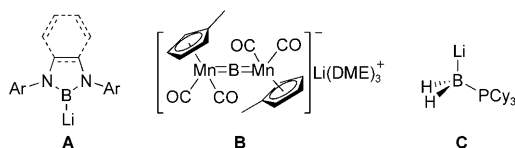


Synthese und Struktur eines Carben-stabilisierten π -Boryl-Anions**

Holger Braunschweig,* Ching-Wen Chiu, Krzysztof Radacki und Thomas Kupfer

Professor Peter Paetzold zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Synthese von Carbenanaloga der Gruppe-13-Elemente ist eines der aktuellsten Forschungsgebiete der Hauptgruppenchemie. Anders als über die glatte Synthese von Gallylanionen^[1] wurde über ein entsprechendes Borylanion erst kürzlich berichtet.^[2] Die chemische Reduktion von Halogenboranen mit KC_8 oder Na/K-Legierung führt im Allgemeinen zu Produkten radikalischer Reaktionen, d.h. C-H-Insertionen,^[3] Homokupplungen oder Umlagerungen.^[4,5] 2006 isolierten die Gruppen von Nozaki und Yamashita erstmals ein strukturell charakterisiertes Boryllithiumreagens vom Typ **A** durch Reduktion des entsprechenden 1,3,2-Halogendiazaborols.^[2a] Außer diesen NHC-analogen (NHC = N-heterocyclisches Carben) Borylanionen wurde durch Reduktion des Chloroborylenkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-}(\text{BCl})]^{[6]}$ auch ein entsprechender linearer, anionischer Metalloborylenkomplex **B** (DME = 1,2-Dimethoxyethan) erhalten, der als Bor-zentriertes Nucleophil reagiert.^[7]

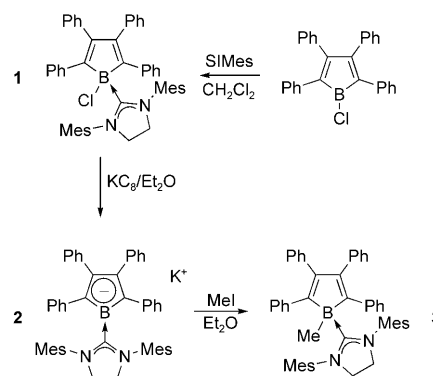


Bereits vor der Isolierung von **A** deuteten einige Studien darauf hin, dass Basen-stabilisierte, sp^3 -hybridisierte Borylanionen vom Typ **C** (Cy = Cyclohexyl) durch Reduktion entsprechender Triethylamin- oder Tricyclohexylphosphan-Halogenborane erhalten werden konnten.^[8] Über die vollständige Charakterisierung eines solchen Basen-stabilisierten Borylanions wurde bislang jedoch noch nicht berichtet.

In jüngsten Untersuchungen haben sich NHCs als nützlich erwiesen, um niedervalente Bor-haltige Moleküle wie neutrale Diborene, Boreniumkationen oder neutrale 9-Bora-

anthracene^[9] zu stabilisieren. Deshalb haben wir untersucht, ob NHCs geeignet sind, um ein Borol-basiertes Borylanion zu stabilisieren. Hier berichten wir über die Synthese eines Carben-stabilisierten Borolmonoanions und seine Reaktivität gegen Elektrophile und diskutieren Strukturdaten sowie Befunde von Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen.

Das SIMes-Addukt (SIMes = 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden) von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol^[10] wurde durch stöchiometrische Reaktion der beiden Ausgangsverbindungen in Benzol erhalten und nach Aufarbeitung in Form eines gelben Feststoffes isoliert (Schema 1). Ein scharfes Singulett



Schema 1. Synthese und Reaktivität des SIMes-stabilisierten Borolmonoanions **2**. Mes = Mesityl.

bei $\delta = -3.1$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum von **1** lässt auf das Vorliegen eines vierfach koordinierten Borzentrums schließen. Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** zeigt einen einfachen Signalsatz für die Methylprotonen, was auf freie Rotation von SIMes um die B-C-Bindung bei Raumtemperatur in Lösung hinweist.

Reduktion von **1** mit einem Überschuss an KC_8 in Diethylether liefert das Monoanion **2** in 37% Ausbeute. Die Reduktion ist mit einem sofortigen Farbumschlag der Lösung nach rotviolett verbunden. Die Umsetzung kann ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt werden und verläuft quantitativ. Das ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 12$ ppm schließt eine Formulierung von **2** als Borataalken aus, da die ^{11}B -NMR-Signale solcher Verbindungen im Allgemeinen bei ca. $\delta = 40$ ppm auftreten.^[11] Das Signal von **2** ist gegenüber jenem von $[\text{K}_2\text{-(Ph}_4\text{C}_4\text{BPh)}]$ ($\delta = 26$ ppm) ebenfalls deutlich hochfeldverschoben, was die unterschiedliche elektronische Struktur von **2** und Boroldianionen unterstreicht.^[12] Somit ist diese Verbindung besser als ein NHC-stabilisiertes Borylanion zu beschreiben, in dem das freie Elektronenpaar ein π -bindendes Orbital des Boratoms besetzt und durch Delokalisierung über den C_4B -Ring stabilisiert wird (Abbildung 1).

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

[**] C.-W.C. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

Hintergrundinformationen (vollständige experimentelle Details und Röntgenstrukturdaten) zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906884> zu finden.

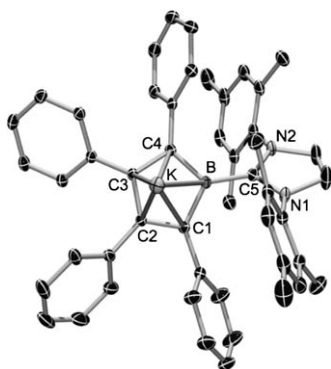


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** ohne Wasserstoffatome (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–C5 1.541(2), B–C1 1.535(2), B–C4 1.541(2), C1–C2 1.431(1), C2–C3 1.446(1), C3–C4 1.411(1), C5–N1 1.371(1), C5–N2 1.374(1); C1–B–C5 128.55(10), C1–B–C4 104.95(9), C4–B–C5 125.79(10), B–C1–C2 107.21(9), C1–C2–C3 109.57(9), C2–C3–C4 111.36(9), C3–C4–B 106.86(9).

Dunkelviolette Kristalle von **2**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer Diethylether/Pentan-Mischung bei -30°C erhalten werden. **2** kristallisiert als symmetrisches, Kalium-verbrücktes Dimer in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 1; nur eine Hälfte ist gezeigt; das Dimer ist als Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen zu finden). In der dimeren Einheit befindet sich das Kaliumkation oberhalb eines Borolrings und wird durch das C2-Atom des anderen Borolmoleküls über eine intermolekulare Kation- π -Wechselwirkung koordiniert (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Der Borolring ist im Wesentlichen planar, und die durchschnittliche Auslenkung der Ringatome oberhalb der C_4B -Ebene beträgt 0.0085 Å . Das Boratom ist trigonal-planar koordiniert, was in einer Bindungswinkelsumme von 359.3° zum Ausdruck kommt. Die C–C-Bindungslängenalternanz innerhalb des C_4B -Rings ist deutlich geringer als bei neutralen Borolen.^[13] Die B–C1- und B–C4-Abstände sind ebenfalls kürzer als in neutralen Borolen.^[12b] In der Tat ähneln die Struktureigenschaften von **2** in Bezug auf den Borolring denen von Boroldianionen, was den aromatischen Charakter der C_4B -Einheit in **2** unterstreicht.^[12b] Die B–C5-Bindung ist mit $1.5406(15)\text{ Å}$ ebenfalls deutlich kürzer als die in NHC-koordinierten Borabenzolen ($1.596(2)\text{ Å}$)^[14] und 9-Boraanthracenen ($1.607(4)\text{ Å}$).^[9d] Zusammen mit dem relativ kleinen Diederwinkel von 36.3° zwischen dem Carbenliganden und der Boroleinheit sprechen diese Befunde für nicht vernachlässigbare π -Bindungsanteile zwischen dem Boratom und dem exocyclischen Carbenliganden.^[15]

Um die elektronische Struktur von **2** besser zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-31g*-Niveau an der Modellverbindung **2'** durchgeführt, wobei **2'** als Monomer ohne die Koordination zum Kaliumkation behandelt wurde und die Mesityl- durch 2,6-Dimethylphenyl-Gruppen ersetzt wurden. Die energieminiimierte Struktur ist in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten, was darauf schließen lässt, dass die kritischen Bindungseigenschaften von der Modellverbindung wiedergegeben werden. Die Elektronendichteverteilung im HOMO von **2'** lässt in der Tat eine π -

ähnliche Bindung zwischen dem Boratom und dem Carbenzentrum mit einer deutlichen Beteiligung des Boratoms (14.6%) vermuten, was in Einklang mit der Beschreibung als π -nucleophiles Boratom ist (Abbildung 2). Dieser Befund

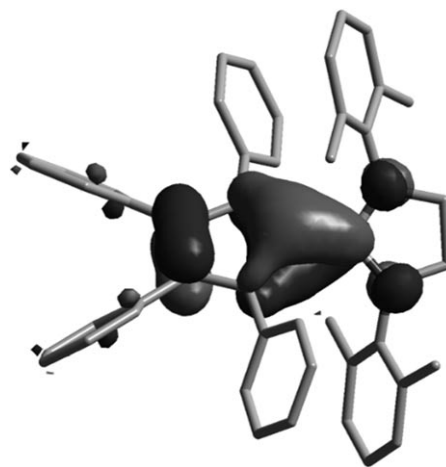


Abbildung 2. Graphische Darstellung des HOMO von **2'**.

spricht ebenfalls für einen deutlichen π -Rückbindungsanteil zur gesamten Borol-Carben-Bindung. Die elektronische Situation von **2** steht somit im Gegensatz zu jener in Borylanionen vom Typ **A**, in denen das freie Elektronenpaar ein exocyclisches sp^2 -Orbital besetzt, während das p_z -Orbital des Boratoms durch π -Bindung zu den benachbarten Stickstoffatomen stabilisiert wird.^[2d,16] In **2** befindet sich die Elektronendichte hingegen bevorzugt im p_z -Orbital am Borzentrum, während das NHC sein freies Elektronenpaar in ein äquatoriales sp^2 -Orbital doniert. Der NHC-Ligand wirkt also nicht nur als starker σ -Donor, sondern auch als π -Akzeptor gegenüber den Elektronen des Boratoms.

Um die Nucleophilie des Boratoms in **2** zu untersuchen, wurde die Verbindung mit einem Überschuss an MeI in Et_2O bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das NHC-koordinierte 1-Methyl-2,3,4,5-tetraphenylborol **3** als farbloser Feststoff in 71% Ausbeute isoliert. Das ^{11}B -NMR-Signal von **3** ($\delta = -10.8\text{ ppm}$) ist gegenüber jenem von **2** deutlich hochfeldverschoben, in Übereinstimmung mit einem vierfach koordinierten Borzentrum. Das ^1H -NMR-Signal der B–Me-Gruppe bei $\delta = -0.4\text{ ppm}$ ist im Vergleich zu den Signalen der Methylprotonen der Mesitylgruppen ebenfalls deutlich hochfeldverschoben. Wegen der quadrupolaren Kopplung mit dem Borkern ist das ^{13}C -NMR-Signal der Borgebundenen Methylgruppe sehr schwach und konnte nur mithilfe von HMQC-Experimenten identifiziert werden ($\delta = 8.2\text{ ppm}$).

Einkristalle von **3** konnten durch langsames Eindampfen einer entsprechenden $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Hexan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und weist zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit auf (Abbildung 3). Die beiden unabhängigen Moleküle weisen ähnliche Strukturparameter auf und werden im Folgenden als **I** und **II** bezeichnet. Die Propeller-ähnliche Anordnung der Phenylgruppen mit durchschnittlichen Di-

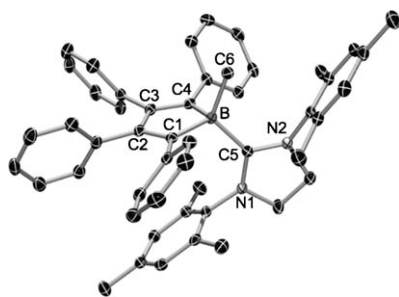
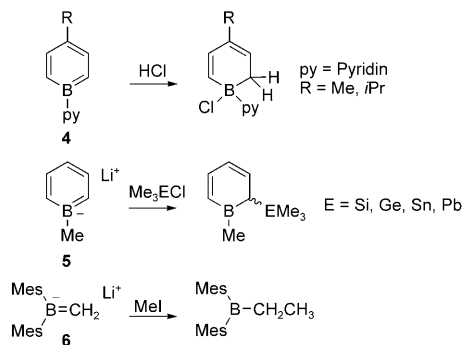


Abbildung 3. Molekülstruktur eines der unabhängigen Moleküle von **3** ohne Wasserstoffatome (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Molekül I: B–C6 1.633(2), B–C5 1.647(2), B–C1 1.649(2), B–C4 1.648(2), C1–C2 1.355(2), C2–C3 1.481(2), C3–C4 1.363(2), C5–N1 1.352(2), C5–N2 1.346(2); Molekül II: B–C6 1.633(2), B–C5 1.649(2), B–C1 1.650(2), B–C4 1.650(2), C1–C2 1.364(2), C2–C3 1.479(2), C3–C4 1.359(2), C5–N1 1.342(2), C5–N2 1.357(2).

ederwinkeln von 53.2° (**I**) und 56.8° (**II**) entspricht den allgemeinen Strukturmerkmalen Teraphenyl-substituierter Borole. Das Boratom befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, und alle B–C–Abstände fallen in den erwarteten Bereich für entsprechende Einfachbindungen. Die deutliche Aufweitung der B–C1- [1.649(2) Å (**I**); 1.650(2) Å (**II**)] und B–C4–Abstände [1.648(2) Å (**I**); 1.650(2) Å (**II**)] gegenüber jenen in **2** deutet auf den Verlust der π -Elektronendelokalisation im C₄B–Ring unter Einbeziehung des p_z -Orbitals am Boratom hin. Die Aufweitung der B–C5-Bindung [1.647(2) Å (**I**); 1.649(2) Å (**II**)] sowie die Verkürzung beider C5–N-Bindungen [C5–N1: 1.3524(17), C5–N2: 1.3460(18) Å (**I**); C5–N1: 1.3417(18), C5–N2: 1.3569(17) Å (**II**)] lassen auf ein Fehlen einer π -Rückbindung vom Boratom zum Carbenzentrum nach Methylierung schließen.

Der nucleophile Charakter des Boratoms in **2**, der in der Reaktivität gegen MeI zum Ausdruck kommt, ist äußerst ungewöhnlich im Vergleich mit allen anderen entsprechenden Boracyclen mit sechs π -Elektronen (Schema 2). So verhält sich das Boratom in Borabenzolen **4** elektrophil und geht Additionen mit Nucleophilen ein.^[17] In entsprechender Weise verläuft die Umsetzung von Boratabenzolen **5** mit Elektrophilen unter Bildung 2-substituierter Boracyclohexadiene.^[18]



Schema 2. Reaktivität von Borabenzol **4**, Boratabenzol **5** und Borataalken **6** gegen Elektrophile.

Auch beim Borataalken **6** ist das Kohlenstoff- und nicht das Boratom das nucleophile Reaktionszentrum.^[19]

Wir haben hier über die Synthese und Strukturcharakterisierung des ersten NHC-stabilisierten Borolanions berichtet. Rechnungen und Reaktivitätsstudien an **2** belegen das Vorliegen eines π -nucleophilen Boratoms, das glatt mit dem Elektrophil MeI reagiert und das erste Beispiel einer Reaktivitätsumpolung für solche Borheterocyclus darstellt. Darüber hinaus eröffnet **2** die Möglichkeit, ungewöhnliche 1-substituierte Borole zu erhalten, die auf anderem Weg nur schwer zugänglich sind. Detaillierte Reaktivitätsstudien an **2** sind zurzeit in Bearbeitung.

Experimentelles

2: Verbindung **1** (20 mg, 0.028 mmol) und K₂C₈ (20 mg, 0.15 mmol) wurden in einem J.-Young-NMR-Rohr in 0.5 mL Diethylether gelöst. Die Reaktion wurde bis zur vollständigen Umsetzung von **1** ¹¹B-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach einer Nacht bei Raumtemperatur wurde die dunkelrotviolette Lösung im Handschuhkasten über eine Filterpipette filtriert, und weiteres Produkt wurde durch Waschen des festen Rückstands mit Diethylether (2 × 0.5 mL) gelöst. Die vereinigten Filtrate wurden mit 10% (v/v) Pentan überschichtet und zehn Tage bei –30 °C aufbewahrt. **2** wird in Form dunkelvioletter Kristalle erhalten. Ausb. 7.5 mg (37%). ¹H-NMR (500 MHz, C₃D₃N, 297 K): δ = 2.06 (s, 6 H, *p*-MeMes), 2.30 (s, 12 H, *o*-MeMes), 3.61 (s, 4 H, NCH₂CH₂N), 6.49 (s, 4 H, MesCH), 6.58–6.62 (m, 2 H), 6.68–6.74 (m, 4 H), 6.87–6.91 (m, 6 H), 6.96–7.03 ppm (m, 8 H). ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₃D₃N, 297 K): δ = 20.4 (*o*-MeMes), 20.7 (*p*-MeMes), 51.3 (NCH₂CH₂N), 120.2 (Ph), 120.8 (Ph), 126.2 (Ph), 126.5 (Ph), 129.5 (Mes), 131.4 (Ph), 132.3 (Ph), 134.5, 140.0, 145.2, 152.7 ppm. ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, C₃D₃N, 297 K): δ = 12.7 ppm. Elementaranalyse [%]: ber. für C₅₁H₅₁BKN₂O_{0.5}: C 81.69, H 6.86, N 3.74; gef.: C 80.63, H 6.72, N 4.22.

Eingegangen am 7. Dezember 2009

Online veröffentlicht am 15. Februar 2010

Stichwörter: Bor · Carbene · Heterocyclus · Nucleophilie · Reduktionen

- [1] a) E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9758; b) R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3844.
- [2] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113; b) M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570; c) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710; d) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069; e) T. Kajiwar, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606; f) T. Terabayashi, T. Kajiwar, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14162.
- [3] a) T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 899; b) W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981.
- [4] a) R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242; b) W. Kuchen, R.-D. Brinkmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1963**, *325*, 225; c) T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173; d) N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2003**, *22*, 365.

- [5] a) R. Wehrmann, H. Meyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 788; b) R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 961; c) C. Wiczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 398; d) D. Scheschkewitz, M. Menzel, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, G. Geiseler, W. Massa, K. Harms, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2936; e) C. Präsang, Y. Sahin, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3063.
- [6] H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1295.
- [7] a) H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5650; b) H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Müller, S. Östreicher, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9735.
- [8] a) T. D. Parsons, J. M. Self, L. H. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3446; b) A. Blumenthal, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 107; c) T. Imamoto, T. Hikosaka, *J. Org. Chem.* **2002**, 59, 6753.
- [9] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12412; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3298; c) T. Matsumoto, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2009**, 28, 4252; d) T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4009.
- [10] a) J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 379; b) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487.
- [11] a) R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1986**, 5, 1916; b) M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2541; c) J. D. Hoefelmeyer, S. Solé, F. P. Gabbai, *Dalton Trans.* **2004**, 1254; d) C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6878.
- [12] a) G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 195, 253; b) C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, 27, 3496.
- [13] a) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1951; b) C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2999; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2955.
- [14] X. Zheng, G. E. Herberich, *Organometallics* **2000**, 19, 3751.
- [15] C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1753; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1723.
- [16] a) A. Sundermann, M. Reiher, W. W. Schoeller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 305; b) N. Metzler-Nolte, *New J. Chem.* **1998**, 22, 793; c) M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 802.
- [17] a) S. Qiao, D. A. Hoic, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6329; b) D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, 15, 1315; c) S. Qiao, D. A. Hoic, G. C. Fu, *Organometallics* **1997**, 16, 1501; d) D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 117, 8480; e) I. Ghesner, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2005**, 2480.
- [18] a) R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1644; b) G. E. Herberich, J. Rosenplanter, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics* **1997**, 16, 926; c) G. E. Herberich, U. Englert, B. Ganter, M. Pons, R. Wang, *Organometallics* **1999**, 18, 3406.
- [19] a) A. Pelter, B. Singaram, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 635; b) A. Pelter, L. Williams, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 627.