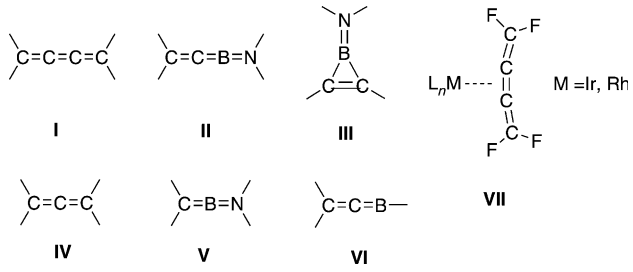
Boracumulen-Komplexe

DOI: 10.1002/ange.201104026

Synthese von 1-Aza-2-borabutatrien-Rhodiumkomplexen durch thermischen Borylentransfer von $[(OC)_5Mo{=}BN(SiMe_3)_2]$**

Holger Braunschweig, Qing Ye, Alexander Damme, Thomas Kupfer, Krzysztof Radacki und Justin Wolf*

Seit den ersten Berichten über Allene vor mehr als 100 Jahren haben Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen aufgrund ihres hoch ungesättigten Charakters Interesse geweckt.[1] [3]-Cumulene, oder Butatriene (**I**), zeigen drei kumulierte C-C-Doppelbindungen, die an ein Übergangsmetall binden könnten, jedoch meistens im η^2-π-Modus über die zentrale C=C-Bindung koordinieren.[2] Wie die Gruppen um Hughes und Lentz berichteten, kann das hoch reaktive Tetrafluorbutatrien, das sich sogar bei −80 °C langsam zersetzt, durch Koordination an ein Übergangsmetall stabilisiert werden (**VII**).[3] 2002 berichteten Suzuki et al. über die Koordination eines Butatriens an ein niedervalentes Zirconocen über einen neuartigen κ^2-σ,σ-Bindungsmodus und somit über das erste fünfgliedrige Metallacycloalkin.[4]



Da Bor-basierte π-Systeme aufgrund ihrer interessanten photophysikalischen Eigenschaften von großer Bedeutung sind,[5] haben wir uns Bor-haltigen Cumulenen zugewandt. Die zu Allenen (**IV**) isoelektronischen Amino(methylen)borane (**V**) können isoliert werden, wenn die kinetisch labile B-C-Doppelbindung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten abgeschirmt wird. Im Kristall zeigen solche Amino(methylen)borane eine Allen-ähnliche Struktur mit einer linearen N=B=C-Einheit.[6] Darüber hinaus sind wenige Borhaltige ionische Allenanaloga wie das 1,3-Borataallen-Dianion und das 2-Borataallen-Anion bekannt.[7] Versuche, das 1-Boraallen (**VI**) durch Reaktion eines Alkinylfluorborans mit *tert*-Butyllithium bei −120 °C herzustellen, lieferten das entsprechende Boraallen lediglich als Intermediat, das sofort eine Hydroalkylierung der B-C-Doppelbindung eingeht.[8]

B-Amino-1-boraallene (**II**) sind isoelektronisch zu Butatrienen (**I**) und können unter Einbeziehung der Bor-Stickstoff-π-Wechselwirkung als Bor-haltige [3]-Cumulene angesehen werden. Bisher ist wenig über diese Verbindungsklasse bekannt, und es gibt keine Berichte über eine erfolgreiche Synthese. Ab-initio-Rechnungen an der Stammverbindung **II** und ihrem Konstitutionsisomer, dem Aminoboriren **III**,[9] legen nahe, dass **II** um 12.9 kcal mol^{-1} energiereicher ist als **III**, was aufgrund der aromatischen Stabilisierung durch die 2π-Elektronen des Borirens wenig überrascht.[10] Seit der Entwicklung einer geeigneten Synthese für terminale Borylenkomplexe der Gruppe-6-Metalle[11] haben sich diese als exzellente Quellen für das Borylenfragment bewährt.[12] Der Borylentransfer hat sich über die letzte Dekade rasch entwickelt und wurde auf die Synthese von Borirenen[13] und neuen Borylenkomplexen[12,14] sowie auf Metathesereaktionen angewendet.[15] Des weiteren ist die Insertion des :B-R-Fragments in olefinische C-H-Bindungen beschrieben worden.[16]

Ein besonders interessanter, jedoch unerforschter Bereich der Chemie von Übergangsmetall-Borylen-Komplexen ist deren Reaktivität gegenüber (oder Übertragung auf) Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen. Deshalb und aufgrund unseres Interesses an *B*-Amino-1-boraallenen (**II**) haben wir das Verhalten von terminalen Borylenkomplexen der Gruppe-6-Metalle gegenüber Vinylidenrhodiumkomplexen untersucht. Hier berichten wir über erste Resultate des Borylentransfers auf Vinylidenrhodiumkomplexe unter Bildung eines 1-Aza-2-borabutatrien-Rhodiumkomplexes in guten Ausbeuten.

Nach Zugabe des Vinylidenrhodiumkomplexes **2** zu einer äquimolaren Menge $[(OC)_5Mo{=}B{=}N(SiMe_3)_2]$ (**1**) in Benzol und leichtem Erwärmen auf 40 °C zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen die langsame Umsetzung der Reaktanten unter Bildung der Titelverbindung **6** im Gemisch mit dem Rhodiummonocarbonylkomplex $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Rh(CO)(P\mathit{i}Pr_3)]$ (**4**)[17] im Verhältnis von ca. 2:1 an. Die $^{11}B\{^1H\}$- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren von **6** zeigen Signale bei $\delta_B = 67.9$ ppm bzw. $\delta_P = 66.4$ ppm ($^1J_{Rh\text{-}P} = 202.5$ Hz), die beide im Vergleich zu denen von **1** ($\delta_B = 89.1$ ppm)[18] und **2** ($\delta_P = 73.5$ ppm, $^1J_{Rh\text{-}P} = 209.0$ Hz) zu hohem Feld verschoben sind. Im ^1H-NMR-Spektrum von **6** in Lösung ist ein neuer Signalsatz im erwarteten Verhältnis für einen C_5H_5-Liganden und zwei Me_3Si-Gruppen zu sehen. Vor allem die Beobachtung zweier breiter Signale für die Trimethylsilylgruppen bei $\delta = 0.30$ und 0.62 ppm im Verhältnis von 1:1 sowie zweier Signale für die olefinischen Protonen bei $\delta = 7.31$ (dd, $^3J_{Rh\text{-}H} = 4.1$ Hz,

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, Dr. T. Kupfer, Dr. K. Radacki, Dr. J. Wolf
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de
Homepage: http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/braunschweig/index.html

[**] Wir danken dem European Research Council für die finanzielle Unterstützung (Advanced Investigator Grant für H.B.).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter http://dx.doi.org/10.1002/ange.201104026 zu finden.

© 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

$^4J_{P\text{-}H} = 1.1$ Hz) und 6.48 ppm (dd, $^3J_{Rh\text{-}H} = 2.9$ Hz, $^4J_{P\text{-}H} = 2.2$ Hz) belegt sowohl eine beträchtliche Rotationsbarriere für die Stickstoff-Bor-Doppelbindung, als auch die Asymmetrie des Produkts, was in guter Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur ist. Dieses Kopplungsmuster der olefinischen Protonen wird durch Vergleich mit einem $^1H\{^{31}P\}$-NMR-Spektrum bestätigt, das ein Duplett und kein Duplett von Dupletts aufweist, womit eine geminale H-H-Kopplung ausgeschlossen werden kann. Die Zuordnung von *endo*- und *exo*-H sowie *endo*- und *exo*-$SiMe_3$-Gruppen gelingt durch NOESY-Korrelation mit den Protonen des P*i*Pr_3-Liganden. Aufgrund der öligen Konsistenz von **6** konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden.

Um die Vielseitigkeit der Synthesemethode zu überprüfen und um die Zielverbindung strukturell charakterisieren zu können, haben wir den Rhodiumvinylidenkomplex **3** mit dem sterisch anspruchsvolleren PCy_3-Liganden hergestellt. Die Reaktion von **1** mit **3** wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt wie die Synthese von **6** und NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Bildung von **7** wurde durch eine neue Resonanz im $^{11}B\{^1H\}$-NMR-Spektrum bei $\delta = 68.7$ ppm sowie bei $\delta = 56.6$ ppm ($^1J_{Rh\text{-}P} = 201.9$ Hz) im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum angezeigt. Ähnlich wie bei **6** zeigt auch in diesem Fall das ^1H-NMR-Spektrum zwei Signale für die Trimethylsilylgruppen bei $\delta = 0.33$ und 0.64 ppm sowie zwei Signale für die olefinischen Protonen bei $\delta = 7.37$ (d, $^3J_{Rh\text{-}H} = 3.5$ Hz) und 6.55 ppm (d, $^3J_{Rh\text{-}H} = 2.9$ Hz). Im Unterschied zum üblichen Verhalten von Aminoboranen[19] weist die Aminogruppe in der Titelverbindung, wie NMR-Temperaturmessreihen in C_6D_6 zeigen, keine Rotation um die B=N-Bindung bis 80 °C auf. Dies deutet auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter hin. Analog zu $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Rh(CO)(P\mathit{i}Pr_3)]$ (**4**) wurde hier die Verbindung **5** als weiteres Produkt im Verhältnis 1:2 in Bezug auf **7** gebildet, wie die Signale bei $\delta_P = 68.7$ ppm ($^1J_{Rh\text{-}P} = 189.6$ Hz) und $\delta_H = 5.32$ ppm (s, C_5H_5) in den $^{31}P\{^1H\}$- bzw. ^1H-NMR-Spektren zeigen. Außerdem entsteht bei der Reaktion $[Mo(CO)_6]$, wie eine Resonanz bei $\delta = 201.49$ ppm im ^{13}C-NMR-Spektrum anzeigt, was in Übereinstimmung mit früheren Befunden zum Borylentransfer von Gruppe-6-Carbonylverbindungen ist.[14d] Beide Titelverbindungen (**6** und **7**) weisen beträchtliche Stabilität auf und zeigen keine Anzeichen von Zersetzung in Lösung bei Raumtemperatur. Die Verbindungen ließen sich weiterhin bei Raumtemperatur ohne nennenswerte Ausbeuteverluste chromatographisch aufreinigen. Komplex **7** wurde in Form gelber Kristalle aus Hexan bei −30 °C erhalten. Die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **7** sind in Abbildung 1 dargestellt.

7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die koordinierte B-C-Bindung (1.489(12) Å) ist um ca. 6 % länger als die B-C-Doppelbindung in nichtkoordinierten Amino(methylen)boranen **V** (z. B. 1.391(4)[6b] und 1.424(3) Å[6c]) und ca. 3 % kürzer als die B-C-Einfachbindung zwischen zweifach-koordiniertem Bor und vierfach-koordiniertem Kohlenstoff (1.531(11) Å).[20] Diese Befunde weisen auf erhebliche Rückbindungsanteile vom Rhodium in ein antibindendes π*-Orbital des Liganden hin; eine Bindungssituation, die auch für den Butatrienkomplex **VII** gefunden wurde. Insbesondere wurde auch hier eine ähnliche Aufweitung der koordinierten C-C-Doppelbindung um ca. 10 % im Vergleich zum freien Tetrafluorbutatrien gefunden.[3] Im Fall von **7** geht die Koordination des 1-Aza-2-borabutatriens mit einer deutlichen Abwinkelung einher. Der N1-B1-C1-Winkel von 142.1(7)° ist vergleichbar mit den entsprechenden C-C-C-Winkeln (137.5–145.5°) in **VII**,[3] während der B1-C1-C2-Winkel von 152.9(7)° um mehr als 5 % größer ist als diese. Dieser Befund weist auf einen gewissen Bor-Kohlenstoff-Doppelbindungscharakter hin. Die B1-N1- (1.400(10) Å) und C1-C2-Abstände (1.331(10) Å) sind im Vergleich zu denen des Amino(methylen)borans (z. B. 1.363(4) Å)[6b] bzw. freien Triens (1.3162(3) Å)[3] leicht aufgeweitet, was auf den durch die Abwinklung des [3]-Boracumulens verminderten s-Charakter der B-C-σ-Bindungsorbitale zurückgeführt werden kann. Ein Vergleich der Strukturmerkmale von **7** mit denen freier Amino(methylen)borane (**V**), Butatriene (**I**) sowie Butatrienkomplexe (**VII**) deutet auf eine Bindungssituation hin, zu der beide in Schema 1 dargestellten mesomeren Grenzformen **A** und **B** beitragen.

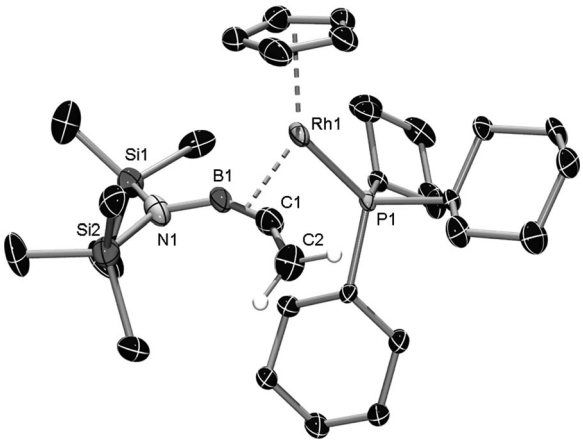


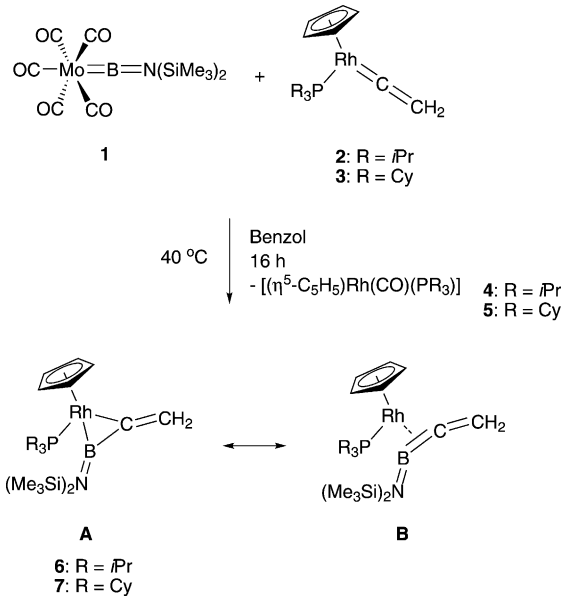
Abbildung 1. Molekülstruktur von **7** im Festkörper (nur olefinische Protonen gezeigt; Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-B1 1.400(10), B1-C1 1.489(12), C1-C2 1.331(10), Rh1-B1 2.027(8), Rh1-C1 2.056(7), N1-Si1 1.769(6), N1-Si2 1.765(6), Rh1-P1 2.2799(17); N1-B1-C1 142.1(7), B1-C1-C2 152.9(7).

Zur weiteren Aufklärung der elektronischen Struktur von **7** wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Dazu wurde die Geometrie von zwei Modellverbindungen – eine der Kristallstruktur von **7** entsprechende mit „side-on"-koordinierter B=C-Bindung (**BC**) und ein hypothetisches Isomer mit „side-on"-koordinierter C=C-Bindung (**CC**) – auf B3LYP-Niveau optimiert. Die Rechnungen deuten auf eine ausgeprägte Bevorzugung des beobachteten B=C-Koordinationsmodus hin, da **BC** um 65.06 kJ mol^{-1} stabiler ist als **CC** (Abbildung 2).

Die relevanten Wiberg-Bindungsindizes (WBI, Tabelle 1) für **BC** und **CC** sind in Übereinstimmung mit dem bevorzugten B=C-Koordinationsmodus. So sind die WBIs von **BC** für die Rh1-B1- und Rh1-C1-Bindungen etwas höher als die entsprechenden WBIs von **CC** (Rh1-C1 und Rh1-C2).

Der größte MO-Beitrag zu dieser beispiellosen „side-on"-Koordination einer Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung liefert im Fall von **BC** das HOMO+2, welches einer Wechselwir-

 © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



Schema 1. Synthese der 1-Aza-2-borabutatrien-Rhodiumkomplexe **6** und **7** durch Borylentransfer auf **2** bzw. **3**.

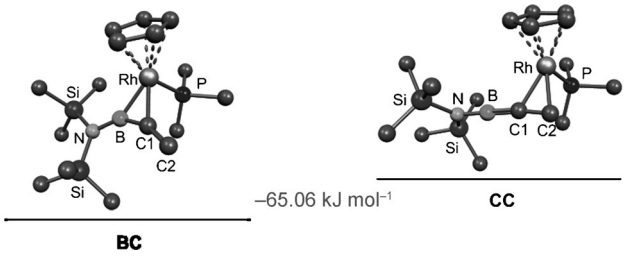


Abbildung 2. Energiedifferenz zwischen den hypothetischen Isomeren **BC** und **CC**.

Tabelle 1: Berechnete relevante WBI von **BC** und **CC.**

	Rh1-B1	Rh1-C1	Rh1-C2	B1-C1	C1-C2
BC	0.6024	0.5648	0.0900	1.0982	1.8788
CC	0.0966	0.3977	0.5010	1.7788	1.3135

kung zwischen dem p_z-Orbital der B-C-Bindung mit den d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbitalen des Rhodiumzentrums entspricht (Abbildung 3).

Nachdem wir einen guten Zugang zu neuartigen 1-Aza-2-borabutatrien-Rhodiumkomplexen gefunden hatten, widmeten wir uns der Frage, ob ein Ligandenaustauschprozess in Gegenwart von CO abläuft, der neben den freien Monocarbonylkomplexen freie *B*-Amino-1-boraallene liefern könnte. Aufgrund der unzureichenden sterischen Abschirmung muss man jedoch erwarten, dass letztere Verbindungen labil sind und zu Folgereaktion neigen. Im deutlichen Gegensatz zu Butatrien-Rhodiumkomplexen[2c,e] erwies sich jedoch der 1-Aza-2-borabutatrien-Komplex **7** gegenüber CO bei Raumtemperatur sogar unter Photolysebedingungen als stabil. Beim Erwärmen auf 85 °C zeigten NMR-Spektren jedoch eine allmähliche und nahezu vollständige Umwandlung des Reaktanten durch neue Signale in den $^{11}B\{^1H\}$- (δ_B =

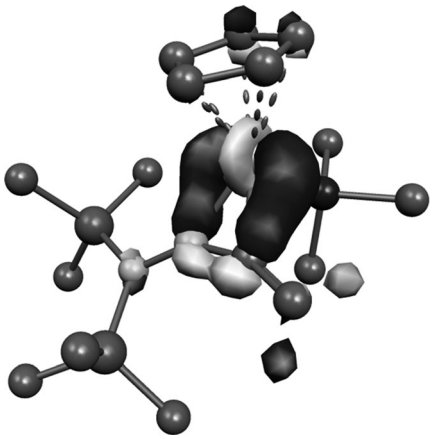
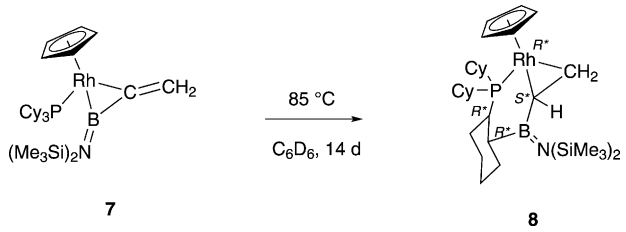


Abbildung 3. Darstellung des HOMO+2 von **BC**.

42.7 ppm) und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren ($\delta_P = 74.3$ ppm, $^1J_{Rh-P} = 187.8$ Hz) an. Unerwarteterweise deuten jedoch weder $^{31}P\{^1H\}$-NMR- noch $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten auf die Entstehung eines entsprechenden Carbonylkomplexes hin. Außerdem spricht der signifikante Hochfeldverschiebung der ^{11}B-NMR-Resonanz um 26 ppm für einen Wechsel des Koordinationsmodus von „B–C“ nach „C–C“, der offensichtlich auch ohne CO ablaufen kann. Daraufhin wurde ein entsprechendes Experiment in Abwesenheit von CO durchgeführt, das unsere Annahme bestätigte.

Eine vollständige Umsetzung von **7** erforderte 2 Wochen bei 85 °C. Nach Aufarbeitung konnten Einkristalle aus einer Hexanlösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung **8** (Schema 2) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, die beide sehr ähnliche Strukturparameter aufweisen. Die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanlyse bestätigen teilweise unsere vorgeschlagene Struktur. Wie in Abbildung 4 gezeigt, koordiniert die C-C-Doppelbindung im η^2-Modus an das Rhodiumzentrum. Trotz der Anwesenheit der $N(SiMe_3)_2$-Gruppe, die sowohl sterischen Schutz bietet, als auch π-Elektronen abgibt, erweist sich die freie B-C-Doppelbindung als hoch reaktiv und addiert die C4-H-Bindung einer Cyclohexylgruppe des PCy_3-Liganden unter Bildung des sechsgliedrigen Rh1-C1-B1-C4-C3-P1-Rings. Aufgrund der „side-on“-Koordination wird die C1-C2-Bindung (1.417(6) Å) um ca. 6 % aufgeweitet, was mit den Beobachtungen für die B=C-Bindung in **7** vergleichbar



Schema 2. Quantitative Bildung von **8** (*RSRR/SRSS*) durch thermisch induzierten Wechsel des Koordinationsmodus von „B–C“ nach „C–C“ und nachfolgende C-H-Aktivierung durch die B-C-Doppelbindung.

© 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

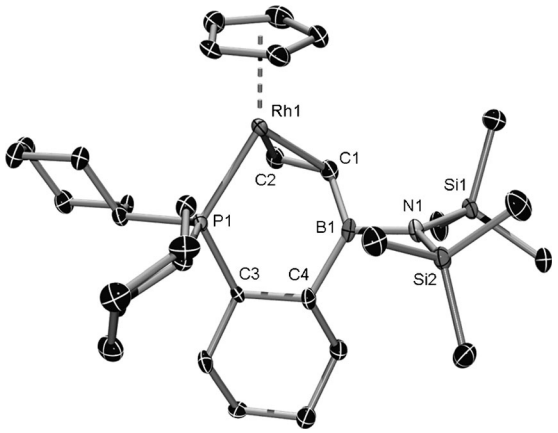


Abbildung 4. Molekülstruktur von **8** (R_{Rh},S_{C1},R_{C3},R_{C4}) im Festkörper. (ohne Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle sowie das zweite unabhängige Molekül in der asymmetrischen Einheit; Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.417(6), C1-B1 1.533(7), B1-C4 1.615(8), C3-C4 1.546(6), P1-Rh1 2.2631(13), B1-N1 1.492(6); C2-C1-B1 131.6(5), C1-B1-C4 125.1(4), C1-B1-N1 116.6(4), N1-B1-C4 117.4(4), B1-N1-Si1 115.9(3), B1-N1-Si2 123.2(3), Si1-N1-Si2 120.8(2).

ist. Die B1-C1- (1.533(7) Å) und B1-C4-Abstände (1.615(8) Å) liegen im erwarteten Bereich für entsprechende Einfachbindungen.[20] Die Verlängerung der B1-C4- im Vergleich zur B1-C1-Bindung kann auf einen verringerten s-Charakter an C4 zurückgeführt werden. Die Bor- bzw. Stickstoffatome sind jeweils trigonal-planar umgeben, wie die Winkelsummen von 359.1° bzw. 359.9° belegen. Der Si2-N1-B1-C4-Torsionswinkel von 51.76° deutet auf eine reduzierte B=N-π-Wechselwirkung hin, was im Einklang ist mit einer deutlichen Verlängerung der B1-N1-Bindung (1.492(6) Å) im Vergleich zu der in **7** (1.400(10) Å). Dies resultiert vermutlich aus der ausgeprägten sterischen Überfrachtung durch die großen $N(SiMe_3)_2$-, Cp- sowie Cy-Substituenten am Bor.

Während der Komplex **8** als Racemat aus den Enantiomeren R_{Rh},S_{C1},R_{C3},R_{C4}-**8** und S_{Rh},R_{C1},S_{C3},S_{C4}-**8** anfällt, konnten bemerkenswerterweise keine weiteren Diastereomere im Feststoff detektiert werden. Da die beiden Kohlenstoffatome des P-CH-CH-B-Systems wie auch das Rhodiumzentrum und das Rh-gebundene CH-Atom Chiralitätszentren darstellen, existieren acht mögliche Sätze von Enantiomeren für **8**. Unter der Annahme, dass der Olefinligand koordinativ labil ist, wären das Rh- sowie das benachbarte CH-Atom konfigurativ instabil, was die möglichen Produkte auf zwei Sätze von Enantiomeren einschränken würde. Genaue Untersuchung der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren der Reaktionslösung sowie des isolierten Feststoffs gaben jedoch keine Hinweise auf andere Diastereomere als das R_{Rh}*,S_{C1}*,R_{C3}*,R_{C4}*-**8**-Racemat. Somit muss die C-H-Insertion mit einem hohen Maß an Stereoselektivität ablaufen.

Abschließend haben wir die Reaktivität des gebundenen 1-Aza-2-borabutatrien-Liganden gegenüber ungesättigten Substraten untersucht. Diphenylacetylen und Benzophenon wurden als repräsentative unpolare bzw. polare Reagentien ausgewählt, um zu untersuchen, ob das *B*-Amino-1-boraallen [2+2]-Cycloadditionen eingeht. Bei Raumtemperatur und selbst bei Bestrahlung konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden. Beim Erhitzen war schließlich wiederum die oben genannte intramolekulare C-H-Addition unter Bildung von **8** zu beobachten.

Unter Erweiterung des Einsatzspektrums von $[(OC)_5Mo{=}B{=}N(SiMe_3)_2]$, das als gute Quelle für Borylenfragmente unter Standardbedingungen dient, gelang der erste Borylentransfer auf eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung. Darüber hinaus eröffnet die Borylen-basierte Funktionalisierung von Vinylidenrhodiumkomplexen einen direkten Zugang zu neuartigen η^2-1-Aza-2-borabutatrien-Rhodiumkomplexen in befriedigenden Ausbeuten. Erste Reaktivitätsstudien belegen einen thermisch induzierten Wechsel des Koordinationsmodus von „B–C“ nach „C–C“ mit nachfolgender hoch stereoselektiver C-H-Aktivierung durch die B-C-Doppelbindung.

Eingegangen am 12. Juni 2011
Online veröffentlicht am 31. August 2011

Stichwörter: Bor · Boraallene · Borylenkomplexe · Rhodium · Vinylidenkomplexe

[1] a) G. Gustavson, N. Demjanov, *J. Prakt. Chem.* **1888**, *38*, 201–207; b) L. M. Morton, A. A. Noyes, *Am. Chem. J.* **1888**, *10*, 430–433.
[2] a) U. Schubert, J. Grönen, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1237–1245; b) P. J. Stang, M. R. White, G. Maas, *Organometallics* **1983**, *2*, 720–725; c) H. Werner, M. Laubender, R. Wiedemann, B. Windmüller, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1330–1332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1237–1239; d) J.-D. van Loon, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1235–1238; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1187–1189; e) H. Werner, R. Wiedemann, M. Laubender, B. Windmüller, P. Steinert, O. Gevert, J. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6966–6980; neuere Übersichtsartikel: f) N. Suzuki, D. Hashizume, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1307–1326.
[3] a) R. P. Hughes, R. B. Laritchev, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2308–2309; b) F. A. Akkerman, D. Lentz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4989–4991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4902–4904.
[4] N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science* **2002**, *295*, 660–663.
[5] a) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051–3056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927–2931; b) F. Jäkle, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, *15*, 293–307.
[6] a) B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 424–425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 416–417; b) R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1069–1071; c) B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659–667.
[7] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 985–1009; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1058.
[8] M. Brock, Dissertation, Universität Marburg, **1990**.
[9] N. Metzler, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 711–717.
[10] a) M. E. Volpin, Y. D. Koreshkov, V. G. Dulova, D. N. Kursanov, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 107–122; INDO-Berechnungen: b) C. U. Pittman, A. Kress, T. B. Patterson, P. Walton, L. D. Kispert, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 373–378; c) N. L. Allinger, J. H. Siefert, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 752–760; Ab-initio-Berechnungen: d) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594.

 © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[11] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355 – 3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179 – 3180.
[12] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2359 – 2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298 – 2300.
[13] a) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. Crawford, R. Ward, T. Marder, I. Fernández, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8989 – 8999; b) H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5307 – 5310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215 – 5218; c) H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2009**, 6979 – 6981; d) H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, P. Brenner, G. Frenking, S. De, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 62 – 71.
[14] a) H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215 – 218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205 – 208; b) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2187 – 2189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132 – 2134; c) H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. Whittell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5304 – 5306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212 – 5214; d) H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6070 – 6072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981 – 5983.
[15] a) D. L. Kays née Coombs, J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7623 – 7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457 – 7460; b) H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8217 – 8219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071 – 8073; c) G. A. Pierce, S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2089 – 2092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2043 – 2046; d) S. De, G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, E. D. Jemmis, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 2961 – 2975.
[16] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Herbst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6067 – 6069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5978 – 5980.
[17] T. E. Bitterwolf, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *122*, 175 – 184.
[18] B. Blank, H. Braunschweig, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770 – 4781.
[19] C. Brown, R. H. Cragg, T. J. Miller, D. O. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, 209 – 215.
[20] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7932 – 7934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785 – 7787.

 © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim