludwig, A. Kornath, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1421, zit. Lit.
[23] Vgl.: a) V. Cadiero, M. Zablocka, B. Donnadieu, A. Igau, J.-P. Majoral, *Organometallics* **1999**, *18*, 1882; b) E. Vedejs, Y. Donde, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9293; c) K. Diemert, T. Hahn, W. Kuchen, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *476*, 173.
[24] Für entfernt verwandte Systeme siehe z. B.: a) F. Kumpfmüller, D. Nölle, H. Nöth, H. Pommerening, R. Staudigl, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 483; b) R. H. Cragg, M. F. Lappert, H. Nöth, P. Schweizer, B. P. Tilley, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2377.