

Cyclische Allene und Cumulene durch kooperative Addition frustrierter Lewis-Paare an konjugierte Enine und Diene**

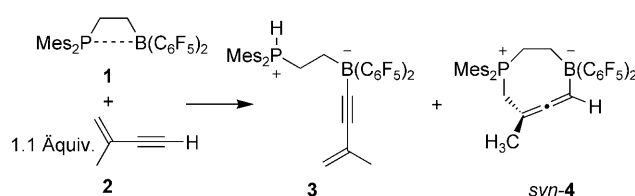
Cornelia M. Mömmling, Gerald Kehr, Birgit Wibbeling, Roland Fröhlich, Birgitta Schirmer, Stefan Grimme und Gerhard Erker*

Professor Günther Wilke zum 85. Geburtstag gewidmet

Allene und Cumulene sind wichtige Synthesebausteine^[1] und darüber hinaus strukturell interessante organische Verbindungen. In kleine oder mittlere Ringsysteme eingebaut stellen sie Strukturelemente dar, die zu erheblicher sterischer Spannung führen, wenn dadurch substantielle Abweichungen der linearen Kohlenstoffgerüste von den üblichen Geometrien erzwungen werden.^[2] Deshalb ist die Synthese cyclischer Allene und Cumulene nicht immer einfach.^[3,4] Wir berichten hier über leicht verlaufende Additionsreaktionen eines intramolekularen frustrierten Lewis-Paars an ein Enin bzw. ein konjugiertes Diin, die direkt zur Bildung der entsprechenden Achtring-Cumulene unter sehr milden Reaktionsbedingungen führen.

Unsere neue Reaktion macht sich die bemerkenswerten Eigenschaften frustrierter Lewis-Paare zunutze. Solche Paare von starken Lewis-Säuren und -Basen, deren effektive Adduktbildung durch hinreichend sperrige Substituenten verhindert wird, haben die Fähigkeit, kooperative Additionsreaktionen mit einer Reihe von Substraten einzugehen.^[5] Viele dieser bemerkenswerten Systeme können Wasserstoff durch heterolytische Spaltung aktivieren; einige sind entsprechend als metallfreie Katalysatoren zur Hydrierung spezifisch funktionalisierter Alkene^[6] und von sperrigen Iminen eingesetzt worden.^[7–9] Es wurde gezeigt, dass frustrierte Lewis-Paare Additionen an Olefine^[10,11] und Alkine,^[11,12] an N₂O,^[13] an organische Carbonylverbindungen^[11,14] und sogar an Kohlendioxid^[15] eingehen können. Das intramolekulare frustrierte Lewis-Paar **1** (Schema 1) hat sich dabei als besonders reaktiv bei diesen Additionsreaktionen und der Aktivierung kleiner Moleküle erwiesen.^[11,15–17]

Wir haben jetzt bei der Umsetzung des Lewis-Paars **1** mit 2-Methyl-1,3-butenin (**2**) einen interessanten neuen Reaktionsweg gefunden. Behandlung von **1**, das in situ durch Hydroborierung von Dimesitylvinylphosphan^[16] mit HB(C₆F₅)₂ generiert wurde,^[18] mit dem Butenin **2** im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur in Pentan lieferte spontan einen weißen Produktniederschlag, der in einer Ausbeute von 80 % isoliert



Schema 1. Reaktion des frustrierten Lewis-Paars **1** mit Butenin **2**.

wurde. Die NMR-Analyse zeigte an, dass eine Mischung von zwei Produkten im Verhältnis 1:2 gebildet wurde. Einkristalle für die Röntgen-Kristallstrukturanalyse wurden von beiden Verbindungen erhalten, von **3** durch Diffusion von Heptan in eine Benzol-Lösung bei Raumtemperatur und von **4** bei –36 °C aus einer mit Pentan überschichteten CH₂Cl₂-Lösung. Daraus und aus den von der Mischung erhaltenen charakteristischen spektroskopischen Daten wurden die beiden Produkte identifiziert.

Das Nebenprodukt wurde formal durch Deprotonierung des CH-aciden Acetylens^[12] durch die Phosphor-Base des Lewis-Paars **1** unter Bildung eines Phosphonium-Kations gebildet (³¹P-NMR: $\delta = -3.4$ ppm, ¹H: $\delta = 7.53$ ppm, ¹J_{PH} = 468 Hz); das formal resultierende Acetylid-Anion wurde durch das benachbarte Boran-Elektrophil des Lewis-Paars unter Bildung eines Boracetylids abgefangen. Im Kristall zeigt das Zwitterion **3** ein tetrakoordiniertes Boratom mit B–C(sp³)- und B–C(sp)-Bindungslängen von 1.646(3) Å (B1–C2) bzw. 1.587(3) Å (B1–C3) [B–C(Aryl): 1.654(3) Å (B1–C31), 1.657(3) Å (B1–C41)] (Abbildung 1). Im Festkörper weist das Zwitterion eine antiperiplanare Konformation der zentralen B1–C2–C1–P1-Einheit auf [Diederwinkel: –168.5(1)°, P1–C1 1.802(2) Å]. Es zeigt typische „Phosphonium“-C–P–C-Winkel am Phosphoratom [C1–P1–C11 118.0(1)°, C1–P1–C21 108.7(1)°, C11–P1–C21 114.8(1)°] (Details finden sich in den Hintergrundinformationen).

Das cyclische Allen syn-4 ist das Hauptprodukt dieser Reaktion. Es wurde durch eine regioselektive 1,4-Addition des P/B-Lewis-Paars **1** an das konjugierte Butenin **2** gebildet. Das Phosphoratom findet man an das Kohlenstoffatom der ehemals endständigen =CH₂-Gruppe gebunden. Wir registrieren die entsprechenden [P]–CH₂-NMR-Signale bei $\delta = +32.8$ ppm (³¹P), $\delta = 27.6$ ppm (¹³C, ¹J_{PC} = 43.7 Hz) und $\delta = 3.07, 2.85$ ppm (¹H). Die Einführung der axial-chiralen Allen-Einheit im Achtring führt zur diastereotopen Aufspaltung des ¹H-NMR-Signals der Methylengruppe. Ebenso beobachten wir die typischen NMR-Resonanzen von diastereotopen

[*] C. M. Mömmling, Dr. G. Kehr, B. Wibbeling, Dr. R. Fröhlich, B. Schirmer, Prof. Dr. S. Grimme, Prof. Dr. G. Erker
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: erker@uni-muenster.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906697> zu finden.

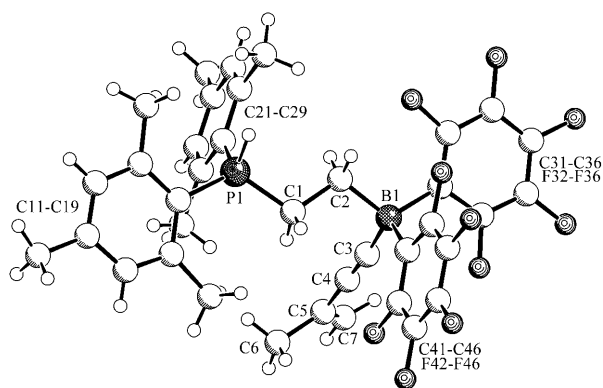


Abbildung 1. Molekülstruktur des Zwitterions 3.

Paaren von Mesityl-Substituenten am Phosphor und C_6F_5 -Gruppen am Boratom (^{11}B -NMR: $\delta = -14.5$ ppm). Die Allen-Einheit selbst zeigt die typischen ^{13}C -NMR-Resonanzen des zentralen sp -hybridisierten Kohlenstoffatoms ($\delta = 204.5$ ppm) und der benachbarten $C(sp^2)$ -Atome [$=CH$: $\delta = 103.4$ ppm (^{13}C), $\delta = 5.85$ ppm (1H); $=C(CH_3)$: $\delta = 81.7$ ppm (^{13}C)].

Im Kristall zeigt die Verbindung *syn*-4 eine cyclische Achtring-Allenstruktur (Abbildung 2). Das Phosphoratom ist

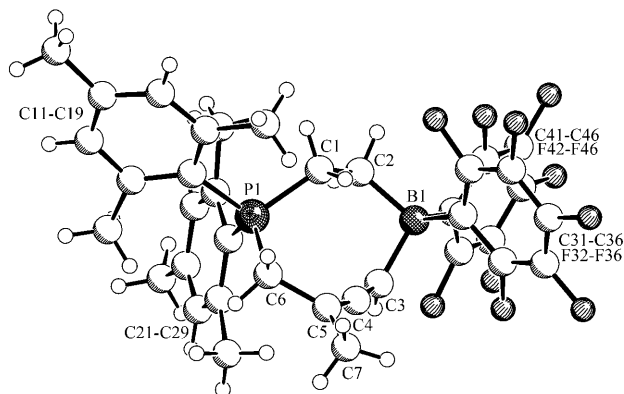


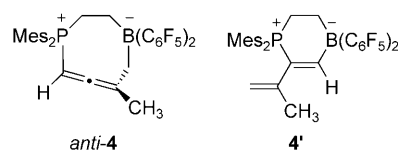
Abbildung 2. Molekülstruktur des cyclischen Allens *syn*-4.

an das ehemals endständige $C(sp^2)$ -Kohlenstoffatom des Enins gebunden [P1–C6 1.816(4) Å, C6–P1–C1 107.5(2)°], und das Boratom hat sich an die $\equiv CH$ -Einheit des Acetylens addiert [B1–C3 1.633(6) Å, C2–B1–C3 102.6(3)°]. Das Gerüst des Achtring-Heterocyclus ist nicht planar [Diederwinkel P1–C1–C2–B1 –89.8(4)°]. Die Allen-Einheit im Ring zeigt interne Bindungslängen von 1.305(6) Å (C3–C4) und 1.311(6) Å (C4–C5). Sie weicht nur leicht von einer linearen Anordnung ab [C3–C4–C5 169.0(4)°]. Die Substituentenebenen an den Enden des Allens sind nicht weit von der erwarteten orthogonalen Anordnung entfernt [der Winkel zwischen den Ebenen C6–C5–C7 und B1–C3–H beträgt 79.6°, Bindungswinkel C6–C5–C7 116.7(4)°, C6–C5–C4 118.3(4)°, C4–C3–B1 121.6(4)°] (Details finden sich in den Hintergrundinformationen).

Die Addition des Lewis-Paars **1** an 2-Methyl-1-buten-3-in (**2**) wurde mit theoretischen Methoden analysiert. Für verschiedene mögliche Reaktionsprodukte wurden genaue quantenchemische Rechnungen auf dem dispersionskorrigierten Doppelhybrid-Dichtefunktionalniveau (B2PLYP-D//TPSS-D,^[19] für Details siehe die Hintergrundinformationen) mit großen Gaussian-AO-Basisätzen durchgeführt. Ähnlich zu anderen Additionen von **1** an ungesättigte Substrate^[11] ist die Bildung von *syn*-4 stark exotherm (ca. -19 kcal mol⁻¹) (Tabelle 1). Das Regioisomer *anti*-4 (siehe Schema 2), in dem

Tabelle 1: Berechnete Reaktionsenergien (in kcal mol⁻¹) der Bildung von *syn*-4, des Regioisomers *anti*-4 und der verwandten Bildung des Sechsringsprodukts 4'.

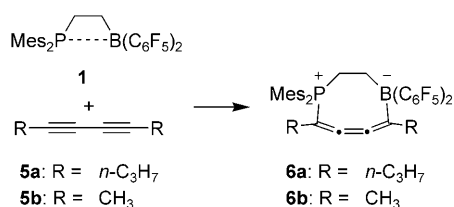
Bildung von	TPSS-D/ def2-TZVP	B2PLYP-D/ def2-TZVP
<i>syn</i> -4 (gefunden)	–22.2	–18.7
<i>anti</i> -4 (nicht gefunden)	–22.0	–17.6
4' (nicht gefunden)	–44.3	–43.5



Schema 2. Die möglichen isomeren Additionsprodukte *anti*-4 und 4'.

das Phosphoratom mit dem Kohlenstoff der Dreifachbindung von **2** verknüpft wurde, ist fast isoenergetisch mit dem gefundenen Produkt *syn*-4 (*anti*-4 liegt nur um 0.2–1.1 kcal mol⁻¹ höher, diese Differenz ist nahe dem erwarteten Fehler der verwendeten Methoden). Da wir das Regioisomer *anti*-4 experimentell nicht gefunden haben, scheint die bevorzugte Bildung von *syn*-4 nicht thermodynamisch kontrolliert zu sein. Wir haben auch die (nicht beobachtete) Möglichkeit der 1,2-Addition von **1** an die Dreifachbindung von **2** in Betracht gezogen, die zum Sechsringsprodukt 4' geführt hätte. Diese Reaktion ist nach den Rechnungen energetisch deutlich vorteilhafter (um ca. 20 kcal mol⁻¹) als die Bildung des Achtringprodukts *syn*-4. Auch dieser Befund zeigt eine kinetisch kontrollierte Reaktion an. Bisher konnten wir allerdings den Übergangszustand dieses komplexen Reaktionsmechanismus noch nicht mit unseren Rechnungen lokalisieren.

Wir haben uns gefragt, wie universell diese neue Reaktionsweise sei. In diesem Zusammenhang würde die Umsetzung eines konjugierten Diins mit dem Lewis-Paar **1** eine naheliegende, aber möglicherweise herausfordernde Erweiterung des hier zugrundeliegenden Reaktionsprinzips darstellen. Deshalb haben wir **1** mit 4,6-Decadiin (**5a**) umgesetzt (Schema 3). Beim Zusammengeben dieser Komponenten in Pentan bildet sich zunächst eine orangefarbene Lösung. Beim Rühren über 6 Tage bei Raumtemperatur bildete sich schließlich ein weißer Niederschlag, der in 64 % Ausbeute isoliert wurde. Er enthielt ein einziges Produkt, das als heterocyclische Achtring-Cumulen **6a** identifiziert wurde. Das Produkt zeigt typische Phosphonium-³¹P- ($\delta =$



Schema 3. Synthese der cyclischen Cumulene **6**.

+ 31.6 ppm) und Borat- ^{11}B -NMR-Resonanzen ($\delta = -9.3$ ppm). Die vier einzelnen ^{13}C -NMR-Signale der neu gebildeten 1,2,3-Butatrien-Untereinheit wurden bei $\delta = 91.9$ ($=\text{C}^{\text{P}}$), 191.4, 156.5 und 178.3 ppm ($=\text{C}^{\text{B}}$) lokalisiert, sehr unterschiedlich zu den entsprechenden ^{13}C -NMR-Resonanzen der Diin-Ausgangsverbindung **5a** ($\delta = 77.3$, 66.6 ppm).

Die Verbindung **6a** weist in Lösung eine chirale Ringkonformation auf. Dies führt zur Registrierung der NMR-Signale paarweise diastereotoper Mesitylsubstituenten am Phosphor und von diastereotopen C_6F_5 -Gruppen am Bor [z.B. $\delta = -160.9$ (1F), -161.2 ppm (1F), $p\text{-C}_6\text{F}_5$]. Entsprechend zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **6a** vier getrennte Signale der $[\text{P}]\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-[B]}$ -Einheit [$\delta = 2.78$, 2.30 (P-CH_2), 1.55, 1.12 ppm ($\text{CH}_2\text{-B}$)].

Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **6a** (Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Heptan in eine Lösung in Benzol erhalten) zeigt einen Achtring-Heterocyclus, der eine stark von der Planarität abweichende $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-B}$ -Einheit [Diederwinkel $\text{P1-C1-C2-B1 } -129.8(2)^\circ$] und eine nahezu planare 1,2,3-Butatrien-Untereinheit im Ring aufweist (Abbildung 3). Letztere besitzt eine sehr kurze zentrale $\text{C}(\text{sp})\text{-C}(\text{sp})$ -Doppelbindung [$\text{C4}=\text{C5 } 1.263(3) \text{ \AA}$] und zwei etwas längere benachbarte $\text{C}(\text{sp})\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Doppelbindungen [$\text{C3}=\text{C4 } 1.326(3) \text{ \AA}$, $\text{C5}=\text{C6 } 1.320(3) \text{ \AA}$]. Die zentrale Cumulen- C_4 -Einheit zeigt nur eine kleine Abweichung von der Linearität [Winkel $\text{C3-C4-C5 } 161.1(2)^\circ$, $\text{C4-C5-C6 } 165.0(2)^\circ$]. Die Ebenen der Substituenten an den endständigen $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Atomen der Cumulen-Einheit stehen nahezu parallel zueinander (der Winkel zwischen den Ebenen P1-C3-C31 und B1-C6-C61 beträgt 12.0°). Die Bindungswinkel an C3 betragen $111.0(2)^\circ$ (C4-C3-P1), $124.9(2)^\circ$ (C4-C3-C31) und $123.8(2)^\circ$

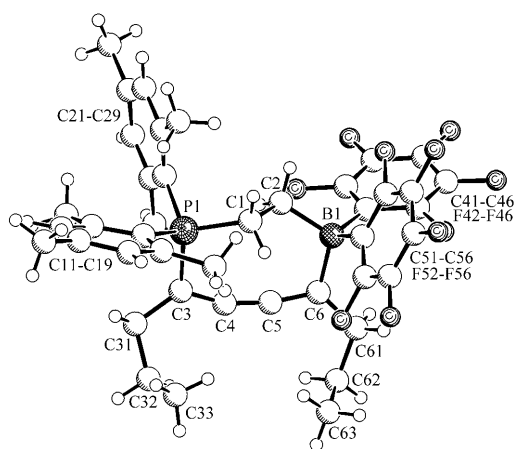


Abbildung 3. Molekülstruktur des heterocyclischen Cumulens **6a**.

(P1-C3-C31), an C6 betragen sie $113.0(2)^\circ$ (C5-C6-B1), $123.0(2)^\circ$ (C5-C6-C61) und $123.9(2)^\circ$ (B1-C6-C61). Die Bindungslängen der neu gebildeten Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen betragen $1.804(2) \text{ \AA}$ (P1-C3) [Winkel $\text{C3-P1-C1 } 105.1(1)^\circ$] und $1.651(3) \text{ \AA}$ (B1-C6) [Winkel $\text{C6-B1-C2 } 111.0(2)^\circ$] (Details finden sich in den Hintergrundinformationen).

Das Lewis-Paar **1** hätte eine einfache 1,2-Addition entweder an die Alken- oder die Alkin-Einheit der Reagentien **2** bzw. **5a** oder **5b** eingehen können. Stattdessen haben wir unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen in beiden Fällen die bevorzugte Bildung der alternativen 1,4-Additionsprodukte beobachtet (ähnlich wie bei der verwandten Addition von Lewis-Paaren an konjugierte Diene^[10b]). Zwar zeigen sowohl das heterocyclische Allen **syn-4** als auch das heterocyclische Cumulen **6a** eine geringfügige Verzerrung ihrer zentralen $\text{C}(\text{C})_n=\text{C}$ -Einheiten, ihre Strukturparameter und die spektroskopischen Daten (und auch das Ergebnis der DFT-Rechnungen) zeigen aber an, dass diese Systeme nur geringe sterische Spannung aufweisen. Trotzdem sind diese Verbindungen nicht die thermodynamisch günstigsten Isomere dieser Reaktionssysteme; sie werden anscheinend auf besonders bevorzugten kinetischen Reaktionswegen gebildet, die noch im Detail aufzuklären sind. Es scheint, dass diese bemerkenswert leicht verlaufenden 1,4-Additionen eines frustrierten Lewis-Paars einen nützlichen Weg zur einfachen Bildung von cyclischen Systemen mit cumulierten $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen aufgezeigt haben.

Experimentelles

Synthese von 3 und syn-4: Die Umsetzung von Dimesitylvinyldiphosphan (100 mg, 0.34 mmol) mit Bis(pentafluorphenyl)boran (117 mg, 0.34 mmol) in Pentan (8 mL) gefolgt von der Reaktion mit 2-Methyl-1-buten-3-in (35 μL , 0.37 mmol) lieferte eine Mischung von **3** und **syn-4** (Verhältnis 1:2) in Form eines weißen Feststoffs (193 mg, 80 %). C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{BF}_{10}\text{P}$: C 62.73, H 4.55; gef.: C 62.24, H 4.58. Für experimentelle und analytische Details siehe die Hintergrundinformationen.

Synthese von 6a: Dimesitylvinyldiphosphan (100 mg, 0.34 mmol) und Bis(pentafluorphenyl)boran (117 mg, 0.34 mmol) wurden mit 4,6-Decadiin (55 μL , 0.34 mmol) zum schwach gelblichen Feststoff **6a** umgesetzt (168 mg, 64 %). C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BF}_{10}\text{P}$: C 64.96, H 5.19; gef.: C 64.83, H 5.29. Für Details zu **6a** wie auch zur entsprechend verlaufenden Bildung von **6b** siehe die Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 27. November 2009

Online veröffentlicht am 28. Februar 2010

Stichwörter: Bor · Cyclische Allene · Cyclische Cumulene · Frustrierte Lewis-Paare · Phosphor

- [1] a) *Modern Allene Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: A. S. K. Hashmi, N. Krause), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) H. H. A. M. Hassan, *Curr. Org. Synth.* **2007**, *4*, 413–439.
- [2] K. J. Daoust, S. M. Hernandez, K. M. Konrad, I. D. Mackie, J. Winstanley, Jr., R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5708–5714.
- [3] Übersichtsartikel: a) T. Kawase, *Sci. Synth.* **2007**, *44*, 395–449; b) M. Christl in *Modern Allene Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: A. S. K.

- Hashmi, N. Krause), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 243–357; c) R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1111–1124.
- [4] a) M. Christl, B. Engels, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1566–1567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1538–1539; b) M. Melaimi, P. Parameswaran, B. Donnadieu, G. Frenking, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4886–4889; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4792–4795; c) I. Fernández, C. A. Dyker, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Frenking, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11875–11881; d) T. Mahlokozera, J. B. Goods, A. M. Childs, D. M. Thamattoor, *Org. Lett.* **2009**, 11, 5095–5097; e) M. Christl, M. Schreck, T. Fischer, M. Rudolph, D. Moigno, H. Fischer, S. Deuerlein, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11256–11265; f) J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1996–2007; g) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5491–5494; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5411–5414; h) J. Ugolotti, G. Dierker, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2662–2665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2622–2625; i) A. F. Nikitina, R. S. Sheridan, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4467–4470; j) B. Engels, J. C. Schöneboom, A. F. Münster, S. Groetsch, M. Christl, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 287–297; k) M. A. Hofmann, U. Bergstrasser, G. J. Reiss, L. Nyulászi, M. Regitz, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1318–1320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1261–1263; l) Y. Pang, S. A. Petrich, V. G. Young, Jr., M. S. Gordon, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2534–2537; m) T. Shimizu, F. Hojo, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3111–3115; n) H. J. Bestmann, D. Hadawi, H. Behl, M. Bremer, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1198–1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1205–1208; o) H. J. Bestmann, H. Behl, M. Bremer, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1303–1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1219–1221; p) J. D. Price, R. P. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4679–4682.
- [5] Übersichtsartikel: a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46–76; b) D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129–3136; c) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1535–1539.
- [6] a) K. V. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2009**, 28, 5148–5158; b) K. V. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3454–3455; c) H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2009**, 5966–5968.
- [7] P/B-Systeme: a) C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2009**, 28, 5233–5239; b) A. Ramos, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 1119–1120; c) P. Spies, G. Kehr, K. Bergander, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2009**, 1534–1541; d) M. Ullrich, A. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 52–53; e) S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12632–12633; f) D. P. Huber, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, G. Erker, S. Tanino, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Organometallics* **2008**, 27, 5279–5284; g) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1880–1881; h) 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; i) G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–3414; j) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124–1126.
- [8] C/B-Systeme: a) D. Holschumacher, C. Taouss, T. Bannenberg, C. G. Hrib, C. G. Daniluc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2009**, 6927–6929; b) P. A. Chase, A. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 7179–7188; c) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7543–7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7433–7437; d) 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.
- [9] N/B-Systeme: a) S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3476–3477; b) C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Chem. Commun.* **2009**, 5518–5520; c) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Atsumi, C. Wang, M. Leskelä, P. Pykkö, T. Repo, B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2654–2660; d) V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14117–14119; e) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6090–6092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6001–6003; f) D. Chen, J. Klankermeyer, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703; g) P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703.
- [10] a) J.-B. Sortais, T. Voss, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2009**, 7417–7418; b) M. Ullrich, K. S.-H. Seto, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 2335–2337; c) J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5056–5059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4968–4971; d) W. Tochtermann, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 355–375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 351–371; e) G. Wittig, E. Benz, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 1999–2013.
- [11] C. M. Mömmling, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12280–12289.
- [12] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8396–8397.
- [13] E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9918–9919.
- [14] a) S. Moebis-Sanchez, G. Bouhadir, N. Saffon, L. Maron, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2008**, 3435–3437; b) A. S. Balueva, E. R. Mustakimov, G. N. Nivkonov, A. P. Pisarskii, Yu. T. Struchkov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **1996**, 45, 1965–1969; *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.* **1996**, 2070–2074; c) A. S. Balueva, G. Nikonov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **1993**, 42, 341–343; *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.* **1993**, 378–380; d) A. S. Balueva, O. A. Erastov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **1988**, 37, 151–153; *Izv. Akad. Nauk SSR Ser. Khim.* **1988**, 163–165; e) A. S. Balueva, O. A. Erastov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **1987**, 36, 1113; *Izv. Akad. Nauk SSR Ser. Khim.* **1987**, 1199–1200.
- [15] a) G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1796–1797; b) 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; c) A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 10023–10027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9839–9843.
- [16] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.
- [17] 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.
- [18] a) D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17, 5492–5503; b) R. E. von H. Spence, W. E. Piers, Y. E. Sun, M. Parvez, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, 17, 2459–2469; c) D. J. Parks, R. E. von H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 809–811; d) R. E. von H. Spence, D. J. Parks, W. E. Piers, M.-A. McDonald, M. J. Zaworotko, S. J. Rettig, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1337–1340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1230–1233; Übersicht: e) W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345–354.
- [19] a) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787–1799; b) T. Schwabe, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 569–579; c) V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 146401–146404.