

Reaktionen frustrierter Lewis-Paare mit konjugierten Inonen – selektive Hydrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung

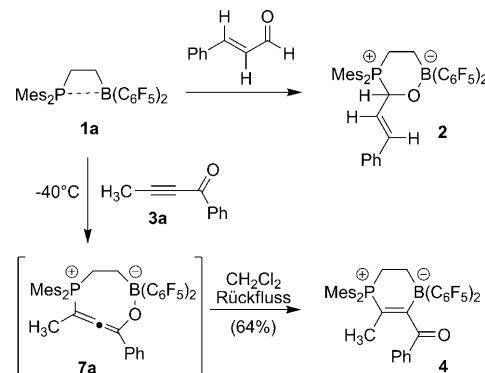
Bao-Hua Xu, Gerald Kehr, Roland Fröhlich, Birgit Wibbeling, Birgitta Schirmer, Stefan Grimme und Gerhard Erker*

Professor Siegfried Hünig zum 90. Geburtstag gewidmet

Frustrierte Lewis-Paare (FLPs), bestehend aus sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren und Lewis-Basen, gehen eine bemerkenswerte Vielfalt von Reaktionen ein.^[1] Sie addieren an Alkene und Alkine,^[2] an verschiedene Carbonylverbindungen, einschließlich Kohlendioxid,^[3] und sie gehen ungewöhnliche 1,4-Additionen mit konjugierten Eninen und Diinen unter Bildung zwitterionischer Cumulenderivate ein.^[4] Bemerkenswert ist die Fähigkeit vieler FLPs, Diwasserstoff heterolytisch zu spalten und das resultierende P/B- oder N/B-gebundene H⁺/H⁻-Paar auf bestimmte ungesättigte Substrate zu übertragen.^[5] Daraus wurde eine Reihe von metallfreien katalytischen Hydrierungen entwickelt; einige FLPs dienen als Katalysatoren zur Hydrierung von sperrigen Iminen, von Enaminen oder Silylenolethern.^[6] Wir haben jetzt eine wichtige prinzipielle Erweiterung des Einsatzes von FLPs in der metallfreien Hydrierung organischer Substrate gefunden. Diese neue Entwicklung beruht auf Beobachtungen, die wir bei Reaktionen von frustrierten Phosphor/Boran-Lewis-Paaren mit einigen konjugierten Inonen gemacht haben.

Wir hatten gezeigt, dass das Ethylen-verbrückte FLP **1a**^[7] eine glatte 1,2-Addition an die Carbonylgruppe von *trans*-Zimtaldehyd unter Bildung von **2** eingeht.^[8] Die Reaktion von **1a** mit dem Inon **3a** nimmt einen anderen Verlauf. Bei tiefer Temperatur beobachten wir die Bildung des zwitterionischen 1,4-Additionsprodukts **7a**, das sich beim Erwärmen in das Isomer **4** umwandelt, das Produkt der 1,2-Addition von **1a** an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung von **3a** (Schema 1). Die Verbindung **4** zeigt typische spektroskopische Daten [NMR: $\delta(^3\text{P}\{^1\text{H}\}) = 7.8$ ppm, $\delta(^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}) = -13.8$ ppm, $\delta(^{13}\text{C-NMR}) = 200.9$ ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 22.7$ Hz, C=O) und IR: $\tilde{\nu}(\text{C=O}) = 1643 \text{ cm}^{-1}$]; sie wurde zudem durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse charakterisiert (siehe die Hintergrundinformationen).

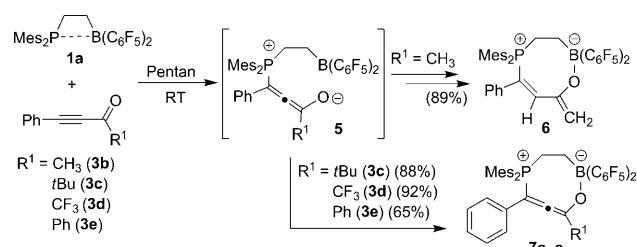
Ein etwas anderer Reaktionsverlauf wird beobachtet, wenn man **1a** mit dem Inon **3b** umsetzt, bei dem die Stellung



Schema 1.

der Methyl- und Phenyl-Substituenten vertauscht ist. Die Reaktion mit diesem enolisierbaren acetylenischen Keton liefert ein Produkt, das durch 1,4-Addition des FLP an das Inon-Gerüst verbunden mit Enolat-Tautomerisierung gebildet wurde. Der Achtring-Heterocyclus **6** zeigt NMR-Signale bei $\delta = 22.5$ ppm ($^3\text{P}\{^1\text{H}\}$), $\delta = -2.6$ ppm ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$) und $\delta = 4.35, 4.27$ ppm (^1H ; =CH₂). Auch diese Verbindung wurde durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse charakterisiert (siehe die Hintergrundinformationen).

Die Reaktionen von **1a** mit den nicht-enolisierbaren Inonen **3c** bis **3e** verliefen sämtlich unter bevorzugter Bildung der entsprechenden Achtring-Produkte. In diesen Fällen liefert die 1,4-Addition die cyclischen Allenderivate **7c** bis **7e**, die wir in guten Ausbeuten isoliert haben (Schema 2). Die Verbindungen wurden durch C,H-Elementaranalyse, spektroskopisch und durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 1 zeigt ein Beispiel, weitere Details finden sich in den Hintergrundinformationen). Als ein typisches Beispiel enthält **7c** ($\text{R}^1 = t\text{Bu}$) einen nichtplanaren Achtring (B1-O3 1.501(3), P1-C6 1.835(2) Å) mit einer nahezu linearen Allen-Untereinheit (C4-C5 1.324(3), C5-C6



Schema 2.

[*] Dr. B.-H. Xu, Dr. G. Kehr, Dr. R. Fröhlich,^[†] B. Wibbeling,^[†] B. Schirmer,^[++] Prof. Dr. S. Grimme,^[++] Prof. Dr. G. Erker
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-8336503
E-Mail: erker@uni-muenster.de

[†] Röntgen-Kristallstrukturanalysen.

[++ Quantenchemische Rechnungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201101051> zu finden.

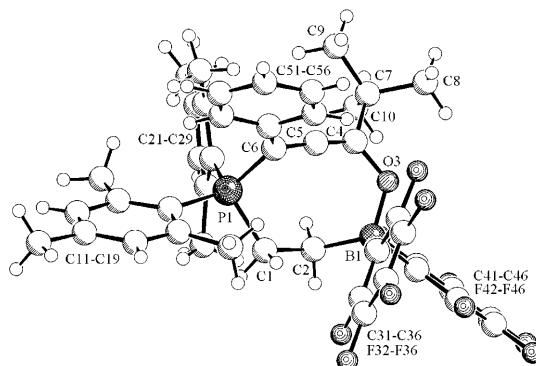


Abbildung 1. Molekülstruktur des zwitterionischen heterocyclischen Alenderivats **7c** ($R^1 = t\text{Bu}$).

1.311(3) Å; Winkel C4-C5-C6 172.7(2)°). Die Verbindung **7c** zeigt eine typische $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Resonanz für C5 der Al- lengruppe bei $\delta = 216.4$ ppm und Heterokern-NMR-Signale bei 8.5 ppm ($^{31}\text{P}[^1\text{H}]$) und 0.7 ppm ($^{11}\text{B}[^1\text{H}]$).

Ähnliche Reaktionen können mit dem intermolekularen FLP $\text{PtBu}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**1b**)^[5b] durchgeführt werden. Die Umsetzung von **1b** mit dem Inon **3a** in Pentan bei Raumtemperatur war nach 24 h vollständig, und wir isolierten das acyclische 1,4-P/B-Additionsprodukt **8a** in über 80 % Ausbeute. Die Verbindung zeigt Heterokern-NMR-Resonanzen bei $\delta = 46.0$ ppm (^{31}P) und $\delta = -2.3$ ppm (^{11}B) sowie das typische ^{13}C -NMR-Signal des zentralen, sp-hybridisierten C-Atoms der Allengruppe bei $\delta = 224.9$ ppm. Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse zeigt eine lineare zentrale $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Einheit ($\text{C2-C3 } 1.322(3)$, $\text{C3-C4 } 1.302(3)$ Å; Winkel $\text{C2-C3-C4 } 176.0(2)^\circ$), an die die $\text{O-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ - ($\text{C2-O1 } 1.359(3)$, $\text{O1-B1 } 1.490(3)$ Å; Winkel $\text{C2-O1-B1 } 123.8(2)^\circ$) und die PtBu_3 -Einheit gebunden sind (Abbildung 2). Die Reaktionen von **1b**

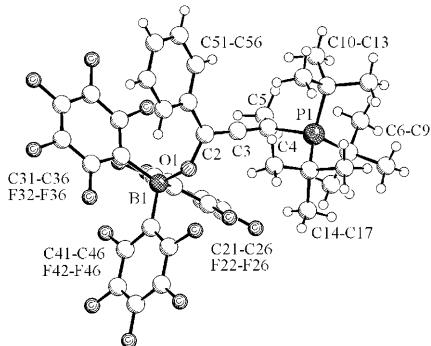
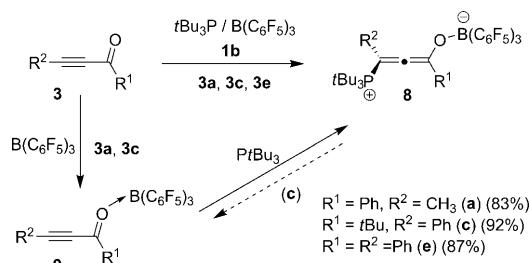


Abbildung 2. Molekülstruktur von **8a**.

mit den Ionen **3c** und **3e** verliefen analog und lieferten die 1,4-Additionsprodukte **8c** bzw. **8e** (Schema 3). Die Verbindung **8c** wurde auch durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse charakterisiert (siehe die Hintergrundinformationen).

Die Umsetzung der Inone **3a** und **3c** mit $B(C_6F_5)_3$ lieferte die entsprechenden Lewis-Säure-Addukte **9a** bzw. **9c**. Sie zeigen charakteristische NMR-Parameter [**9c**: $^{11}B\{^1H\}$ $\delta = 3.4$ ppm; $^{13}C\{^1H\}$ ($\text{C}=\text{O}-[\text{B}]$) $\delta = 208.7$ ppm; vergleiche $\delta =$



Schema 3.

194.1 ppm für **3c**^[9]]. Das Addukt **9a** wurde durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 3; B1-O1 1.570(3), O1-C2 1.271(3), C2-C3 1.416(3), C3-C4 1.202(3) Å; Winkel C2-C3-C4 176.3(3)°)

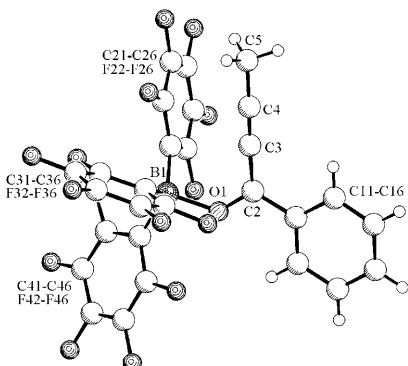


Abbildung 3. Molekülstruktur des $B(C_6F_5)_3$ -Inon-Addukts **9a**.

Die anschließende Umsetzung der $B(C_6F_5)_3$ -Inon-Addukte **9a,c** mit $PtBu_3$ lieferte die Zwitterionen **8a,c** in guten Ausbeuten. In Lösung (CD_2Cl_2 , Raumtemperatur) zeigen diese Verbindungen die erwarteten NMR-Spektren, aber für das sterisch sehr anspruchsvolle System **8c** wurde in Lösung eine Gleichgewichtsmischung des Zwitterions mit seinen Ausgangskomponenten **9c** und freiem tBu_3P gefunden. Die Gleichgewichtslage ist merklich temperaturabhängig und verschiebt sich von einem **8c/(9c+tBu₃P)**-Verhältnis von ca. 1:1 bei Raumtemperatur zu ca. 10:1 bei 233 K (für Details siehe die Hintergrundinformationen).

Die Reaktionen der FLPs **1a** und **1b** mit dem Inonen **3** wurden durch „State-of-the-art“-DFT-Rechnungen^[10] analysiert. Dabei wurden Lösungsmitteleinflüsse berücksichtigt (für Details siehe die Hintergrundinformationen), sie führten aber nur zu geringfügigen Änderungen der relativen Energien. Diese Rechnungen ergaben, dass es sich bei dem Sechsringprodukt **4**, dem Achtring-Borenolat-System **6** und auch den acyclischen Systemen **8** jeweils um die thermodynamisch günstigsten Isomere handelt, während die Achtring-Heterocyclen **7** in kinetisch kontrollierten 1,4-P/B-Additionen gebildet werden (Tabelle 1).

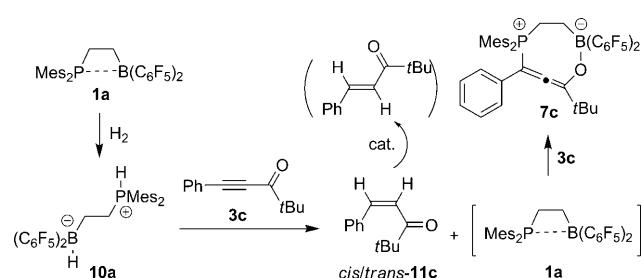
Wir hatten gezeigt, dass das FLP **1a** in einer schnellen Reaktion bei Normalbedingungen Diwasserstoff heterolytisch unter Bildung des zwitterionischen Phosphonium-Borhydrid-Systems **10a**^[7] spaltet. Dieses System ist in der Lage,

Tabelle 1: Reaktionsenergien [kcal mol⁻¹] der Adduktbildung der Inone **3** mit den FLPs **1a** oder **1b**, gerechnet mit B2PLYP-D3/def2-TZVP//TPSS-D3/def2-TZVP.

FLP	Produkt ^[a]	Inon				
		3a	3b	3c	3d	3e
1a	4	-40.8	-37.8	-37.6	-38.8	-38.5
	6	—	-40.5	—	—	—
	7	-27.9	-28.6	-31.1	-33.1	-31.9
1b	8	-34.2	—	-31.3	—	-34.9
	16^[b]	-7.5	—	12.5	—	-8.6

[a] Die Energiewerte der experimentell gefundenen Struktur sind kursiv.
[b] Die in der Rechnung verwendete Struktur **16** ist analog zu **4**, sie entsteht durch Addition von **1b** an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung des Inons (siehe die Hintergrundinformationen).

das H⁺/H⁻-Paar schnell auf die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung des Inons unter Bildung des α,β -ungesättigten Ketons **11** zu übertragen (Schema 4). In einem typi-

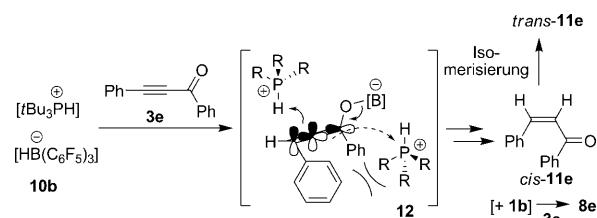


Schema 4.

schen Ansatz haben wir 1 Moläquivalent des FLP-H₂-Reagenzes **10a** mit zwei Moläquivalenten des Inons **3c** umgesetzt und aus der Reaktionsmischung das Enon **11c** (45% Ausbeute von möglichen 50%) und den Achtring-Heterocyclus (40%) isoliert. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte an, dass zunächst nur *cis*-**11c** [¹H-NMR: $\delta = 6.77$ (=CH^{Ph}), 6.48 (=CH^{C=O}) ppm ($^3J_{HH} = 13$ Hz)] gebildet wird, das dann unter den sauren Reaktionsbedingungen langsam zu *trans*-**11c** isomerisiert [¹H-NMR: $\delta = 7.64$ (=CH^{Ph}), 7.17 (=CH^{C=O}) ppm ($^3J_{HH} = 16$ Hz)].

Die Reaktion des intermolekularen FLP *t*Bu₃P/B(C₆F₅)₃ mit H₂ bei Raumtemperatur und Normaldruck liefert das Salz *[t*Bu₃PH]⁺[HB(C₆F₅)₃]⁻ (**10b**).^[5b] Dieses Produkt der heterolytischen Wasserstoff-Aktivierung überträgt das H⁺/H⁻-Paar in einer glatten stöchiometrischen Reaktion auf das Inon **3e** unter Bildung von *cis/trans*-**11e**. Das in situ freigesetzte FLP **1b** wird dann sehr effizient durch das Inon unter Bildung des 1,4-Addukts (hier: **8e**) abgefangen. Wieder wird zunächst das *cis*-Enon gebildet, was man durch eine Reaktionsfolge aus 1,4-Borhydrid-Addition an **3e** zur allenischen Enolat-Zwischenstufe **12** gefolgt von bevorzugter Protonierung durch das sehr sperrige *t*Bu₃PH⁺ von der sterisch weniger gehinderten Seite erklären kann (Schema 5).

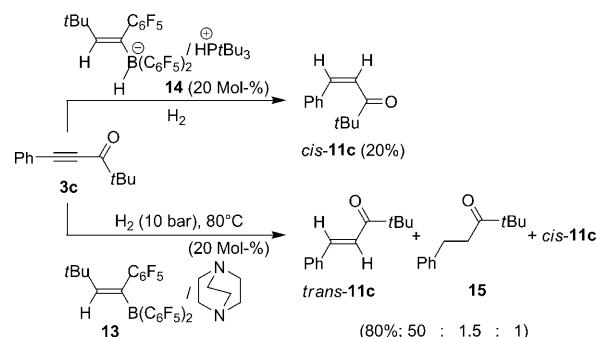
Die Variation der Lewis-Säure- und der Lewis-Base-Komponente führte schließlich zu einer katalytischen Variante der Inon-Hydrierung. Das FLP **13**/PtBu₃ reagierte mit H₂ zu dem Salz **14**. Dessen Umsetzung mit dem Inon **3c** lieferte



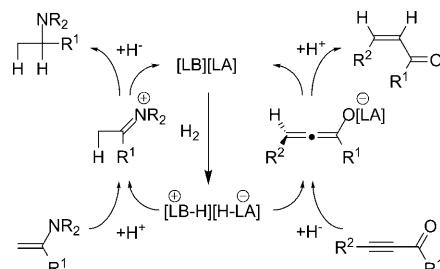
Schema 5.

das hydrierte Produkt *cis*-**11c** in einer stöchiometrischen Reaktion selbst unter einer Wasserstoffatmosphäre. Dagegen führte der Einsatz des FLP **13**/DABCO (20 Mol-%) bei hoher Temperatur (80°C, 10 bar H₂, 48 h) in einer katalytischen Hydrierung zum Hauptprodukt *trans*-**11c** zusammen mit kleinen Anteilen an *cis*-**11c** und dem gesättigten Keton **15**. (Schema 6 zeigt das Ergebnis eines typischen Experiments.^[11])

Frustrierte Lewis-Paare sind als metallfreie Katalysatoren zur Hydrierung von Enaminen, Dienaminen, Silylenolethern, sterisch anspruchsvollen Iminen und verwandten Verbindungen beschrieben worden.^[1,6] All diese Umsetzungen laufen vermutlich nach Reaktionsfolgen ab, die durch einleitende Protonierung des organischen Substrats gefolgt von Hydridtransfer auf das resultierende reaktive Kation gekennzeichnet sind.^[12] Unsere hier beschriebenen Befunde sowie eine verwandte Studie von Soós et al.^[13] liefern nun erste Hinweise darauf, dass auch α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen FLP-induziert hydriert werden können. Die FLP-Reduktion der aktivierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung erfolgt vermutlich nach einer umgekehrten Folge von Teilschritten, initiiert durch Hydridaddition an die β -Position gefolgt von der Protonierung der resultierenden Borenolat-Zwischenstufe (Schema 7). Diese Ergebnisse



Schema 6.



Schema 7. LA: Lewis-Säure, LB: Lewis-Base.

zeigen an, dass sich die Anwendungsmöglichkeiten für frustrierte Lewis-Paare rasch erweitern. Es wird zunehmend sichtbar, dass FLPs über die reine Aktivierung kleiner Moleküle hinaus zunehmend Entwicklungen auf anderen Gebieten der Chemie beflügeln.

Experimentelles

Synthese von **4**, **6** und **7** (allgemeine Vorschrift): Mes₂PCH=CH₂ (100 mg, 0.34 mmol) und HB(C₆F₅)₂ (117 mg, 0.34 mmol) wurden in Pentan (6 mL) gelöst und 15 min gerührt. Die Lösung des Inons **3** (0.34 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) wurde bei Raumtemperatur dazugegeben. Nach 24 h Röhren wurde der entstandene Niederschlag auf einer Fritte isoliert und mit kaltem Pentan gewaschen. **4** (nach 4 h Erhitzen unter Rückfluss (CH₂Cl₂)): Ausbeute 64%. C,H-Analyse (%) ber. für C₄₂H₃₄BF₁₀OP: 0.5 C₅H₁₂: C 64.98, H 4.90; gef.: C 65.19, H 4.33. ³¹P{¹H}-NMR: δ = 7.8 ppm; ¹¹B{¹H}-NMR: δ = -13.8 ppm; ¹³C{¹H}-NMR (C=O): δ = 200.9 ppm. - **6**: Ausbeute 89%. C,H-Analyse (%) ber. für C₄₂H₃₄BF₁₀OP: C 64.14, H 4.36; gef.: C 63.32, H 4.22. ³¹P{¹H}-NMR: δ = 22.5 ppm; ¹¹B{¹H}-NMR: δ = -2.6 ppm; ¹³C{¹H}-NMR/¹H-NMR: δ = 153.1/6.55 (=CH), 102.8/4.35, 4.27 ppm (=CH₂). - **7c**: Ausbeute 88%. C,H-Analyse (%) ber. für C₄₅H₄₀BF₁₀OP: C 65.23, H 4.87; gef.: C 64.53, H 4.80. ³¹P{¹H}-NMR: δ = 8.5 ppm; ¹¹B{¹H}-NMR: δ = 0.7 ppm; ¹³C{¹H}-NMR: δ = 216.4 ppm (=C=).

Synthese von **8** (allgemeine Vorschrift): Eine Lösung von PrBu₃ (40 mg, 0.20 mmol) in Pentan (3 mL) wurde zu einer Mischung von B(C₆F₅)₃ (100 mg, 0.20 mmol) und dem entsprechenden Inon **3** (0.20 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) gegeben. Nach 24 h Röhren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag auf einer Fritte isoliert und mit kaltem Pentan gewaschen. Beispiel **8e**: Ausbeute 87%. HRMS (ESI) *m/z* [M+Na]⁺ (C₄₅H₃₇BF₁₅PONa): ber. 943.2329, gef. 943.2311. ³¹P{¹H}-NMR: δ = 41.5 ppm; ¹¹B{¹H}-NMR: δ = -2.3 ppm; ¹³C{¹H}-NMR: δ = 226.5 ppm (=C=).

Synthese von **11** (allgemeine Vorschrift): **10** (0.2 mmol) und das Inon **3** (0.4 mmol, 2 Äquiv.) wurden in CH₂Cl₂ (10 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert (3 × 20 mL). Dabei verblieb das P/B-Addukt als weißer Festkörper. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Chromatographische Reinigung an Silicagel lieferte das Enon **11**. Die Reaktion von **10a** mit **3c** lieferte **7c**: (40%) und *cis*-**11c** (45%); die Reaktion von **10b** mit **3e** lieferte nach 30 min Erhitzen auf 50 °C **8e** (36%) und **11e** (40%, *cis/trans*-Verhältnis 1.3).

Experimentelle Details sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Eingegangen am 11. Februar 2011,
veränderte Fassung am 5. April 2011
Online veröffentlicht am 16. Juni 2011

Stichwörter: 1,4-Additionen · Allene · Frustrierte Lewis-Paare · Hydrierungen · Inone

[1] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.

- [2] a) C. M. Mömeling, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280–12289; b) T. Voss, C. Chen, G. Kehr, E. Nauha, G. Erker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3005–3008.
- [3] a) C. M. Mömeling, 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; b) A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10023–10027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839–9843; c) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660–10661.
- [4] C. M. Mömeling, G. Kehr, B. Wibbeling, R. Fröhlich, B. Schirmer, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2464–2467; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2414–2417.
- [5] a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126; b) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881; c) 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.
- [6] a) 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; b) 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; c) H.-D. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966–5968; d) D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131; e) D. Chen, Y.-T. Wang, J. Klankermayer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9665–9668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9475–9478.
- [7] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.
- [8] P. Spies, G. Kehr, K. Bergander, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2009**, 1534–1541.
- [9] R. J. Cox, D. J. Ritson, T. A. Dane, J. Berge, J. Charmant, A. Kantacha, *Chem. Commun.* **2005**, 1037–1039.
- [10] a) B2PLYP: S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108; b) def2-TZVP: F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; c) TPSS: J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov; G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; d) D3-Dispersionskorrektur: S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; e) TURBOMOLE, Version 6.0: R. Ahlrichs et al., Universität Karlsruhe **2009**, siehe <http://www.turbomole.com>.
- [11] Verbindung **13** ist einfach durch eine von uns kürzlich beschriebene 1,1-Carborborierung von *tert*-Butylacetylen mit B(C₆F₅)₃ zugänglich: a) C. Chen, F. Eweiner, B. Wibbeling, R. Fröhlich, S. Senda, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2199–2208; b) C. Chen, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13594–13595; c) C. Chen, T. Voss, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 62–65; siehe auch: d) C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2010**, *29*, 125–133.
- [12] S. Schwendemann, T. A. Tumay, K. V. Axenov, I. Peuser, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2010**, *29*, 1067–1069.
- [13] G. Erös, H. Mehdi, I. Pápai, T. A. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6709–6713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6559–6563.