

Frustrierte Lewis-Paare: metallfreie Wasserstoffaktivierung und mehr

Douglas W. Stephan* und Gerhard Erker*

Stichwörter:

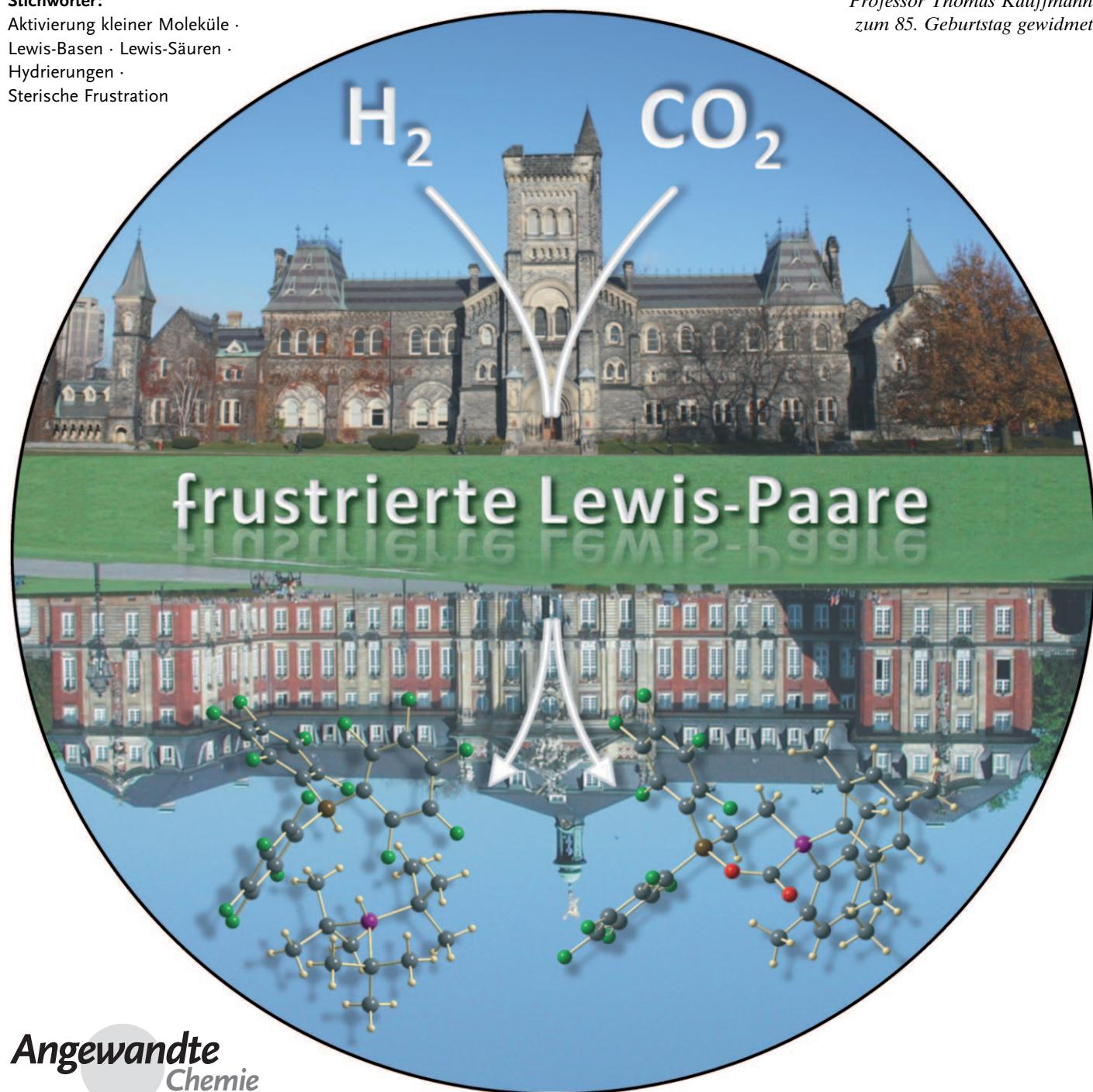
Aktivierung kleiner Moleküle .

Lewis-Basen · Lewis-Säuren ·

Hydrierungen ·

Sterische Frustration

Professor Thomas Kauffmann
zum 85. Geburtstag gewidmet

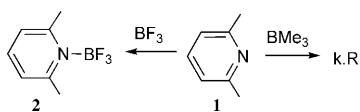


Die Kombination sterisch gehinderter Lewis-Säuren und -Basen führt nicht zur üblichen Neutralisationsreaktion unter Bildung der „klassischen“ Lewis-Säure/Base-Addukte. Stattdessen stehen die Lewis-Acidität und -Basizität solcher „frustrierten Lewis-Paare“ (FLPs) gemeinsam für die Durchführung ungewöhnlicher Reaktionen zur Verfügung. Typische Beispiele für FLPs bestehen aus inter- und intramolekularen Kombinationen sperriger Phosphine und Amine mit stark elektrophilen $RB(C_6F_5)_2$ -Komponenten. Viele frustrierte Lewis-Paare sind in der Lage, Wasserstoff heterolytisch zu spalten. Die resultierenden H^+/H^- -Paare (z. B. stabilisiert in Form der entsprechenden Phosphonium-Kation/Hydridoborat-Anion-Salze) fungieren als metallfreie Katalysatoren für die Hydrierung sperriger Imine, Enamine, Enolether usw. FLPs reagieren auch mit Alkenen, Carbonylverbindungen und einer Vielzahl anderer kleiner Moleküle, darunter auch Kohlendioxid, in vermutlich kooperativen Dreikomponentenreaktionen. Auf dieser Beobachtung lassen sich neue Synthesestrategien aufbauen.

1. Einleitung

1923 klassifizierte Gilbert N. Lewis Moleküle, die sich als Elektronenpaar-Donoren verhalten, als Basen und entsprechende Elektronenpaar-Akzeptoren als Säuren.^[1] Typisch für Lewis-Säuren sind tief liegende niedrigste unbesetzte Molekülorbitale (LUMOs), bereit zur Aufnahme von Elektronendichte aus den hoch liegenden höchsten besetzten Molekülorbitalen (HOMOs) der Lewis-Basen. Diese Definition von Verbindungen als Lewis-Säuren und -Basen erleichterte die Beschreibung und das Verständnis vieler Reaktionen. So führt z. B. die Kombination einfacher Lewis-Säuren und -Basen zu einer Neutralisationsreaktion ähnlich wie bei den Brønsted-Säuren und -Basen.^[2] In Falle der Lewis-Säuren und -Basen wird natürlich anstelle von Wasser das stabile Lewis-Säure/Base-Addukt gebildet. Das von Lewis formulierte Prinzip stellt ein primäres Axiom der Chemie dar.^[1-3] Lewis-Säure/Base-Chemie ist ein zentraler Punkt für das Verständnis eines großen Teils der Chemie von Hauptgruppen- und Übergangsmetallverbindungen und ist zu einem Leitprinzip für das Verständnis chemischer Reaktivität im Allgemeinen geworden.

Viele Reaktionen lassen sich im Sinne der Wechselwirkung von Lewis-Säure und -Base interpretieren, allerdings haben sich nach der Einführung des Lewis-Prinzips im Jahr 1923 immer wieder vereinzelt Systeme gefunden, die offensichtlich von diesem Axiom abweichen. So fanden Brown et al.^[4] 1942 bei der Untersuchung der Wechselwirkung von



Schema 1. Versuch der Umsetzung von Lutidin mit BMe_3 und BF_3 .
K.R.: keine Reaktion.

Aus dem Inhalt

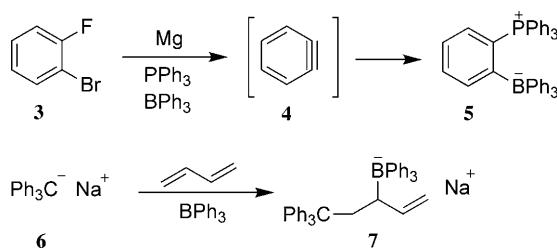
1. Einleitung	51
2. FLPs und Wasserstoffaktivierung: der Anfang	52
3. Andere Phosphor/Bor-Systeme für die H_2 -Aktivierung	56
4. C-B- und N-B-Systeme für die H_2 -Aktivierung	59
5. Mechanistische Untersuchungen zur H_2 -Aktivierung durch FLPs	62
6. Metallfreie katalytische Hydrierung	63
7. Anwendungen in der metallorganischen Chemie	68
8. Aktivierung anderer kleiner Moleküle durch FLPs	70
9. Schlussfolgerungen	77

Pyridinen mit einfachen Alkylboranen, dass die meisten dieser Kombinationen von Lewis-Basen und -Säuren die klassischen stabilen Addukte ergeben, aber Lutidin nur noch ein stabiles Addukt mit BF_3 , nicht aber mehr mit BMe_3 bildet (Schema 1).^[4,5] Die Autoren schätzten aus Moleküllmodellen ab, dass eine sterische Abstoßung zwischen den *ortho*-Methylgruppen des Lutidins und den Methylgruppen des Borans dafür verantwortlich ist. Brown et al. beschrieben dieses anomale Verhalten zwar, prüften jedoch nicht, welche Auswirkungen es auf die Reaktivität dieses Systems hat.

1959 berichteten Wittig und Benz, dass 1,2-Didehydrobenzol, *in situ* generiert aus *o*-Fluorbrombenzol, mit einer Mischung der Lewis-Base Triphenylphosphin und der Lewis-Säure Triphenylboran das *o*-Phenyl-verbrückte Phospho-

[*] Prof. Dr. D. W. Stephan
Department of Chemistry
University of Toronto
80 St. George St. Toronto, Ontario, M5S3H6 (Kanada)
E-Mail: dstephan@chem.utoronto.ca
Homepage: <http://www.chem.utoronto.ca/staff/DSTEPHAN>
Prof. Dr. G. Erker
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität
48149 Münster, Corrensstraße 40 (Deutschland)
Fax: (+49) 251-8336503
E-Mail: erker@uni-muenster.de

numborat **5** ergab (Schema 2).^[6] Wenige Jahre später beobachtete Tochtermann, ein Mitglied der Wittig-Schule, die Bildung des Abfangprodukts **7** anstelle der üblichen Bildung von Polybutadien durch anionische Polymerisation bei



Schema 2. Frühe Beispiele der Chemie frustrierter Lewis-Paare.

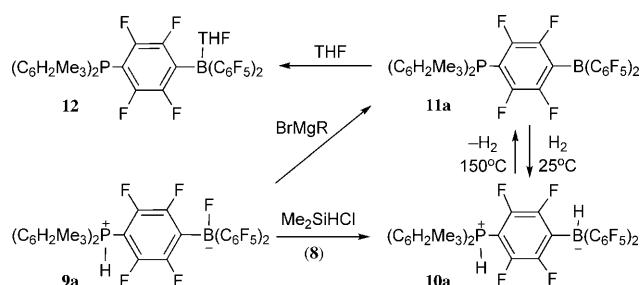
Zugabe von BPh_3 zur Mischung des Butadienmonomers mit dem Tritylanion-Initiator. Sie erkannten die spezielle Natur der sterisch gehinderten Lewis-Paare, die nicht wie üblich die klassischen Lewis-Säure/Base-Addukte lieferten. Tochtermann benannte ein solches Lewis-Paar mit dem Begriff „antagonistisches Paar“.^[7]

2. FLPs und Wasserstoffaktivierung: der Anfang

2.1. $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$: reversible H_2 -Aktivierung

Beim Studium des Reaktionsverhaltens von Hauptgruppenmetallsystemen stellten sich Stephan und Mitarbeiter die Frage nach den Eigenschaften von Verbindungen, bei denen Lewis-Säure- und Lewis-Base-Funktion in einem Molekül vorhanden sind, wobei aber ihre gegenseitige Neutralisierung durch sterische Hinderung unterbunden ist. Dabei wurde das zwitterionische Salz **9a**, erhalten durch nucleophile aromatische Substitution von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit Dimesitylphosphin, mit Me_2SiHCl (**8**) zum Zwitterion **10a** umgesetzt. Dieses ist ein seltenes Beispiel für eine Verbindung, die sowohl eine protische als auch eine hydridische Funktion in einem Molekül enthält. Man hätte erwartet, dass diese Verbindung spontan H_2 eliminiert – dies ist aber nicht der Fall. Vielmehr erwies sich diese Substanz als luft- und sauerstoffstabil sowie hitzebeständig. Erst beim Erwärmen auf 150°C wurde in einer glatten Reaktion H_2 unter Bildung des orangefarbenen Phos-

phinoborans **11a** abgespalten (Schema 3).^[8] Diese Umwandlung wurde unter anderem durch Röntgenkristallstrukturanalysen von **10a**, **11a** und dem THF-Addukt des neu gebildeten Phosphinoborans **12** (Abbildung 1) bestätigt. Das Produkt **11a** ist auch direkt aus **9a** durch die Umsetzung mit einer Grignard-Verbindung zugänglich (Schema 3). **11a** ist in



Schema 3. Synthese und Reaktionen der Komplexe **9–12**.

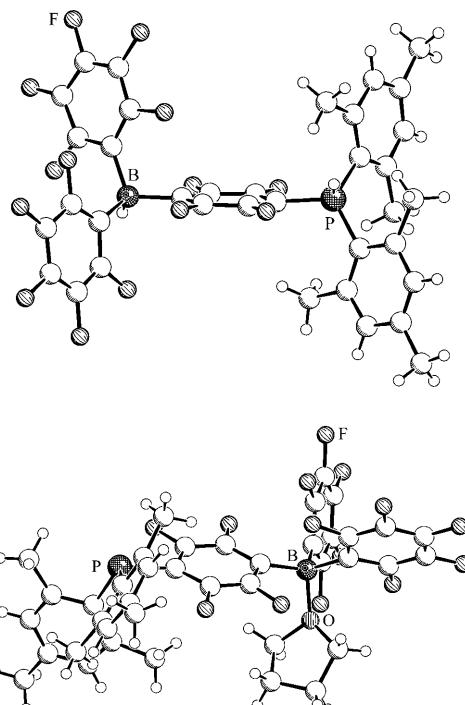


Abbildung 1. Molekülgeometrien von **10a** (oben) und **12** (unten).

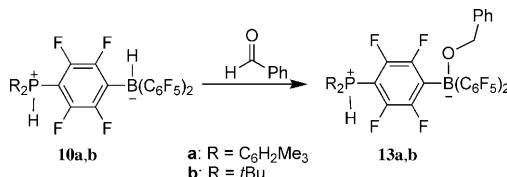


Doug Stephan studierte an der McMaster University und promovierte 1980 an der University of Western Ontario. Er war NATO Postdoctoral Fellow an der Harvard University (R. H. Holm) und ging 1982 nach Windsor, wo er bis zum University Professor aufstieg (2002). Vor kurzem wurden in seiner Gruppe erste Beispiele der Chemie „frustrierter Lewis-Paare“ entdeckt. Doug Stephan's Arbeiten wurden mit einer Reihe von Preisen bedacht. Seit 2008 ist er Professor of Chemistry und Inhaber des Canada Research Chairs in Inorganic Materials and Catalysis an der University of Toronto. Für 2009–11 wurde ihm die Killam Research Fellowship zugesprochen.



Gerhard Erker studierte Chemie an den Universitäten Köln und Bochum und wurde 1973 an der Ruhr-Universität promoviert (W. R. Roth). Nach einem Postdoktorat an der Princeton University (M. Jones, Jr.) wurde er in Bochum habilitiert. Er ging dann als Heisenberg-Stipendiat ans MPI für Kohlenforschung in Mülheim. 1985 wurde er als Professor (C3) an die Universität Würzburg berufen, 1990 dann an die Universität Münster (C4). Er erhielt eine Reihe von Auszeichnungen für seine wissenschaftlichen Arbeiten und war zudem GDCh-Präsident (2000–01) sowie Mitglied des Senats der Deutschen Forschungsgemeinschaft (2002–08).

Lösung monomer; sowohl das Bor- als auch das Phosphorzentrum sind sterisch so stark abgeschirmt, dass eine Dimersisierung oder die Bildung höherer Aggregate verhindert werden. Diese Verbindung kann man als ein sterisch „frustriertes Lewis-Paar“ bezeichnen. Die BH-Gruppe von **10a** (und **10b**) reagiert wie erwartet mit Benzaldehyd unter Bildung der zwitterionischen Produkte **13** (**13a**: R = C₆H₂Me₃, **13b**: R = tBu; Schema 4).



Schema 4. Reaktion von **10a** und **10b** mit Benzaldehyd.

Mag die Eliminierung von H₂ aus **10a** bei hoher Temperatur vielleicht nicht überraschend sein, so ist doch die Beobachtung bemerkenswert, dass sich H₂ schon bei 25°C wieder an das erhaltene Phosphinoboran **11a** unter Rückbildung des zwitterionischen Salzes **10a** addiert (Schema 3). Die Abspaltung von H₂ ist mit einer deutlichen Farbänderung von Farblos zu Orangerot ($\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$, $\epsilon = 487 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) verbunden (Abbildung 2). Eine schwache

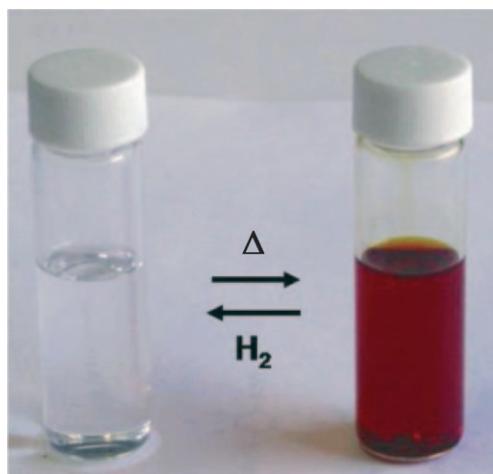


Abbildung 2. Lösungen des Phosphoniumborats **10a** (links) und des Phosphoniumborats **11a** (rechts).

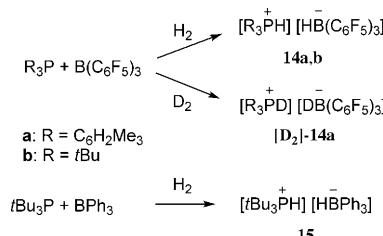
π-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Phosphor- und Borzentren ist für die Farbigkeit in den verwandten Acetylen-basierten Phosphinoboranen Ph₂PC≡CB(C₆H₂Me₃)₂ verantwortlich gemacht worden.^[9] Auch ist festzuhalten, dass für viele Phosphin-Boran-Addukte R₂PH(BH₃) bekannt ist, dass sie thermisch induziert oder katalytisch H₂ unter Bildung cyclischer und polymerer Phosphinoborane eliminieren.^[10]

Diese bemerkenswerte Beobachtung lieferte das erste Übergangsmetallfreie „frustrierte Lewis-Paar“, das reversibel Wasserstoff aufnimmt und wieder abgibt. Interessanterweise erwies sich die verwandte Verbindung **10b** als stabil bis 150°C, was zeigt, dass das 2,4,6-Me₃C₆H₂-Derivat die geeig-

nete Balance zwischen der Phosphonium-Acidität und dem Hydridcharakter des BH-Bausteins für die leichte Abgabe und Aufnahme von H₂ hält. Dieses einzigartige Reaktionsverhalten gründet sich auf die Kombination einer Lewis-Säure mit einer Lewis-Base, bei denen sterischer Anspruch die Bildung des klassischen Addukts verhindert. Solche Systeme werden als „frustrierte Lewis-Paare“ oder „FLPs“ bezeichnet.

2.2. Heterolytische Aktivierung durch Phosphin-Boran

Die in Abschnitt 2.1 beschriebene Beobachtung führte zur Frage nach der Allgemeingültigkeit dieser Art der heterolytischen H₂-Aktivierung. Zu diesem Zweck wurden Lösungen der Phosphine R₃P (R = tBu, C₆H₂Me₃) mit B(C₆F₅)₃ untersucht. In diesen Mischungen ergaben sich keine Anhaltspunkte für eine Lewis-Säure/Base-Neutralisation. Die Spektren der Mischungen waren im Allgemeinen nahezu identisch mit denen der Einzelkomponenten, sogar beim Abkühlen auf -50°C.^[8b] In einer Wasserstoffatmosphäre lieferten diese Mischungen in einer schnellen, glatten Reaktion durch heterolytische Spaltung von H₂ die Salze **14** (**14a**: R = C₆H₂Me₃, **14b**: R = tBu; Schema 5).^[11] Die Röntgen-



Schema 5. Heterolytische Aktivierung von H₂ oder D₂ durch Phosphin-Boran-Kombinationen.

strukturdaten von **14b** sind im üblichen Bereich; allerdings ist festzustellen, dass Kationen und Anionen in der Kristallpackung so angeordnet sind, dass ihre BH- und PH-Vektoren mit einem BH-HP-Abstand von 2.75 Å aufeinander zeigen (Abbildung 3). Trotz dieser besonderen Orientierung im

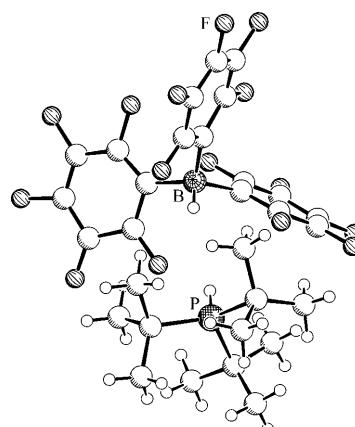


Abbildung 3. Struktur des Salzes [tBu₃PH][HB(C₆F₅)₃] (**14b**).

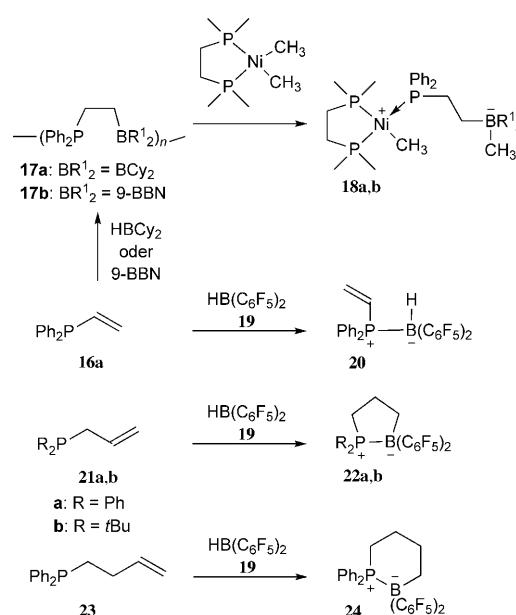
Kristall wird in Lösung, anders als bei **10a** (siehe Abschnitt 2.1), bis 150°C keine thermisch induzierte H₂-Abspaltung beobachtet. Es wurde auch gezeigt, dass die Mischung von (C₆H₂Me₃)₃P und B(C₆F₅)₃ D₂ unter Bildung von [D₂]-**14a** aktiviert (Schema 5). Dies wird durch ein 1:1:1-Triplett im ³¹P-NMR-Spektrum bei $\delta = -28.1$ ppm mit einer P-D-Kopplungskonstante von 74 Hz und das entsprechende Signal im ²D-NMR-Spektrum bei $\delta = 7.5$ ppm sowie das breite B-D-Singulett bei $\delta = 3.8$ ppm angezeigt.

Diese Dreikomponentenreaktion resultiert anscheinend aus dem Einfluss der verbliebenen Lewis-Acidität und -Basizität des FLP auf das H₂-Molekül. Die Bandbreite von Lewis-Acidität und -Basizität, die für die leichte heterolytische Aktivierung von H₂ erforderlich ist, wurde ausgelotet. So ergab die Reaktion von tBu₃P und BPh₃ mit H₂ zwar noch langsam das Salz **15** (Schema 5), allerdings nur noch in einer Ausbeute von 33 %. Die Kombinationen von (C₆H₂Me₃)₃P mit BPh₃, (C₆F₅)₃P mit B(C₆F₅)₃ sowie tBu₃P mit B(C₆H₂Me₃)₃ erwiesen sich als unreaktiv gegen Wasserstoffgas, obwohl spektroskopisch keine Adduktbildung dieser Lewis-Säure/Base-Paare beobachtet wurde. Daraus wurde geschlossen, dass eine gemeinsame Mindestacidität und -basizität bei den FLPs für die Aktivierung von H₂ erforderlich ist.

2.3. Das intramolekulare FLP (C₆H₂Me₃)₂PCH₂CH₂B(C₆F₅)₂

Bei der Suche nach neuen Systemen zur H₂-Aktivierung haben Erker und Mitarbeiter eine Serie verbrückter Phosphin-Boran-Systeme entwickelt. Tilley et al. hatten eine Synthese von Systemen des Typs (Ph₂PCH₂CH₂BR¹)_n (**17a**: R¹ = Cyclohexyl (Cy), **17b**: BR¹ = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl (9-BBN)) durch regioselektive Hydroborierung von Ph₂PCH=CH₂ (**16a**) mit (Cy₂BH)₂ oder 9-BBN entwickelt.^[12] Diese Systeme wurden als ambiphile Liganden z. B. zur Herstellung von Komplexen wie dem zwitterionischen Nickelkomplex **18** genutzt.^[13] Zur Einführung deutlich elektrophilerer Borbausteine haben Erker et al. **16a** mit „Piers“ Boran“,^[14] HB(C₆F₅)₂ (**19**), umgesetzt. In diesem besonderen Fall bildete sich einfach das klassische Lewis-Säure/Base-Addukt **20** (Schema 6, Abbildung 4).^[15] Im Unterschied dazu gingen die verwandten Allyl- und Butenylphosphine **21** (**21a**: R = Ph, **21b**: R = tBu) bzw. **23** (CH₂=CHCH₂CH₂PPh₂) glatt die Hydroborierung mit HB(C₆F₅)₂ zu den difunktionellen Phosphin-Boran-Produkten **22** (**22a**: R = Ph, **22b**: R = tBu) bzw. **24** ein (Schema 6, Abbildung 5). Diese Verbindungen bilden starke intramolekulare P-B-Lewis-Säure/Base-Addukte^[16,17,18] und zeigen Heteroalkan-ähnliche Konformationseigenschaften.

Im Unterschied zu den vorstehend beschriebenen Systemen liefert die Reaktion des sperrigeren (Dimesityl)vinylphosphins **16b** mit **19** sauber das Hydroborierungsprodukt **25a/26a** (Schema 7).^[19] Diese Verbindung wurde spektroskopisch charakterisiert, aber bisher konnten noch keine Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die dichtefunktionaltheoretische (DFT)-Analyse beschreibt das globale Minimum dieses difunktionellen Systems als eine heterocyclische Vierringstruktur mit einer schwachen P···B-Wechselwirkung^[20] ($d(P\cdots B)_{\text{ber.}} = 2.21 \text{ \AA}$).



Schema 6. Hydroborierung von Alkenylphosphinen.

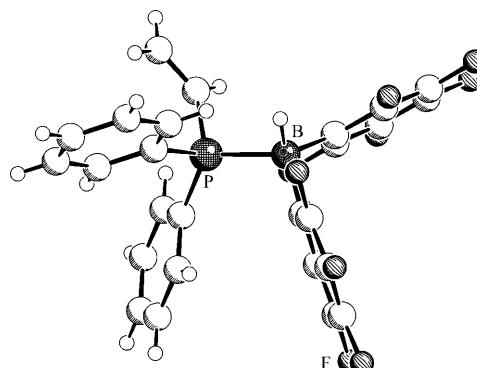


Abbildung 4. Molekülstruktur des Lewis-Säure/Base-Addukts **20**.

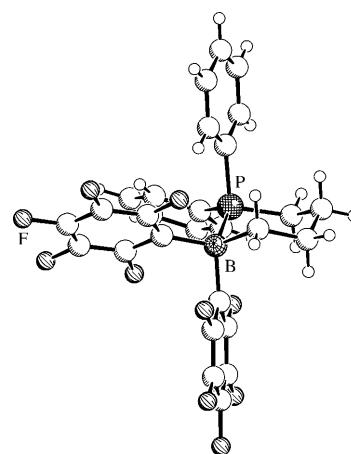
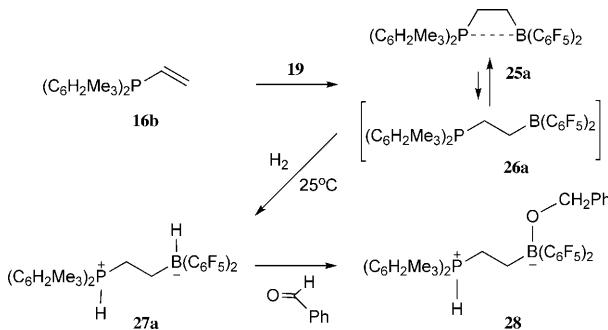
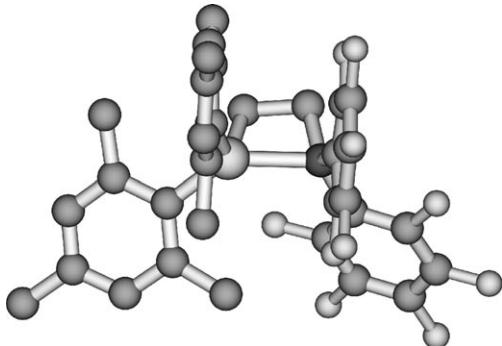


Abbildung 5. Sesselkonformation des cyclischen P-B-Addukts **24**.

Diese räumliche Anordnung wird noch zusätzlich durch die Bildung einer günstigen $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkung^[21] zwischen einem elektronenarmen C₆F₅-Ring am Borzentrum und

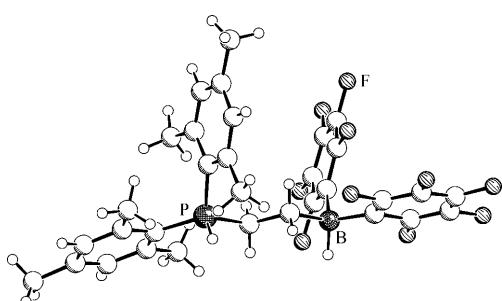
**Schema 7.** Synthese und Reaktionsverhalten von **25a**.

einem parallel ausgerichteten Mesitylsubstituenten am Phosphoratom geringfügig stabilisiert (Abbildung 6). Durch die DFT-Rechnungen wurden außerdem ein offenes synklin-

**Abbildung 6.** DFT-Struktur des intramolekularen P-B-Lewis-Paares **25a**.

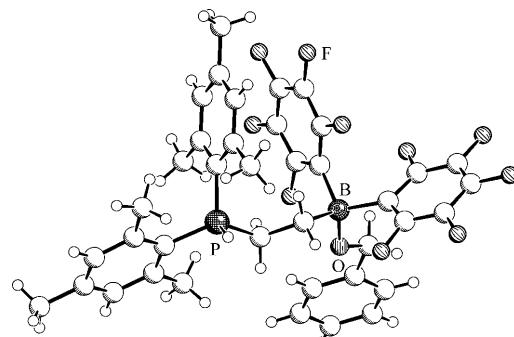
nales und ein antiperiplanares Konformer als höher liegende lokale Minima des Systems identifiziert. Diese beiden offenkettigen Isomere sind von ähnlichem Energieinhalt und liegen je nach der verwendeten Rechenmethode^[22] beide 8–12 kcal mol⁻¹ oberhalb der heterocyclischen globalen Minimumstruktur.

Der Kontakt einer Lösung von **25a** mit einer H₂-Atmosphäre (1.5 bar) führt schon bei Raumtemperatur zur raschen Bildung des zwitterionischen Produktes **27a** (Schema 7), das z. B. aus Pentan als ein weißer Niederschlag erhalten wird (Abbildung 7). Heterolytische Aktivierung von H₂ unter Bildung des Phosphoniumboratsalzes wurde durch dessen charakteristische NMR-Spektren bestätigt. Die entsprechend

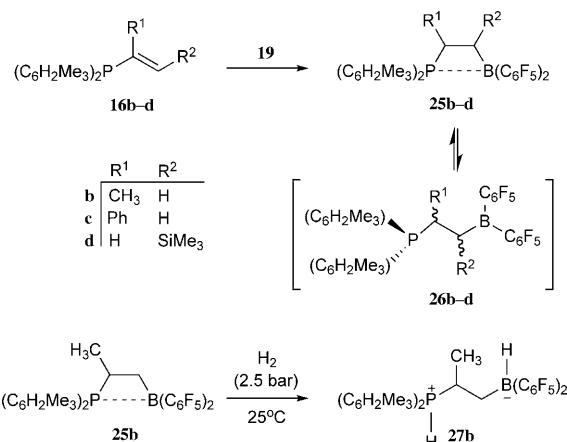
**Abbildung 7.** Molekülstruktur des Zwitterions **27a**.

durchgeführte Reaktion mit D₂ lieferte das analoge D₂-markierte zwitterionische Produkt [D₂]-**27a**.

27a, gebildet durch heterolytische Spaltung von H₂ durch das intramolekulare frustrierte Lewis-Paar, zeigt eine typische Borhydridreakтивität und reduziert Benzaldehyd rasch zum Benzylalkohol-Derivat **28**, das röntgenographisch charakterisiert wurde (Schema 7, Abbildung 8).^[19]

**Abbildung 8.** Molekülstruktur von **28**.

Um experimentelle Informationen über die thermisch induzierte Ringöffnung zu erhalten, wurden chirale Derivate von **25a** durch Anbringen von Substituenten an der B und P verbindenden Kohlenwasserstoffkette hergestellt.^[15] Die Verbindungen mit Substituenten in *alpha*- (**26b**: R¹ = CH₃, **26c**: R¹ = Ph) und *beta*-Position (**26d**: R² = SiMe₃) zum Phosphorzentrum wurden durch Hydroborierung der entsprechend substituierten Alkenyl(dimesityl)phosphine der Zusammensetzung (C₆H₂Me₃)₂PCR¹=CHR² (**16b**: R¹ = CH₃, R² = H; **16c**: R¹ = Ph, R² = H; **16d**: R¹ = H, R² = SiMe₃) mit Piers' Boran erhalten (Schema 8). Wegen des Vorhandenseins eines Stereozentrums in der Brücke zeigen die NMR-Spektren jeder dieser Verbindungen die Signale von paarweise diastereotopen Mesityl- und C₆F₅-Gruppen. Die schnelle Äquilibrierung der (energetisch höher liegenden) offenkettigen isomeren Form mit der energetisch begünstigten Vierring-Donor-Akzeptor-Struktur dieser Verbindung hat keinen

**Schema 8.** Synthese und Reaktionen von substituierten, Ethylen-verbrückten Phosphin-Boran-Systemen.

Einfluss auf die räumliche Anordnung der Substituenten am Phosphorzentrum; diese bleibt pseudo-tetraedrisch und daher prochiral. Dagegen führt die schnelle Gleichgewichtseinstellung von geschlossener und offener Form zur Koaleszenz der entsprechenden Paare von NMR-Signalen der C_6F_5 -Ringe am Borzentrum, da dieses von einer prochiralen tetraedrischen Anordnung im cyclischen Isomer zu einer trigonal-planaren Anordnung im offenkettigen Isomer wechselt. Aus der Linienformanalyse der temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Signale der *p*-F-Substituenten (Abbildung 9) der

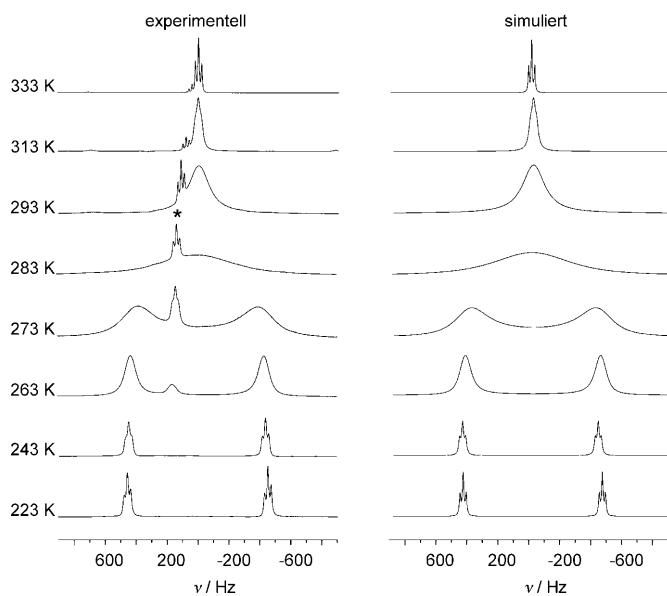


Abbildung 9. Dynamische ^{19}F -NMR-Spektren der Signale der *p*-F-Substituenten der $(C_6F_5)_2B$ -Untereinheit von **27b** (in $[D_8]$ Toluol; *: Verunreinigung).

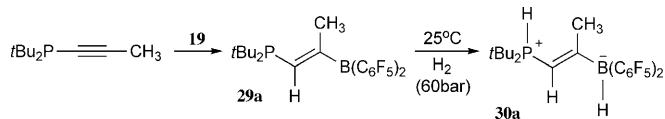
beiden C_6F_5 -Substituenten von **26b** wurde die Gibbs-Aktivierungsenergie^[23] für die reversible Ringöffnung zu $\Delta G_{\text{dis}}^{\ddagger}(280 \text{ K}) \approx (11.7 \pm 0.4) \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt. Die ähnlich substituierten analogen Verbindungen **26c,d** zeigen ähnliche Aktivierungsbarrieren der B-P-Bindungsdissoziation.

25b reagiert mit H_2 bei Raumtemperatur zum zwitterionischen Produkt **27b** (Schema 8); dagegen erwiesen sich die analogen Verbindungen **26c** und **26d** unter ähnlichen Bedingungen als unreaktiv gegen H_2 .^[15]

3. Andere Phosphor/Bor-Systeme für die H_2 -Aktivierung

3.1. Alkenylen-verbrückte FLPs

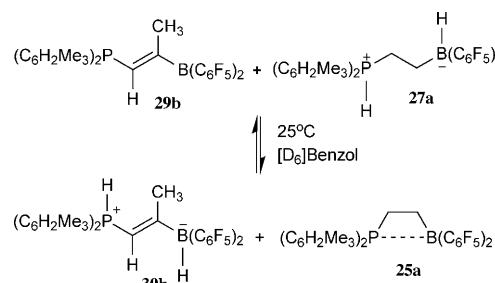
Die in Abschnitt 2.3 beschriebenen Entwicklungen legten die Untersuchung verwandter Alkenylen-verbrückter Phosphin-Boran-Systeme nahe. Solche Verbindungen sind leicht durch Hydroborierung von z.B. $tBu_2PC\equiv CCH_3$ mit **19** erhältlich.^[24] Das erhaltene orangefarbene Produkt **29a** erweist sich als weitgehend inert gegen Wasserstoff unter Normalbedingungen, reagiert aber glatt bei 60 bar H_2 zum entsprechenden zwitterionischen Phosphoniumhydridoborat-End-



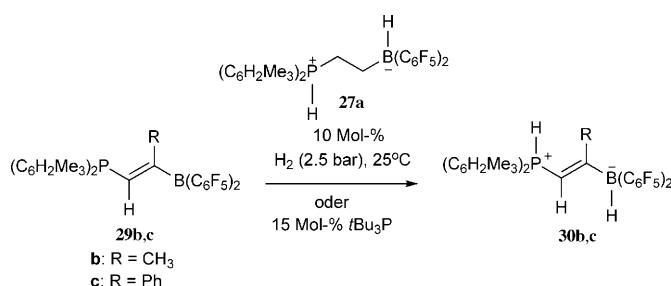
Schema 9. Synthese und Reaktionsverhalten von **29a**.

produkt **30a** (Schema 9).^[25] Das Produkt zeigt das typische P-H-Dublett im 1H -NMR-Spektrum sowie das typische Quartettsignal für die B-H-Einheit. Dass die heterolytische Spaltung des Wasserstoffs stattgefunden hatte, wurde durch das entsprechende Experiment mit D_2 unter Bildung von $[D_2]-$ **30a** bestätigt.

Die Hydroborierung von $(C_6H_2Me_3)_2PC\equiv CCH_3$ bzw. $(C_6H_2Me_3)_2PC\equiv CPh$ mit Piers' Boran führte zu den analogen, leuchtend orangefarbenen difunktionellen Produkten **29b** ($R = CH_3$) und **29c** ($R = Ph$; Schema 11). Beide Verbindungen erwiesen sich selbst bei erhöhtem Wasserstoffpartialdruck (60 bar) als inert gegen H_2 . Es stellte sich jedoch heraus, dass Mischen dieser Verbindungen mit dem sehr reaktiven Ethylen-verbrückten Wasserstoffaktivierungsprodukt **27a** zu



Schema 10. Proton-Hydrid-Austausch unter Bildung von **30b**.



Schema 11. Katalytische Bildung von **30**.

einem raschen Protonen- und Hydridtransfer unter Bildung von **30b** ($R = CH_3$) und **30c** ($R = Ph$) führte (Schemata 10 und 11). Diese schnelle Protonen-Hydrid-Äquilibrierung konnte zur vollständigen Umwandlung von **29** in die Produkte **30a-c** unter Verwendung einer katalytischen Menge an **27a** (10 Mol-%) in Gegenwart von H_2 (2.5 bar) genutzt werden. Alternativ gelang diese Umwandlung auch durch den Zusatz von tBu_3P als Katalysator (15 Mol-%; Schema 11). Auf analoge Weise wurden die entsprechenden deuterierten Verbindungen $[D_2]-$ **30b** katalytisch mit D_2 erhalten.^[25] Das zwitterionische Produkt **30b** wurde röntgenographisch charakterisiert (Abbildung 10).

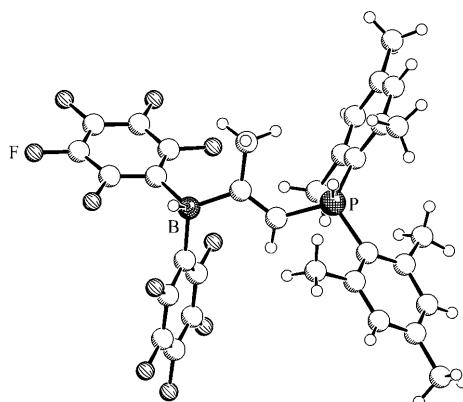
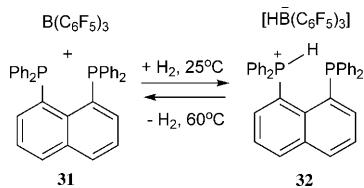


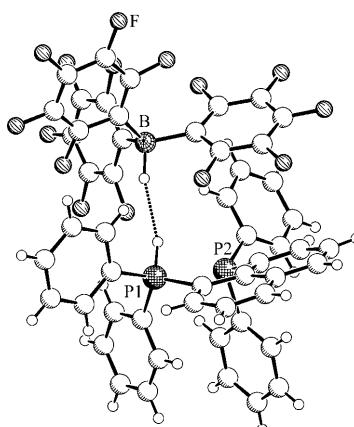
Abbildung 10. Molekülstruktur von 30b.

3.2. Bis(phosphino)naphthalin

Erker et al. haben ein neues intermolekulares FLP auf Basis von 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin (**31**)^[26] entwickelt, das H₂ heterolytisch spaltet. Die Kombination des zweizähnigen Phosphins mit B(C₆F₅)₃^[27] im Molverhältnis 1:1 lieferte ein Lewis-Paar, das H₂ (1.5 bar) unter Bildung des Phosphoniumhydridoborat-Salzes **32** aktiviert (Schema 12).^[28] Das Proton geht eine schnelle Wanderung

Schema 12. Reversible H₂-Aktivierung durch **31**/B(C₆F₅)₃.

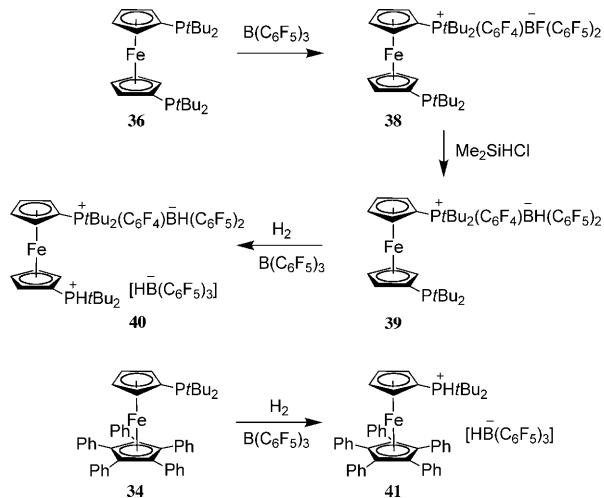
zwischen den benachbarten Phosphoratomen des Chelat-Bisphosphins ein; diese Austauschreaktion wird bei tiefer Temperatur auf der ³¹P-NMR-Zeitskala verlangsamt.^[29] Die unsymmetrische Struktur des Monokations von **32** wurde röntgenographisch bestätigt (Abbildung 11). Im Kristall wird

Abbildung 11. Struktur von **32** im Kristall mit kleinem BH-HP-Abstand (2.08 Å).

ein kleiner PH-HB-Abstand^[30] von ca. 2.08 Å zwischen dem Phosphoniumkation und dem [HB(C₆F₅)₃]-Anion gefunden. Das Salz **32** spaltet bei 60°C H₂ unter Rückbildung der Mischung **31** und B(C₆F₅)₃ ab.^[28] Dies war erst das zweite bekannte metallfreie System dieser Art, das in der Lage war, H₂ reversibel zu aktivieren.

3.3. Phosphinometallocen-FLPs

Die Ferroceneinheit kann als ein sperriger Substituent am Phosphoratom eingesetzt werden.^[31] Dazu wurden die Mono- und Bis(phosphino)ferrocene [(η⁵-C₅H₄PtBu₂)FeCp]⁺ (**33**; Cp = Cyclopentadienyl), [(η⁵-C₅H₄PtBu₂)Fe(C₅Ph₅)₂]⁺ (**34**) und [(η⁵-C₅H₄PR₂)₂Fe]⁺ (**35**: R = iPr, **36**: R = tBu) mit B(C₆F₅)₃ kombiniert. Im Fall von **33**, **35** und **36** führte die Reaktion mit B(C₆F₅)₃ zu den Mono-*para*-substitutionsprodukten der Zusammensetzung [(η⁵-C₅H₄PtBu₂C₆F₄BF(C₆F₅)₂)FeCp]⁺ (**37**), [(η⁵-C₅H₄PtBu₂C₆F₄BF(C₆F₅)₂)Fe(η⁵-C₅H₄PtBu₂)]⁺ (**38**; Schema 13) sowie einem Di-*para*-substitutionsprodukt [(η⁵-C₅H₄PtBu₂C₆F₄BF(C₆F₅)₂)₂Fe]⁺ (**39**).

Schema 13. Von Phosphinoferrocenen/B(C₆F₅)₃ abgeleitete FLPs.

Das Produkt **38** wurde durch die Reaktion mit einem Silan zu **39** umgewandelt (Schema 13). Kombination mit B(C₆F₅)₃ lieferte ein aktives System zur heterolytischen H₂-Aktivierung unter Bildung von **40**. Das sterisch stärker abgeschirmte Ferrocen **34** bildet mit B(C₆F₅)₃ ein FLP, das mit H₂ zu **41** reagiert (Schema 13, Abbildung 12).

Eine ähnliche FLP-Aktivierung von H₂ wurde kürzlich auch für ein Derivat eines gewinkelten „frühen“ Metallocens gezeigt: Das Zirconocen **42** bildet ein FLP mit B(C₆F₅)₃, das Wasserstoff unter milden Bedingungen heterolytisch unter Bildung des Salzes **43** spaltet (Schema 14).^[32]

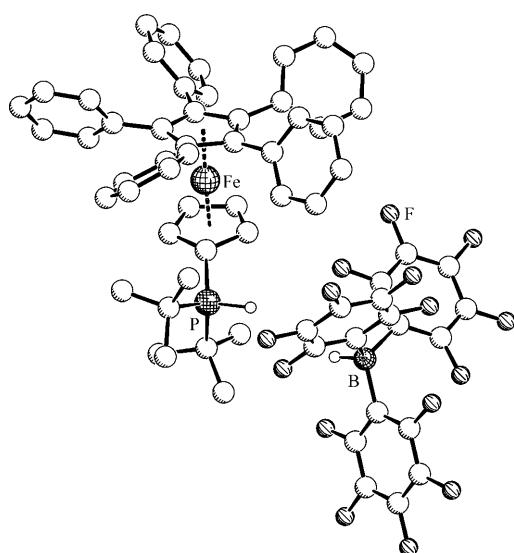
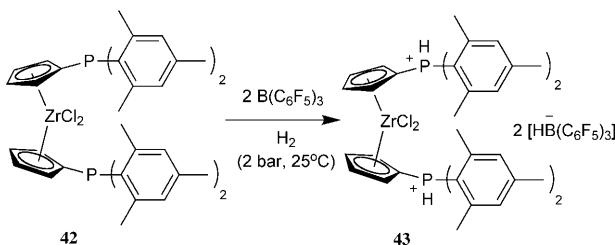


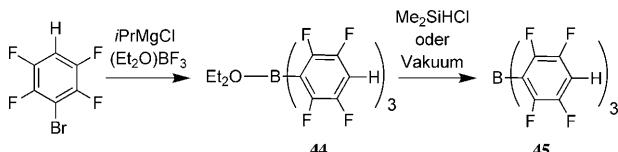
Abbildung 12. Struktur des Salzes **41** im Kristall (ohne Wasserstoffatome außer an P und B).



Schema 14. H₂-Aktivierung mit dem Zirconiumkomplex **42**.

3.4. FLPs mit B(p-C₆F₄H)₃

Unter den ersten FLPs mit der Fähigkeit zur heterolytischen Aktivierung von H₂ waren nur die ursprüngliche Phenyl-verbrückte Verbindung und Bisphosphinonaphthalin/B(C₆F₅)₃ in der Lage, Wasserstoff schnell und reversibel zu binden. Einfache Salze wie **14a,b** und **15b** spalteten H₂ hingegen selbst beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von 100 °C nicht wieder ab.^[11] In diesem Zusammenhang wurde die Modifizierung des Boranpartners der frustrierten Lewis-Paare untersucht. Erste Befunde legten nahe, generell starke Lewis-Säuren zu verwenden. Stephan et al. verwendeten deshalb eine Lewis-Säure, die den Angriff des Phosphinatoms in der *para*-Position ausschließt, aber noch Lewis-acide genug für die H₂-Aktivierung ist. Deshalb wurde B(p-C₆F₄H)₃ (**45**) durch Umsetzung von BF₃(OEt₂) mit dem entsprechenden Grignard-Reagens synthetisiert (Schema 15).^[33] Zunächst



Schema 15. Synthese von B(C₆F₄H)₃.

wurde diese Verbindung in Form ihres Diethylether-Addukts **44** isoliert; später lieferte Sublimation das freie Boran.

In Kombination mit den Phosphinen R₃P (R = *t*Bu, Cy, *o*-C₆H₄Me) aktivierte dieses Boran H₂ schnell bei 25 °C unter Bildung des entsprechenden Phosphoniumhydridoborats (**46a**: R = *t*Bu, **46b**: Cy (Abbildung 13), **46c**: *o*-C₆H₄Me). Im

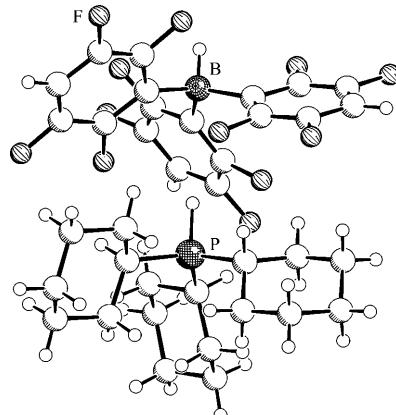
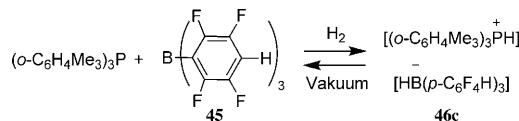


Abbildung 13. Struktur des Salzes **46b**.

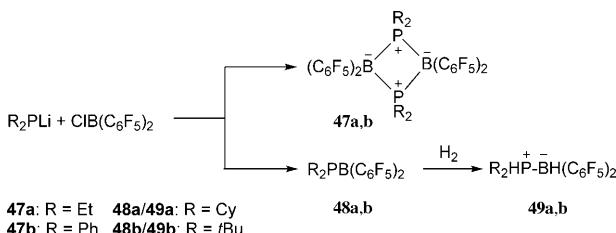
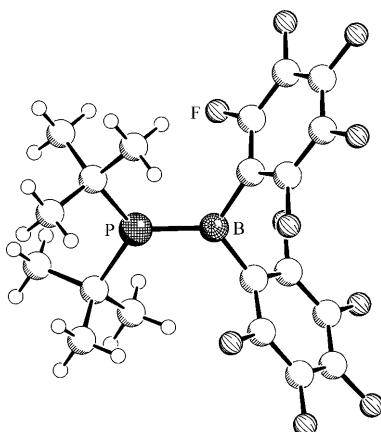
Unterschied zu vielen anderen Zweikomponentensystemen gibt **46c** H₂ im Vakuum bei Raumtemperatur wieder ab (Schema 16).^[33] Bei 25 °C ist die Rückreaktion allerdings langsam: Sie ist nach neun Tagen erst zu 85 % fortgeschritten. Bei 80 °C ist die Wasserstoffabspaltung nach 12 h abgeschlossen.



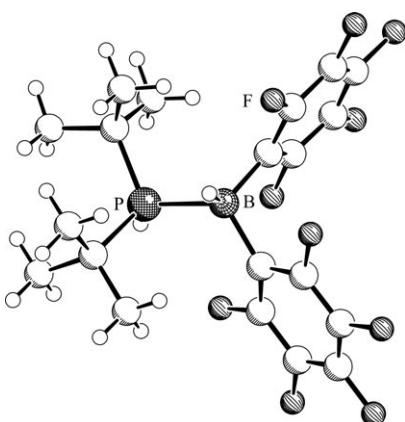
Schema 16. Reversible H₂-Aktivierung durch **46c** bei Raumtemperatur.

3.5. Phosphido-Borane als FLPs

Da FLPs aus der Kombination einander nicht desaktivernder Donoren und Akzeptoren resultieren, lag es nahe zu überprüfen, ob man diese Bausteine nicht in einem Molekül direkt miteinander gebunden verwenden könnte. Stephan et al. haben unter diesem Aspekt die Phosphido-Borane **47** (**47a**: R = Et, **47b**: R = Ph) und **48** (**48a**: R = Cy, **48b**: R = *t*Bu) durch Reaktion der sekundären Lithiumphosphide (R₂PLi; R = Et, Ph, Cy, *t*Bu) mit (C₆F₅)₂BCl^[14a] hergestellt.^[34] Mit kleinen Substituenten wurden dabei die dimeren Produkte **47a,b** erhalten (Schema 17), während sterisch anspruchsvolle Substituenten zu den monomeren Verbindungen **48a,b** führten (Abbildung 14). In diesen sind die Donor- und Akzeptoreigenschaften am Phosphor- und Boratom weitgehend erhalten. Bei **48b** wurden pseudo-trigonal-planare Anordnungen sowohl am Bor- als auch am Phosphoratom mit einem sehr kleinen B-P-Abstand von 1.786(4) Å gefunden.^[34]

**Schema 17.** Synthese und Reaktionen von Phosphido-Boranen.**Abbildung 14.** Molekülstruktur von 48b.

Trotz dieser besonderen Struktureigenschaften im Kristall zeigen DFT-Rechnungen an, dass das bindende BP- π -Orbital des monomeren Phosphido-Borans als HOMO merklich polarisiert ist. Es ist vermutlich auf diese Polarisierung zurückzuführen, dass diese Verbindungen bei 60 °C binnen 48 h eine langsame Reaktion mit H₂ (4 atm) unter Bildung der Phosphin-Boran-Addukte **49** (**49a:** R = Cy, **49b:** R = *t*Bu) eingehen (Schema 17). Der B-P Abstand im H₂-Aktivierungsprodukt **49b** ist mit 1.966(9) Å erheblich größer als in **48b** (Abbildung 15).^[34] Im Unterschied dazu zeigen die dimeren Phosphido-Borane unter analogen Bedingungen selbst über vier Wochen keine Reaktion mit Wasserstoff.

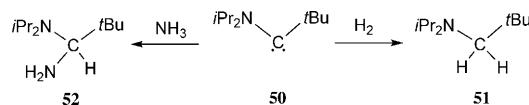
**Abbildung 15.** Molekülstruktur von 49b.

DFT-Rechnungen zu diesen Wasserstoffaktivierungen lassen darauf schließen, dass H₂ zunächst eine Wechselwirkung mit dem Lewis-aciden Borzentrum eingeht. Rotation bringt die H-H-Bindung in eine parallele Orientierung zum B-P-Vektor, und nachfolgend wird die H-H-Bindung unter Bildung der neuen P-H-Bindung gespalten. Die Koordination von H₂ an das Boratom hat nach diesen Rechnungen eine Barriere von ca. 22 kcal mol⁻¹. Die nachfolgenden Schritte erfolgen praktisch barrierelos. Diese irreversibel verlaufende Reaktion ist exotherm (−43 kcal mol⁻¹).^[34]

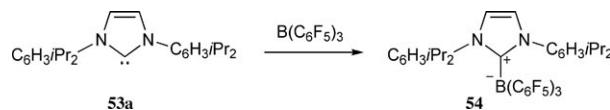
4. C-B- und N-B-Systeme für die H₂-Aktivierung

4.1. Carbene für die FLP-Aktivierung von H₂

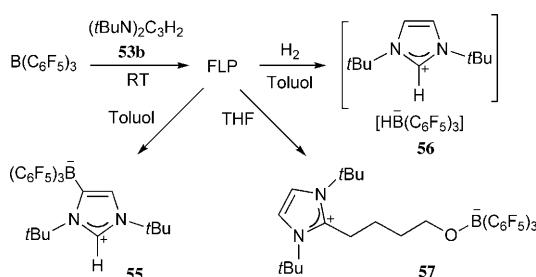
Nach dem ersten Bericht über eine metallfreie Aktivierung von H₂ durch **11a** zeigten Bertrand et al.,^[35] dass zwar N-heterocyclische Carbene nicht mit H₂ reagierten, wohl aber das Alkylaminocarben **50**, das sowohl mit H₂ als auch mit NH₃ unter H-H- bzw. N-H-Bindungsspaltung glatt zu **51** bzw. **52** reagiert (Schema 18). Im Unterschied zu den N-heterocyclischen Carbenen weisen die Monoaminocarbene anscheinend gerade die notwendige Balance von Lewis-Basizität und -Acidität für die Aktivierung von H₂ oder NH₃ auf.

**Schema 18.** Aktivierung von H₂ und NH₃ durch Alkylaminocarbene.

Nachfolgend berichteten sowohl Stephan et al.^[36] als auch Tamm et al.^[37] über die Verwendung von sterisch gehinderten N-heterocyclischen Carbenen mit B(C₆F₅)₃ in der FLP-Chemie. Zunächst wurde gefunden, dass das Carben **53a**, das in der Übergangsmetallchemie als sehr sperriger Ligand gilt, ein klassisches Lewis-Säure/Base-Addukt **54** mit B(C₆F₅)₃ bildet (Schema 19).

**Schema 19.** Bildung des Addukts **54**.

Im Unterschied dazu bildet das verwandte Carben **53b** mit dem Boran ein FLP. Tamm et al. zeigten, dass erst bei langem Stehen diese beiden Komponenten durch B(C₆F₅)₃-Substitution am Carbengerüst unter Bildung des zwitterionischen Produkts **55** reagieren (Schema 20). Ein Kontakt der frisch bereiteten FLP-Lösung mit H₂ führt dagegen zur sofortigen Bildung des Imidazoliumhydridoborat-Salzes **56** (Schema 20, Abbildung 16). Tamm et al. zeigten, dass dieses FLP auch die Ringöffnung von THF unter Bildung von **57** bewirkt (Schema 20).



Schema 20. FLP-Chemie von **53b**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

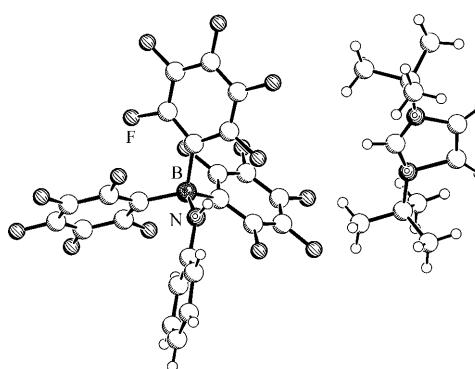


Abbildung 17. Struktur des Salzes **59b**.

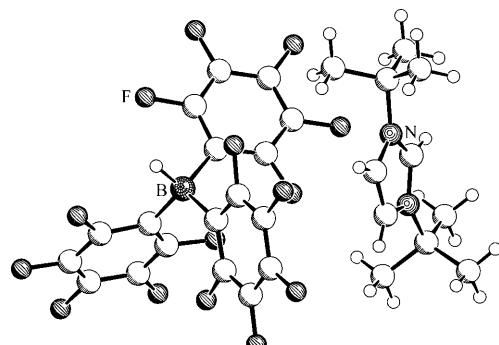
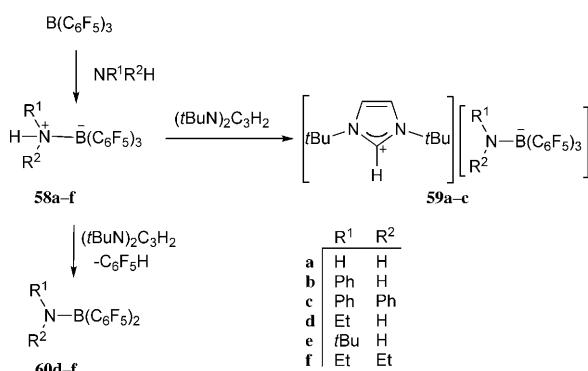


Abbildung 16. Struktur des Salzes **56**.

Zudem wurde gezeigt, dass das Carben **53b** auch mit den $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukten von Ammoniak oder von Aminen (**58a–f**; siehe Schema 21) reagiert. Im Falle von **58a–c** führt diese Reaktion unter schneller N-H-Aktivierung zur Bildung der Imidazoliumamidoborate **59a–c** (Schema 21). Für **59a** zeigte

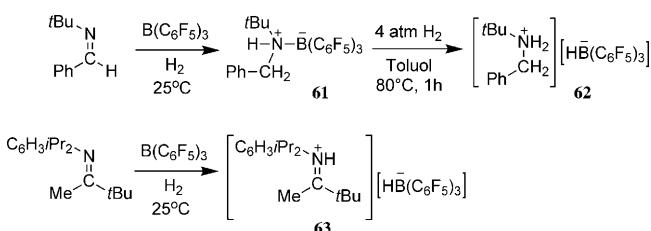


Schema 21. Aminaktivierung durch N-heterocyclische Carbene/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Röntgenbeugung eine B-N-Bindungslänge von 1.532(8) Å an (Abbildung 17). Alkylamine reagieren ähnlich, aber hier wird eine Folgereaktion beobachtet, die durch Protonierung eines Arylrings am Boratom durch das Imidazoliumkation ausgelöst wird. Dies liefert $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und ein Amido-Boran (**60d–f**) (Schema 21) unter Rückbildung des Carbens. Auf diese Weise kann das Amido-Boran auf katalytischem Wege mit 5 Mol-% des Carbens erhalten werden.^[36]

4.2. Imine und Amine für die FLP-Aktivierung von H_2

Die stöchiometrische Umsetzung von $t\text{BuN}=\text{CPh}(\text{H})$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit H_2 liefert das Amin-Boran-Addukt **61** (Schema 22). Diese Beobachtung lässt auf die Generierung eines kurzlebigen Iminiumhydridoborats schließen, aus dem nachfolgend durch Hydridtransfer zum Iminium-Kohlenstoffatom das Aminaddukt gebildet wird. Einstündiges Erhitzen des Addukts auf 80°C in einer H_2 -Atmosphäre (4–5 atm) führte zur weiteren H_2 -Aktivierung und zur Bildung des Salzes **62** (Schema 22).^[38] Die Röntgenkristallstruktur-



Schema 22. Aktivierung von H_2 durch Imine/Amine und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

analyse von **62** zeigt einen engen BH-HN-Kontakt von 1.87(3) Å im Festkörper an (Abbildung 18), in Einklang mit dem Vorliegen einer nichtklassischen Proton-Hydrid-Wasserstoffbindung^[30] ähnlich wie in **14a**.^[11] Die analoge Umsetzung des sterisch anspruchsvolleren Ketimins Diisopro-

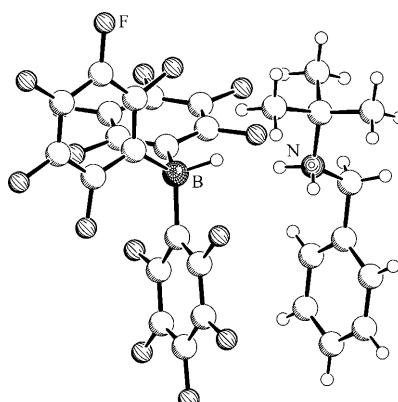
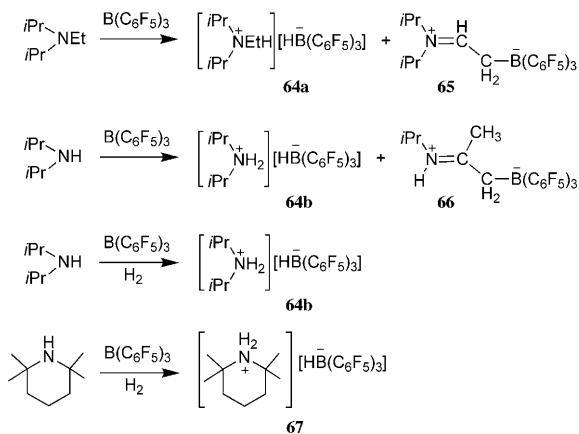


Abbildung 18. Struktur des Ammoniumsalzes **62**.

pylphenyl-N=CMe(*t*Bu) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und H_2 ergab das Iminiumsalz **63** (Schema 22). Hier scheint die erhöhte sterische Abschirmung den Hydridtransfer zum Iminium-Kohlenstoffatom zu behindern.^[38]

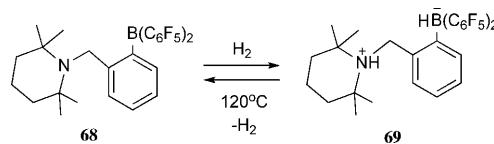
Reaktionen von $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ oder $i\text{Pr}_2\text{NH}$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ergaben jeweils 50:50-Gemische der entsprechenden Ammoniumsalze **64** (**64a**: R = Et, **64b**: R = H) mit den zwitterionischen Produkten **65** bzw. **66** der Amindehydrierung (Schema 23).^[39] Andererseits führte die Umsetzung von Mischungen der Amine $i\text{Pr}_2\text{NH}$ bzw. $\text{Me}_4\text{C}_5\text{H}_6\text{NH}$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$



Schema 23. Aktivierung von H_2 durch Amine und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

mit H_2 quantitativ zu den Ammonium-Hydridoboraten **64b** bzw. **67** (Schema 23). Verwendung von BPh_3 anstelle von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ergab keine Reaktion. Man könnte spekulieren, dass CF-HN-Wechselwirkungen (zusätzlich zur unterschiedlichen Lewis-Acidität) eine Rolle spielen könnten, um Amin und Boran in eine hinreichende Nachbarschaft zu bringen, um die kooperative Aktivierung von H_2 zu ermöglichen.^[39]

Repo et al. haben kürzlich über ein ähnliches intramolekular verknüpftes Amin-Boran-System (**68/69**) berichtet, das von Tetramethylpiperidin abgeleitet ist (Schema 24).^[40] Dieses System ist in der Lage, H_2 reversibel zu aktivieren. Details werden in Abschnitt 6.3 diskutiert.

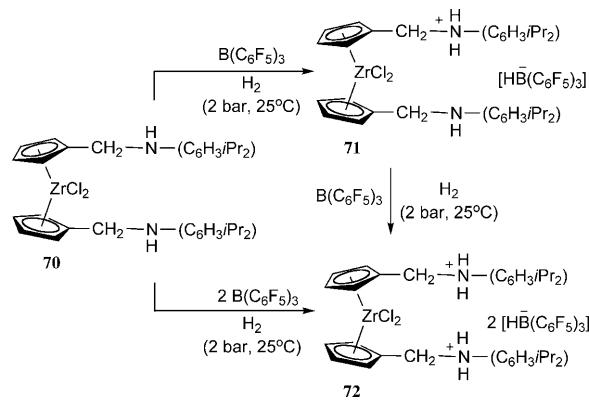


Schema 24. Aktivierung von H_2 durch **68**.

4.3. Zirconocene mit Aminogruppen in der FLP-Chemie

Erker et al. haben gezeigt, dass selbst sterisch wenig gehinderte sekundäre Aminogruppen an den Cp-Ringen eines gewinkelten Gruppe-4-Metallocens als Basen in frustrierten Amin/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ Lewis-Paaren fungieren können. Zugabe eines Moläquivalents $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zum doppelt Aminomethyl-substituierten Zirconocen **70** führte zu einem FLP, das unter nahezu Normalbedingungen schnell mit H_2 (2 bar, 25 °C) zum

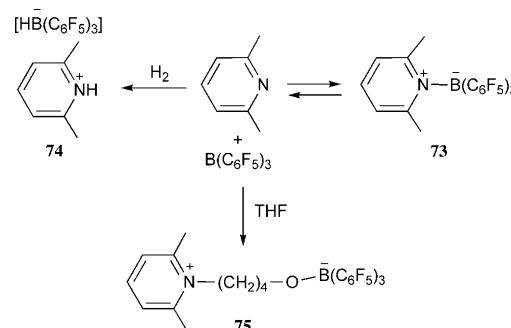
metallorganischen Monoammoniumhydridoborat-Salz **71** reagierte.^[41] Zugabe eines zweiten Moläquivalents $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ lieferte schließlich unter analogen Bedingungen das Zirconocenbis(ammonium)/2[HB(C₆F₅)₃]-Produkt **72**. Sowohl die Synthese von **70** durch metallfreie Hydrierung als auch die Verwendung von **71/72** (Schema 25) als ein effektiver metallfreier Hydrierungskatalysator werden in Abschnitt 6.3 beschrieben.



Schema 25. Aktivierung von H_2 durch das Zirconocen **70**.

4.4. Lutidin in der FLP-Chemie

Es ist gut bekannt, dass Pyridinderivate Addukte mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bilden.^[42] Stephan et al. befassten sich in Kenntnis der frühen Arbeiten von Brown et al.^[4] (siehe Abschnitt 1) mit entsprechenden Reaktionen von Lutidin. Bei Umsetzung von 2,6-Lutidin mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurden breite ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren erhalten, wie für ein Gleichgewicht zwischen freiem Lutidin/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und dem Lewis-Säure/Base-Addukt **73** zu erwarten wäre (Schema 26).^[43] Bei tiefer Temperatur werden die ¹⁹F-NMR-Signale in Übereinstimmung mit der Gegenwart primär eines unsymmetrischen Addukts scharfer. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur ergab $\Delta H = -42(1)$ kJ mol⁻¹ und $\Delta S = -131(5)$ J mol⁻¹ K. Beim Abkühlen von Lösungen dieser Mischung auf -40 °C wurden Einkristalle des klassischen Addukts **73** für die Röntgenkristallstrukturanalyse isoliert (Abbildung 19).^[43] Die Strukturparameter spiegeln die sterische Hinderung im Addukt wider; die B-N-Bindung



Schema 26. Klassische und FLP-Reaktivität von Lutidin/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

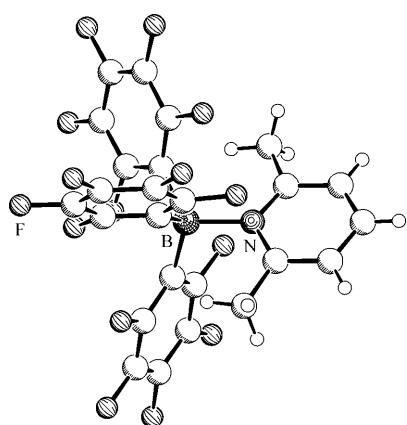


Abbildung 19. Molekülstruktur von 73.

ist 1.661(2) Å lang und damit signifikant länger als im verwandten (Pyridin)B(C₆F₅)₃-Addukt (1.628(2) Å).^[42]

Die Beobachtung einer Gleichgewichtseinstellung bei Raumtemperatur ließ hoffen, dass mit diesem System FLP-Reaktionen zugänglich sein könnten. Tatsächlich ergab die Umsetzung des Lutidin/B(C₆F₅)₃-Paars mit H₂ (1 atm, 2 h) das Pyridinium-Salz **74** (Schema 26, Abbildung 20 (oben)). Entsprechend reagierte das Lutidin/B(C₆F₅)₃-System mit THF zum ringgeöffneten Zwitterion **75** (Schema 26, Abbildung 20 (unten)).

Das Auftreten sowohl eines klassischen Addukts als auch von FLP-Reaktionsprodukten aus Lutidin-Boran bestätigen, dass sich diese konkurrierenden Reaktionswege nicht gegenseitig ausschließen. Mehr noch, diese Beobachtung zeigt die Möglichkeit auf, dass klassische Lewis-Säure/Base-Ad-

dukte durchaus in einigen Fällen als Ausgangspunkte für neue, ungewöhnliche Reaktionsmodi fungieren könnten, auch wenn solche Verbindungen bisher im Allgemeinen als wenig reaktiv galten.^[43]

5. Mechanistische Untersuchungen zur H₂-Aktivierung durch FLPs

Die mechanistischen Details der H₂-Aktivierung durch FLPs wurden ebenfalls untersucht. Stephan et al. hatten bei ihrem ersten reversiblen H₂-FLP-Aktivierungssystem zunächst einen intramolekularen Verlauf angenommen.^[8] Diese Annahme beruhte auf einer Kinetik von anscheinend erster Ordnung für die Abspaltung von H₂ aus **10a**. Bei der experimentellen Überprüfung stellte sich aber heraus, dass die Rückreaktion bei den nötigen hohen Temperaturen leicht verläuft, was Fehlschlüsse aus den kinetischen Daten zur Folge hat.^[44] Die Verfolgung der H₂-Aufnahme durch das Phosphin-Boran erwies sich als schwierig, da diese Reaktion bei niedrigem H₂-Druck selbst bei -60°C noch schnell abläuft. Die Kontrolle der H₂-Konzentration in Lösung ist schwierig, was oft zu diffusionskontrollierten Bedingungen führt. Auf der Grundlage früher Rechnungen^[45] zur Wechselwirkung von BH₃ mit H₂ nahm man an, dass die Aktivierung von H₂ durch eine Wechselwirkung der Lewis-Säure mit dem Wasserstoffmolekül eingeleitet wird, gefolgt von einer Deprotonierung durch die Lewis-Base. Dies mag plausibel erscheinen, entspricht aber wohl nicht dem korrekten Weg bei den sperrigen Lewis-Säuren, ebenso wenig wie die Beobachtung aus Matrixisolationsexperimenten, dass Phosphine H₂ vermutlich aus einer End-on-Position angreifen können.^[46] Rechnungen von Pápai et al.^[47] lassen auf die Generierung eines durch H···F-Wechselwirkungen stabilisierten Phosphin-Boran-Begegnungskomplexes schließen. In diesem Begegnungskomplex kommen sich B und P nahe, ohne wegen der vorhandenen sterischen Hinderung eine wirkliche dative Bindung bilden zu können. Einbringen von H₂ in die reaktive Tasche zwischen den Donor- und Akzeptorfunktionen (Abbildung 21) führt nach diesen Rechnungen zur Spaltung von H₂. Eine ähnliche Reaktionsweise ist auch für **11** beschrieben worden.^[48] DFT-Rechnungen von Tamm et al.^[37] zeigen einen Übergangszustand für die H₂-Aktivierung durch das Carben-Boran-System mit einem Begegnungskomplex ähnlich dem von Pápai et al. vorgeschlagenen.

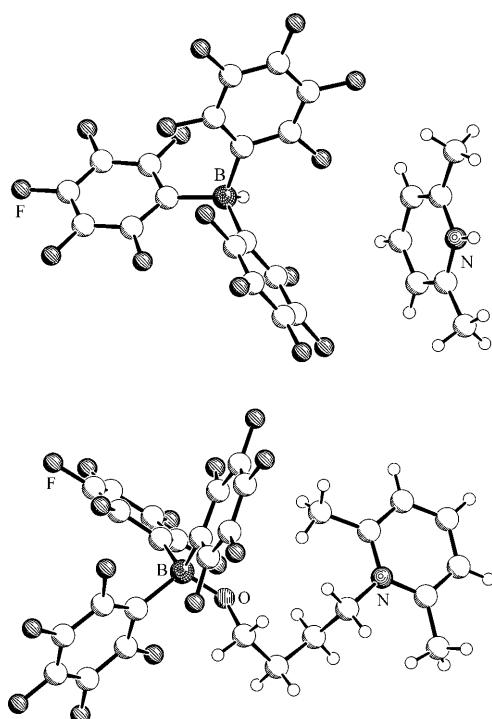


Abbildung 20. Molekülstrukturen der zwitterionischen Verbindung **75** (unten) und des Salzes **74** (oben).

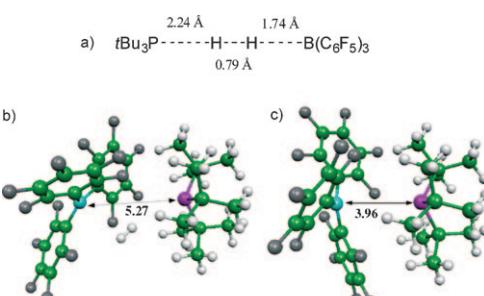
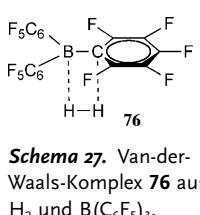


Abbildung 21. DFT-Modelle der Phosphin-Boran-Aktivierung von H₂. a) Pápai et al.;^[47] b), c) Grimme et al.^[49]

Kürzlich durchgeführte Rechnungen von Grimme et al.^[49] zum (quasi)linearen P···H-H···B-Aktivierungsweg (siehe Abbildung 21) stellen die Richtigkeit dieser Übergangszustandsgeometrie infrage. Nach diesen jüngsten Resultaten tritt ein quasilinearer Übergangszustand erst bei recht ausgeprägter P···B-Trennung von >4.5 Å auf. Solch große Werte scheinen sich aber artifiziell durch die hier zunächst verwendete quantenchemische (B3LYP-)Methode ergeben zu haben, die für die Überbetonung sterischer Hindernisse bekannt ist. Mit Dichtefunktionalen und einer Dispersionskorrektur^[49b] wird kein linearer Übergangszustand mehr gefunden, sondern man erhält nur noch ein Minimum mit einem H-H-Abstand von ca. 1.67 Å. Dieser Befund spricht für einen anderen bimolekularen Mechanismus, bei dem die Einschiebung von H₂ in die „frustrierte“ P···B-„Bindung“ geschwindigkeitsbestimmend ist. Zur Klärung dieser wichtigen Frage werden derzeit weitere theoretische Untersuchungen durchgeführt.

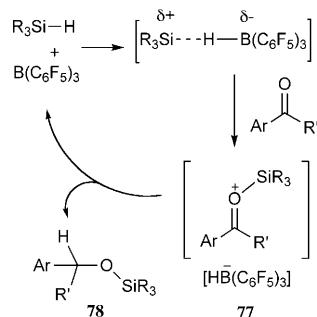
Nach DFT-Rechnungen^[49a] bildet B(C₆F₅)₃ mit H₂ einen Van-der-Waals-Komplex **76** (Schema 27), der allerdings vermutlich nicht auf dem Weg der H₂-Aktivierung liegt. Es ist jedoch festzuhalten, dass Piers et al. eine möglicherweise verwandte Reaktion mit der Synthese von HB(C₆F₅)₂ durch die direkte Umsetzung von B(C₆F₅)₃ mit Triethylsilan beschrieben haben.^[14]



Schema 27. Van-der-Waals-Komplex **76** aus H₂ und B(C₆F₅)₃.

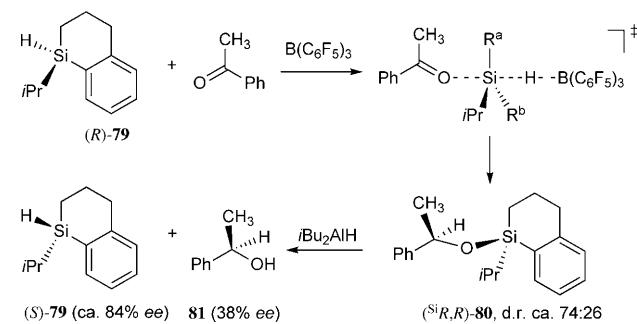
Bei der Spaltungsreaktion von H₂ lässt sich der stereochemische Verlauf nicht verfolgen, allerdings sind solche Informationen bei der verwandten B(C₆F₅)₃-katalysierten Hydrosilylierung von Ketonen^[50] und verwandten Substraten erhältlich.^[51] Piers et al. hatten schon gezeigt, dass diese Reaktion über die Aktivierung des Silans und nicht der Carbonylverbindung durch die starke Lewis-Säure B(C₆F₅)₃^[14] verläuft.^[16,52] Hydridtransfer vom Silicium zum Boratom mit anschließender (oder gleichzeitiger) Carbonyladdition an das Silyliumion führt zum Intermediat **77**, das dann für den Hydrid-Additionsschritt auf dem Weg zum Hydrosilylierungsprodukt **78** aktiviert ist (Schema 28).^[53]

In einer eleganten Studie haben Oestreich et al. herausgefunden, dass die B(C₆F₅)₃-induzierte Hydrosilylierung von Acetophenon mit dem hoch enantiomerenangereicherten Silan **79** („Oestreich-Silan“)^[54] unter Inversion der Konfiguration am Siliciumatom verläuft.^[55] Dies schließt einen Mechanismus über ein freies Silyliumion aus und lässt auf einen



Schema 28. B(C₆F₅)₃-katalysierte Hydrosilylierung von Ketonen.

S_N2-Prozess mit Waldenscher Inversion am Siliciumatom schließen (die nachfolgende Spaltung der Si-O-Bindung von (^{Si}R,R)-**80** durch Umsetzung mit iBu₂AlH verläuft unter Retention der Konfiguration am Siliciumatom). Interessanterweise ist der Alkohol **81**, der im abschließenden Schritt der Reaktionssequenz freigesetzt wird, enantiomerenangereichert (38% ee; Schema 29). Dies stellt eine bemerkenswert hohe asymmetrische Induktion für ein System mit Ein-Punkt-Anknüpfung dar.

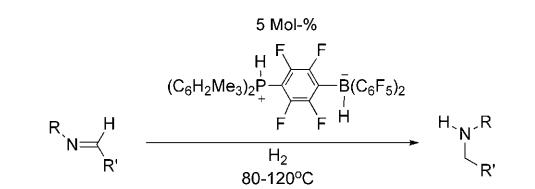


Schema 29. Analyse des stereochemischen Verlaufs unter Verwendung des Oestreich-Silans.

6. Metallfreie katalytische Hydrierung

6.1. Katalytische Hydrierung durch Phosphin-Boran-FLPs

Kurz nach der Entdeckung der metallfreien Aktivierung von H₂ durch das FLP **10a/11a** wurde nach möglichen Anwendungen in der katalytischen Hydrierung gesucht. Dies wurde durch die formale Nähe zu den Noyori-Hydrierungskatalysatoren nahe gelegt, in denen ein Metallkomplex die heterolytische Spaltung von H₂ zu einem Metallhydrid und einem protonierten Liganden bewirkt.^[56] FLPs bewirken eine ähnliche heterolytische Spaltung von H₂ ohne die Hilfe durch ein Übergangsmetall. Allerdings musste für eine katalytische Reaktionsweise noch gezeigt werden, dass Proton- und Hydridtransfer vom Phosphoniumhydridoborat auf ein Substrat unter Rückbildung des FLP erfolgen können. Dieses könnte anschließend erneut H₂ aktivieren und würde das System erneut zur Reduktion des Substrats zurückführen. In ersten Untersuchungen dazu wurden die Salze **10a,b** mit Aldiminien umgesetzt. Die stöchiometrische Reaktion führte zu den Aminaddukten (R''P)(C₆F₄)B(C₆F₅)₂(NHRCH₂R'), was anzeigen, dass sowohl das Proton als auch das Hydrid auf das Substrat übertragen wurden. Anschließend wurden diese Salze in katalytischer Menge eingesetzt. Aufheizen der Lösungen auf Temperaturen zwischen 80 und 120°C unter 1–5 atm H₂ bewirkte die katalytische Reduktion der Iminsubstrate **82–84** zu den Aminen **86–88** in guten Ausbeuten (Schema 30).^[57] Auch die katalytische reduktive Ringöffnung des *N*-Arylaziridins (PhCH)₂NPh (**85**) zum Amin **89** verläuft mit diesem Katalysatorsystem unter ähnlichen Bedingungen. Die Reduktion von Iminen mit sperrigen Substituenten am Stickstoffatom verläuft mit guten Ausbeuten. Substrate mit elektronenziehenden Substituenten am Stickstoffatom erfor-

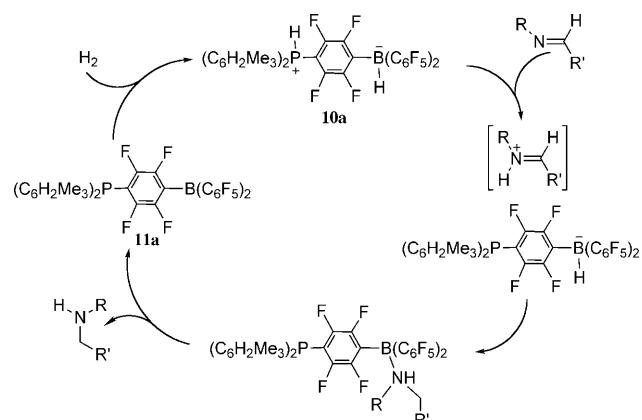


Schema 30. Metallfreie katalytische Hydrierung von Iminen und einem Aziridin.

dern längere Reaktionszeiten und/oder höhere Reaktionstemperaturen. Dies deutet auf eine Protonierung des Imin-Stickstoffatoms im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin.

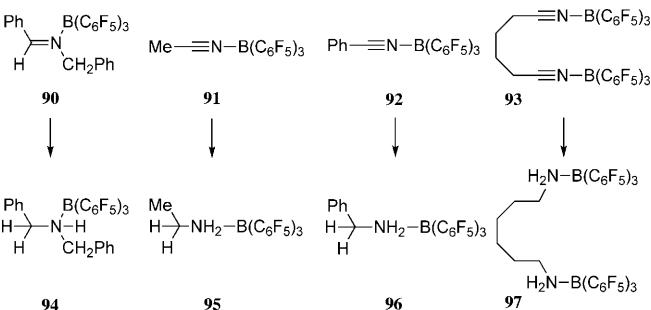
Bei Iminen mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten (z. B. Benzylsubstituenten) am Stickstoffatom ist die Reduktion nur noch stöchiometrisch. Vermutlich sind dies typische Fälle von Produktinhibierung, da die resultierenden, wenig gehinderten Amine stärker an das Borzentrum binden. In den Fällen, in denen eine katalytische Hydrierung beobachtet wurde, hatte diese Reaktion „lebenden“ Charakter, d.h., nach vollständigem Umsatz konnte die katalytische Hydrierung durch erneute Zugabe von weiterem Substrat wieder gestartet und fortgeführt werden. Mechanistische Studien lassen darauf schließen, dass die Reaktion durch eine Iminprotonierung gestartet wird, gefolgt vom Angriff des Borhydrids auf das resultierende Iminiumsalz-Intermediat (Schema 31).^[57]

Sterisch weniger abgeschirmte Imine können mit dem Phosphoniumhydridoborat-Katalysator unter Verwendung von $B(C_6F_5)_3$ als Schutzgruppe reduziert werden. Da das Boratom von $B(C_6F_5)_3$ stärker Lewis-acide als dasjenige von



Schema 31. Mechanistischer Vorschlag zur metallfreien Hydrierung von Iminen mit 10a/11a.

11 ist, wird die H_2 -Aktivierung in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge an $B(C_6F_5)_3$ nicht mehr durch das gebildete Amin inhibiert. Eine ähnliche Strategie wurde auch zur Hydrierung von Nitrilen verwendet. So konnten die Addukte **90–93** mit dem Phosphoniumhydridoborat-Katalysator in nahezu quantitativer Ausbeute zu den Amin-B($C_6F_5)_3$ -Addukten **94–97** hydriert werden (Schema 32). Dies ist zwar eine

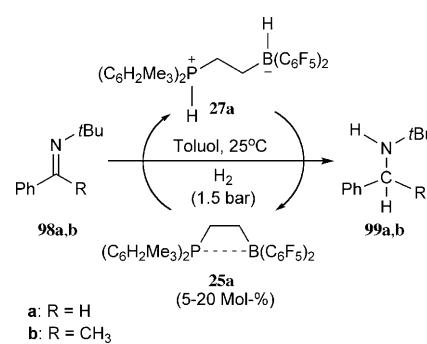


Schema 32. Metallfreie katalytische Hydrierung von Boran-geschützten Iminen und Nitrilen.

Anwendung des Prinzips der metallfreien katalytischen Hydrierung von Iminen und Nitrilen durch FLPs, man muss aber festhalten, dass die stöchiometrische Verwendung von $B(C_6F_5)_3$ als Schutzgruppe für praktische Anwendungen vermutlich zu teuer ist.^[57]

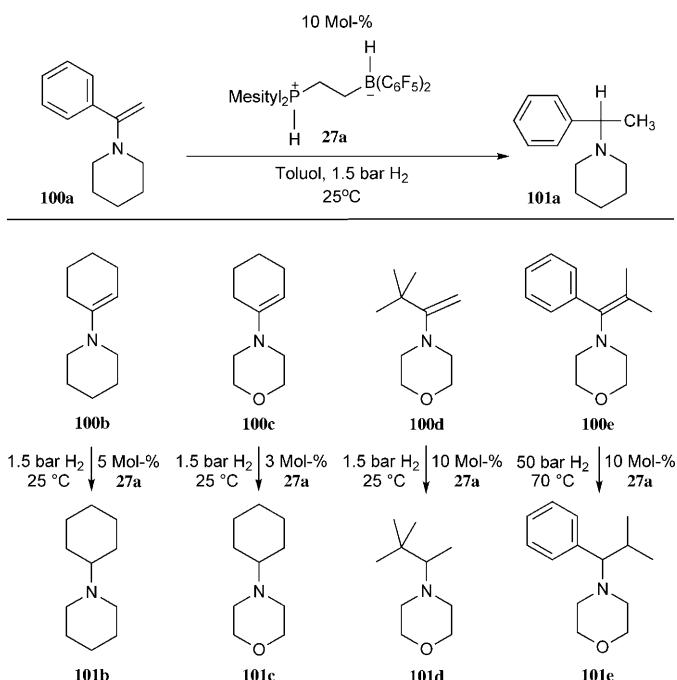
Das Paar **25a/27a** ist ein sehr viel aktiverer Katalysator für die metallfreie Hydrierung von Iminen. Hier erfolgt eine effiziente Hydrierung praktisch unter Normalbedingungen. Für eine Reihe von Substratbeispielen ist dieses System derzeit der aktivste metallfreie Hydrierungskatalysator. Zum Beispiel bewirkt das Katalysatorsystem **25a/27a** die Hydrierung des Aldimins **98a** zum Amin **99a** nahezu unter Normalbedingungen ($25^\circ C$, 1.5 bar H_2); allerdings werden in diesem Fall ≥ 20 Mol-% an Katalysator benötigt. Viel effizienter verläuft hingegen die katalytische Hydrierung des verwandten Ketimins **98b** (Schema 33): Hier genügen schon 5% des metallfreien P-B-Katalysatorsystems für eine vollständige Umsetzung unter sehr milden Reaktionsbedingungen.^[25]

Da diese Reaktionen vermutlich über Iminiumionen als Intermediate verlaufen, lag es nahe, weitere Substrate zur metallfreien katalytischen Hydrierung mit dem P^+/BH^- -System einzusetzen, die leicht Iminiumionen bilden. Erker



Schema 33. Katalytische Hydrierung von Iminen mit dem Katalysator-System **25a/27a**.

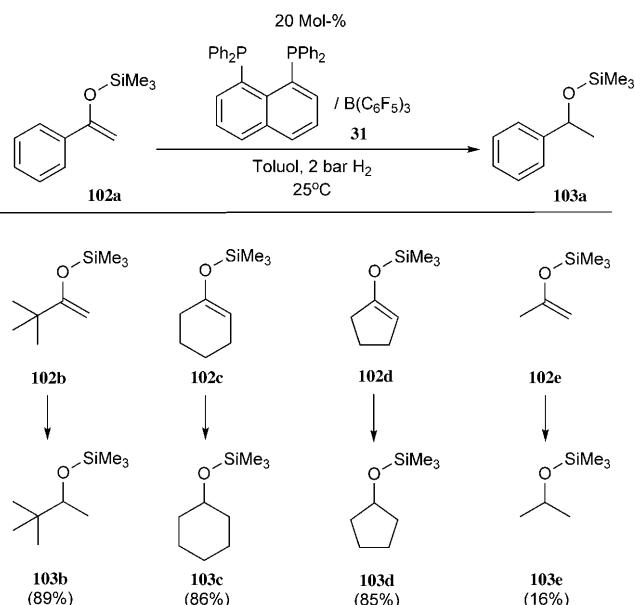
et al. beobachteten, dass das Ethylen-verbrückte **27a** schnell mit dem Enamin **100a** stöchiometrisch zum Amin **101a** unter glatter Rückbildung der FLP-Vorstufe **25a** reagiert.^[25] Diese Umsetzung kann katalytisch erfolgen (Schema 34). Mit



Schema 34. Metallfreie katalytische Hydrierung von Enaminen.

10 Mol-% des Katalysators **27a** wird eine praktisch quantitative Umsetzung des Enamins **100a** zum Amin **101a** bei 25 °C und 1.5 bar H₂ in Toluol erreicht. Eine Reihe von Beispielen (**100b–e**) wurde mit ähnlich guten Resultaten umgesetzt. In einigen Fällen genügten schon 3 Mol-% des Katalysators, um eine praktisch vollständige Hydrierung des Enamins unter diesen milden Bedingungen zu erreichen.^[41] Im Falle des sperrigen Enamins **100e** mit vierfach substituierter C=C-Doppelbindung benötigt man allerdings drastischere Reaktionsbedingungen: Die Hydrierung bei 50 bar H₂ und 70 °C mit 10 Mol-% des Katalysators liefert das Amin **101e** in > 80 % Ausbeute.^[58]

Das Salz **32**, erhalten durch heterolytische Spaltung von H₂ durch das frustrierte Lewis-Paar **31/B(C₆F₅)₃**, überträgt sein Proton/Hydrid-Paar in einer stöchiometrischen Reaktion bei Raumtemperatur rasch auf den Silylenolether **102a**. Diese Reaktion kann auch katalytisch bei 25 °C und 2 bar H₂ unter Verwendung von 20 Mol-% des Katalysatorsystems **31/B(C₆F₅)₃** durchgeführt werden. Auf analoge Weise hydriert dieser Katalysator eine Reihe weiterer Silylenolether (**102a–d**; Schema 35) in guten Ausbeuten zu den Silyletherprodukten (**103a–d**).^[28,59] Im Fall des Silylenethers **102e** wird unter den typischen milden Reaktionsbedingungen nur die stöchiometrische Hydrierung beobachtet. Allerdings kann hier die Produktinhibierung durch die Anwendung drastischerer Reaktionsbedingungen (60 bar H₂, 70 °C) überwunden werden.

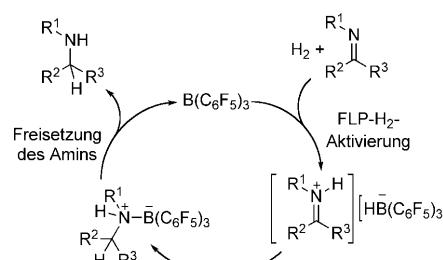


Schema 35. Metallfreie katalytische Hydrierung von Silylenolethern.

6.2. Substrate als Basen in FLP-Katalysatoren

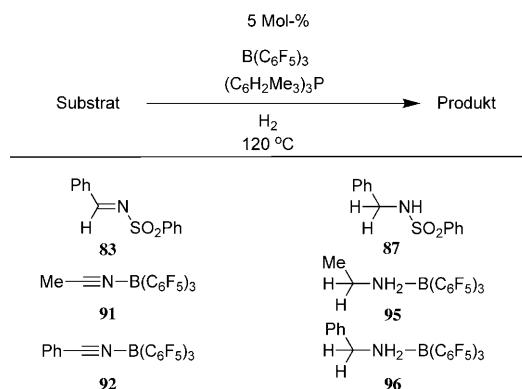
Nachdem die metallfreie katalytische Hydrierung von Iminen durch FLPs bekannt geworden war, versuchten Stephan et al. die Imine selbst als Lewis-Basen in frustrierten Lewis-Paaren einzusetzen. Die Verwendung einer katalytischen Menge an B(C₆F₅)₃ in Gegenwart eines Iminsubstrats (und H₂) genügte tatsächlich zur katalytischen Hydrierung des Imins zum Amin. Auf diese Weise kann man mit der einfachen Kombination eines Iminsubstrats, H₂ und einer katalytischen Menge B(C₆F₅)₃ die Reduktion von Iminen (**82–84**) zu den Aminen (**86–88**) unter Bedingungen erreichen, die denen der in Abschnitt 6.1 beschriebenen Iminreduktion mit den Phosphin-Boran-Katalysatoren sehr ähnlich sind. Mechanistisch verlaufen diese Reduktionen vermutlich über eine H₂-Spaltung unter Protonierung des Imins zum Iminiumkation mit nachfolgendem Hydridtransfer vom Hydridoborat (Schema 36).^[38]

Bei Einsatz von Iminen mit geringer Basizität, wie **83**, beschleunigt die Zugabe einer katalytischen Menge des Phosphins (C₆H₂Me₃)₃P die Hydrierung. In diesem Beispiel ist die Hydrierung in Gegenwart des Phosphins nach 8 h abgeschlossen, während hierfür ohne Phosphinzusatz 41 h be-



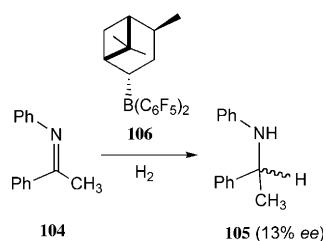
Schema 36. Mechanismusvorschlag zur katalytischen Hydrierung von Iminen mit B(C₆F₅)₃.

nötigt werden. Dies wurde auf eine bessere Effektivität des Phosphin-Boran-Paars zur heterolytischen Spaltung von H₂ zurückgeführt. Ähnlich werden die Nitril-Boran-Addukte **91** und **92** unter H₂ in Gegenwart einer katalytischen Menge an (C₆H₂Me₃)₃P und B(C₆F₅)₃ zu den Aminen **95** bzw. **96** reduziert, wogegen diese Reaktion ohne den Phosphinhinzusatz ausbleibt (Schema 37).^[38]



Schema 37. Katalytische Hydrierung ausgewählter Imine mithilfe von B(C₆F₅)₃ in Gegenwart von (C₆H₂Me₃)₃P.

Die analoge Reduktion, die durch B(C₆F₅)₃ in Kombination mit Iminsubstraten bewirkt wird, wurde von Chen und Klankermayer beschrieben.^[60] Zum Beispiel berichten diese Autoren über eine asymmetrische Induktion bei der Reduktion des Imins: Unter Verwendung des chiralen Borans **106** erhielten sie bei der Reduktion des Imins **104** das Amin **105** in einem Enantiomerenüberschuss von 13 % ee (Schema 38).^[60]

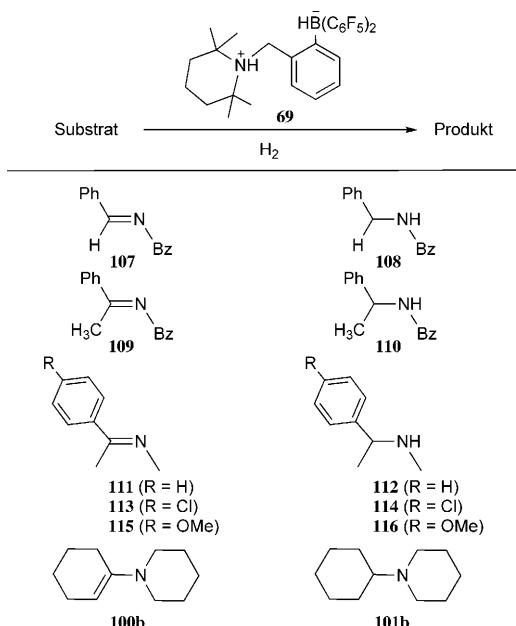


Schema 38. Katalytische asymmetrische Hydrierung eines Imins durch **106**.

6.3. Katalytische Hydrierung durch Amin-Boran-FLPs

Die Arbeitskreise Repo und Rieger^[40] haben die verbrückten Amin-Boran-Systeme **68/69** zur katalytischen Hydrierung von Iminen und Enaminen eingesetzt (Schema 39).^[40] Diese Katalysatoren bewirkten die Hydrierung sterisch anspruchsvoller Imine in guter Ausbeute, nur die sterisch weniger abgeschirmten Substrate **109**, **111**, **113** und **115** wurden in sehr geringer Ausbeute reduziert (4%).

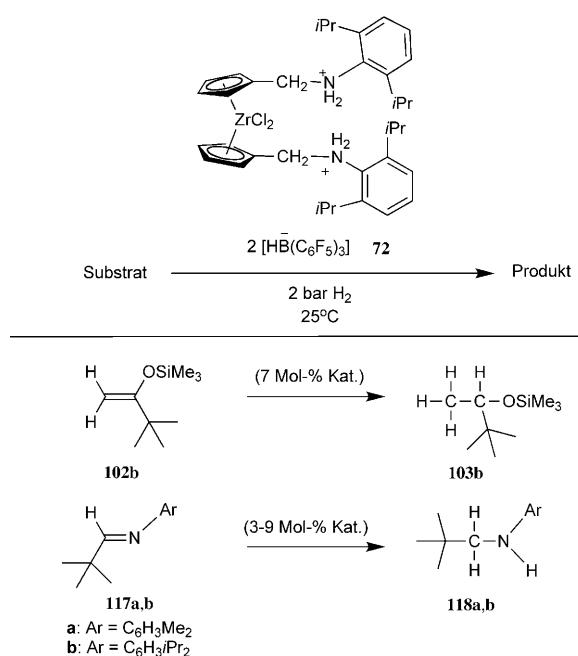
Infolge des Nachweises, dass auch Ammonium/[HB-(C₆F₅)₃]-Salze als Katalysatoren für die metallfreie katalytische Hydrierung geeignet sind, wurde das ungewöhnliche metallorganische Ammonium/[B]H⁻-Salz **72** auf Zirconocenbasis untersucht. Es erwies sich als ein sehr effizienter



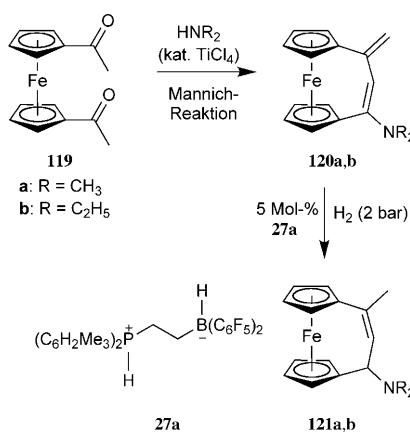
Schema 39. Katalytische Hydrierung ausgewählter Imine und Enamine durch **69**. Bz = Benzoyl.

Katalysator zur Hydrierung von sperrigen Iminen (**117a,b**) wie auch einem Silylenolether (**102b**) zu den entsprechenden gesättigten Produkten (Schema 40).^[41] In diesen Fällen reichten 3–9 Mol % des Katalysators aus, um hohe Produktausbeuten unter milden Reaktionsbedingungen zu erzielen.

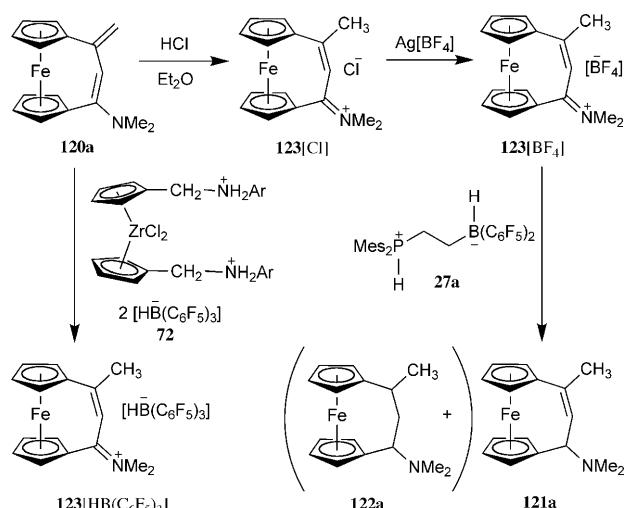
Das starre Dienamin **120** ist bequem über eine Mannich-Reaktion ausgehend von 1,1'-Diacetylferrocen erhältlich (Schema 41).^[61] Die stöchiometrische Umsetzung von **120a,b** mit dem Zwitterion **27a** lieferte ein ca. 1:1-Gemisch der Mono- und Bis(wasserstoff)-Additionsprodukte **121a,b** bzw. **122a,b** (siehe Schemata 41 und 42).^[62] Es gibt experimentelle



Schema 40. Katalytische Hydrierungen mit dem Zirconocen **72**.



Schema 41. Katalytische 1,4-Hydrierung von 120.



Schema 42. Bildung und Reaktionen des Iminiumkations 123.

Hinweise darauf, dass **122** unter diesen speziellen Reaktionsbedingungen von einer langsamen Folgereaktion in Form einer Hydrierung von **121** herrührt. Bei der katalytischen Hydrierung der metallorganischen Dienamine **120a,b** mit 5 Mol-% des Katalysators **27a** werden dagegen selektiv die formalen 1,4-Hydrierungsprodukte **121a,b** mit nur geringen Anteilen an den gesättigten Folgeprodukten erhalten.^[58,63] **121a** wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 22).

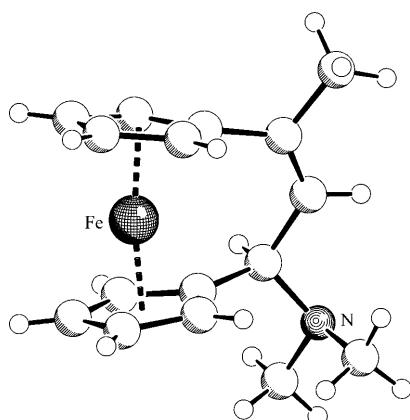
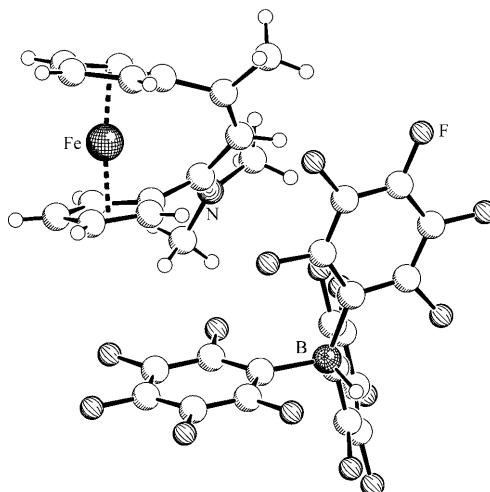


Abbildung 22. Molekülstruktur des 1,4-Hydrierungsproduktes 121a.

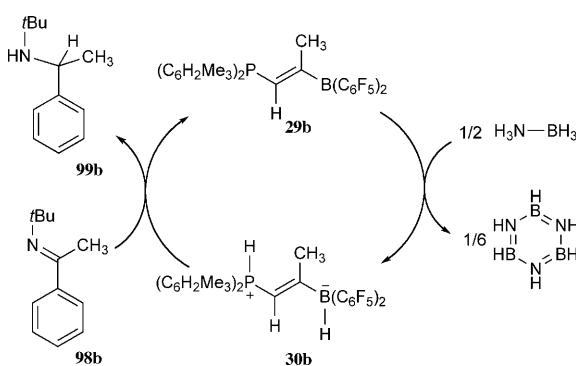
Das Iminiumion-Intermediate dieser katalytischen metallfreien Hydrierung wurde unabhängig durch eine selektive Protonierung des Dienamins **120a** mit HCl in Diethylether hergestellt.^[64] Nachfolgender Austausch des Anions lieferte **123[BF₄]**. Bemerkenswerterweise führt die Protonierung von **120a** mit dem Ammoniumzirconocen/[HB(C₆F₅)₃]-System **72** zu **123[HB(C₆F₅)₃]**. Dieses stabile Salz mit dem [HB(C₆F₅)₃]⁻-Gegenion wurde isoliert und ebenfalls röntgenographisch charakterisiert (Schema 42, Abbildung 23).^[64] Diese Systeme stellen anscheinend Grenzfälle bezüglich der Stabilität solcher Salze dar, bei denen die Ferrocenyl-stabilisierten Iminiumketonen offenbar nur noch langsam mit dem Hydrid reagieren.^[65] So kann das System **123[HB(C₆F₅)₃]** noch in

Abbildung 23. Struktur des Salzes **123[HB(C₆F₅)₃]**.

Substanz isoliert werden. Dagegen liefert die Umsetzung des verwandten Iminiumsalzes **123[BF₄]** mit dem etwas nucleophileren Reagens **27a** bereits eine Mischung der entsprechenden stöchiometrischen Hydrierungsprodukte **121a** und **122a**.

6.4. Hydrierungen unter Verwendung von Amminboran

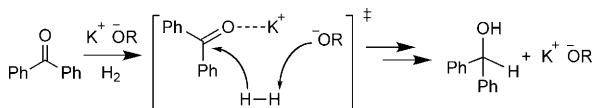
Die Systeme **29** selbst sind nicht in der Lage, H₂ unter den typischen Reaktionsbedingungen zu aktivieren, reagieren aber rasch mit Amminboran.^[66] Die Umsetzung von H₃NBH₃ mit einer stöchiometrischen Menge an **29b** in [D₈]THF lieferte **30b**. Diese Reaktionsweise kann in abgewandelter Form zur katalytischen metallfreien Hydrierung des sperrigen Imins **98b** genutzt werden. So führte die Umsetzung einer Imin/H₃NBH₃-Mischung mit einer katalytischen Menge an **29b** (ca. 10 Mol-%) in THF rasch zur Bildung eines Gemisches des Amins **99b** mit Borazin (Schema 43).^[67]



Schema 43. Katalytische Reduktion eines Imins unter Verwendung von H_3NBH_3 .

6.5. Andere metallfreie katalytische Hydrierungen

In der Literatur finden sich Berichte über andere metallfreie Hydrierungen, einige von ihnen katalytisch. Ein frühes Beispiel stammt von Walling und Bollyky.^[68] Diese hatten beobachtet, dass Benzophenon durch Wasserstoff in Gegenwart der starken Base Kalium-*tert*-butylalkoholat zu Diphenylmethanol reduziert wird. Hierfür sind allerdings drastische Reaktionsbedingungen erforderlich, typischerweise H_2 -Drücke von >100 bar und hohe Reaktionstemperaturen von ca. 200°C.^[69] Berkessel et al. haben diese Reaktion kürzlich im Detail untersucht.^[70] Sie schlagen einen Reaktionsweg vor (Schema 44), der jenem der asymmetrischen Rutheniumkomplex-katalysierten „Noyori-Hydrierung“^[71] prochiraler Ketone ähnelt.

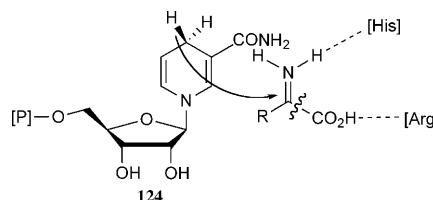


Schema 44. Reduktion von Benzophenon durch KOR/H_2 . $\text{-OR} = \text{tert}$ -Butylalkoholat.

Metallfreie Hydrierungen können durch starke Säuren unter zum Teil drastischen Reaktionsbedingungen induziert werden. Aromatische Kohlenwasserstoffe wie auch cyclische Alkene und Diene wurden mit H_2 unter hohem Druck in Gegenwart starker Säuren wie HF/TaF_5 , HF/SbF_5 oder HBr/AlBr_3 hydriert. Dabei wurden die gesättigten Kohlenwasserstoffe erhalten, manchmal allerdings unter Gerüstumlagerung.^[72] Köster et al. beschrieben die Boran-katalysierte Hydrierung kondensierter Arene zu den vollständig oder teilweise hydrierten Derivaten bei hoher Temperatur (ca. 200°C) und hohen H_2 -Drücken.^[73] Haenel et al. beschrieben ein ähnliches Verfahren zur Kohleverflüssigung unter Verwendung homogener Bor-haltiger Katalysatoren.^[74]

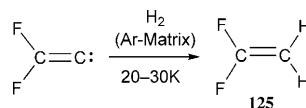
Dihydropyridine finden zunehmend Verwendung als alternative Wasserstoffquellen für organokatalytische Hydrierungen von Carbonylverbindungen und von Iminen durch kombinierten Proton/Hydrid-Transfer. Asymmetrische Varianten dieser Hydrierungsmethode unter Verwendung chiraler Brønsted-Säuren gewinnen an Bedeutung.^[75] Man sollte in

diesem Zusammenhang nicht vergessen, dass die Hydrierung durch die reduzierte Form von Nicotinsäureamid-Adenin-Dinucleotid (NADH, **124**) in natürlichen Systemen (Schema 45) eine mechanistische Ähnlichkeit zu den Reaktionen der metallfreien Reduktionen mit den PH^+/BH^- -Systemen aufweist.^[76]



Schema 45. NADH-Reduktion.

Sander et al. zeigten, dass das stark elektrophile Carben Difluorvinyliden in einer Argonmatrix bei 20–30 K mit H_2 praktisch ohne Aktivierungsbarriere zum Produkt 1,1-Difluorethen (**125**) reagiert (Schema 46).^[77] Über die formale In-



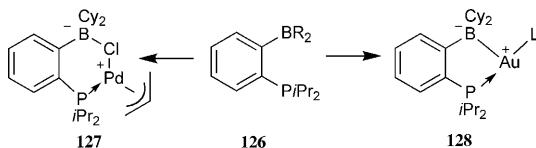
Schema 46. Reduktion eines Carbens.

sertion von einigen Monoaminocarbenen in die H-H-Bindung in Lösung wurde kürzlich von Bertrand et al. berichtet^[35] (siehe Schema 18). Entfernt verwandte Reaktionen eines Diaryldigermylens und von Carben-analogen Diarylstannylen wurden von Power et al. beschrieben.^[78]

7. Anwendungen in der metallorganischen Chemie

Es wurde über eine Reihe von Systemen berichtet, bei denen ein dreiwertiges Phosphorzentrum und ein dreiwertiges Borzentrum durch ungesättigte organische Bausteine miteinander verbunden sind.^[13,20c,24c-e] Die photophysikalischen Eigenschaften solcher Verbindungen wurden ausführlich untersucht.^[79] Einige dieser π -konjugierten P-B-Systeme bilden interne Addukte,^[80] andere zeigen Reaktionsweisen, die an jene der frustrierten Lewis-Paare erinnern, z.B. bei difunktionellen Additionen an metallorganische Substrate. So wurden z. B. die Produkte **127** und **128** aus solchen Additionsreaktionen mit dem P-B-System **126** erhalten (Schema 47).^[81,82]

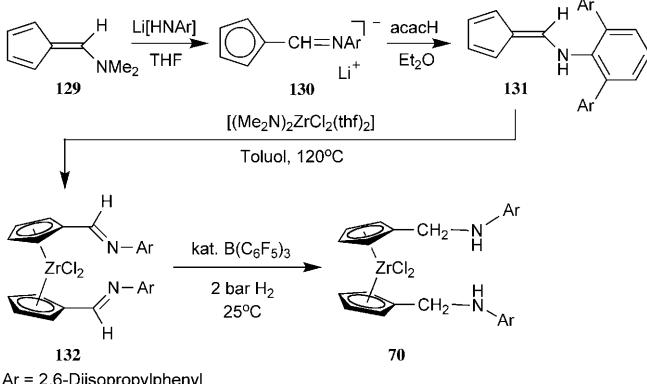
Oft ist es wegen der Empfindlichkeit der metallhaltigen Verbindungen schwierig, an metallorganischen Gerüsten Umwandlungen typischer organischer funktioneller Gruppen durchzuführen. Dies gilt besonders für viele metallorganische Verbindungen „früher“ Übergangsmetalle, bei denen erst in jüngster Zeit eine größere Zahl geeigneter Verfahren für solche Transformationen beschrieben wurde.^[61b-e,83] Metallfreie katalytische Hydrierungen mit frustrierten Lewis-



Schema 47. Bildung von Metallkomplexen mit P-B-Liganden. Cy = Cyclohexyl.

Paaren gehören zu diesen hinreichend milden Methoden. Einige Beispiele werden in diesem Abschnitt beschrieben.

Die Umsetzung von 6-Dimethylaminofulven (129)^[84] mit Lithiumaniliden führt zum Austausch der Aminogruppe unter Bildung des formal Imino-substituierten Cyclopentadienids 130.^[85] Protonierung unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen mit Acetylaceton als Brønsted-Säure lieferte das sterisch stark gehinderte sec-Aminofulven 131. Dieses wurde anschließend durch Umsetzung mit $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{ZrCl}_2(\text{thf})_2]$ zum Produkt 132 metalliert (Schema 48). Das funk-



Ar = 2,6-Diisopropylphenyl

Schema 48. Herstellung von 70. acacH = Acetylaceton.

tionalisierte gewinkelte Metallocen bildet mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein frustriertes Lewis-Paar, das in einer H₂-Atmosphäre (2 bar H₂, 25 °C) über eine „quasi-autokatalytische“ metallfreie Hydrierung der Iminogruppen zum Aminomethyl-substituierten Zirconocen 70 reagiert (Abbildung 24).

Das Ansa-Metallocen 133 ist durch eine säurekatalysierte intramolekulare Mannich-Reaktion leicht aus dem entsprechenden zweifach Enamino-substituierten Zirconocen zu-

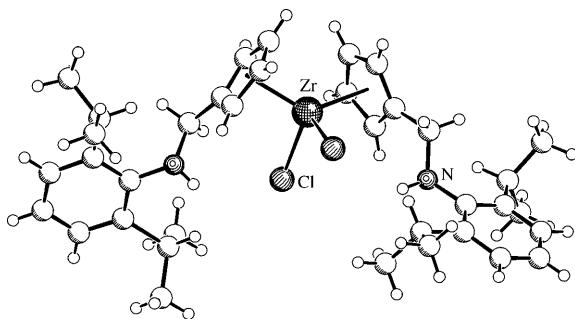
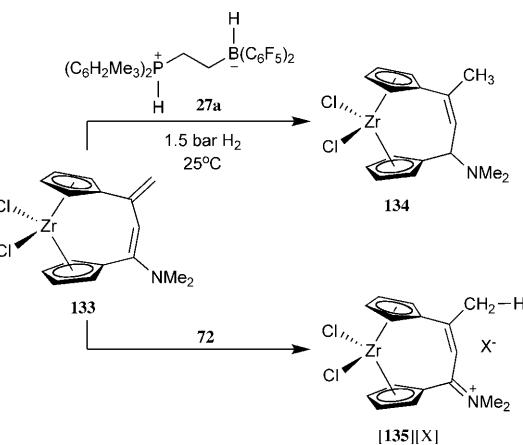


Abbildung 24. Molekülstruktur von 70, dem Produkt der Hydrierung eines metallorganischen Imins.

gänglich.^[61b-e] Im analogen [3]Ferrocenophan 120 eröffnete die nachfolgende Hydrierung beider Doppelbindungen einen Zugang zu einer Reihe nützlicher Liganden für die asymmetrische Katalyse.^[62,86] Die analoge Hydrierung der ungesättigten Brücke des Ansa-Zirconocens 133 erwies sich wegen der hohen Empfindlichkeit dieses Systems allerdings als schwierig. Dieses Problem wurde durch eine metallfreie katalytische Hydrierung gelöst. Die selektive 1,4-Hydrierung von 133 zum Produkt 134 gelang mit dem Katalysatorsystem 27a (Schema 49).^[63] Der gekoppelte Proton/Hydrid-Transfer



Schema 49. Selektive 1,4-Hydrierung des Ansa-Zirconocenes 133. X⁻ = $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$.

verläuft mechanistisch vermutlich ähnlich wie beim oben beschriebenen Ferrocen 120. Das Zirconocen 133 wird durch eine Reihe geeigneter Brønsted-Säuren selektiv protoniert. So lieferte z. B. die Protonierung mit dem NH⁺/BH⁻-System 72 das entsprechende konjugierte Iminiumsalz [135][X]⁻ ([X] = $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ oder $[\text{ZrCl}_5]$) des Ansa-Zirconocens (Schema 49, vgl. Abbildung 25).^[64]

Manchmal macht die Lewis-Base am metallorganischen Gerüst die Gesamtreaktion des frustrierten Lewis-Paares komplizierter. Als ein typisches Beispiel kann die folgende Reaktionssequenz ausgehend von „Ugis Amin“ (*N,N*-Dimethyl-1-ferrocenylethylamin) angesehen werden: Umsetzung mit Methyliodid, gefolgt von einer Substitution durch Di-

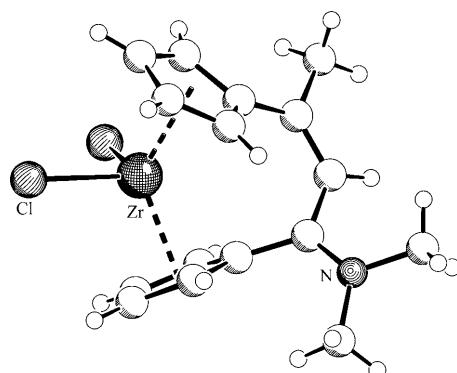
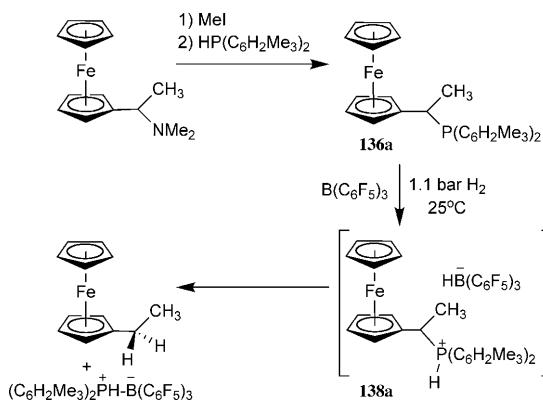


Abbildung 25. Struktur des Kations von [135][ZrCl₅].

mesitylphosphin, lieferte **136a**. Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart von $B(C_6F_5)_3$ führte zum Verlust des Phosphin-substituenten. **136a** bildet anscheinend ein frustriertes Lewis-Paar mit $B(C_6F_5)_3$, das unter milden Bedingungen mit H_2 zu den Produkten Ethylferrocen und dem Lewis-Addukt $(C_6H_2Me_3)_2P(H)B(C_6F_5)_3$ reagiert. Es ist anzunehmen, dass die Reaktion über das Intermediat **138a** verläuft. Dieses Salz erweist sich aber unter den Reaktionsbedingungen als instabil gegen S_N1 -Substitution durch schnellen Austausch des neu gebildeten $HP(C_6H_2Me_3)_2$ -Substituenten gegen Hydrid aus dem $HB(C_6F_5)_3$ -Anion unter anchimerer Beteiligung des Eisenzentrums (Schema 50).^[65,87]



Schema 50. Reaktion des FLP aus **136a** mit Wasserstoff.

Die analoge Reaktion wurde auch bei einem Beispiel aus der verwandten [3]Ferrocenophanserie beobachtet. Das resultierende Produkt **137** wurde durch unabhängige Synthese identifiziert (Abbildung 26). Der postulierte Reaktionsweg wurde durch die beobachtete stereoselektive Bildung des

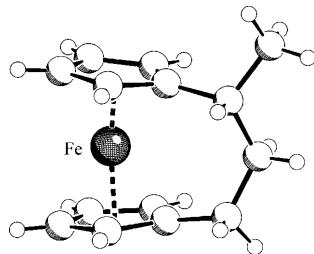
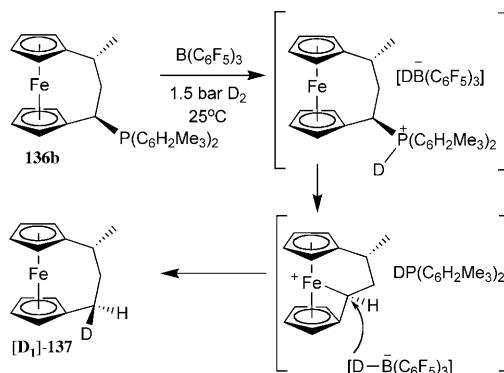


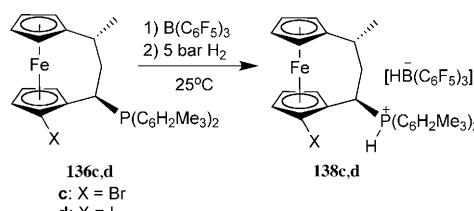
Abbildung 26. Molekülstruktur des [3]Ferrocenophans **137**.

trans-Substitutionsprodukte, *trans*-[D₁]-**137**, bei Umsetzung des frustrierten Lewis-Paares **136b**/ $B(C_6F_5)_3$ mit D₂ gestützt (Schema 51).^[87]

Überraschend liefert die analoge Umsetzung der eng verwandten *ortho*-Brom- und *ortho*-Iod-substituierten [3]Ferrocenophanderivate **136c,d** ein abweichendes Resultat: Die frustrierten Lewis-Paare **136c,d**/ $B(C_6F_5)_3$ spalten H₂ heterolytisch unter Bildung der stabilen metallorganischen Phosphoniumhydridoborat-Salze **138c,d** (Schema 52). Die Röntgenkristallstrukturanalyse von **138d** (Abbildung 27) zeigt einen engen PH···Halogen-Kontakt an, der möglicher-



Schema 51. Vermuteter Reaktionsweg der Bildung von **137**.



Schema 52. Bildung des Salzes **138**.

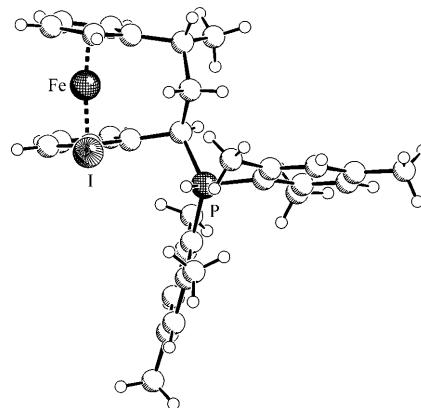


Abbildung 27. Struktur von **138d** (nur das Kation ist gezeigt).

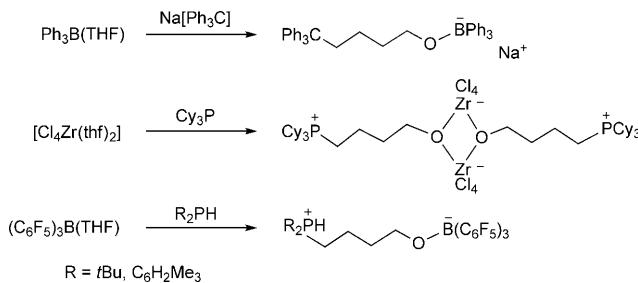
weise die $HP(C_6H_2Me_3)_2$ -Einheit in diesem speziellen Fall zu einer etwas schlechteren Fluchtgruppe macht.^[88]

8. Aktivierung anderer kleiner Moleküle durch FLPs

In frustrierten Lewis-Paaren bleiben die typischen Reaktivitäten der Lewis-Base- und Lewis-Säure-Komponente erhalten. Deshalb können diese Systeme Reaktionen eingehen, die für jede der Einzelkomponenten typisch sind; darüber hinaus können sie aber gegenüber einer Reihe von Substraten kooperativ reagieren. Dies erweitert das Potenzial von frustrierten Lewis-Paaren weit über ihre Verwendung in der metallfreien H₂-Aktivierung und der metallfreien katalytischen Hydrierung hinaus. In Abschnitt 8 wird auf diese aktuelle, wichtige Entwicklung anhand ausgewählter Beispiele näher eingegangen.

8.1. Ringöffnung von THF

Wittig und Rückert beschrieben 1950 die Reaktion von Ph_3CNa mit THF(BPh_3).^[89] Man hätte erwartet, dass die Umsetzung des Lewis-Base-Addukts mit dem starken Nucleophil einfach zur Verdrängung des schwächeren Donors durch den stärkeren führen sollte. Die Autoren fanden allerdings, dass das Tritylanion die Ringöffnung des koordinierten THF-Moleküls zum Anion $[\text{Ph}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{OBPh}_3]^-$ bewirkt hatte (Schema 53). Seit dieser frühen Beobachtung ist



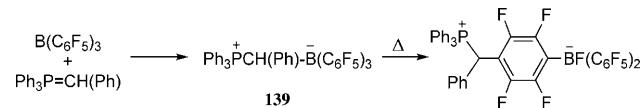
Schema 53. Beispiele für die Lewis-Säure-induzierte Ringöffnung von THF.

die Fähigkeit von Lewis-Säuren zur Induzierung der THF-Ringöffnung an vielen Systemen gezeigt worden. Zum Beispiel zeigten Breen und Stephan 1992, dass $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ mit PCy_3 zum zwitterionischen Dimer $[\{\text{Cl}_4\text{Zr}(\mu-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{PCy}_3)\}_2]$ reagiert (Schema 53).^[90] Verwandte Kombinationen von Lewis-Säuren und -Basen führen zu ähnlichen Resultaten. Dies wurde unter anderem mit Lewis-aciden d- und f-Metallen wie U,^[91] Sm,^[92] Ti,^[93] und Zr^[90,94] gezeigt, aber auch mit Lewis-Säuren von Hauptgruppenelementen, z.B. Carbonan,^[95] Alan,^[96] Te-Verbindungen^[97] und Boranen^[98] in Kombination mit Stickstoff- oder Phosphor-Lewis-Basen (Schema 53). Für die hier geführte Diskussion ist vermutlich das Zwitterion $\text{R}_2\text{PH}(\text{CH}_2)_4\text{OB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{R} = \text{tBu, C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), erhalten durch Umsetzung von $(\text{THF})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit sterisch gehinderten Phosphinen, von besonderer Bedeutung.

8.2. para-Substitutionen

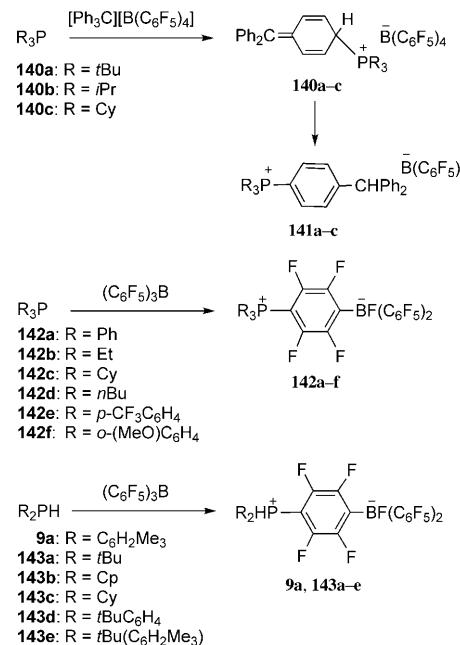
Bei der Umsetzung von sterisch gehinderten Aminen mit dem Tritylkation beobachtet man kein normales Lewis-Säure/Base-Verhalten. Stattdessen abstrahiert das Tritylkation ein Proton vom Amin aus der *alpha*-Position zum Stickstoffatom.^[99] Verwandt damit ist die Art und Weise der Reaktion des Tritylkations mit Pyridinen, wo anstelle der Adduktbildung möglicherweise ein Angriff des Pyridinmoleküls auf das Aren in *para*-Stellung zum Carbokation erfolgt.^[100] Allerdings wurde der entsprechende Bericht später angezweifelt.^[101] 1998 beschrieben Döring et al. die Reaktion der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, die isoelektronisch zum Tritylkation ist, mit dem Phosphor-Ylid Ph_3PCHPh .^[102] Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung des klassischen Lewis-Addukts $(\text{Ph}_3\text{PCHPh})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in diesem Fall reversibel ist. Bei erhöhter Temperatur findet über die Rückreaktion eine Umlagerung unter Angriff des Ylid-Nucleophils auf das *para*-Kohlenstoffatom eines

C_6F_5 -Rings statt. Nachfolgende Fluoridübertragung auf das Boratom führt dabei zum zwitterionischen Phosphoniumboratsystem $\text{Ph}_3\text{PCHPh}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BF}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (Schema 54).^[102]



Schema 54. Synthese und thermisch induzierte Umlagerung von 139.

Bei ähnlichen Reaktionen von Tritylboraten mit Lewis-Donoren konnte gezeigt werden,^[103] dass sperrige Phosphine mit *t*Bu-, *i*Pr- oder Cy-Substituenten nicht das Carbokation angreifen, sondern unter nucleophiler Substitution am *para*-Kohlenstoffatom des Arens zu den Salzen **140** oder **141** reagieren (Schema 55).^[103] In der Folge konnte gezeigt werden,



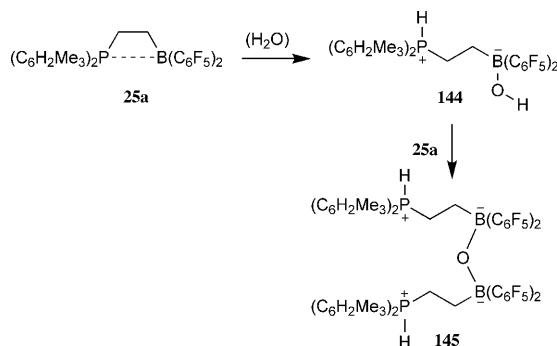
Schema 55. *para*-Substitution von Lewis-Säuren mit Phosphinen.

dass diese Reaktionsweise recht allgemeingültig ist. Die *para*-Substitution ist beim Erwärmen vieler klassischer Phosphinaddukte der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ begünstigt. Dabei werden die luft- und feuchtigkeitsstabilen Zwitterionen **142** bzw. **9a** und **143** erhalten (Schema 55).^[104] Analoge Verbindungen werden auch von weniger sperrigen Phosphinen aus den Reagentien in Toluol bei Siedetemperatur erhalten.^[105]

8.3. Addition an das Borzentrum

Das Boratom in **25a** ist stark Lewis-acide. Daher addiert sich daran eine Vielzahl typischer kleinerer Donorliganden, darunter auch das meist unerwünschte H_2O . Eine wohldefinierte Reaktion von **25a** mit H_2O findet statt, wenn nicht genügend auf Feuchtigkeitsausschluss geachtet wurde. Die Koordination an den $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Rest erhöht die Brønsted-

Acidität des H₂O-Moleküls signifikant.^[106] Eine schnelle nachfolgende Deprotonierung durch die benachbarte basische Mesityl₂P-Einheit liefert **144** (Schema 56, Abbildung 28). Die verbliebene [B]-OH-Einheit in **144** ist immer noch merklich sauer. Deshalb kann sie mit einem Überschuss an **25a** schließlich bis zum Produkt **145** weiterreagieren (Abbildung 29, B1-O: 1.578(3) Å, B1-O-B2: 131.3(2)^o).^[107]



Schema 56. Reaktion von **25a** mit Wasser.

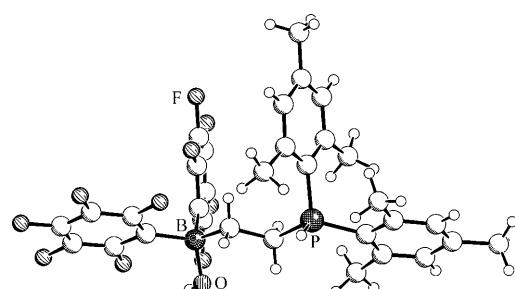


Abbildung 28. Molekülstruktur des Produktes **144** der H₂O-Addition an das frustrierte Lewis-Paar **25a**.

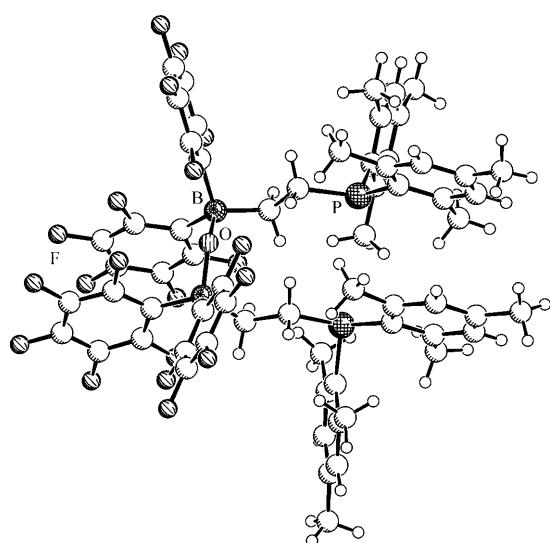
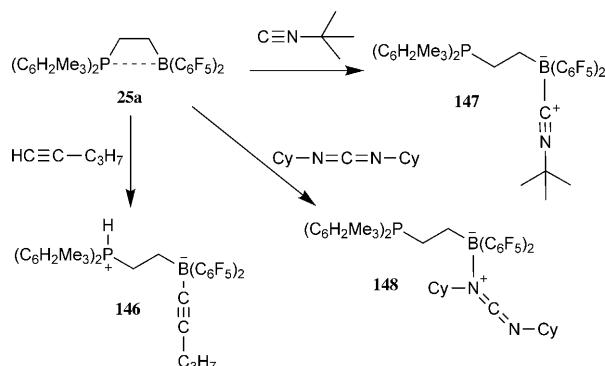


Abbildung 29. Molekülstruktur von **145**.

Das frustrierte Lewis-Paar **25a** kann terminale Alkine auf eine ähnliche Weise unter Transfer eines Protons addieren. So wird das Produkt **146** aus der Reaktion von **25a** mit 1-Pentin in guter Ausbeute erhalten (Schema 57, Abbildung 30; **146**: B-C3 1.589(4) Å, C3-C4 1.198(4) Å; **147**: B-C3 1.622(4) Å, C3-N1: 1.138(3) Å). *tert*-Butylisocyanid addiert glatt an das Boratom der difunktionellen Verbindung **25a** unter Bildung des Addukts **147**. Sogar Imine können ähnlich reagieren; z. B. bildet Dicyclohexylcarbodiimid mit **25a** das Lewis-Säure/Base-Addukt **148** (Schema 57, Abbildung 31).^[107]



Schema 57. Adduktbildung mit **25a**.

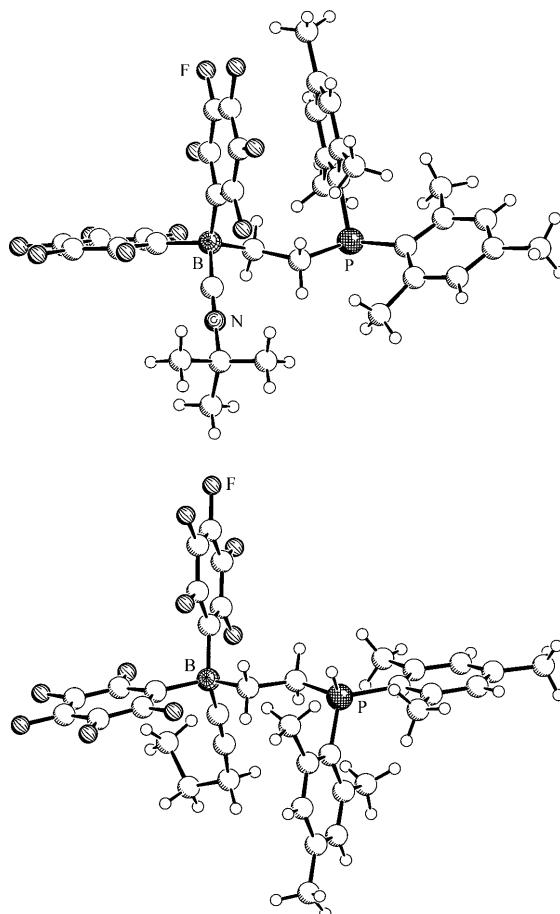


Abbildung 30. Molekülstrukturen von **147** (oben) und **146** (unten).

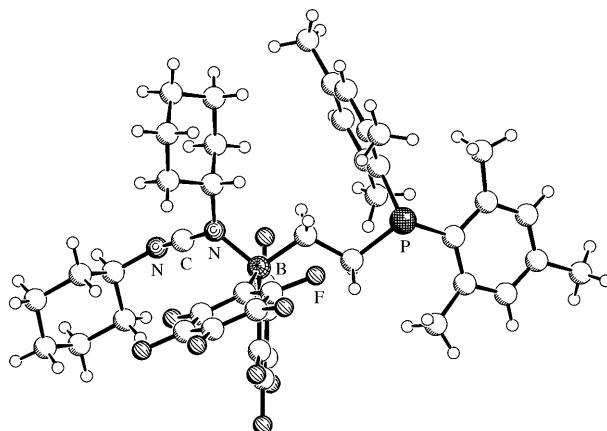


Abbildung 31. Molekülstruktur von 148.

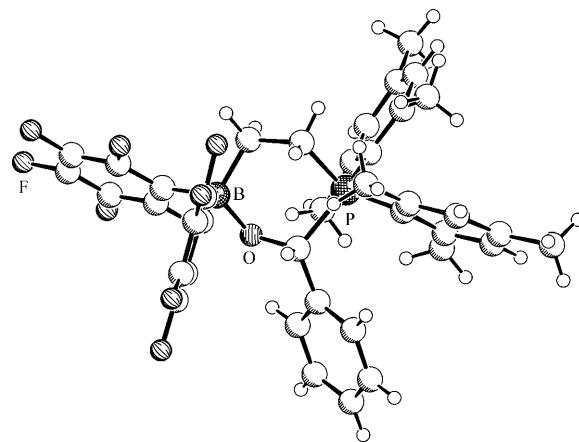
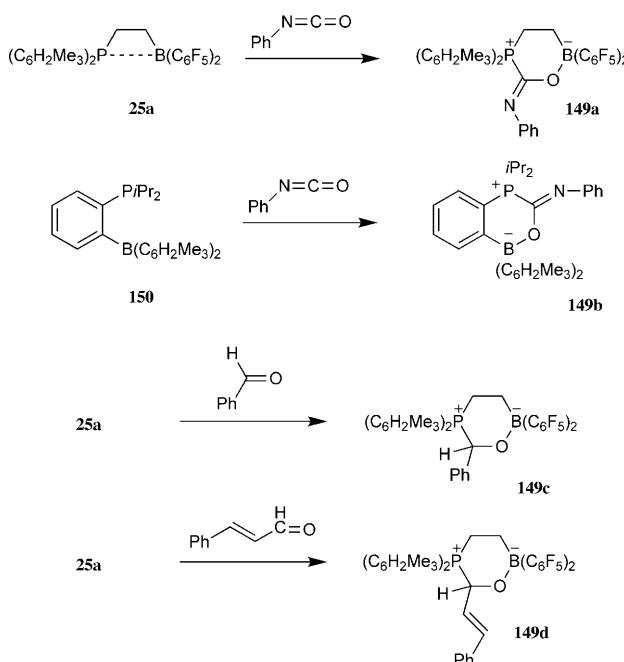


Abbildung 32. Molekülstruktur von 149c.

8.4. Reaktionen mit Carbonylverbindungen

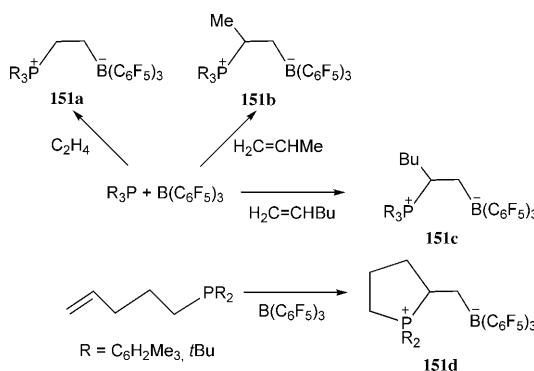
FLPs gehen 1,2-Additionen an Carbonylverbindungen ein. Die Addition an die reaktive C=O-Doppelbindung von Isocyanaten wird häufig beobachtet. Typische Beispiele sind die Bildung von **149a** aus **25a** und Phenylisocyanat^[107] und die verwandte reversible Bildung von **149b** aus dem ambiphilen intramolekularem Paar **150**.^[108] Benzaldehyd addiert sich rasch an **25a** zum sechsgliedrigen Heterocyclus **149c** mit einer typischen verzerrten Sesselkonformation im Festkörper (Schema 58, Abbildung 32). Im Fall der Reaktion von *trans*-Zimtaldehyd war es a priori nicht klar, ob sich das FLP **25a** bevorzugt an die elektronenarme C=C-Doppelbindung oder an die Carbonylgruppe addieren würde. Das Experiment entschied dies zugunsten der 1,2-Addition an die Carbonylgruppe (**149d**; Schema 58).^[107]



Schema 58. Reaktionen von frustrierten Lewis-Paaren mit Carbonylverbindungen.

8.5. Aktivierung von Alkenen, Dienen und Alkinen

Stephan et al. konnten zeigen, dass sich FLPs auch an Alkene addieren können. Zum Beispiel reagiert ein Gemisch aus *t*Bu₃P und B(C₆F₅)₃ mit Ethen in Lösung unter Bildung des zwitterionischen Produkts *t*Bu₃P(C₂H₄)B(C₆F₅)₃ (Schema 59).^[109] Auf ähnliche Weise erhält man die Produkte



Schema 59. Addition von P-B-Lewis-Paaren an Alkene.

*t*Bu₃P(CH(R)CH₂)B(C₆F₅)₃ (R = CH₃, C₄H₉) durch die Umsetzung mit Propen oder 1-Hexen. Das cyclische Phosphoniiumborat **151d** (R = *t*Bu, C₆H₂Me₃) wird durch Umsetzung von CH₂=CH(CH₂)₃PR₂ (R = *t*Bu, C₆H₂Me₃) mit B(C₆F₅)₃ erhalten (Schema 59).^[109] In all diesen Fällen addiert sich die Borankomponente des FLP an das weniger substituierte Kohlenstoffatom. Die Strukturen wurden röntgenographisch bestätigt (Abbildungen 33 und 34). Eine Aktivierung des Alkens durch die Lewis-Säure mit nachfolgendem Angriff des Phosphins am positivierten, höher substituierten Zentrum würde den konventionellen regiochemischen Verlauf der Addition erklären. Älteren IR-Untersuchungen zufolge bilden sich Ethen-BF₃- oder Propen-BF₃-Komplexe in einer Argonmatrix bei 93–125 K,^[110] was die Annahme untermauern könnte, dass die Reaktion durch eine Lewis-Säure-Aktivierung des Alkens eingeleitet wird. Rechnungen könnten diese Sicht durch das Auffinden einer schwachen π-Donor-

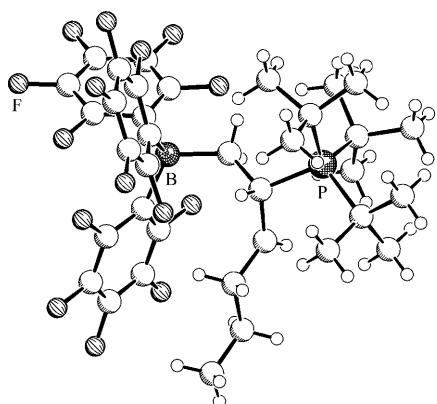


Abbildung 33. Molekülstruktur von 151c.

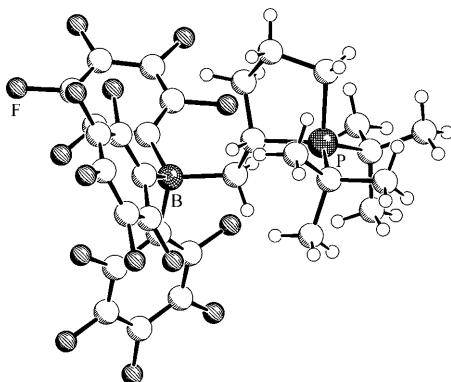


Abbildung 34. Molekülstruktur von 151d.

Wechselwirkung für Ethen-Alan- und Ethen-Boran-Addukte unterstützen.^[111]

Eine ähnliche Reaktionsweise haben Stephan et al. bei der Umsetzung von FLPs mit konjugierten Dienen gefunden. Hier wird wiederum eine Addition gefunden, allerdings ist in diesem Fall die 1,4-Addition begünstigt. Bei den Umsetzungen von $t\text{Bu}_3\text{P}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit Butadien, 2,3-Diphenylbutadien, 2,3-Dimethylbutadien oder 1,3-Cyclohexadien wurden die 1,4-Additionsprodukte **152** in 50–60% Ausbeute gebildet (Schema 60, Abbildung 35).^[112] Diese Reaktionsmischungen enthalten aber meist noch weitere Produkte, die Stereoisomere oder 1,2-Additionsprodukte sein könnten, deren Strukturen derzeit aber noch nicht gesichert sind. In einer theoretischen Arbeit beschrieben Pápai et al. die Reaktion von $t\text{Bu}_3\text{P}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit Ethen als eine antarafacial verlaufende, stark asynchrone, konzertierte 1,2-Addition (Schema 61).^[113]

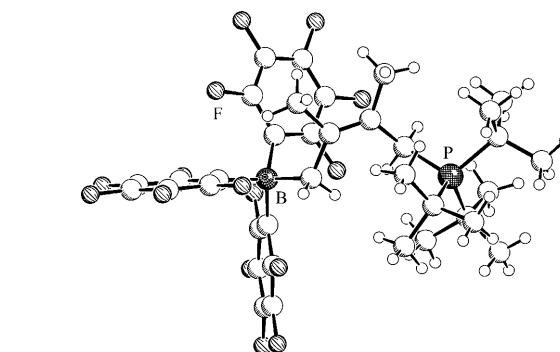
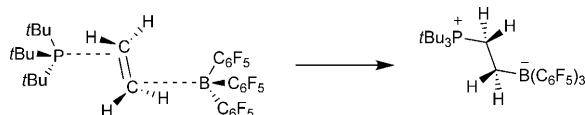


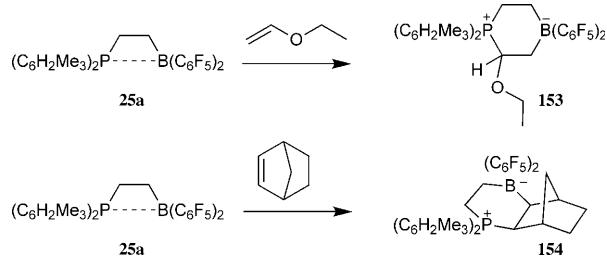
Abbildung 35. Molekülstruktur von 152a ($\text{R} = \text{CH}_3$).

fende, stark asynchrone, konzertierte 1,2-Addition (Schema 61).^[113]

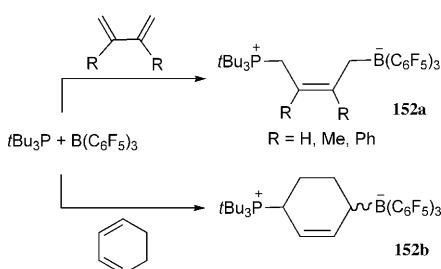
Das intramolekulare frustrierte Lewis-Paar **25a** reagiert rasch in einer regioselektiven 1,2-Addition mit dem elektronenreichen Ethylvinylether zu **153** (Schema 62, Abbil-



Schema 61. Konzertierte antarafaciale Reaktion von $t\text{Bu}_3\text{P}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit Ethen.



Schema 62. Additionsreaktionen des intramolekularen FLP **25a** mit Alkenen.



Schema 60. FLP-Reaktionen mit konjugierten Dienen.

dung 36).^[107] Erker et al. konnten zeigen, dass die Reaktion von **25a** mit Norbornen selektiv zum *exo*-2,3-Additionsprodukt **154** führt (Abbildung 37). Ein Vergleich mit den relativen Bildungsenergien aus einer DFT-Rechnung ergibt, dass **154** unter kinetischer Kontrolle gebildet wird. Dies bedeutet, dass die Produktbildung in diesem Fall entweder schrittweise mit einer sehr schnellen intramolekularen Abfangreaktion des Intermediats oder aber konzertiert erfolgt. Die detaillierte theoretische Analyse lässt auf einen konzertierten Mechanismus schließen. Die DFT-Analyse lokalisierte eine Übergangszustandsstruktur, bei der die B-C-Bindung erheblich weiter fortgeschritten ist als die Bildung der neuen P-C-Bindung (Abbildung 38). Dies lässt auf eine asynchrone konzertierte *cis*-Addition schließen. Man könnte diesen Reaktionstyp als „zwei-Zentren-cheletrope Reakti-

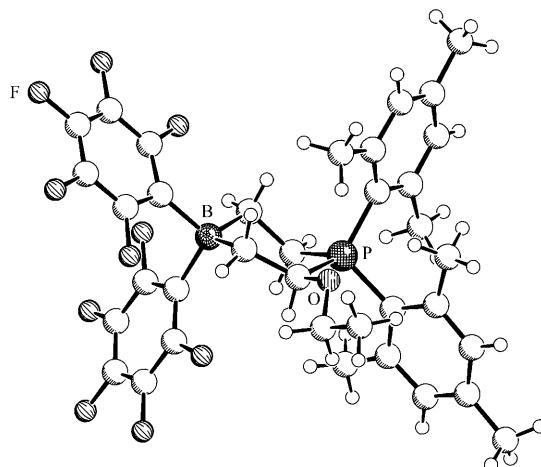


Abbildung 36. Sesselkomformation der heterocyclischen Additionsverbindung 153.

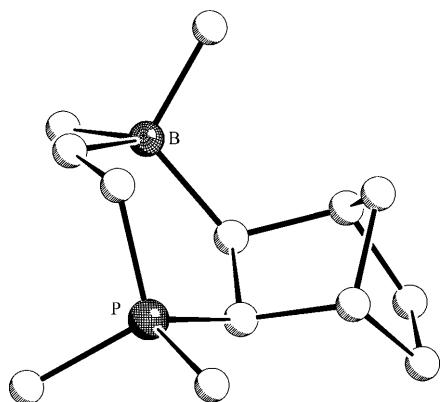


Abbildung 37. Molekülstruktur des Produkts 154 der *exo*-2,3-Addition des frustrierten Lewis-Paars 25a an Norbornen (nur die Gerüstatome aus dem Reagens 25a sind abgebildet).

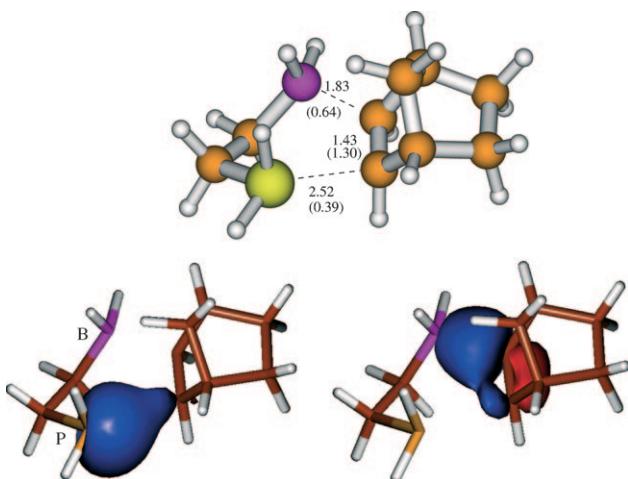


Abbildung 38. DFT-Struktur des Übergangszustands der konzertierten Addition eines Modells von 25a (ohne Substituenten) an Norbornen (oben; orange C, weiß H, gelb P, violett B; Abstände in Å; Bindungsordnung in Klammern) und zugehörige lokalisierte Molekülorbitale (LMO) an P (unten links) und B (unten rechts).

on“ klassifizieren.^[107,114] Norbornadien geht analog eine zweifache *exo*-Addition mit dem frustrierten Lewis-Paar 25a ein.^[107]

FLPs können auch an Alkine addieren.^[115] Die Kombination von $B(C_6F_5)_3$ oder $(PhMe)Al(C_6F_5)_3$ mit $(o-C_6H_4Me)_3P$ ergibt FLPs, die mit $PhC\equiv CH$ zu den zwitterionischen Spezies **157** bzw. **158** reagieren (Schema 63, Abbildung 39). Im Unterschied dazu führt die Reaktion von $B(C_6F_5)_3$ oder $(PhMe)Al(C_6F_5)_3$ ^[116] und tBu_3P mit $PhC\equiv CH$ nahezu quantitativ zu den Salzen **155** bzw. **156** (Abbildung 40).

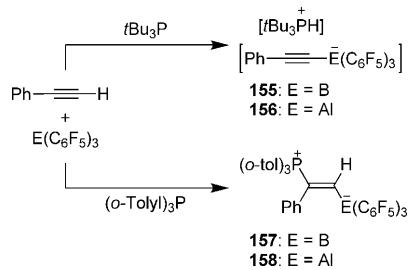


Abbildung 39. Molekülstruktur von 158.

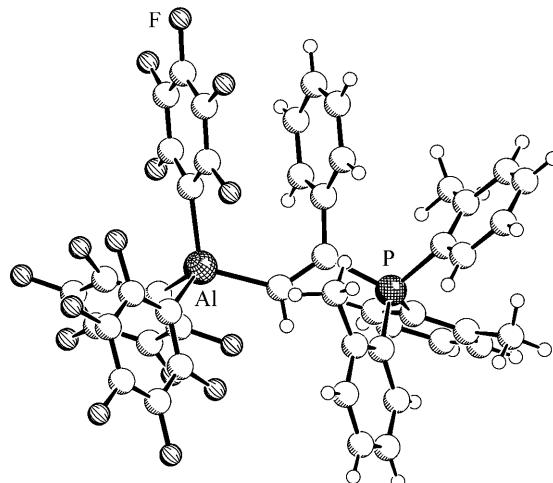


Abbildung 39. Molekülstruktur von 158.

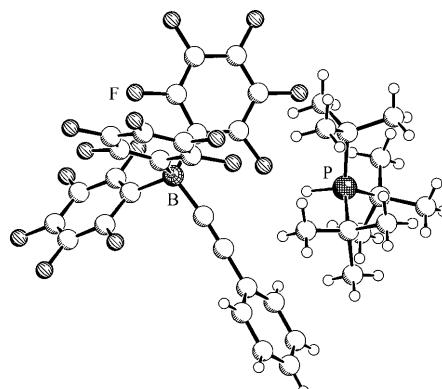
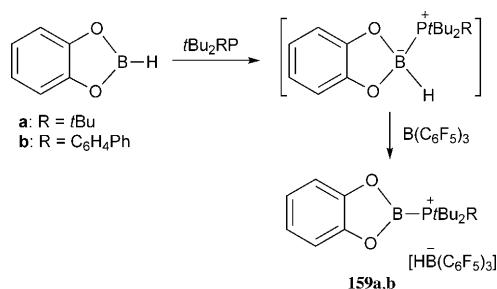


Abbildung 40. Struktur des Salzes 155.

Das isolierbare klassische Lewis-Säure/Base-Addukt $\text{Ph}_3\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bildet mit $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ das Additionsprodukt $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.^[115] Dieses Resultat ist überraschend, denn eine Dissoziation des Addukts $\text{Ph}_3\text{PB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ kann zumindest NMR-spektroskopisch nicht festgestellt werden. Ein solcher unerwarteter Zugang zur FLP-Chemie ausgehend von klassischen Lewis-Säure/Base-Addukten lässt darauf schließen, dass sich auch für andere als unreaktiv erachtete Verbindungen dieses Typs schließlich doch neue Reaktionsweisen finden lassen könnten.

8.6. Aktivierung von B-H-Bindungen

FLPs können auch die Aktivierung der B-H-Bindung des Catecholborans bewirken. So liefert die Umsetzung einer Mischung von $t\text{Bu}_2\text{RP}$ ($\text{R}=t\text{Bu}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}$) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit Catecholboran die Produkte **159** (Schema 64, Abbildung 41).^[117] Vermutlich verlaufen diese Reaktionen über die



Schema 64. FLP-Reaktion des Catecholborans.

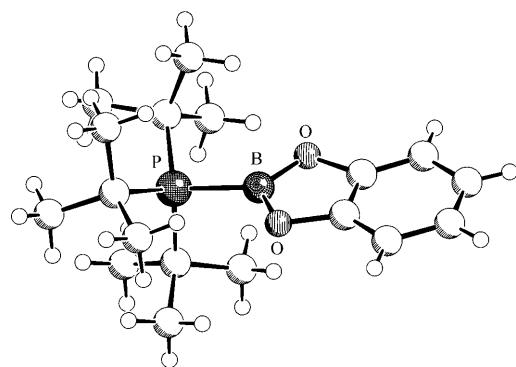


Abbildung 41. Struktur des Salzes **159a** (nur das Kation ist abgebildet).

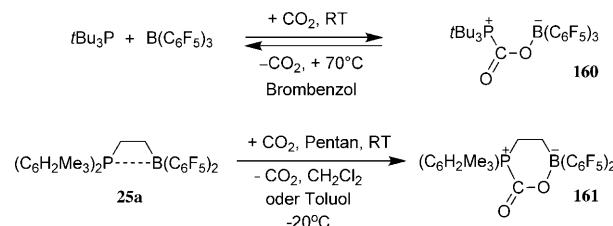
einleitende Koordination des Phosphins an das Catecholboran unter Aktivierung der B-H-Bindung zur Hydridabspaltung durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Das resultierende Kation wurde durch eine DFT-Rechnung charakterisiert. Dieser zufolge ist die positive Ladung weitgehend am Phosphoratom lokalisiert, und das System ist eher als ein Borylphosphoniumkation denn als ein Phosphin-stabilisiertes Boreniumion zu beschreiben. Dies ist ein seltener Fall eines dreifach koordinierten kationischen Borzentrums mit O-Donorsubstituenten.^[118]

8.7. Aktivierung von CO_2

Nicht zuletzt wegen der Rolle von CO_2 als Treibhausgas findet die Entwicklung von Methoden sowohl zu seiner Bindung als auch zu seiner Verwendung als alternative chemische C_1 -Quelle derzeit immer mehr Interesse.^[119] Die chemische Umwandlung von CO_2 macht sich oft die besonderen Eigenschaften von Metallkomplexen zunutze.^[120] Ein typisches Beispiel dafür ist die Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäurerederivaten durch Rutheniumkatalysatoren.^[121] Es gibt eine Reihe von Reaktionen von Hauptgruppenelementverbindungen mit CO_2 , z.B. die Abfangreaktion mit Aminen^[122] oder Metallamiden^[123] oder die Umwandlung von CO_2 in Bicarbonat, induziert durch organische Basen in Gegenwart von Hydroxid.^[124] Einige Chelatligandkomplexe des Zinks katalysieren die Addition von CO_2 an Epoxide.^[125] Kürzlich wurde gezeigt, dass N-heterocyclische Carbene an CO_2 addieren und so seine organokatalytische Addition an organische Substrate^[126] oder seine Reduktion zu Methanol induzieren können.^[127]

Zusammen fanden Stephan et al. und Erker et al., dass CO_2 glatt mit bestimmten frustrierten Lewis-Paaren reagiert.^[22] So addieren sich z.B. die Komponenten des Paars $t\text{Bu}_3\text{P}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bei Raumtemperatur in Brombenzol an CO_2 unter P-C- und O-B-Bindungsbildung zum Produkt **160** (Schema 65, Abbildung 42).^[128] Bei Erwärmen auf +70°C lässt sich das CO_2 wieder freisetzen: Die CO_2 -Addition ist reversibel.

25a reagiert mit CO_2 unter ähnlichen Reaktionsbedingungen.^[22] Kontakt einer Lösung von **25a** in Pentan mit CO_2 (2 bar) liefert einen Niederschlag des Addukts **161**. In diesem Fall ist die Carboxylierung des frustrierten Lewis-Paars schon bei tiefer Temperatur reversibel. **161** verliert in Lösung schon



Schema 65. Reaktionen von frustrierten P-B-Lewis-Paaren mit CO_2 .

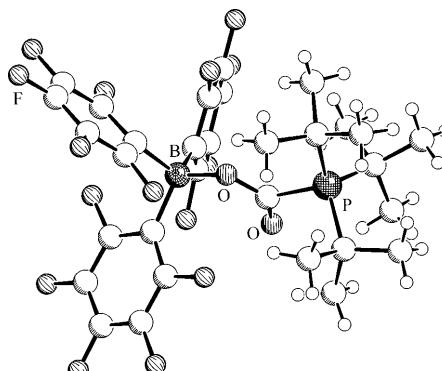


Abbildung 42. Molekülstruktur des CO_2 -Addukts **160**.

bei Temperaturen oberhalb -20°C rasch CO_2 unter Rückbildung von **25a**. Unterhalb dieser Temperatur ist **161** ohne die Gefahr einer Zersetzung problemlos zu handhaben. Ein-Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse von **161** wurden bei -35°C erhalten (Abbildung 43). Man kann **160** und **161** als Phosphoniumanaloga von Carbaminsäurederivaten ansehen.^[129–131]

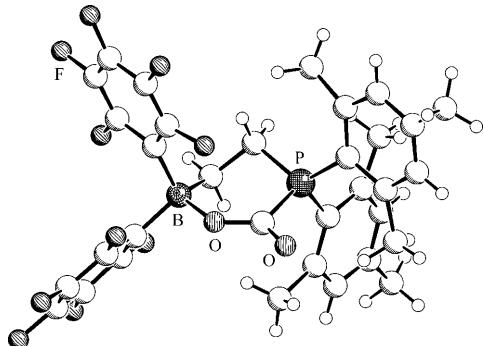


Abbildung 43. Molekülstruktur des CO_2 -Addukts **161**.

Grimme et al. analysierten diese Reaktionen von CO_2 mithilfe von DFT-Rechnungen.^[22] Die detaillierte theoretische Analyse zeigte, dass die Addition von CO_2 an **25a** unter Bildung von **161** nahezu thermoneutral ist, während die analoge Addition des offenen $t\text{Bu}_3\text{P}/(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Paars stark exotherm verläuft. Die Analyse des **25a**/ CO_2 -Systems ergab, dass zunächst ein schwach gebundener Van-der-Waals-Komplex von CO_2 mit dem offenen Isomer **26a** durchlaufen wird, gefolgt von einer konzertierten Addition zum Produkt **161** (berechnete Aktivierungsenergie ausgehend vom Van-der-Waals-Komplex: $7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Anders als bei der entsprechenden Additionsreaktion von **25a** an z.B. Norbornen, die einen sehr unsymmetrischen Übergangszustand aufweist (siehe Abschnitt 8.3), ist die Bildung sowohl der P-C- als auch der O-B-Bindung im cyclischen Übergangszustand der Reaktion von **25a** mit CO_2 fast gleich weit fortgeschritten (Abbildung 44).

9. Schlussfolgerungen

Das hier entwickelte Konzept der frustrierten Lewis-Paare (FLPs) hat seine Wurzeln in frühen Beobachtungen von Brown, Wittig und Tochtermann. Infolge der intensiven Forschungen in den letzten Jahren haben sich FLPs von einer chemischen Kuriosität zu wichtigen Hilfsmitteln für die Aktivierung kleiner Moleküle entwickelt.

Die bemerkenswerte Fähigkeit dieser Systeme zur (oft reversiblen) Aktivierung von Wasserstoff kann ein neuer Ansatz für die Entwicklung und Anwendung von katalytischen Hydrierungen und möglicherweise von Wasserstoffspeichermethoden sein. Zwar muss sich das Potenzial von FLP-Katalysatoren für die kommerzielle Anwendung erst noch erweisen; allerdings kann die Entwicklung von z.B.

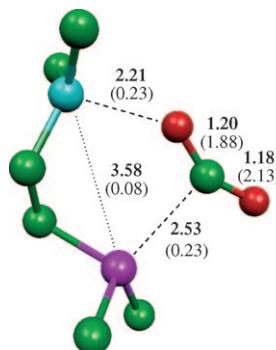


Abbildung 44. DFT-Berechnung des Übergangszustands der Addition von **25a** an Kohlendioxid (Substituenten nicht vollständig gezeigt; Abstände in Å; kovalente Bindungsordnungen in Klammern).

metallfreien Hydrierungskatalysatoren unter Kostenaspekten und wegen der Umweltverträglichkeit solcher Hauptgruppenelementkatalysatoren sehr interessant sein.

Die Aktivierung von H_2 ist von großem allgemeinem Interesse. Der Nachweis, dass frustrierte Lewis-Paare ebenfalls rasch Reaktionen mit Alkenen, Dienen, Alkinen, Boranen und sogar mit CO_2 eingehen, lässt auf ein in Teilen paralleles Verhalten von FLPs und Übergangsmetallverbindungen schließen. Aus der metallorganischen Chemie ist bekannt, dass die Bindung/Koordination kleiner Moleküle oft der erste Schritt zur Aktivierung und zur induzierten oder katalysierten Umwandlung ist. Diese Analogie macht es wahrscheinlich, dass sich aus diesen ersten bekannten Eigenschaften des noch jungen Gebietes der FLP-Chemie rasch neue (auch katalytische) Reaktionsmuster für die Aktivierung kleiner Moleküle entwickeln werden.

Schließlich lernt man aus den chemischen Eigenschaften der frustrierten Lewis-Paare etwas über die große Bedeutung von schwachen molekularen Wechselwirkungen – nicht selbst chemisch produktiv, ja oft nicht einmal spektroskopisch leicht nachweisbar, aber entscheidend für die Entwicklung neuer Reaktionen. Die attraktiven Kräfte, die Lewis-Paare in Begegnungskomplexen zusammenbringen, bewirken nicht direkt selbst eine chemische Reaktion im herkömmlichen Sinne – diese neuen „Spezies“ eröffnen aber ungewöhnliche neue Reaktionswege mit den zugegebenen Substraten. Das grundlegende Verständnis solcher Systeme wird von entscheidender Bedeutung für die Auslotung der Möglichkeiten dieses neuen Forschungsgebiete sein.

D.W.S. dankt dem NSERC für die Unterstützung über viele Jahre und für die Verleihung des Canada Research Chair. G.E. bedankt sich herzlich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander von Humboldt-Stiftung für die großzügige Förderung seiner Forschungsarbeiten über viele Jahre. D.W.S. und G.E. danken ihren Mitarbeitern für ihre vielen wichtigen Beiträge zu den eigenen Arbeiten, die in diesem Aufsatz beschrieben sind. Die gemeinsame Arbeit auf diesem faszinierenden Forschungsgebiet in der stimulierenden Atmosphäre unserer Arbeitskreise in Kanada und Deutschland hat allen Beteiligten viel Spaß gemacht. Unser besonderer Dank für die Hilfe bei

diesem Aufsatz gilt Dr. Huadong Wang, Dr. Gerald Kehr und Dr. Roland Fröhlich.

Eingegangen am 7. Juli 2009

- [1] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue Company, New York, **1923**.
- [2] J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, *42*, 718–728.
- [3] T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, *42*, 43–47.
- [4] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325–329.
- [5] H. C. Brown, B. Kanner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 986–992.
- [6] a) Siehe auch: R. Roesler, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 218–222; b) G. Wittig, E. Benz, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1999–2013.
- [7] W. Tochtermann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 355–375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 351–371.
- [8] a) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881; b) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [9] a) 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; b) Z. Yuan, N. J. Taylor, Y. Sun, T. B. Marder, I. D. Williams, L.-T. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 27–37.
- [10] a) T. J. Clark, J. M. Rodezno, S. B. Clendenning, S. Aouba, P. M. Brodersen, A. J. Lough, H. E. Ruda, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4526–4534; b) C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9776–9785.
- [11] a) D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129–3136; b) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539; siehe auch: c) T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701–10710.
- [12] a) A. Fischbach, P. R. Bazinet, R. Waterman, T. D. Tilley, *Organometallics* **2008**, *27*, 1135–1139; b) siehe auch: J. Vergnaud, M. Grellier, G. Bouhadir, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, D. Bourissou, *Organometallics* **2008**, *27*, 1140–1146.
- [13] a) F.-G. Fontaine, J. Boudreau, M.-H. Thibault, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5439–5454; b) I. Kuzu, I. Krummenacher, J. Meyer, F. Armbruster, F. Breher, *Dalton Trans.* **2008**, 5836–5865.
- [14] a) D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492–5503; b) R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, Y. Sun, M. Parvez, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, *17*, 2459–2469; c) D. J. Parks, W. E. Piers, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 15469–15488; d) W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345–354; e) R. E. v. 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; f) D. J. Parks, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 809–811.
- [15] P. Spies, G. Kehr, K. Bergander, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2009**, 1534–1541.
- [16] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [17] a) U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2003**, 987–991; b) T. J. Malefetse, G. J. Swiegers, N. J. Coville, M. A. Fernandes, *Organometallics* **2002**, *21*, 2898–2904; c) N. Oohara, T. Imamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1359–1365; d) R. B. Coapes, F. E. S. Souza, M. A. Fox, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, D. S. Yufit, M. A. Leech, J. A. K. Howard, A. J. Scott, W. Clegg, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1201–1209; e) M. S. Lube, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5007–5014.
- [18] a) P. Spies, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 333–343; b) M. J. Bayer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2069–2072.
- [19] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.
- [20] a) C. Puke, G. Erker, B. Wibbeling, R. Fröhlich, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1831–1841; b) C. Puke, G. Erker, N. C. Aust, E.-U. Würthwein, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4863–4864; c) S. Wilker, C. Laurent, C. Sarter, C. Puke, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7293–7294.
- [21] a) S. Grimme, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478–3483; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430–3434; b) Y. El-azizi, A. Schmitzer, S. K. Collins, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 982–987; *Angew. Chem. Int. Ed. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 968–973; c) S. L. Cockcroft, C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8594–8595; d) J. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593–598.
- [22] C. M. Mömmling, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770–6773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646.
- [23] a) H. Günther, *NMR Spectroscopy*, Wiley, New York, **1994**; b) M. L. H. Green, L. L. Wong, *Organometallics* **1992**, *11*, 2660–2668.
- [24] a) G. Borkent, W. Drent, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1970**, *89*, 1057–1067; b) W. Drent, A. Hogervorst, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, *87*, 41–44; c) A. S. Balueva, G. Nikonorov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1993**, *42*, 341–343; *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1993**, 378–380; d) S. G. Vul'fson, N. N. Sarvarova, A. S. Balueva, O. A. Erastov, B. A. Arbuzov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1988**, *37*, 1278; *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1988**, 1445; e) P. Binger, R. Köster, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 205–210.
- [25] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7654–7657; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543–7546.
- [26] R. D. Jackson, S. James, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, C3–C4.
- [27] a) J. L. W. Pohlmann, F. E. Brinkmann, *Z. Naturforsch. B* **1965**, *20*, 5–11; b) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- [28] H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966–5968.
- [29] A. Karaçar, V. Klaukien, M. Freytag, H. Thönnessen, J. Omealczuk, P. G. Jones, R. Bartish, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2589–2603.
- [30] R. Custelcean, J. E. Jackson, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1963–1980.
- [31] A. Ramos, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 1118–1120.
- [32] K. Axenov, G. Erker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52–53.
- [34] S. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12632–12633.
- [35] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [36] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543–7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437.
- [37] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538–7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428–7432.
- [38] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703.
- [39] a) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskela, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090–6092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001–6003; siehe auch: b) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Atsumi, C. Wang, M. Leskelä, P. Pyykkö, T. Repo, B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2654–2660.

- [40] V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskela, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117–14119.
- [41] K. V. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3454–3455.
- [42] a) F. Focante, P. Mercandelli, A. Sironi, L. Resconi, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 170–188; b) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *52*, 1–76.
- [43] S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476–3477.
- [44] E. Otten, D. W. Stephan, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [45] a) B. S. Jursic, *J. Mol. Struct.* **1999**, *492*, 97–103; b) J. D. Watts, R. J. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 825–826; c) P. R. Schreiner, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7625–7632; d) T. J. J. Tague, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4970–4976.
- [46] a) A. Moroz, R. L. Sweany, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5236–5242; b) A. Moroz, R. L. Sweany, S. L. Whittenburg, *J. Phys. Chem. J. Phys. Chem. A* **1990**, *94*, 1352–1357.
- [47] a) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029–2036; b) 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.
- [48] a) T. Privalov, *Dalton Trans.* **2009**, 1321–1327; b) T. Privalov, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1825–1829; c) Y. Guo, S. Li, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6212–6219; d) A. Krapp, G. Freking, E. Uggerud, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4028–4038; e) G. Zhong, B. Chan, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 924–933; f) S. Senger, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2613–2620; g) J. H. Teles, S. Brode, A. Berkessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1345–1346.
- [49] a) S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem.* **2009**, DOI: 10.1002/ange.200905484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, DOI: 10.1002/anie.200905484; b) S. J. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [50] a) R. Roesler, B. J. N. Har, W. E. Piers, *Organometallics* **2002**, *21*, 4300–4302; b) D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441.
- [51] J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3921–3923.
- [52] D. J. Parks, W. E. Piers, M. Parvez, R. Atencio, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, *17*, 1369–1377.
- [53] a) P. Bach, A. Albright, K. K. Laali, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1961–1966; b) F.-M. Gautier, S. Jones, S. J. Martin, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 229–231; c) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883–1890; d) S. Chandrasekhar, G. Chandrashekhar, B. N. Babu, K. Vijeender, K. V. Reddy, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5497–5499; e) S. Dagorne, I. Janowska, R. Welter, J. Zazkiewski, G. Jaouen, *Organometallics* **2004**, *23*, 4706–4710; f) D. J. Morrison, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 615–623; g) T. Schwiers, M. Rubin, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1999–2001; h) D. J. Morrison, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2857–2860; i) J. M. Blackwell, D. J. Morrison, W. E. Piers, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8247–8254; j) N. Asao, T. Ohishi, K. Sato, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8195–8203; k) S. Chandrasekhar, C. R. Reddy, B. N. Babu, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9080–9082; l) J.-M. Denis, H. Forintos, H. Szelke, G. Keglevich, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5569–5571; m) V. Gevorgyan, M. Rubin, J.-X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1672–1675; n) K. Imamura, E. Yoshikawa, V. Gevorgyan, T. Sudo, N. Asao, Y. Yamamoto, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1624–1631; o) J. A. Marshall, K. Gill, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 294–299; p) M. Rubin, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2705–2707; q) V. Gevorgyan, M. Rubin, S. Benson, J.-X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6179–6186; r) J. M. Blackwell, W. E. Piers, M. Parvez, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 695–698; s) J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887–4892; t) T. Ooi, D. Uruguichi, N. Kagoshima, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5327–5328; u) K. Ishihara, H. Kurihara, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5664–5665.
- [54] a) S. Rendler, M. Oestreich, C. P. Butts, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 502–503; b) M. Oestreich, *Synlett* **2007**, 1629–1643; c) M. Oestreich, S. Rendler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1688–1691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1661–1664.
- [55] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6086–6089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000.
- [56] a) C. P. Casey, G. A. Bikzhanova, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2286–2293; b) R. Noyori, M. Kitamura, T. Ohkuma, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5356–5362; c) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102.
- [57] 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.
- [58] a) S. Schwendemann, T. A. Tumay, K. V. Axenov, I. Peuser, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2009**, *28*, eingereicht; b) S. Schwendemann, G. Erker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [59] H. Wang, G. Erker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [60] D. Chen, J. Klanckermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131.
- [61] a) J. Paradies, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3150–3153; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3079–3082; b) J. Paradies, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15333–15337; c) W.-L. Nie, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 313–317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 310–313; d) S. Knüppel, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 218–222; e) S.-D. Bai, X.-H. Wei, J.-P. Guo, D.-S. Liu, Z.-Y. Zhou, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2051–2054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1926–1928.
- [62] P. Liptau, L. Tebben, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, F. Hollmann, B. Rieger, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1909–1918.
- [63] S. Schwendemann, Diplomarbeit, Universität Münster, **2008**.
- [64] A. Tumay, K. V. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [65] a) P. Liptau, M. Neumann, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, *Organometallics* **2004**, *23*, 21–25; b) K. C. Sok, G. Tainturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 173–189; c) K. C. Sok, G. Tainturier, B. Gautheron, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *25*, 2207–2208; d) G. Tainturier, K. C. Sok, B. Gautheron, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1973**, *246*, 1269–1270; e) G. Gokel, D. Marquarding, I. Ugi, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3052–3058; f) D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389–5393.
- [66] a) C. W. Hamilton, R. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293; b) Y. Jiang, H. Berke, *Chem. Commun.* **2007**, 3571–3573; c) D. A. Dixon, M. Gutowski, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5129–5135; d) J.-M. Denis, H. Forintos, H. Szelke, L. Toupet, T.-N. Pham, P.-J. Madec, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.* **2003**, 54–55; e) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424–9434; f) H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. L. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669–6671.
- [67] a) B. Wrackmeyer, B. Schwarez, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 557–560; b) S. Wang, R. A. Geanangel, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *148*, 185–190; c) B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3480–3485; d) L. J. Turbini, R. F. Porter, *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 456–463; e) K. Hensen, K. P. Messer, *Theor. Chim. Acta* **1967**, *9*, 17–25.
- [68] a) C. Walling, L. Bollyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3750–3752; b) C. Walling, L. Bollyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2968–2969.

- [69] J. Spielmann, F. Buch, S. Harder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9576–9580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9434–9438.
- [70] A. Berkessel, T. J. S. Schubert, T. N. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8693–8698.
- [71] a) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40–75; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40–73; b) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931–7944; c) T. Ohkuma, M. Koizumi, H. Ikehira, T. Yokozawa, R. Noyori, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 659–662; d) T. Ohkuma, R. Noyori, *Hydrogenation of Carbonyl Groups*, Springer, Berlin, **1999**.
- [72] a) T. Kimura, T. Takahashi, M. Nishiura, K. Yamamura, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3137–3139; b) J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4312–4316; c) M. Siskin, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3640–3641.
- [73] a) M. Yalpani, R. Köster, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 719–724; b) M. Yalpani, T. Lunow, R. Köster, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 687–693.
- [74] M. W. Haenel, J. Narangeral, U.-B. Richter, A. Rufińska, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1077–1082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1061–1066.
- [75] a) K. Akagawa, H. Akabane, S. Sakamoto, K. Kudo, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 461–466; b) T. Marcelli, P. Hammar, F. Himo, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8562–8571; c) L. Simón, J. M. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8741–8747; d) M. Rueping, A. Antonchick, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4646–4649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4562–4565; e) M. Rueping, A. P. Antonchick, T. Theissmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3765–3768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3683–3686; f) M. Rueping, A. P. Antonchick, T. Theissmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6903–6907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6751–6755.
- [76] S. J. Connan, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3407–3417.
- [77] a) H. F. Bettinger, M. Filthaus, P. Neuhaus, *Chem. Commun.* **2009**, 2186–2188; b) H. F. Bettinger, M. Filthaus, H. Bornemann, I. M. Oppel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4822–4825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4744–4747; c) W. Sander, R. Hübert, E. Kraka, J. Gräfenstein, D. Cremer, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4567–4579; d) C. Kötting, W. Sander, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8891–8897; e) W. Sander, C. Koetting, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 24–28.
- [78] a) Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12268–12269; b) G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232–12233.
- [79] a) S. G. Thangavelu, K. E. Hocker, S. R. Cooke, C. N. Muhoro, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 562–566; b) T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681–4727; c) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574–4585; d) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051–3056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927–2931; e) Z. Yuan, J. J. Collings, N. J. Taylor, T. B. Marder, C. Jardin, J.-F. Halet, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 5–12; f) Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 305–316.
- [80] a) J. Grobe, K. Lütke-Brochtrup, B. Krebs, M. Läge, H.-H. Niemeyer, E.-U. Würthwein, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 882–895; b) P. Binger, R. Köster, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 205–210.
- [81] a) S. Bontemps, M. Sircoglou, G. Bouhadir, H. Puschmann, J. A. K. Howard, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 731–740; b) M. Sircoglou, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, D. Bourissou, *Organometallics* **2008**, *27*, 1675–1678; c) S. Bontemps, G. Bouhadir, P. W. Dyer, K. Miqueu, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5149–5151; d) S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056–12057.
- [82] a) A. Adolf, U. Vogel, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3482–3492; b) K. A. Ostoja Starzewski, B. S. Xin, N. Steinhauser, J. Schweer, J. Benet-Buchholz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1831–1835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1799–1803; c) S. Sasaki, F. Murakami, M. Murakami, M. Watanabe, K. Kato, K. Suoh, M. Yoshifuji, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2664–2672.
- [83] a) G. Erker, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1056–1070; b) G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 36–46; c) G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1402–1412.
- [84] a) K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Org. Synth.* **1967**, *47*, 52–54; b) K. Hafner, G. Schultz, K. Wagner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *678*, 39–53.
- [85] a) G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2008**, *27*, 3–14; b) K. Kunz, G. Erker, R. Fröhlich, *Organometallics* **2001**, *20*, 392–400.
- [86] L. Tebben, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Synthesis* **2004**, 1971–1976.
- [87] D. P. Huber, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, G. Erker, S. Tanino, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Organometallics* **2008**, *27*, 5279–5284.
- [88] D. P. Huber, J. B. Sortais, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [89] G. Wittig, A. Rückert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *566*, 101–113.
- [90] T. L. Breen, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4019–4022.
- [91] a) L. R. Avens, D. M. Barnhart, C. J. Burns, S. D. McKee, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 537–539; b) M. P. C. Campello, A. Domingos, I. Santos, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 37–46.
- [92] W. J. Evans, J. T. Leman, J. W. Ziller, S. I. Khan, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4283–4291.
- [93] A. Mommertz, R. Leo, W. Massa, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1647–1652.
- [94] a) M. Polamo, I. Mutikainen, M. Leskela, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 1036–1037; b) Z. Y. Guo, P. K. Bradley, R. F. Jordan, *Organometallics* **1992**, *11*, 2690–2693.
- [95] M. Gómez-Saso, D. F. Mullica, E. Sappenfield, F. G. A. Stone, *Polyhedron* **1996**, *15*, 793–801.
- [96] J. P. Campbell, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4094–4098.
- [97] a) T. Chivers, G. Schatte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3314–3317; b) S. M. Kunnari, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, M. Ahlgren, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3417–3418.
- [98] G. C. Welch, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 478–480.
- [99] R. Damico, C. D. Broadus, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1607–1612.
- [100] H. Lankamp, W. T. Nauta, C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 249–254.
- [101] Y. Okamoto, Y. Shimakawa, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3752–3756.
- [102] S. Döring, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, K. Bergander, *Organometallics* **1998**, *17*, 2183–2187.
- [103] L. Cabrera, G. C. Welch, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3066–3071.
- [104] G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–3414.
- [105] G. C. Welch, R. Prieto, M. A. Dureen, A. J. Lough, S. Labeodenan, T. Höltrichter-Rössmann, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 1559–1570.
- [106] a) J. Yoshimoto, C. A. Sandoval, S. Saito, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1294–1295; b) C. Bergquist, B. M. Bridgewater, C. J. Harlan, J. R. Norton, R. A. Friesner, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10581–10590; c) A. A. Danopoulos, J. R. Galsworthy, M. L. H. Green, S. Cafferkey, L. H. Doerr, M. Hursthorne, *Chem. Commun.* **1998**, 2529–2530.
- [107] a) C. M. Mömming, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimm, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280–12289; b) A. S. Balueva, E. R. Mustakimov, G. N. Nikonorov, Yu. T. Struchkov, A. P. Pisarevsky, R. R. Musin, *Russ. Chem. Bull.*

- 1996**, **45**, 174–179; *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1996**, 183–187; c) A. S. Balueva, E. R. Mustakimov, G. N. Nivkonov, A. P. Pisarvskii, Yu. T. Struchkov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1996**, **45**, 1965–1969; *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1996**, 2070–2074; d) I. A. Litvinov, V. A. Naumov, *J. Struct. Chem.* **1993**, **34**, 487–490; *Zh. Strukt. Khim.* **1993**, **34**, 165–168; e) B. A. Arbuzov, G. N. Nikonov, A. S. Balueva, R. M. Kamalov, G. S. Stepanov, M. A. Pudovik, I. A. Litvinov, A. T. H. Lenstra, H. J. Geise, *Russ. Chem. Bull.* **1992**, **41**, 1266–1271; *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1992**, 1638–1644; f) B. A. Arbuzov, G. N. Nikonov, A. S. Balueva, R. M. Kamalov, M. A. Pudovik, R. R. Shagidullin, A. Kh. Plyamovaty, R. Sh. Khadiullin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1991**, **40**, 2099–2102; *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1991**, 2393–2397; g) A. S. Balueva, G. N. Nikonov, S. G. Vul'fson, N. N. Sarvarova, B. A. Arbuzov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1990**, **39**, 2367–2370; *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1990**, 2613–2616; h) A. S. Balueva, A. A. Karasik, G. N. Nikonov, B. A. Arbuzov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1990**, **39**, 1957–1959; *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1990**, 2147–2149; i) A. S. Balueva, Yu. Ya. Efremov, V. M. Nekhoroshkov, O. A. Erastov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1989**, **38**, 2557–2560; *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1989**, 2793–2796; j) A. S. Balueva, O. A. Erastov, T. A. Zyablikova, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1989**, **38**, 882; *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1989**, 975–976; k) A. S. Balueva, O. A. Erastov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1988**, **37**, 151–153; *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1988**, 163–165; l) A. S. Balueva, O. A. Erastov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1987**, **36**, 1113; *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1987**, 1199–1200.
- [108] a) S. Moëbs-Sánchez, G. Bouhadir, N. Saffon, L. Maron, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2008**, 3435–3437; b) M. W. P. Bebbington, S. Bontemps, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2007**, **119**, 3397–3400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, **46**, 3333–3336; c) A. S. Balueva, G. N. Nikonov, B. A. Arbuzov, R. Z. Musin, Yu. Ya. Efremov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1991**, **40**, 2103–2105; *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1991**, 2397–2400.
- [109] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, **119**, 5056–5059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, **46**, 4968–4971.
- [110] W. A. Herrebout, B. J. van der Veken, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, **119**, 10446–10454.
- [111] a) P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A* **1999**, **103**, 9116–9124; b) P. Tarakeshwar, S. J. Lee, J. Y. Lee, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A* **1999**, **103**, 184–191.
- [112] M. Ullrich, K. Seto, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 2335–2337.
- [113] a) A. Stirling, A. Hamza, T. A. Rokob, I. Pápai, *Chem. Commun.* **2008**, 3148–3150; b) Y. Guo, S. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2501–2505.
- [114] M. Bailey, C. E. Check, T. M. Gilbert, *Organometallics* **2009**, **28**, 787–794.
- [115] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, **131**, 8396–8397.
- [116] P. Biagini, G. Lugli, L. Abis, P. Andreussi (Enichem), US Patent 5602269, **1997**.
- [117] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 4303–4305.
- [118] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem.* **2005**, **117**, 5142–5163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, **44**, 5016–5036.
- [119] a) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975–2992; b) W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, **107**, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, **34**, 2207–2221.
- [120] a) T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, **107**, 2365–2387; b) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, **153**, 257–284; c) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1988**, **88**, 747–764.
- [121] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, **95**, 259–272.
- [122] a) P. D. Vaidya, E. Y. Kenig, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, **30**, 1467–1474; b) D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.* **2003**, **103**, 3857–3998; c) M. Aresta, D. Ballivet-Tkatchenko, D. B. Dell'Amico, D. Boschi, F. Calderazzo, L. Labella, M. C. Bonnet, R. Faure, F. Marchetti, *Chem. Commun.* **2000**, 1099–1100.
- [123] D. A. Dickie, M. V. Parkes, R. A. Kemp, *Angew. Chem.* **2008**, **120**, 10103–10105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, **47**, 9955–9957.
- [124] a) Y. Liu, P. G. Jessop, M. Cunningham, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *Science* **2006**, **313**, 958–960; b) P. G. Jessop, D. H. Heldebrandt, X. Li, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *Nature* **2005**, **436**, 1102.
- [125] a) M. R. Kember, P. D. Knight, P. T. R. Reung, C. K. Williams, *Angew. Chem.* **2009**, **121**, 949–951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, **48**, 931–933; b) D. F.-J. Piesik, S. Range, S. Harder, *Organometallics* **2008**, **27**, 6178–6187.
- [126] a) Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Ikariya, *Angew. Chem.* **2009**, **121**, 4258–4261; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, **48**, 4194–4197; b) L. Delaude, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1681–1699; c) H. Zhou, W.-Z. Zhang, C.-H. Liu, J.-P. Qu, X.-B. Lu, *J. Org. Chem.* **2008**, **73**, 8039–8044; d) Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Ikariya, *J. Org. Chem.* **2007**, **72**, 647–649; e) H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112–113.
- [127] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **2009**, **121**, 3372–3375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, **48**, 3322–3325.
- [128] S. Mitu, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **2006**, **84**, 225–232.
- [129] a) T. Loerting, C. Tautermann, R. Kroemer, I. Kohl, A. Hallbrucker, E. Mayer, K. R. Liedl, *Angew. Chem.* **2000**, **112**, 919–922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, **39**, 891–894; b) R. Ludwig, L. A. Kornath, *Angew. Chem.* **2000**, **112**, 1479–1481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, **39**, 1421–1423, zit. Lit.
- [130] a) V. Cadierno, M. Zablocka, B. Donnadieu, A. Igau, J.-P. Majoral, *Organometallics* **1999**, **18**, 1882–1886; b) E. Vedejs, Y. Donde, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, **119**, 9293–9294; c) K. Dietmert, T. Hahn, W. Kuchen, *J. Organomet. Chem.* **1995**, **476**, 173–181; d) F. Kumpfmüller, D. Nölle, H. Nöth, H. Pommerening, R. Staudigl, *Chem. Ber.* **1985**, **118**, 483–494; e) R. H. Cragg, M. F. Lappert, H. Nöth, P. Schweizer, B. P. Tilley, *Chem. Ber.* **1967**, **100**, 2377–2382.
- [131] a) K. I. The, L. V. Griend, W. A. Whitla, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, **99**, 7379–7380; b) G. Oertel, H. Malz, H. Holtschmidt, *Chem. Ber.* **1964**, **97**, 891–902.