

Übergangsmetall-katalysierte Synthese von Diboranen(4)

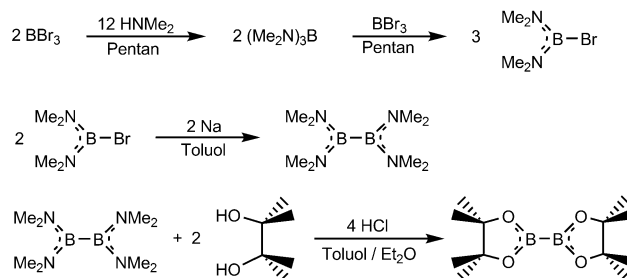
Holger Braunschweig* und Frank Guethlein

Organoborane sind organische Moleküle mit einer sp^2 -hybridisierten BR_2 -Gruppe. Diese verleiht der C-B-Bindung dank ihrer bekannten σ -Basizität und π -Azidität eine einzigartige Reaktivität, die in beeindruckender Weise genutzt wurde. In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts fungierten Organoborane in der organischen Chemie zunächst nur als Platzhalter für Hydroxygruppen, da die Oxidation einer C- BR_2 - zu einer C-OH-Bindung eine verlässliche Methode zur Herstellung von Alkoholen ist. Nach der Entdeckung der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von Organoboranen mit Arylhalogeniden fand diese funktionelle Gruppe jedoch breite Anwendung in der organischen Chemie.^[1] Seitdem hat sich die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zu einer der bedeutendsten Methoden für die C-C-Bindungsknüpfung entwickelt, was 2010 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt wurde.^[2] Infolgedessen hat der Bedarf an bequemen und ökonomischen Synthesen zur Einführung von BR_2 -Gruppen in organische Moleküle die Organoboranforschung seit einiger Zeit angetrieben.

Die Hydroborierung ungesättigter organischer Substrate, die von Brown und Mitarbeitern in den 1950er Jahren entwickelt wurde, legte den Grundstein für die Organoborchemie und bereicherte das Repertoire der organischen Synthese um das Element Bor.^[3] Für lange Zeit blieb die einfache Hydroborierung das Mittel der Wahl zur Herstellung von Organoboronaten. In den 1980er Jahren berichteten die Gruppen von Sneddon, Marder und Nöth über die Übergangsmetall-katalysierte Hydroborierung, die Zugang zu Boranen mit komplementärer Chemo- oder Regioselektivität liefert und so die klassische Hydroborierung ergänzt.^[4] Darüber hinaus eröffnen die katalytische Diborierung ungesättigter Verbindungen^[5] sowie die Borylierung von Arenen^[6] und Alkanen^[7] einen Zugang zu einer viel größeren Auswahl von Organoboronaten.

Eine unverzichtbare Ausgangsverbindung für viele dieser Reaktionen ist ein Tetraalkoxydiboran(4) der allgemeinen Zusammensetzung $(RO)_2B-B(OR)_2$. Die beiden gebräuchlichsten Verbindungen dieser Art sind Bis(catecholato)diboran (B_2Cat_2 ; **1**) sowie Bis(pinakolato)diboran (B_2Pin_2 ; **2**), deren Herstellung zurzeit über eine 1960 von Brotherton et al. entwickelte Synthese erfolgt,^[8] die in den letzten Jahrzehnten mehrfach verändert wurde.^[9] Ausgehend von Bortribromid wird Brombis(dimethylamino)boran in zwei Stufen hergestellt. Nachfolgend wird die Bor-Bor-Bindung durch

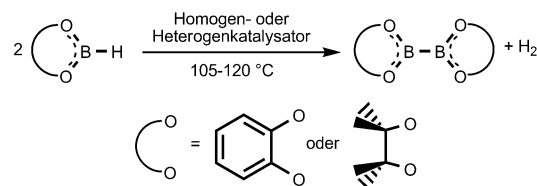
reduktive Kupplung mit Natrium unter Bildung von $B_2(NMe_2)_4$ (**3**) geknüpft, das durch Reaktion mit den entsprechenden Diolen weiter zu **1** oder **2** umgesetzt wird (Schema 1).^[9a,d,10] Alternativ kann **1** direkt durch reduktive Kupp-



Schema 1. Synthese von Bis(pinakolato)diboran.

lung von Chlorcatecholboran mit Natriumamalgam erhalten werden, wogegen das Pinakolderivat **2** auf diesem Weg nicht zugänglich ist.^[11] Wegen der drastischen Reaktionsbedingungen sowie der Giftigkeit der Reagentien haben diese reduktiven Kupplungen jedoch deutliche Nachteile. Außerdem sind diese mehrstufigen Verfahren aufwändig und führen wegen des Verlustes der Dimethylaminogruppen zu großen Abfallmengen, was die Diborane(4) relativ kostspielig macht.

Ausgehend von Catecholboran (HBCat) oder Pinakolboran (HBPIn), die relativ leicht herzustellen und handhabbar sind,^[12] haben wir nun versucht, katalytische Synthesen für B_2Cat_2 und B_2Pin_2 zu entwickeln. Homodinukleare Dehydrokupplungen dieser Art sind für verschiedene Element-Element-Bindungen von Silicium^[13] oder Phosphor^[14] und anderen bekannt.^[15] Über die Bildung einer Bor-Bor-Bindung bei der Reaktion von Boranen und Carboranen mit $PtBr_2$ wurde von Sneddon und Corcoran, Jr. berichtet, und Himmel et al. erhielten kürzlich ein doppelt basenstabilisiertes Diboran(4) aus dem entsprechenden Diboran(6) über Rhodium-katalysierte Dehydrierung.^[16] Während der katalysierten Borierung von C-H-Bindungen mit HBPIn beobachteten Marder et al. die Bildung kleiner Mengen an **2** als Nebenprodukt, da unter diesen Reaktionsbedingungen ein Gleichgewicht zwischen HBPIn und **2** + H_2 angenommen wird (Schema 2).^[17] Zwar gibt es keine nennenswerte thermody-



Schema 2. Übergangsmetall-katalysierte Synthese von Diboranen(4).

*] Prof. Dr. H. Braunschweig, F. Guethlein
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>

namische Triebkraft für diese Dehydrokupplung,^[18] aber die Entfernung von H₂ aus dem Reaktionsgemisch sollte das Gleichgewicht auf die Seite des Diborans(4) verschieben und dessen Anreicherung erleichtern. Hier berichten wir über unsere Studien zur Dehydrokupplung von HBCat und HBPIn zu den entsprechenden Diboranen(4) durch homogene und heterogene Katalyse.^[19]

Um einen Nachweis der Machbarkeit der katalytischen Homokupplung zu erbringen, wurden HBCat und HBPIn mit verschiedenen Komplexen später Übergangsmetalle in mehreren Lösungsmitteln umgesetzt. Dabei konnten wir eine Bildung der Diborane(4) über GC/MS jedoch bestenfalls in Spuren beobachten. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Marder et al.^[17] nahmen wir an, dass eine höhere Konzentration des Monoborans in der Reaktionslösung die Bildung von B₂Cat₂ und B₂Pin₂ begünstigen sollte. Diese Annahme erwies sich als Schlüssel zur Entwicklung einer Kupplungsmethode: Die Durchführung der Reaktionen in reinem Boran führte zu einer drastischen Verbesserung der Diboran(4)-Bildung (Tabelle 1).

Tabelle 1: Synthese von B₂Cat₂ mit Homogenkatalysatoren.^[a]

Nr.	Katalysator (Beladung [Mol-%])	TON
1	[(dppm)PtCl ₂] (0.05 %)	90
2	[(dcpe)PtCl ₂] (0.05 %)	65
3	[(dcpe)PdCl ₂] (0.05 %)	75
4	[(dcpe)NiCl ₂] (0.05 %)	35
5	[(dppm)PtCl ₂] (0.025 %)	160
6	[(dcpe)PtCl ₂] (0.025 %)	90
7	[(dcpe)PdCl ₂] (0.025 %)	90
8	[(dcpe)NiCl ₂] (0.025 %)	50

[a] Reaktionsbedingungen: Reines Boran wurde mit dem jeweiligen Katalysator 20 h auf 110 °C erhitzt.

Zunächst wurde die Synthese von B₂Cat₂ unter homogenen katalytischen Bedingungen erprobt. Bei einer typischen Beladung mit 0.05 Mol-% (Nr. 1–4, Tabelle 1) erwies sich [(dppm)PtCl₂] (dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan) mit einer Umsatzzahl (turnover number, TON) von 90 als effizientester Katalysator. Mit [(dcpe)PdCl₂] (dcpe = Bis(dicyclohexylphosphanyl)ethan) und [(dcpe)PtCl₂] wurden etwas niedrigere TONs von 75 bzw. 65 beobachtet. Ein größerer Überschuss HBCat (0.025 Mol-% Katalysator; Tabelle 1, Nr. 5–8) verbesserte die TONs deutlich bis auf maximal 160 für [(dppm)PtCl₂].

Der nächste logische Schritt waren Untersuchungen zur Reaktivität von HBCat in Gegenwart gebräuchlicher Heterogenkatalysatoren. Unter Verwendung von 0.05 Mol-% Katalysator (Tabelle 2, Nr. 1–3) wurden die besten Resultate von 105 bzw. 95 TON mit Platin auf Kohle (10 Gew.-%) sowie Platin auf Aluminiumoxid (0.5 Gew.-%) erzielt. Anders als bei der homogenen Katalyse war Palladium wesentlich weniger effizient als Platin, da Pd auf Kohle (10 Gew.-%) lediglich eine TON von 35 erzielte. Wiederum durch Verringerung der Katalysatorbeladung gelang eine deutliche Verbesserung der Bildung von B₂Cat₂ (Tabelle 2, Nr. 4–6), da Platin auf Kohle bzw. Aluminiumoxid TONs von 190 bzw. 220

Tabelle 2: Synthese von B₂Cat₂ mit Heterogenkatalysatoren.^[a]

Nr.	Katalysator (Beladung [Mol-%])	TON
1	Palladium auf Kohle (0.05 %)	35
2	Platin auf Kohle (0.05 %)	105
3	Platin auf Aluminiumoxid (0.05 %)	95
4	Palladium auf Kohle (0.025 %)	75
5	Platin auf Kohle (0.025 %)	190
6	Platin auf Aluminiumoxid (0.025 %)	220
7	Platin auf Aluminiumoxid (0.006 %)	350

[a] Reaktionsbedingungen: Reines Boran wurde mit dem jeweiligen Katalysator 20 h auf 110 °C erhitzt.

erzielte. Durch weitere Verringerung auf 0.006 Mol-% konnte die TON nochmals deutlich auf 350 (bezogen auf isoliertes **1**) verbessert werden.

Angesichts des überraschenden Erfolgs bei der Synthese von B₂Cat₂ versuchten wir, diese katalytische Dehydrokupplung auf Pinakolboran (HBPIn) zu übertragen. Diese Reaktion erwies sich jedoch vor allem unter homogenen Bedingungen als wesentlich komplizierter als die Synthese von B₂Cat₂. Die oben genannten Katalysatoren für die Bildung von B₂Cat₂ lieferten TONs von weniger als 10 im Fall von B₂Pin₂. Außerdem ging die Bildung von B₂Pin₂ mit der Entstehung verschiedener Nebenprodukte einher, von denen PinBOH und (PinB)₂O massenspektrometrisch sowie über NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnten.^[20] Dennoch konnten wir B₂Pin₂ unter heterogenkatalytischen Bedingungen mit Palladium oder Platin auf Kohle (0.025 Mol-%) mit einer TON von jeweils 60 erhalten. Wie im Fall von **1** konnte die Bildung von **2** durch weitere Verringerung der Katalysatorbeladung verbessert werden. So wurde bei der Reaktion von HBPIn mit 0.005 Mol-% Platin auf Aluminiumoxid eine TON von 93 (bezogen auf isoliertes **2**) nach 8 h ermittelt.

Für alle hier beschriebenen Dehydrokupplungen muss die Reaktionstemperatur sorgfältig gewählt werden. Im Allgemeinen beobachtet man bereits bei 75 °C eine Diboran(4)-Bildung, die sich jedoch durch höhere Temperaturen noch deutlich steigern lässt. Allerdings zersetzen sich Borane wie HBCat bekanntlich bei längerem Erhitzen,^[12a] und auch HBPIn ist keine Ausnahme. Unsere Experimente zeigten, dass die besten Ergebnisse bei Temperaturen zwischen 105 und 110 °C, also nur knapp unter den Siedetemperaturen von HBCat und HBPIn erzielt wurden. Auch wenn die Geschwindigkeit der Dehydrokupplung im Verlauf der Reaktion abnimmt, kann die Ausbeute an Diboran(4) durch längeres Erhitzen etwas gesteigert werden. Reaktionsdauern von über 24 h sind jedoch zu vermeiden, da dann die gesteigerte Zersetzung von HBCat und HBPIn beginnt, die Bildung von B₂Cat₂ und B₂Pin₂ zu überwiegen.

Es konnte keine vollständige Umsetzung des Borans zum Diboran(4) beobachtet werden. Während anfangs noch eine starke Wasserstoffentwicklung auftrat, nahm diese im Verlauf mehrerer Stunden deutlich ab. GC-MS-Untersuchungen zeigten, dass die Geschwindigkeit der Bildung von **1** und **2** mit zunehmender Reaktionsdauer abnimmt und die Ausbeute insgesamt 5 % nicht übersteigt.

Deshalb führten wir zusätzliche Experimente aus, um die Gründe für die abnehmende Bildungsgeschwindigkeit der Diborane(4) aufzuklären. Die nächstliegende Ursache – also die Desaktivierung des Katalysators – konnte ausgeschlossen werden, da Reaktionen von gebrauchtem Katalysator mit frischem Boran nahezu identische TONs lieferten. Da große Überschüsse an Boran die bisher besten Ergebnisse lieferten, nahmen wir an, dass die zunehmende Konzentration des sich im Gemisch anreichernden Diborans(4) die Reaktion hemmen könnte. In diesem Fall sollte die kontinuierliche Abführung der Diborane **1** und **2** aus dem Reaktionsgemisch die Dehydrokupplung weiter vorantreiben. Wir erreichten dies durch Einsatz eines Soxhlet-artigen Reaktionsgefäßes, in dem frisch destilliertes Boran kontinuierlich mit dem heißen Heterogenkatalysator reagierte, wogegen **1** und **2** unmittelbar nach ihrer Bildung aus dem Reaktionsbereich abgeführt wurden (weitere Einzelheiten finden sich in den Hintergrundinformationen).

Dieses Verfahren führte zu einer drastischen Verbesserung der TONs. Als Katalysatoren der Wahl erwiesen sich Rh, Pd oder Pt auf Aluminiumoxid (0.5 Gew.-%), da diese kommerziell in Pelletform erhältlich sind und so leicht in der Reaktionskammer gehalten werden können. Für die Bildung von B_2Pin_2 wurden mithilfe von GC TONs von 460, 670 bzw. 1850 bestimmt. Im Fall von B_2Cat_2 konnten die TONs sogar weiter auf 11 600 für Pt sowie 6500 bzw. 3920 für Rh und Pd gesteigert werden (Tabelle 3). Eine typische Synthese von **1** ausgehend von 30.0 g HBCat ergab somit 8.05 g (27%; TON 8854) analytisch reines B_2Cat_2 nach Aufarbeitung, und ca. 10 g reines HBCat konnten durch Destillation für den weiteren Gebrauch wiedergewonnen werden (alle Einzelheiten in den Hintergrundinformationen).

Tabelle 3: Heterogene Katalyse unter kontinuierlicher Abführung von **1** und **2**.^[a]

Nr.	Katalysator (Reaktionsdauer)	Produkt	TON (GC)	TON (isoliert)
1	Rh auf Aluminiumoxid (20 h)	1	6500	3707
2	Pd auf Aluminiumoxid (40 h)	1	3920	2157
3	Pt auf Aluminiumoxid (20 h)	1	11 600	8854
4	Rh auf Aluminiumoxid (20 h)	2	460	284
5	Pd auf Aluminiumoxid (40 h)	2	670	513
6	Pt auf Aluminiumoxid (48 h)	2	1850	1050

[a] Reaktionsbedingungen: Reines Boran wurde kontinuierlich in ein Soxhlet-artiges, geheiztes Reaktionsgefäß destilliert, in dem sich der Katalysator befand.

Hier haben wir über eine neue einstufige Synthese für die beiden gebräuchlichsten und präparativ bedeutendsten Diborane(4) – B_2Cat_2 und B_2Pin_2 – berichtet, die über eine metallvermittelte Dehydrokupplung der kommerziell erhältlichen Borane HBCat und HBPIn verläuft. Während die Homokupplung beider Borane unter Verwendung von Homogen- wie auch Heterogenkatalysatoren erfolgreich war, konnte durch kontinuierliche Abführung von B_2Cat_2 und B_2Pin_2 eine deutliche Steigerung der Effizienz erzielt werden. Dieser Effekt kam besonders im Fall der Synthese von B_2Cat_2 mit Pt auf Aluminiumoxid zum Tragen, die mit TONs von bis

zu 11 600 ablief. Weitere Studien unter Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren und Borane werden zurzeit in unseren Laboratorien durchgeführt.

Eingegangen am 12. Juli 2011,
veränderte Fassung am 8. September 2011
Online veröffentlicht am 4. November 2011

Stichwörter: Dehydrokupplung · Diborane(4) · Heterogene Katalyse · Homogene Katalyse

- [1] a) N. Miyaara, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866–867; b) N. Miyaara, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437–3440.
- [2] a) A. Suzuki, *Heterocycles* **2010**, 80, 15–43; b) X. F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9231–9234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9047–9050; c) A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 4960–4963; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4858–4861; d) D. Astruc, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, 399, 1811–1814.
- [3] a) H. C. Brown, B. S. S. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1136–1137; b) H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1137–1138; c) H. C. Brown, *Hydroboration*, Wiley-Interscience, New York, **1962**.
- [4] a) R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3955–3962; b) T. B. Marder, J. D. Hewes, J. W. Kreimendahl, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5757–5759; c) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 878–879; d) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1179–1191; e) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, 53, 4957–5026; f) C. M. Crudden, D. Edwards, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4695–4712; g) C. M. Vogels, S. A. Westcott, *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 687–699; h) A. M. Carroll, T. P. O'Sullivan, P. J. Guiry, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 609–631.
- [5] a) T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaara, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11018–11019; b) T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, 5, 63; c) T. Ishiyama, N. Miyaara, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 392–402.
- [6] a) K. M. Waltz, X. He, C. Muhoro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11357–11358; b) I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 890–931.
- [7] a) K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, 277, 211–213; b) H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, 287, 1995–1997; c) J. F. Hartwig, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1992–2002.
- [8] a) R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6242–6245; b) R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6245–6248.
- [9] a) C. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 225–230; b) P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4623–4624; c) D. Loderer, H. Nöth, H. Pommerening, W. Rattay, H. Schick, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1605–1611; d) T. Ishiyama, M. Murata, T. A. Ahiko, N. Miyaara, *Org. Synth.* **2000**, 77, 176–185; e) H. A. Ali, I. Goldberg, M. Srebnik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 73–78; f) M. J. G. Lesley, N. C. Norman, C. R. Rice, D. W. Norman, R. T. Baker, *Inorg. Synth.* **2004**, 34, 1–5.
- [10] H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39B, 1463–1466.
- [11] N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2003**, 22, 365–369.
- [12] a) H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5249–5255; b) H. C. Brown, A. K. Mandal, S. U. Kulkarni, *J. Org.*

- Chem.* **1977**, *42*, 1392–1398; c) D. Männig, H. Nöth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1689–1692; d) J. V. B. Kanth, M. Periasamy, H. C. Brown, *Org. Process Res. Dev.* **2000**, *4*, 550–553; e) C. E. Tucker, J. Davidson, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3482–3485; f) T. Kikuchi, Y. Nobuta, J. Umeda, Y. Yamamoto, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4967–4971.
- [13] a) I. Ojima, S. Inaba, T. Kogure, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C7–C8; b) J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 1–52.
- [14] a) S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A. M. Lebuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5307–5313; b) S. Greenberg, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1482–1489; c) R. Waterman, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1322–1339; d) R. J. Less, R. L. Melen, V. Naseri, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 4929–4937.
- [15] a) F. Gauvin, J. F. Harrod, H. G. Woo, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 363–405; b) T. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8634–8648.
- [16] a) E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 182; b) E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7793–7800; c) E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7446–7450; d) O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534; e) O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H. J. Himmel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646–5649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541; f) N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5201–5210.
- [17] S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2226–2229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2168–2171.
- [18] a) P. R. Rablen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4648–4653; b) S. Sakaki, T. Kikuno, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 226–229; c) W. H. Lam, K. C. Lam, Z. Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2004**, 1556–1562.
- [19] H. Braunschweig, F. Guethlein, EP 11176448.6, **2011**, eingereicht.
- [20] a) H. F. Bettinger, M. Filthaus, H. Bornemann, I. M. Oppel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4822–4825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4744–4747; b) S. Hawkeswood, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2005**, 2182–2187.