

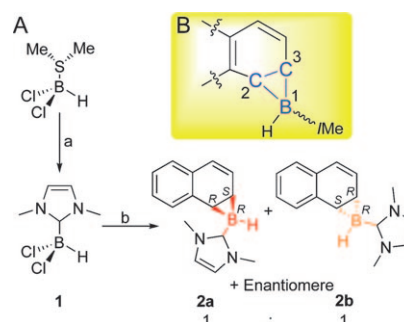
## B-H-Borylen

## Selektive Generierung und Abfangreaktion eines NHC-stabilisierten B-H-Borylens\*\*

Philipp Bissinger, Holger Braunschweig,\* Katharina Kraft und Thomas Kupfer

Borylene BR sind faszinierende hochreaktive Spezies, die trotz der grundlegenden Bedeutung aufgrund ihrer elektronischen Verwandtschaft zu den wohlbekannten Carbenoiden  $\text{CR}_2$  seit ihrer Entdeckung als eher geheimnisvolle Intermediate angesehen werden. Im Unterschied zu Letzteren konnten bislang keine eindeutigen Belege für die Existenz von freien Borylenen erhalten werden. Erst kürzlich ist eine Stabilisierung des Borylenliganden durch Koordination an verschiedene Übergangsmetallzentren verwirklicht worden, was eine strukturelle Charakterisierung von stabilen Borylenkomplexen ermöglichte.<sup>[1]</sup> Obwohl diese Ergebnisse einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der elektronischen Eigenschaften von Borylenen leisten, waren bislang alle Versuche zur selektiven Erzeugung freier Borylene aufgrund deren hoher Reaktivität erfolglos. Diverse mehr oder minder erfolgreiche Abfangreaktionen, welche die Existenz freier Borylene belegen sollten, wurden seither entwickelt, von denen jedoch einige im Nachhinein widerrufen wurden.<sup>[2]</sup> Hierzu zählen unter anderem Hochtemperaturverfahren,<sup>[3]</sup> die photolytisch induzierte Spaltung von B-E-Bindungen<sup>[4]</sup> sowie inter-<sup>[5]</sup> und intramolekulare<sup>[6]</sup> reduktive Enthalogenerungen. Alle diese Strategien zeigen jedoch deutliche Schwächen im Hinblick auf einen oder mehrere der folgenden Aspekte: 1) Analytik der erhaltenen Produkte, 2) extreme Reaktionsbedingungen, 3) geringe Selektivitäten und Ausbeuten. Zudem konnte keiner dieser Ansätze einen endgültigen Beleg für die Existenz von freien Borylenen liefern. Eine neuartige Strategie zur Isolierung hochreaktiver Hauptgruppenelementverbindungen wurde vor kurzem mit der Verwendung von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) als stabilisierende Liganden vorgestellt.<sup>[7]</sup> Auf diese Weise wurde unter anderem der Zugang zu niedervalenten Bor-,<sup>[8]</sup> Silicium-,<sup>[9]</sup> Phosphor-<sup>[10]</sup> und Arsenspezies ermöglicht.<sup>[11]</sup> Wir berichten nun über die hochselektive Erzeugung eines NHC-stabilisierten B-H-Borylens sowie die vollständige Charakterisierung dessen diastereomerer Abfangprodukte.

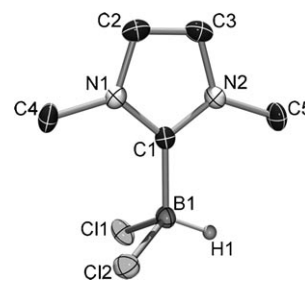
Nach reiflicher Überlegung erwies sich das NHC-Addukt  $\text{BHCl}_2/\text{Ime}$  (**1**;  $\text{Ime} = 1,3$ -Dimethylimidazol-2-yliden) als vielversprechender Kandidat zur Erzeugung eines NHC-stabilisierten B-H-Borylens durch reduktive Enthalogenerung. **1** kann hierbei in sehr guten Ausbeuten durch Lewis-Basen-Austausch zwischen kommerziell erhältlichem  $\text{BHCl}_2\cdot\text{SMe}_2$  und  $\text{Ime}$  erhalten werden (Schema 1). Die eindeutige Cha-



**Scheme 1.** A) Synthese der Diastereomere **2a** und **2b**. a)  $\text{Ime}$ , Toluol,  $-78^\circ\text{C}$ , 68%; b) 2  $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ , THF,  $-78^\circ\text{C}$ , 88%. B) Reihenfolge zur Benennung der stereogenen Zentren innerhalb des BCC-Dreirings (d. h. **2a**:  $\text{RRS/SSR}$ ; **2b**:  $\text{RSR/SRS}$ ).

rakterisierung von **1** gelingt problemlos mit NMR-Spektroskopie ( $^1\text{B}$ :  $\delta = -37.25$  ppm) und Kristallstrukturanalyse (Abbildung 1). Die anschließende Enthalogenerung von **1** mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid,  $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ , in THF bei tiefen Temperaturen führt zur selektiven Bildung von 7,8- $(\text{Ime-BH})\text{-C}_{10}\text{H}_8$  (**2**) als 1:1-Mischung der beiden Diastereomere **2a** und **2b** (Schema 1).

Die Bildung von lediglich zwei Enantiomerenpaaren ist hierbei auf die *syn*-Selektivität der Abfangreaktion des NHC-stabilisierten Borylens  $\text{Ime-BH}$  mit Naphthalin zurückzuführen. Demnach beschränkt die *syn*-Selektivität die Zahl an möglichen Enantiomerenpaaren auf zwei (**2a**:  $\text{RRS/SSR}$ ; **2b**:



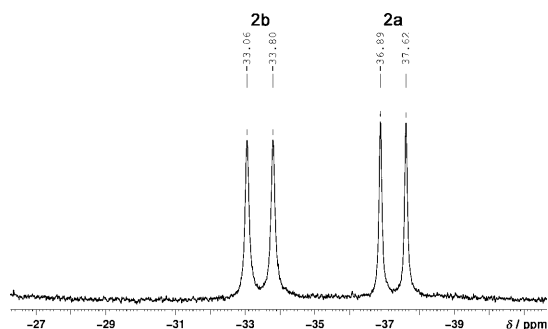
**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1** im Festkörper. Aus Gründen der Übersicht ist nur das Bor-gebundene Wasserstoffatom gezeigt.

[\*] P. Bissinger, Prof. Dr. H. Braunschweig, K. Kraft, Dr. T. Kupfer  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-31-84623  
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de  
Homepage: <http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/Braunschweig/index.html>

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201007543> zu finden.

RSR/SRS; Schema 1), obwohl insgesamt drei stereogene Zentren innerhalb des BCC-Dreirings erzeugt werden. Den Ergebnissen von  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge verläuft die Umsetzung mit hoher Selektivität und ohne die Bildung von löslichen Neben- und Zersetzungsprodukten, wodurch eine Isolierung von **2a** und **2b** in Form eines gelben kristallinen Feststoffs mit exzellenten Ausbeuten von 88% ermöglicht wird. Eine Trennung der Diastereomeren gelingt durch mehrfache Umkristallisation aus Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$ . Die Identität beider Spezies wird durch NMR-Spektroskopie, GC/MS und Elementaranalyse eindeutig bestätigt, wobei die Analyse des Diastereomerengemisches und der isolierten Diastereomere wie erwartet zu den gleichen Resultaten führt. Alle Signale der NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) können ohne Schwierigkeiten den Diastereomeren **2a** oder **2b** zugeordnet werden. Als besonders aussagekräftig erweisen sich die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (Abbildung 2), welche die Gegenwart von vierfach koordinierten Borzentren (**2a**,  $\delta = -37.25$ ; **2b**,  $\delta = -33.43$ ) mit jeweils einem Bor-gebundenen Wasserstoffatom (**2a**,  $^1J_{\text{BH}} = 117.57\text{ Hz}$ ; **2b**,  $^1J_{\text{BH}} = 119.34\text{ Hz}$ ) anzeigen.



**Abbildung 2.** Ausschnitt aus dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum einer 1:1-Mischung der Diastereomere **2a** und **2b** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

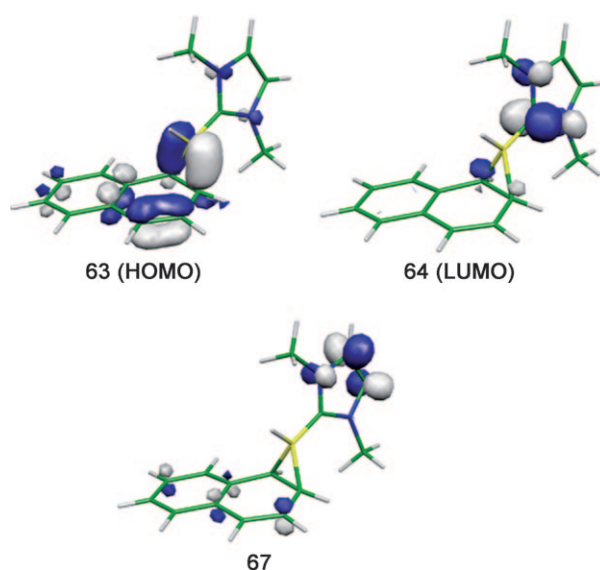
Desweiteren liefert die Analyse von **2a** und **2b** in Toluol mit GC/MS vergleichbare Retentionszeiten (**2a**: 11.84 min; **2b**: 12.06 min) und ermöglicht in beiden Fällen die Detektion der jeweiligen Molekülionen ( $m/z$  236). Da es sich bei **2a** und **2b** um gelbe Spezies handelt, wurden zudem UV/Vis-Spektren der isolierten Diastereomere in Toluol-Lösung aufgenommen, wobei jeweils eine charakteristische breite Absorptionsbande beobachtet wird (**2a**:  $\lambda_{\text{max}} = 336.5\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 6917\text{ mol L}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ; **2b**:  $\lambda_{\text{max}} = 343.5\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 10428\text{ mol L}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ). Die gelbe Farbe ist insoweit erwähnenswert, da verwandte Bor-freie Naphthalinsysteme üblicherweise farblos erscheinen,<sup>[12]</sup> was einen grundlegenden elektronischen Einfluss der Bor-NHC-Einheit nahelegt. Diese Schlussfolgerung wird durch TD-DFT-Rechnungen (B3LYP) gestützt, welche die experimentell bestimmten Anregungsenergien der niederenergetischsten Absorptionsbanden von **2a** und **2b** relativ gut wiedergeben (Tabelle 1). Den Rechnungen zufolge ist die unerwartete Gelbfärbung von **2a** und **2b** auf elektronische Übergänge aus dem vornehmlich am zentralen BCC-Dreiring lokalisierten HOMO

**Tabelle 1:** Experimentell bestimmte<sup>[a]</sup> und berechnete<sup>[b]</sup> UV/Vis-Parameter der niederenergetischsten Anregung von **2a** und **2b**.

|   | <b>2a</b>   | <b>2b</b>                                      |
|---|---|--|
| $\lambda_{\text{max}}$ [nm]                       | 336.5   | 343.5  |
| $\epsilon$ [ $\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ] | 6917  | 10428  |
| $\lambda_{\text{per}}$ [nm]                       | 338.17  | 372.82   |
| $f^{\text{[c]}}$                                  | 0.0365  | 0.3927   |
| Übergänge <sup>[d]</sup>                          | $63^* \rightarrow 64$<br>$63^* \rightarrow 66$<br>$63^* \rightarrow 67$ | $63^* \rightarrow 64$<br>$63^* \rightarrow 67$ |

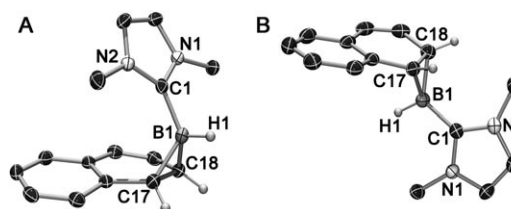
[a] Bestimmt in Toluol-Lösung. [b] TD-DFT-Rechnungen unter Verwendung des B3LYP-Funktional und von 6-311+G(d,p)-Basissätzen. [c] Oszillatorstärke. [d] An der niederenergetischsten Anregung beteiligte MOs. Das HOMO ist durch \* markiert.

auf überwiegend NHC-zentrierte Orbitale zurückzuführen (Abbildung 3).



**Abbildung 3.** Graphische Darstellung der an der niederenergetischsten elektronischen Anregung von **2b** beteiligten MOs. Relevante MOs für die Anregung von **2a** zeigen eine ähnliche Zusammensetzung.

Zur Aufklärung der Molekülstrukturen von **2a** und **2b** im Festkörper wurden Einkristalle durch Röntgenstrukturanalyse untersucht (Abbildung 4). Der wichtigste Aspekt der Kristallstrukturen ist in der Bestimmung der relativen Ori-



**Abbildung 4.** Molekülstrukturen von **2a** (A) und **2b** (B) im Festkörper. Aus Gründen der Übersicht sind nur relevante Wasserstoffatome dargestellt.

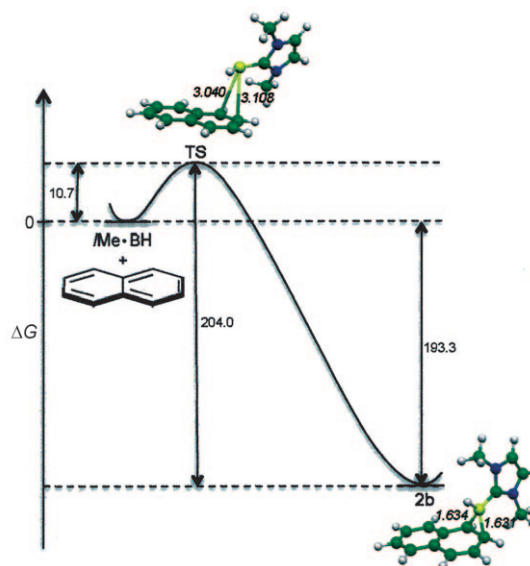
entierung des NHC-Liganden in Bezug auf das Naphthalinfragment gegeben. Wie in den Abbildungen 4A und 4B dargestellt, ist die NHC-Einheit in **2a** in Richtung des Naphthalingerüsts geneigt, während sie in **2b** vom Naphthalingerüst weg weist. Beide Boratome befinden sich mit C17-B1-C18-Winkeln von  $57.76(9)^\circ$  und  $56.57(9)^\circ$  für **2a** bzw. **2b** in einer stark verzerrt tetraedrischen Umgebung. Die Bindungslängen innerhalb des dreiatomigen Boracyclus sind für **2a** (B1-C17 1.602(2) Å, B1-C18 1.618(2) Å, C17-C18 1.556(2) Å) und **2b** (B1-C17 1.624(2) Å, B1-C18 1.621(2) Å, C17-C18 1.538(2) Å) vergleichbar und liegen in den typischen Bereichen für B-C- und C-C-Einfachbindungen. Geringfügige Unterschiede sind hierbei dem unterschiedlichen sterischen Einfluss und der relativen Lage der NHC-Liganden zuzuschreiben. Auch die Kohlenstoffatome der BCC-Fragmente in **2a** und **2b** (C17 und C18) sind verzerrt tetraedisch umgeben mit Winkeln zwischen  $114.99$  und  $121.55^\circ$ , weshalb die Winkel zwischen den zwei Ebenen, definiert durch die BCC-Einheit einerseits und den Bor-substituierten Sechsring andererseits, lediglich Werte von  $71.65^\circ$  (**2a**) und  $73.60^\circ$  (**2b**) annehmen. Der B1-C1-Abstand ist für **2a** (1.588(2) Å) und **2b** (1.570(2) Å) in einer ähnlichen Größenordnung und nur unwesentlich kleiner als in **1** (1.606(3) Å).

Dieser experimentelle Ansatz liefert demnach erstmals überzeugende Hinweise auf die Existenz von Borylenen. Die erhaltenen Befunde deuten darauf hin, dass die Enthalo-genierung von **1** zuerst zur Bildung von */Me*-BH als reaktive Spezies führt, welche anschließend in einer *syn*-selektiven Cycloaddition mit Naphthalin in die Abfangprodukte **2a** und **2b** übergeht. Diese Annahmen werden durch folgende Aspekte gestützt: 1) Der Cycloadditionspfad ist auch bei den verwandten Carbenen weit verbreitet, für welche die Existenz als „freie“ Intermediate als gesichert gilt,<sup>[13]</sup> 2) der Energieunterschied zwischen **2a** und **2b** beträgt laut theoretischen Untersuchungen lediglich  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , und 3) die Diastereomere werden selektiv und im Verhältnis 1:1 gebildet, was ähnliche Übergangszustände und Aktivierungsbarrieren nahe legt. Wenn die Enthalo-genierung von **1** jedoch nicht mit der Bildung eines Borylens verbunden ist, sondern vielmehr mit der Bildung von ionischen oder radikalischen Spezies, dann ist ein konzentrierter Reaktionsmechanismus als eher unwahrscheinlich einzustufen, und es ist ein mehrstufiger Reaktionsverlauf zu erwarten. In diesem Fall müssten zusätzliche Zwischenstufen berücksichtigt werden, in denen der Einfluss des Borfragments (elektronisch/sterisch) auf die Produktverteilung vermutlich schon deutlich weiter fortgeschritten ist, was zur bevorzugten Bildung eines der beiden Diastereomere führen sollte.

Weitere Belege für die Abwesenheit von ionischen und radikalischen Zwischenstufen können aus experimentellen Befunden abgeleitet werden. Um das Auftreten von Radikalen bei der Bildung von **2a** und **2b** auszuschließen, haben wir die Langlebigkeit des Bor-zentrierten Borylradikals */Me*-BH $_2^\cdot$  genutzt, das kürzlich von Curran, Lacôte und Walton beschrieben wurde.<sup>[7b]</sup> Demzufolge wurde */Me*-BH $_2^\cdot$  durch Bestrahlung von */Me*-BH $_3$  in C $_6$ D $_6$  in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid und Naphthalin generiert, wobei keine Reaktion des Radikals mit Naphthalin beobachtet werden konnte, sondern lediglich die charakteristische Bildung des

1,2-Bis-NHC-Diboran-Derivats */Me*-H $_2$ B-BH $_2$ -*/Me*. Desweiteren können keine Spuren des NHC-stabilisierten Diborens */Me*-HB=BH-*/Me* während der Reduktion von **1** nachgewiesen werden, weshalb die Beteiligung von ionischen Spezies bei der Bildung von **2a** und **2b** ebenfalls unwahrscheinlich erscheint.<sup>[8]</sup>

Die Ergebnisse von DFT-Rechnungen deuten indes auf einen konzentrierten [2+1]-Cycloadditionspfad hin. Der Mechanismus für die Reaktion des NHC-stabilisierten Borylens */Me*-BH mit Naphthalin wurde hierbei exemplarisch für das *RSR*-Diastereomer **2b** auf B3LYP-Niveau unter Verwendung von 6-311 + G(d,p)-Basissätzen untersucht. Hierzu wurden */Me*-BH im Singulettzustand, Naphthalin und **2b** ohne Symmetriebeschränkungen vollständig optimiert. Der Übergangszustand für die Bildung von **2b** wurde anschließend mithilfe des „Synchronous-Guided-Quasi-Newton“-Ansatzes von Gaussian03 lokalisiert und dessen Natur als echter Übergangszustand durch Frequenzrechnungen verifiziert. Den Rechnungen zufolge verläuft die Reaktion über einen frühen Übergangszustand mit einer verhältnismäßig geringen Aktivierungsbarriere von  $10.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Abbildung 5). Dem-



**Abbildung 5.** Reaktionsprofil und Übergangszustand (TS) für die Bildung von **2b** durch [2+1]-Cycloaddition. Berechnete Energiedifferenzen sind in  $\text{kJ mol}^{-1}$  und Bindungslängen in Å angegeben.

nach ähnelt der Übergangszustand TS in geometrischer Hinsicht eher den Reaktanten, wobei sich das Borylen */Me*-BH dem Doppelbindungssystem des ungestörten Naphthalinfragments in einer symmetrischen Art und Weise annähert. Die Abstände B1-C17 und B1-C18 in TS betragen  $3.040 \text{ Å}$  bzw.  $3.108 \text{ Å}$ , was im Einklang mit einer konzentrierten [2+1]-Cycloaddition ist. Die anschließende Bindungsknüpfung unter Bildung von **2b** ist stark exergonisch mit  $\Delta G = -204.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  in Bezug auf TS bzw.  $\Delta G = -193.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  in Bezug auf die Reaktanten. Zusammen mit der kleinen Energiedifferenz zwischen **2a** und **2b** ( $8.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sowie der exothermen Natur dieser Transformation liefert die niedrige Aktivierungsbarriere eine nach-

vollziehbare Erklärung für die Beobachtung eines 1:1-Verhältnisses der beiden Diastereomere **2a** und **2b**. Demnach bevorzugen sowohl die experimentellen Befunde als auch die Resultate der theoretischen Rechnungen einen konzertierten Reaktionsverlauf unter Beteiligung des NHC-stabilisierten Borylens /Me-BH ([2+1]-Cycloaddition mit Naphthalin) gegenüber einem ionischen oder radikalischen Mechanismus.

Über ihre grundlegende Bedeutung hinaus eröffnen diese Ergebnisse die einmalige Möglichkeit, **2** als leicht zugängliches Borylensynthons für weitere Funktionalisierungsreaktionen einzusetzen. Dieser Aspekt wird derzeit intensiv in unserer Arbeitsgruppe untersucht.

### Experimentelles

Allgemeine Anmerkungen zu den experimentellen Abläufen, den Kristallstrukturbestimmungen und den theoretischen Studien sowie analytische Daten aller Verbindungen sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt.

**1:** Eine Lösung von /Me (1.93 g, 20.1 mmol) in Toluol (40 mL) wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit  $\text{BHCl}_2\cdot\text{SMe}_2$  (2.91 g, 20.1 mmol) versetzt, wobei die Zugabe mit der umgehenden Bildung eines orangefarbenen Feststoffs verbunden war. Der Ansatz wurde anschließend auf RT erwärmt. Nach 1 h wurde filtriert, und der Feststoff wurde mit Hexan ( $3 \times 20$  mL) gewaschen. Umkristallisation aus Toluol bei  $-30^{\circ}\text{C}$  lieferte analytisch reine farblose Kristalle von **1** (Ausbeute 2.45 g, 13.7 mmol, 68 %).

**2:** Eine Lösung von **1** (150 mg, 839  $\mu\text{mol}$ ) in THF (15 mL) wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von  $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$  (5.86 mL, 1.68 mmol, 0.286 M in THF) versetzt. Die Umsetzung war von einem sofortigen Farbwechsel nach Rot begleitet. Der Ansatz wurde langsam auf RT erwärmt und anschließend 1 h gerührt, wobei sich eine dunkelgelbe Lösung bildete. Das Lösungsmittel und freies Naphthalin wurden im Hochvakuum bei  $25^{\circ}\text{C}$  entfernt, und der gelbe Rückstand wurde aus Toluol bei  $-30^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Hiernach wurde eine 1:1-Mischung der beiden Diastereomere **2a** und **2b** in Form eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten (Ausbeute 175 mg, 741  $\mu\text{mol}$ , 88 %). Die Diastereomere **2a** und **2b** wurden durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol bei  $-30^{\circ}\text{C}$  getrennt.

CCDC-800402 (**1**), -800403 (**2a**) und -800404 (**2b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 1. Dezember 2010,  
veränderte Fassung am 3. Februar 2011  
Online veröffentlicht am 14. April 2011

**Stichwörter:** Bor · Borylene · Enthalogenierungen · Reaktive Spezies

- [1] Ausgewählte Übersichten zu Übergangsmetallborylenkomplexen: a) H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571; b) H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133; c) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais,

*Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274; d) C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389; e) H. Braunschweig, C. Kollann, F. Seeler, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *130*, 1; f) D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, 1157–1171; g) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chim. Oggi* **2009**, *27*, 40–42; h) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.

- [2] R. Schlögl, B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1985**, *4*, 885–892.  
[3] a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632; b) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123.  
[4] a) B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 454–455; b) H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2534–2535.  
[5] a) S. M. van der Kerk, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 4765–4766; b) S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 48; c) A. Meller, U. Seebold, W. Maringegele, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8299–8300; d) A. Meller, D. Bromm, W. Maringegele, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 741–742.  
[6] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988.  
[7] a) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213; b) J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solov'yev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358.  
[8] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.  
[9] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071; b) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686; c) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797–5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687–5690.  
[10] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971; b) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638–5641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533; c) O. Back, M. A. Celik, G. Frenking, M. Melaimi, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10262–10263.  
[11] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wie, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435.  
[12] a) E. Müller, H. Fricke, H. Kessler, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 1525–1530; b) K. Villeneuve, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3514–3515.  
[13] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry—Part B: Reactions and Synthesis*, 5. Aufl., Springer, New York, **2007**, S. 903.